

AKADEMIJA TEHNIČKIH ZNANOSTI HRVATSKE

GODIŠNJAK 2023.

AKADEMIJE TEHNIČKIH ZNANOSTI HRVATSKE

Godišnjak Akademije tehničkih znanosti Hrvatske 2023

Izdavač i nakladnik:

Akademija tehničkih znanosti Hrvatske,
Kačićeva 28, 10000 Zagreb, Hrvatska

Glavni i odgovorni urednik:

Prof. dr. sc. Vedran Mornar, predsjednik
Akademije tehničkih znanosti Hrvatske

Urednik:

Prof. dr. sc. Bruno Zelić, dopredsjednik
Akademije tehničkih znanosti Hrvatske

Urednički odbor:

Prof. dr. sc. Vedran Mornar, predsjednik
Akademije tehničkih znanosti Hrvatske
Prof. dr. sc. Bruno Zelić, dopredsjednik
Akademije tehničkih znanosti Hrvatske
Prof. dr. sc. Neven Duić, dopredsjednik
Akademije tehničkih znanosti Hrvatske
Izv. prof. dr. sc. Mario Bačić, vršitelj
dužnosti glavnog tajnika Akademije
tehničkih znanosti Hrvatske
Prof. dr. sc. Vladimir Andročec, član Uprave
Akademije tehničkih znanosti Hrvatske

Suradnice:

Tanja Miškić Rogić, univ. spec. oec.,
poslovna tajnica Akademije tehničkih
znanosti Hrvatske
Adrijana Pavičić, ekon. teh., administrativna
referentica

Dizajn naslovnice:

Prof. dr. sc. Jana Žiljak Gršić

ISSN 2975-657X (Print)
ISSN 2991-1532 (Online)

Godišnjak Akademije tehničkih znanosti
Hrvatske 2023

God. Akad. teh. zn. Hr. 2023

Priprema za tisak:

Tiskara Zelina d.o.o., Zelina

Tisak:

Tiskara Zelina d.o.o., Zelina

Naklada:

200 knjiga

Izjava o dozvoli za korištenje:

Godišnjak Akademije tehničkih znanosti Hrvatske 2023. vlasništvo je Akademije tehničkih znanosti Hrvatske. Radovi, tekstovi, slike, grafikoni, tablice i drugi podaci ne smiju se kopirati, distribuirati niti koristiti u publikacijama koje nisu akademske i znanstvene, bilo u pisanom ili u elektroničkom obliku, u cijelosti ili djelomično, osim uz izričitu dozvolu Akademije tehničkih znanosti Hrvatske.

Akademija tehničkih znanosti Hrvatske dopušta korištenje radova, tekstova, slika, grafikona, tablica i drugih podataka isključivo u akademske i znanstvene svrhe.

Napomena:

Tekstovi radova autora prikazani su prema dostavljenom izvorniku.

AKADEMIJA TEHNIČKIH ZNANOSTI HRVATSKE

God. Akad. teh. zn. Hr. 2023

ISSN 2975-657X (Print)

ISSN 2991-1532 (Online)

**GODIŠNJAK
AKADEMIJE TEHNIČKIH
ZNANOSTI HRVATSKE 2023**



Zagreb, lipanj 2024.

Sadržaj

Uvodna riječ.....	1
<i>Mornar V.</i>	

Riječ urednika	3
<i>Zelić, B.</i>	

Radovi članova Akademije

Kako znanost i visoko obrazovanje može pridonijeti zaštiti okoliša – naš primjer	7
<i>Kniewald, Z., Kniewald, J.</i>	

Inovacije procesa za kružno gospodarstvo primjenom umjetne inteligencije (AI).....	39
<i>Kurtanjek, Ž.</i>	

Razvoj keramičkog monolitnog katalizatora za oksidaciju aromatskih hlapljivih organskih spojeva primjenom tehnologije aditivne proizvodnje.....	49
<i>Tomašić, V., Car, F., Matejaš, A., Vrsaljko, D., Gomzi, Z.</i>	

Usporedba različitih mineralnih i biljnih ulja kao medija za gašenje u procesu kaljenja	65
<i>Matijević, B., Martinez, I.</i>	

Razvoj novog koncepta fotonaponskog-toplinskog kolektora sa organskim fazno promjenjivim materijalom.....	77
<i>Nižetić, S., Jurčević, M.</i>	

Kompleksnost suživota: teritorijalni pristup antropogenom i neantropogenom svijetu	87
<i>Višković, A., Šimunić, D., Žubrinić, D., Franki, V.</i>	

Cirkularna održivost i razvoj u području kartonske ambalaže.....	105
<i>Bolanča, Z., Bolanča Mirković, I., Medek, G.</i>	
Dosezi primjene kružnog gospodarstva u uporabi resursa urbanog vodnog sustava.....	123
<i>Margeta, J.</i>	
Preliminarne pretpostavke za kružnu ekonomiju u praksi.....	143
<i>Ranilović, J., Cvetković, T., Jokić, S.</i>	
Zaštitni potencijal biopolimerne tekstilne structure kitozan-poliester u otpuštanju čestica u procesu pranja.....	155
<i>Pušić, T., Liplin, M., Bušac, T., Vojnović, B., Volmajer Valh, J., Čurlin, M.</i>	
Utjecaj digitalnog prototipiranja odjeće na održivost modne industrije i zaštitu okoliša	171
<i>Petrak, S., Mahnić Naglič, M., Rogale, D.</i>	
Kvantifikacija rizika od prirodnih katastrofa u analizi životnog ciklusa građevina na obalnim područjima	191
<i>Nikolić, Ž., Kekez, T.</i>	
Geodetski radovi u postupku sanacije rijeke Mure u Miklavcu	203
<i>Zrinjski, M., Tupek, A., Kontak, Ž.</i>	
Optički i zaštitni učinak celuloznih supstrata obrađenih optičkim bjelilima	213
<i>Šimić, K., Pušić, T., Soljačić, I., Dekanić, T.</i>	
Postojana obrada pamučne i pamuk/poliesterske tkanine s biopolimerom kitozana	221
<i>Flinčec Grgac, S., Tarbuk, A., Dekanić, T., Biruš, T.-D., Palčić, A.</i>	
Eksplozivi smanjene gustoće za primjenu u gospodarskim miniranjima	235
<i>Dobrilović, M., Škrlec, V., Dobrilović, I.</i>	

Potencijal bilsko-infracrvene spektroskopije za praćenje procesa kompostiranja pokožice grožđa	255
<i>Sokač Cvetnić, T., Krog, K., Jurina, T., Benković, M., Valinger, D., Gajdoš Kljusurić, J., Radojčić Redovniković, I., Jurinjak Tušek, A.</i>	
Environmental impact estimation of ceramic tile industry using modeling with neural networks.....	273
<i>Hocenski, V., Lončarić Božić, A., Perić, N., Klapan, D., Hocenski, Ž.</i>	
Possibilities of Whey Utilisation	281
<i>Božanić, R., Barukčić, I., Lisak Jakopović, K., Tratnik, Lj.</i>	
How Trend of Increasing Data Volume Affects the Energy Efficiency of 5G Networks	289
<i>Lorincz, J., Klarin, Z.</i>	
Autorski indeks	307

Uvodna riječ

Akademija tehničkih znanosti Hrvatske kontinuirano se ističe svojim doprinosom znanstvenoj zajednici kroz redovito izdavanje svojih publikacija, Godišnjaka i kvartalnog časopisa Engineering Power. Ove publikacije obuhvaćaju najnovija istraživanja, inovacije i tehnološke napretke u raznim područjima tehničkih znanosti. Njihova posvećenost visokoj kvaliteti i relevantnosti sadržaja obogaćuje domaću znanstvenu literaturu, ali i omogućava hrvatskim istraživačima i stručnjacima da se bolje povežu s globalnim znanstvenim tokovima. Kroz svoje publikacije, ali i druge aktivnosti, Akademija kontinuirano potiče razmjenu znanja i ideja te doprinosi razvoju tehničkih znanosti i tehnologije u Hrvatskoj.

Pred vama je Godišnjak Akademije za 2023. godinu. Knjiga se bavi širokim spektrom tema koje se fokusiraju na održivost, ekološku učinkovitost i inovacije u različitim industrijskim sektorima. Sastoji se od članaka koji istražuju kako suvremene tehnologije i znanstvena istraživanja mogu doprinijeti razvoju održivih praksi i poboljšanju energetske učinkovitosti.

Kružno gospodarstvo i održivost ključni su koncepti u odgovoru na ekološke izazove i ograničenja prirodnih resursa. Kružno gospodarstvo promovira zatvoreni krug u kojem se proizvodi i materijali recikliraju i ponovno koriste, smanjujući otpad i maksimalno iskorištavajući resurse. Ovaj model suprotan je linearnom pristupu «uzmi-koristi-baci» i nudi brojne ekološke i ekonomske prednosti, uključujući smanjenje otpada, očuvanje resursa i poticanje inovacija.

Održivi razvoj, koji zadovoljava potrebe sadašnjih generacija bez ugrožavanja budućih, obuhvaća ekološku, ekonomsku i socijalnu dimenziju. Ekološka održivost fokusira se na očuvanje prirodnih resursa, ekonomska na dugoročni rast i stabilnost, a socijalna na pravednost i kvalitetu života.

Implementacija kružnog gospodarstva doprinosi održivom razvoju smanjenjem negativnog utjecaja na okoliš i poboljšanjem učinkovitosti resursa. Promiče odgovornu potrošnju i potiče tvrtke na razvoj održivih poslovnih modela. Za prijelaz na kružno gospodarstvo i održive prakse potrebna je suradnja vlade, industrije, akademske zajednice i građana kako bi se razvili inovativni pristupi i politike koje podržavaju održivost. U tome Akademija, u skladu sa svojom misijom, može dati veliki doprinos.

Kružno gospodarstvo i održivost ne mogu se postići bez ekološki prihvatljivih tehnologija i materijala. Ove inovacije smanjuju ekološki otisak proizvodnje i potrošnje, potičući održivi razvoj. Ekološki prihvatljive tehnologije, poput solarnih panela, vjetroturbina i pametnih mreža, minimiziraju potrošnju energije i emisije. Materijali poput bioplastike i recikliranih metala, kao i biopolimeri poput kitozana, nude održive alternative konvencionalnim materijalima.

Ove tehnologije i materijali smanjuju otpad i zagađenje, podržavajući ciljeve kružnog gospodarstva i stvarajući nove poslovne prilike. I ovdje je nužan interdisciplinarni pristup te sinergija svih društvenih dionika. Kroz zajedničke napore moguće je razviti rješenja koja smanjuju ekološki otisak i osiguravaju održivu budućnost. Na taj način, kružno gospodarstvo i održivost postaju praktična stvarnost, vodeći prema ekološki odgovornijem svijetu.

Knjiga se bavi i energetsom učinkovitošću, ključnim elementom održivosti koji smanjuje potrošnju energije i negativan utjecaj na okoliš. Smanjujući troškove energije, energetska učinkovitost potiče i ekonomski rast kroz razvoj novih tehnologija i poslovnih modela. Na taj način, integrirani pristup energetske učinkovitosti, kružnom gospodarstvu i održivosti ključan je za stvaranje prosperitetnijeg i održivijeg društva.

Najnovija postignuća u području umjetne inteligencije podržavaju prethodno navedene teme optimizacijom procesa, identifikacijom ekoloških rješenja te razvojem inovativnih tehnologija. Umjetna inteligencija analizira podatke radi smanjenja potrošnje energije, optimizira proizvodne procese te poboljšava recikliranje i upravljanje otpadom. Također, umjetna inteligencija doprinosi razvoju obnovljivih izvora energije optimizacijom njihove proizvodnje i integracijom u energetske mreže. Kroz analizu podataka i prediktivne modele, AI omogućuje bolje upravljanje promjenjivom prirodom obnovljivih izvora poput sunčeve energije i vjetra, poboljšavajući njihovu pouzdanost i učinkovitost.

Sve ove teme zajedno predstavljaju značajnu priliku za transformaciju u ekološki odgovornije društvo. Do toga se može doći samo interdisciplinarnim istraživanjima i suradnju između različitih područja znanja poput tehnologije, ekonomije, društvenih znanosti i inženjerstva kako bi se razvile inovativne strategije za rješavanje kompleksnih ekoloških izazova. Jedino tako možemo adekvatno odgovoriti na kompleksne izazove održivosti, stvarajući temelje za bolju, ekološki odgovorniju i održivu budućnost.

Nadamo se da će svaki čitatelj u ovome Godišnjaku pronaći bar neku temu koja će ga zainteresirati i potaknuti na istraživanje. Svojom raznolikošću tema, ovaj Godišnjak pruža priliku za otkrivanje novih područja interesa, daje vrijedan uvid u najnovija istraživanja i pruža nadahnuće za daljnje promišljanje i djelovanje.

Predsjednik Akademije tehničkih znanosti Hrvatske
Prof. dr. sc. *Vedran Mornar*

Riječ urednika

Poštovani čitatelju,

pred Vama je 20 radova, priloga članova Akademije tehničkih znanosti Hrvatske području zaštite okoliša i kružnom gospodarstvu, temama koje su za tehničku i biotehničku struku u današnje vrijeme od primarnog interesa. Različitost pristupa, a posebice sveobuhvatnost tema ukazuju na širinu područja koju članovi Akademije tehničkih znanosti Hrvatske pokrivaju i u okviru kojih kompetentno mogu pridonijeti razvoju inženjerstva u zaštiti okoliša i kružnom gospodarstvu u Republici Hrvatskoj.

Kroz 17 izvornih preglednih, znanstvenih i stručnih radova te tri ranije objavljena rada, koji se u Godišnjaku prenose u izvornom obliku, članovi Akademije i njihovi suradnici obrađuju različite izazove koji se pojavljuju u tehničkim i biotehničkim znanostima, a odnose se ili na interakciju sustava s okolišem ili na analize povezane s kružnim gospodarstvom. Uz znanstvene teme, radovi obuhvaćaju i različite izazove s kojima se danas susreće proizvodni sektor. Posebna je vrijednost onih radova koji su napisani na hrvatskom jeziku čime se čitateljima na nacionalnom nivou pruža prilika da aktualne znanstvene i stručne spoznaje usvoje na materinjem jeziku.

Kao prvi rad odlučio sam u Godišnjak uključiti prilog prof. emeritusa Zlatka Kniewalda, u kojem kroz pregled svih aktivnosti koje je provodio u svojoj bogatoj karijeri prikazuje kako znanost i visoko obrazovanje mogu pridonijeti zaštiti okoliša. Primjenu umjetne inteligencije u razvoju procesa s naglaskom na primjere novih tehnologija ekstrakcije biološki aktivnih molekula, zaštiti okoliša i razvoju novih materijala daje u svom radu prof. Kurtanjek. Razvoj keramičkog monolitnog katalizatora za oksidaciju aromatskih hlapljivih organskih spojeva primjenom tehnologije aditivne proizvodnje obrađuje u okviru izvornog rada prof. Tomašić sa suradnicima. Prof. Matijević u svom radu daje prikaz istraživanja razlike između fizikalnih i kemijskih svojstava različitih konvencionalnih mineralnih ulja i biljnih ulja, ali i razlike u tehničkim performansama ovih ulja dobivenih na temelju karakteristika ohlađivanja izmjerenih prema standardu ISO 9950. Razvoj novog koncepta fotonaponskog-toplinskog kolektora s organskim fazno promjenjivim materijalom koji je eksperimentalno ispitan u uvjetima mediteranske klime na geografskoj lokaciji u gradu Splitu opisuje prof. Nižetić. Prof. Višković i suradnici prikazuju kompleksnost suživota: teritorijalni pristup antropogenom (AS) i neantropogenom svijetu (N-AS) pri čemu je novost pristupa na percepciji AS-a kao kategorije koja nije odvojena od N-AS-a, što

znači da zajedno tvore ljudsku dinamičku stvarnost. Cirkularnu održivost i razvoj u području kartonske ambalaže analizara u okviru svog rada na rezultatima istraživanja stabilnosti ofsetnih otisaka sa separacijom magenta bojila prof. Bolanča sa suradnicima. Prof. Margeta u radu raspravlja o potencijalima urbanih vodnih sustava kao lokalnog resursa hranjivih tvari, vode i energije, te razmatra mogući pristup izbora lokalno održivog koncepta uporabe. Preliminarne pretpostavke za kružnu ekonomiju u praksi na primjeru industrijske proizvodnje hrane analiziraju u svom radu dr. Ranilović i suradnici. Prof. Pušić i suradnici u okviru svog rada proučavaju zaštitni potencijal biopolimerne tekstilne strukture kitozan-poliester u procesu pranja kako bi se kvantificiralo otpuštanje fragmenata s poliesterske tkanine. Utjecaj digitalnog prototipiranja odjeće na održivost modne industrije i zaštitu okoliša obrađuje prof. Petrak sa suradnicima. Prof. Nikolić u svom radu proučava monetarnu kvantifikaciju rizika od prirodnih katastrofa u analizi životnog ciklusa građevina na obalnim područjima. Geodetski radovi u postupku sanacije rijeke Mure u Miklavcu s geodetskom situacijom izmjenjenog stanja s preklapom na digitalnom ortofotu te poprečnim profilima prikazuje prof. Zrinjski sa suradnicima. Optički i zaštitni učinak celuloznih supstrata obrađenih optičkim bjelilima se prati i analizira odgovarajućim metodama u okviru rada Šimić i suradnici. Prof. Flinčec Grgac sa suradnicima obrađuje problematiku postojane obrade pamučne i pamuk/poliesterske tkanine s biopolimerom kitozana. Eksplozive smanjene gustoće i njihovu primjenu u gospodarskim miniranjima prikazuje prof. Dobrilović sa suradnicima. Prikaz primjene potencijala bilsko-infracrvene spektroskopije za praćenje procesa kompostiranja pokožice grožđa dan je u radu Sokač Cvetnić i suradnici.

Posljednja tri rada su radovi koje su prof. Hocenski, prof. Božanić i prof. Lorincz ranije objavili te su u izvornom obliku uz odgovarajuću suglasnost izdavača preneseni u Godišnjak za 2023. godinu.

Nadam se da ćete čitajući radove koji se nalaze u Godišnjaku 2023. pronaći temu koja će obuhvatiti Vaše interese te Vas potaknuti na daljnji razvoj područja primjene inženjerskog pristupa u zaštiti okoliša i kružnom gospodarstvu.

Urednik
Prof. dr. sc. *Bruno Zelić*

Radovi članova Akademije

Kako znanost i visoko obrazovanje može pridonijeti zaštiti okoliša – naš primjer

Zlatko Kniewald^{1,2}, Jasna Kniewald^{1,2*}

¹Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

²Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Odjel bioprocenog inženjerstva, Kačićeva 28, 10000 Zagreb

Sažetak: *Nalazimo se pred relativno teškim zadatkom, jer današnja potreba zaštite okoliša proizlazi iz posljedica koje su izazvali inženjeri razvitkom novih tehnoloških procesa. Bio je to rezultat želje za proizvodnjom materijalnih dobara svih mogućih proizvoda, procesa ili događaja. Faza industrijske revolucije nije dovoljno vodila računa da je zemaljska kugla zatvoreni sustav koji ima svoju prirodnu ravnotežu u zemlji, vodi i zraku i da se ona ne može i ne smije poremetiti. Istovremeno je (prema Population Reference Bureau i UN) broj stanovništva početkom nove ere iznosio oko 250 milijuna, 2012. godine 7 milijardi, a predviđanja za 2054. godinu su 9 milijardi.*

To je nažalost za demografe samo statistika na koju trebaju ukazivati, a potrebno je rješavati nadolazeće izazove s kojima se susreću inženjeri svih struka i čovječanstvo u cijelosti. Naime, sve novo što nas danas okružuje rezultat je tehnološke proizvodnje i zasluga je rada inženjera svih struka. Da bi inženjeri nešto mogli proizvesti, potrebna su prethodna temeljna i primjenjiva (ne primijenjena, jer se tu nema što istraživati) istraživanja. Nažalost, danas, više nego ikada ranije, inženjeri moraju činiti izvanredne napore da pokušaju zaustaviti svoje ranije ostvarene „uspjehe“, ali i negativne učinke po okoliš i pokušaju vratiti ravnotežu na zemlji kao što je bila prije početka prve tehnološke revolucije. Učestali ratovi dodatno uništavaju ono što je pozitivno učinjeno u tehnološkom razvitku i vraćaju stanje na Zemlji svakim danom unazad. Lijepo je razmišljati o naseljavanju Marsa s nekoliko desetina ili stotina ljudi, ali kako u narednih 30-tak godina osigurati dovoljno vode, hrane i prostora na Zemlji za predviđenu populaciju stanovništva.

Ključne riječi: *Reproduktivni sustav sisavaca, Endokrini disruptori, Herbicidi, Zaštita okoliša*

1. Uvod

Svaki prehrambeni proizvod koristan je organizmu u određenoj količini, ali on može biti štetan u prekomjernom konzumiranju zbog pretilosti i svih pratećih bolesti pa je to dodatna obveza liječnika. Liječnici danas nisu u mogućnosti pratiti suvremena dostignuća u medicini i primjenu novih biotehnoški proizvedenih lijekova i cjepiva bez suradnje inženjera i nove opreme i suvremenih lijekove za potrebe pacijenata. Ovdje treba napomenuti da je sofisticirana tehnologija omogućila dijagnostiku mnogih rijetkih bolesti koji se danas mogu uspješno liječiti, ali uz vrlo visoke troškove.

Zbog povećane populacije na svijetu, dolazi do većih potreba proizvodnje hrane, energije i materijalnih dobara za veći standard čovječanstva. Dolazi nažalost i do sukoba pojedinih tehnoloških divova, sukoba religija ili sukoba političkih ideologija koje uništavaju sve ono što su inženjeri proizveli, ali čiji ostaci ozbiljno mogu i dalje ugrožavati život preostalog čovječanstva (npr. atomska bomba, pesticidi, klimatske promjene, El Nino).

Zbog svega navedenoga, ali i mnogo drugih budućih tehnologija koje razvijaju inženjeri, tema Godišnjaka HATZ za 2023. godinu je jedan od ozbiljnih izazova za sve njezine članice i članove i ne bi trebala biti samo još jedna knjiga na polici HATZ godišnjaka. Ona bi trebala biti poticaj Upravi HATZ da po njezinom izdavanju održi, zajedno sa svim relevantnim strukturama u Hrvatskoj, raspravu o njezinom sadržaju, jer kako se kaže da „krenemo s riječi na djela, ali u kojem pravcu“.

S autorima ovoga rada najbolje je upoznati se na početku, pa prenosim natuknice objavljene u Hrvatskoj tehničkoj enciklopediji vol. 2. objavljenoj 2023. godine:



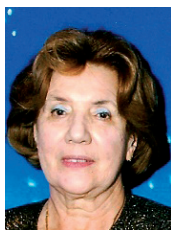
Kniewald, Zlatko (Zagreb, 2. VI. 1938.),
biotehnoški inženjer, stručnjak za tehnologiju životinjskih i biljnih stanica.

Na Biotehnoškome odjelu Tehnološkoga fakulteta u Zagrebu diplomirao je 1961. i doktorirao 1970. disertacijom *Studija neuroendokrinih odnosa – primjena suvremenih metoda za objašnjenje mehanizama djelovanja steroidnih hormona* (mentor L. Martini, Milano, Italija). Radio je kao voditelj istraživačke jedinice u Tvornici kvasca i špirita Žumberak u Savskom Marofu od 1961.

Bio je od 1972. asistent i samostalni istraživač u Laboratoriju za eksperimentalnu medicinu pri bolnici Dr. Mladen Stojanović u Zagrebu. Od iste je godine savjetnik pri Republičkom savjetu za naučni rad SRH, te od 1975. tajnik skupštine Republičke zajednice za znanstveni rad SRH. Na Prehrambeno-biotehnološkom fakultetu u Zagrebu (PBF) zaposlen je od 1980., a od 1987. kao redoviti profesor. Predavao je kolegije Tehnologija vitamina i hormona, Tehnologija životinjskih i biljnih stanica, Biotehnološka proizvodnja lijekova i specifičnih kemikalija i dr. Bio je 1979–80. direktor Prehrambeno-tehnološkog instituta i jedan od utemeljitelja PBF-a, osnivač i pročelnik Laboratorija za tehnologiju i primjenu stanica i biotransformacije 1987–2007. te predstojnik Zavoda za biokemijsko inženjerstvo 1995–99. Utemeljitelj je Biotehničkog fakulteta u Bihaću, BIH 2000. Umirovljen je 2008.

Područja su njegova znanstvenoga i stručnoga interesa tehnologija kulture stanica te unutarstanično izlučivanje i regulacija endokrinih žlijezda, kao i znanstvena politika i zaštita intelektualnoga vlasništva. Među ostalim, autor je udžbenika *Vitamini i hormoni – proizvodnja i primjena* (1992) i *Priručnika za pripravu i izolaciju biološki djelatnih supstancija* (2000). Bio je pokretač edicije *Current Studies of Biotechnology* (1999). Pokrenuo je Smotru Sveučilišta u Zagrebu (1997). Bio je predsjednik Odbora za znanstveno-tehnološku suradnju SFRJ i SAD 1983–87. Suosnivač je više strukovnih udruženja, među kojima i Hrvatskog društva za biotehnologiju, kojega je (1996–2000) bio predsjednik te Biotehničke zaklade (1996), koje je bio upravitelj (1996–2005). Od 1998. član je HATZ-a, predsjednik (2003–09), osnivač i voditelj Biotehnološkoga centra (2003–13). Počasni je član zaklade World Innovation Foundation od 2004. Dobitnik je Nagrade “Ruđer Bošković” (1986) te Nagrade za životno djelo HATZ-a “Moć znanja” (2015). Od 2009. nositelj je zvanja professor emeritus Sveučilišta u Zagrebu.

Autor: Uredništvo Hrv. Tehn. Enciklop. Vol. 2.; Objavljeno: 26. srpnja 2019.; Ažurirano: 6. lipnja 2022.



***Kniewald, Jasna** (Zagreb, 24. VI.1938 – Zagreb, 7. II. 2018), biotehnološka inženjerka, stručnjakinja za toksikologiju.

Na Biotehnološkom odjelu Tehnološkoga fakulteta u Zagrebu diplomirala je 1962. te doktorirala 1965. disertacijom *Kinetika adicije halogena i halogenovodičnih kiselina*

na nezasićene organske kiseline, praćena pomoću redoksokinetičkog efekta (mentori T. Marković i P. Mildner). Znanstveno se usavršavala u Farmakološkom institutu Mario Negri u Milanu 1969–70. Na Zagrebačkom sveučilištu od 1962. radila je u Institutu za fizikalnu kemiju, a od 1975. na Tehnološkome fakultetu odnosno na PBF-u od 1979., gdje je od 1988. bila redovita profesorica.

Predavala je kolegije Toksikologija hrane, Osnove toksikologije, Toksikološki aspekti pripreme hrane, Metodika znanstvenog rada i Zaštita intelektualnog vlasništva. Osnovala je Laboratorij za toksikologiju (1988) kojega je bila pročelnica do umirovljenja 2008. Bavila se toksikologijom hrane i ekotoksikologijom, posebice toksikološkim učincima pesticida na reprodukciju, toksikokinetikom i toksikodinamikom postojanih organskih spojeva te toksičnim učincima endokrino modulatornih spojeva.

Bila je 1985–94. voditeljica dvaju međunarodnih projekata u suradnji s Ministarstvom poljoprivrede SAD-a, za realizaciju kojih je primila više priznanja. Autorica je udžbenika *Metodika znanstvenog rada* (1993). Bila je članica predsjedništva Hrvatskoga biokemijskog društva (1981–95) i Hrvatskoga toksikološkog društva (1992–2007). Članica je HATZ-a od 1994. te dobitnica Medalje Akademije za 2015.

Autor: Uredništvo Hrv. Tehn. Enciklop. Vol. 2.; Objavljeno: 4. listopada 2019.; Ažurirano: 6. lipnja 2022.

U daljnjem tekstu prenosim dio istraživanja oboje autora na problematici zaštite okoliša s posebnim osvrtom učinka onečišćivača okoliša na reproduktivni sustav sisavaca, ptica i morskog eko sustava te posljedica koje izazivaju.

1965. godine osnovan je u Bolnici “Dr. Mladen Stojanović” (danas KB “Sestre milosrdnice”) Laboratorij za eksperimentalnu medicinu (LEM) pod vodstvom prof. dr. sc. Stevana Milkovića, profesora farmakologije na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Iste godine sam zaposlen u LEM kao asistent i počeo radom na opremanju Laboratorija za plinsku kromatografiju s ECD (engl. *electron capture detector*). 1966. godine magistrirao sam na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu poslijediplomski studij Fizikalne metode u analitičkoj kemiji. Magistarski rad radio sam na Institutu “Ruđer Bošković” pod vodstvom dr. sc. Zvonimira Pučara. Tema je bila „Utjecaj visokih koncentracija nekih elektrolita na elektroforetsku pokretljivost Na^{22} , Sr^{90} i Cl^{36} iona“. Rezultati rada su objavljeni u radu:

Electrophoretic mobilities of $^{22}\text{Na}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{36}\text{Cl}^-$ ions in concentrated aqueous solutions of some inorganic 1:1, 2:1, 1:2 and 2:2 salts and in sea water [1].

U radu je istraživana pokretljivost navedenih radionuklida u otopinama anorganskih soli i u morskoj vodi zbog onečišćenja okoliša. Istraživanja su provedena visokonaionskom elektroforezom navedenih radionuklida.

1968. godine dobio sam stipendiju Ford-ove fundacije za usavršavanje na Institutu za farmakologiju Sveučilišta u Milanu u grupi Prof. Dr.sc. Luciana Martinija.

U isto vrijeme Jasna Kniewald je dobila postdoktorsku stipendiju u Institutu za farmakološka istraživanja „Mario Negri“ u Milanu. Istraživala je kinetiku nakupljanja i eliminacije fenobarbiturata i difenilhidantoina u masnom tkivu.

Relationship between lipolysis and storage of phenobarbital in adipose tissue [2].

Relationship between lipolysis and storage of diphenylhydantoin in adipose tissue [3].

Ova istraživanja poslužila su joj kasnije za nastavak toksikoloških istraživanja na Zavodu za biokemiju PBF-a i njezino formiranje u međunarodno priznato toksikologinju i sveučilišnu profesoricu.

Naša istraživanja tijekom cjeloživotnog rada podijelio bih u tri osnovna dijela koji će obuhvatiti samo one znanstvene radove koji su u neposrednoj svezi s područjem navedenim na početku ovoga rada.

1. Istraživanje temeljnih fizioloških procesa u organizmima na kopnu i u vodi,
2. Primjenu novih istraživačkih postupaka i njihovu prilagodbu potrebama istraživačkih programa u tijeku,
3. Odabir najčešće primjenjivanih kemikalija (herbicida) u okolišu i ukazivanje na njihovu toksičnost za ljude, životinje i okoliš.

Ad 1.

Tijekom boravka u Milanu, pored dogovorenoga organiziranja Laboratorija za plinsku kromatografiju s ECD poput našega u LEM-u u Zagrebu, započeo sam rad na istraživanju reproduktivnog sustava u pokusnim životinjama (štakorima) primjenom radioaktivno obilježenih spojeva. Već ranije bila je poznata biosinteza testosterona u Leydigovim stanicama u testisima koja započinje iz molekule kolesterola. Kemijsku sintezu androgenih hormona otkrio je 1933.-34. dobitnik Nobelove nagrade L. Ružička. Međutim, do tada se smatralo, da je testosteron muški spolni hormon odgovoran za androgena svojstva u mužjaka, uključujući i spermatogenezu. Tijekom rada u Milanu, došao sam do saznanja, zbog kojega sam gotovo ostao bez Ford-ove stipendije. Naime, tijekom istraživanja metabolizma C^{14} obilježene molekule testosterona (*steroidni hormon s androgenim djelovanjem u mužjaka sisavaca*) utvrdio sam da bi aktivan oblik testosterona morao biti dihidrotestosteron, koji nastaje iz testosterona pod djelovanjem enzima 5α -reduktaze. Kada sam te svoje rezultate prikazao na dnevnim sastancima u laboratoriju, Prof. L. Martini mi je doslovce rekao: „dragi Zlatko ove rezultate možeš pokazati pijancima u baru, ali ne u mojem Laboratoriju“.

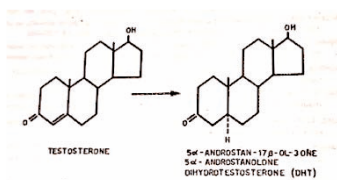


Figure 27.1. Conversion of testosterone into its "active metabolite."

Slika 1: Objavljeno u [4]

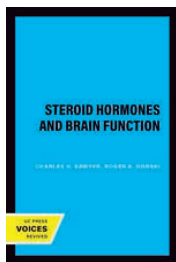
Ja sam odgovorio, rezultati su provjereni i mogu ih ponoviti. U to vrijeme održavao se znanstveni skup članica NATO-a na kojem je Prof. L. Martini, trebao prikazati rezultate istraživanja svoje velike međunarodne istraživačke skupine. Bilo nas je 19 istraživača iz 14 zemalja. Iz bivše SFRJ bili smo Irena Simonović iz Novog Sada i ja iz Zagreba. Moji rezultati nisu bili uključeni u prezentaciju na tom skupu. Nastavio sam sa započetim istraživanjima i višekratnim ponavljanjem dobio identične rezultate. Konačno na konferenciji u Los Angelesu 24.-27. svibnja 1970. Prof. L. Martini, održao je predavanje objavljeno u Zborniku radova:

Feedback mechanisms and the control of the hypothalamo-hypophyseal complex [4].

Na tom predavanju i u Zborniku radova objavljena je informacija o dihidrotestosteronu (DHT) kao aktivnom obliku testosterona (Slika 1).

Prof. C.H. Sawyer, jedan od urednika i plenarni predavač na toj Konferenciji u svojem uvodnom radu napisao je:

“What are the fundamental principles of neuroendocrinology? Assume the neuron to be a representative neuroendocrine cell. Essentially by definition it must terminate in the median eminence (ME) (dio bazalnog hipotalamusa op. aut.) in association with portal vessels where it releases its neurosecretory product. This cell is greatly influenced by the environment, and may respond directly to neural input from the external environment, or indirectly through an induced change in the chemical internal environment. Neural input emanating from the internal environment can also influence this cell. In response to this varied input the neuroendocrine cell changes its secretion of releasing (or inhibiting) different important neuroendocrine processes.” (op. aut. U ovoj poruci jasno je navedeno da na neuroendokrine stanice djeluju endogeni, ali da mogu djelovati i egzogeni činitelji. Zbog specifičnosti terminologije prijevod prepuštam čitatelju.)



Slika 2: Naslovnica knjige Steroid Hormones and Brain Function, 2023

Upravo u vrijeme pisanja ovog rada, stigla je putem baze ResearchGate informacija:

NOVEMBER 2023

Steroid Hormones and Brain Function

CHARLES H. SAWYER, ROGER A. GORSKI (Eds)

Copyright Date: 1971

Edition: DGO - Digital original, 1

Published by: [University of California Press](https://www.ucpress.edu/)

<https://doi.org/10.2307/jj.8501536>

<https://www.jstor.org/stable/jj.8501536>

Search for reviews of this book

Description

Steroid Hormones and Brain Function

This title is part of UC Press’s Voices Revived program, which commemorates University of California Press’s mission to seek out and cultivate the brightest minds and give them voice, reach, and impact. Drawing on a backlist dating to 1893, Voices Revived makes high-quality, peer-reviewed scholarship accessible once again using print-on-demand technology. This title was originally published in 1971.

EISBN

978-0-520-31862-5

Izvod iz sadržaja knjige:

27. FEEDBACK MECHANISMS AND THE CONTROL OF THE HYPOTHALAMO-HYPOPHYSIAL COMPLEX

(pp. 289-300)

Z. KNIEWALD,, R. MASSA, M. MOTTA and L. MARTINI,

<https://doi.org/10.2307/jj.8501536.56>

<https://www.jstor.org/stable/jj.8501536.56>

Ovo je rijetki i neuobičajen pokazatelj, da se poslije 52 godine ocijeni, da rezultati objavljeni u ovom djelu zavrjeđuju da se znanstvenici u svijetu ponovno obavijeste o znanstvenim rezultatima od kojih su mnogi promijenili dotadašnje znanstvene spoznaje.

1971. Prof. Luciano Martini, bio je član komisije za obranu moje doktorske disertacije “Studija neuroendokrinih odnosa – primjena suvremenih metoda za objašnjenje mehanizama djelovanja steroidnih hormona” koja je održana na Tehnološkom fakultetu – Biotehnološkom odjelu Sveučilišta u Zagrebu 21. siječnja 1971. Tada sam postao doktor biotehnoloških znanosti. Od tada pa do danas, Laboratorij u Milanu istražuje mehanizme djelovanja enzima 5 α -reduktaze na pregradnju testosterona u 5 α -dihidrotestosteron i njegov učinak na mehanizam povratne sprege hipotalamus-hipofiza-gonade u sisavaca. Učinak testosterona, koji u organizmu cirkulira putem krvi, moguć je jedino ako se prethodno izvrši pregradnja molekule testosterona u 5 α -dihidrotestosteron, veže za specifične receptore na/u stanci i potom u jezgri stanice izazove biološki učinak.

Za postignute rezultate tijekom stipendije u Milanu, dobio sam od Ford-ove fondacije istraživački grant za istraživanja u području reproduktivne biologije i obrazovanje mladih istraživača u Zagrebu. Grant (No.720-0440) u iznosu od 256.000 USA \$ od 1972. – 1979. je u potpunosti namjenski utrošen.

Poslije povratka u Zagreb 1970. nastavio sam rad kao asistent u LEM-u, ali radio sam i u Milanu do 1972. na obradi i objavljivanju započelih istraživanja.

Conversion of testosterone into 5 α -androstan-17 β -ol-3-one at the anterior pituitary and hypothalamic level [5].

Studies on the biosynthesis of testosterone in the rat [6].

The transformation of testosterone into dihydrotestosterone by the brain and anterior pituitary [7].

Zahvaljujući sredstvima Ford-ove fondacije nabavljena je u LEM-u oprema za rad s radionuklidima, a u Institutu za medicinska istraživanja završio sam dodatno osposobljavanje za rad i zaštitu pri radu s radioaktivno obilježenim spojevima. Ovdje bih želio napomenuti da tijekom izrade magistarskog rada na Institutu Ruđer Bošković, nisam dobio nikakvo obrazovanje ili upozorenje o radu s γ -emiterima, nego sam koristio znanje stečeno tijekom služenja vojnog roka kao ročnik u ABH jedinici bivše JNA. Eto, nije sve bilo baš uzaludno.

Predavanja o postignutim rezultatima istraživanja održao sam na Third International Congress on hormonal steroids, Hamburg, Njemačka (1970), IVth International Congress of Endocrinology, Washington, SAD (1972), 6th Congress of the Hungarian Society Endocrinology and Metabolism, Pecs, Mađarska (1973), Fourth International Congress on Hormonal Steroids, Mexico City, Meksiko (197.), 5th International Congress on Hormonal Steroids, New Delhi, Indija (1978), 6th International Congress of Endocrinology, Melbourne, Australija, (1980) i Workshop on Metabolism of Hormonal Steroids in the Neuroendocrine Structures, Carmel, Kalifornija, SAD (uvodno predavanje 1983).

U to vrijeme pokusi su se provodili na pokusnim životinjama (npr. štakori soja Fischer ili Wistar) i na tkivnim naresecima pojedinih organa životinja u pokusu i kontrolne (ne tretirane) skupine koji reguliraju gonadotropni mehanizam povratne sprege u organizmu sisavaca (*feedback mechanism*) i to: bazalni hipotalamus (*eminentia mediana*), prednji režanj hipofize, gonade (testisi, prostata). Istovremeno je bilo potrebno slijediti i put biokemijske sinteze testosterona u testisima, kao i metabolizam testosterona i drugih steroidnih hormona u kori nadbubrežne žlijezde (*adrenal cortex*).

Tijekom rada uvodili smo i rabili niz novih i postojećih metoda čiju primjenu je bilo potrebno ispitati na novim biološkim uzorcima. U LEM-u je uspostavljena animalna jedinica za do 800 pokusnih životinja (štakora soja Fisher) koji su živjeli i razmnožavali se u kontroliranim uvjetima svijetla, temperature i vlažnosti. Svi procesi u animalnoj jedinici bili su strogo nadzirani i o njima su se prema uputama za takve jedinice vodili protokoli. Istovremeno je osposobljen zaseban Laboratorij za rad s radioaktivno obilježenim spojevima (^{14}C i ^3H) koji je bio registriran u suglasju sa svim važećim propisima i sve osoblje podučeno i prema propisima praćeno dozimetrima na moguću izloženost prekomjernom radioaktivnom zračenju. U eksperimentima su sudjelovali diplomandi, poslijediplomandi i doktorandi Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu od kojih su neki kasnije nastavili svoj rad kao nastavnici na istom fakultetu. Za potrebe Laboratorija unutar LEM nabavljen je *Liquid Scintillation Counter* (tekućinski scintilacijski brojač) i metaboličke tresilice uz ostalu prateću laboratorijsku opremu. U središtu znanstvenog interesa bila su *in vivo* istra-

živanja s operativnim zahvatima (adrenalektomija, gonadoktomija, hipofizektomija) i njihovog tretmana da bi se njihova tkiva ispitivala u *in vitro* pokusima. *In vitro* postupak se temeljio na inkubaciji tkiva u hranjivom mediju, kontroliranoj atmosferi i temperaturi uz dodatak ^{14}C -4-testosterona. Ekstrakcijom medija organskim otapalom i uparavanjem istoga, dobiven je uzorak koji je poslije kromatografije na tankom sloju i autoradiografije određen kvantitativno u *Liquid Scintillation* brojaču. U suradnji s liječnicima pojedine patogene promjene kod pacijenata provjeravane su *in vivo* i *in vitro* na pokusnim životinjama.

Ethinodiene 0.5 as an oral estrogenic, progestagenic, anticoncipiens – Clinical observations, secretion of pregnanediol, FSH and LH during therapy [8].

Effects of coincubation of the pituitary and hypothalamus of intact and castrate male rats and the influence of LH-RH on pituitary 5 α -reductase activity [9].

The effects of ovariectomy and adrenalectomy on the 5 α -reduction of testosterone and corticosterone by female rat tissue in vitro [10].

Induction der ovulation durch synthetisches LH-RH nach erfolgloser stimulation mit Clomid [11].

Ethinodiene anticoncezionale orale estro-progestinico [12].

Pituitary-ovarian relationship during pregnancy of rat [13].

Ispitivanje gonadotropnog integriteta hipofize sintetskim LH-RH, u žena sa sekundarnom amenorejom [14].

Incorporation of ^{14}C -amino acids into rat hypothalamus [15].

Mode of androgen action at male and female calf pituitary level [16].

Androgen metabolism in neuroendocrine organs of different species [17].

Klinički i endokrinološki aspekt insuficijencije žutog tijela u ranim spontanim pobačajima [18].

Androgen hydroxysteroid dehydrogenases under the influence of pyridoxine derivatives [19].

Influence of ethynodiol diacetate on the formation of A-homo-3-oxa-5 α -pregnane-4,20-dione in female rats [20].

The effect of new growth promoter CABRPP on biomass production of BHK-21[C13] cells [21].

Induction and detection of apoptosis in BHK21-[C13] cells [22].

Ad 2.

Slijede radovi u kojima su opisane metode i njihove prilagodbe, da bi ih se moglo primijeniti i dolaziti do novih znanstvenih rezultata i zaključaka o biološkom djelovanju endogenih spojeva ili spojeva iz okoliša na ključne reproduktivne procese u sisavaca.

Plinska kromatografija i kromatografija na tankom sloju, kao rutinske metode primijenjene su na biološkim uzorcima uz primjenu autoradiografije (kada su u primjeni bili markirani (^{14}C obilježeni) spojevi).

Gas chromatographic determination of plasma testosterone [23].

Identifikacija metabolita testosterona nakon inkubacije s tkivom centralnog živčanog sustava (CŽS) u štakora pomoću kromatografije na tankom sloju i plinske kromatografije [24].

Da bi se moglo odrediti koncentraciju progesterona potrebno je bilo provesti određene predradnje u cilju uklanjanja *20 α -hydroxyprogesterona* (*20 α -OHP*) iz uzoraka plazme. Acetiliranjem hidroksilne skupine *20 α -hydroxyprogesterona*, smanjena je njegova sposobnost vezanja na transkortin na samo 1% u odnosu na molekulu progesterona. Na taj način bilo je moguće ukloniti njegovu prisutnost prilikom određivanja progesterona pomoću *competitive protein binding* metode. Tijekom rada korištene su radioaktivno obilježene molekule kortikosterona, progesterona i *20 α -hydroxyprogesterona* za ispitivanje uzoraka plazme ženki štakora u proestrus i estrus fazi i plazme žena u prvom, drugom i trećem dijelu menstrualnog ciklusa. Ovom prilagodbom bilo je moguće analizirati veliki broj uzoraka u mnogo kraćem razdoblju i značajno jeftinije.

A simple competitive protein binding method for determination of progesterone in the rat plasma [25].

Prilikom primjene gotovih ploča za kromatografiju na tankom sloju (TLC) utvrdili smo da je biološke molekule osjetljive na oksidativnu razgradnju nepouzdana kvantitativno istraživati tom tehnikom. Stoga smo pripremili u laboratoriju TLC ploče kojima smo u sloj dodali kao antioksidans askorbinsku kiselinu (C-vitamin). Oksidativna razgradnja askorbinske kiseline spriječila je razgradnju molekula koje su osjetljive na oksidativnu razgradnju poput kortikosteroida.

Ascorbic acid as an antioxidant in thin layer chromatography of corticosteroids [26].

Kratko vrijeme poslije objavljivanja ovog rada i najveći proizvođač ploča za TLC u Europi, počeo je proizvodnju ploča s antioksidativnim učinkom. Jasno bez ikakve autorske naknade, jer objavljeni znanstveni radovi ne podliježu zakonu o zaštiti intelektualnog vlasništva (IPR). Ova napomena bi trebala biti upozorenje i našim nadležnim

tijelima da se pored inzistiranja na broju radova referiranih u *Web of Science* (WOS) pri unapređenju u viša zvanja, prethodno uvedu u ustanove u STEM područjima tijela koja bi dala suglasnost za objavu nekih istraživanja koja mogu, ako se primjene, pridonijeti gospodarstvu RH i trebaju biti zaštićena kao autorsko vlasništvo.

Intelektualno vlasništvo i uloga Sveučilišta [27].

Importance of intellectual property rights protection in Croatia – education and the role of the Croatian Academy of Engineering [28].

Primjena mikrokalorimetrije i nabavka novog LKB Mikrokalorimetra na Zavodu za biokemiju PBF otvorila je novo područje pri istraživanju mogućnosti vezanja hormona za proteine (visoko specifične receptore). Entalpiju vezivanja moguće je bilo pratiti u zatvorenoj ćeliji ili u protočnoj ćeliji, kada miješanjem reaktanata dolazi do mikrotermičkih promjena u reakciji. Ispitane su promjene koje nastaju pri dodavanju pojedinih inhibitora ili aktivatora procesa bitnih u metabolizmu ljudi i životinja.

Thermochemistry of fumarase-inhibitor binding [29].

A new approach to the study of hormone-protein interaction using the microcalorimetric method [30].

Binding of testosterone, dihydrotestosterone and progesterone to rat prostate cytosol – Application of microcalorimetry [31].

Calorimetric study of inhibitors binding to fumarase under physiological conditions [32].

Calorimetric approach to the study of 5 α -dihydrotestosterone and estradiol receptors in rat hypothalamus cytosol [33].

Calorimetric study of ligand binding to fumarase [34].

Application of flow microcalorimetry in studies of biooxidation by means of mixed culture [35].

Autoradiografija koja se provodila poslije kromatografije na tankom sloju, pri radu s markiranim spojevima, pokazala se kao vrlo pouzdana metoda za praćenje aktivnosti pojedinih enzima u nazočnosti kojih dolazi do metaboličkih promjena u ciljnim tkivima sisavaca i ptica. Istraživanja su provedena na pokusnim životinjama ženki sisavaca koje su tretirane tijekom graviditeta. Cilj je bio utvrditi promjene u potomstvu (broj, težina, spol) kod potomstva, ako su majka ili otac ili oboje bili podvrgnuti djelovanju nekih egzogenih spojeva prije oplodnje ili samo ženke tijekom graviditeta.

Maintenance of the plasma corticosterone concentration of adrenalectomized rat by the fetal adrenal glands [36].

An in vitro study of sex hormones metabolism in the pituitaries and gonads of neonatal and young rats, -the effects of prenatal reduction of litter size [37].

Prvijenac u našim istraživanjima bilo je istraživanje monoslojne kulture kardiomiocita izoliranih iz srca 2 dana starih štakora i uspostavljanje monoslojne stanične kulture. Provedeno je oživljavanje pojedinačnih stanica izoliranih iz tkiva srčanog mišića. Poslije prihvaćanja stanica za podlogu i uspostavljanja stanične kulture, stanice su poslije 48 h daljnje inkubacije počele pojedinačno pulsirati, ali različitim ritmom. Daljnjim razvitkom monoslojne kulture došlo je do povezivanja stanica i nastanka strukture tkiva gdje jednolično pulsiraju kao srčani mišić, što je osnova za razvitak tkiva srca. Dodatkom različitih aktivatora ili inhibitora moguće je bilo na taj način unaprijed predvidjeti djelovanje nekog aktivatora ili inhibitora na rad srčanog mišića ili utvrditi malformacije u kardiomiocitima koje mogu biti ključne za dijagnostiku pedijataru kardiologa. Tom prigodom je praćen i proces apoptoze (programirano odumiranje stanica pri formiranju organa).

Application of flow cytometry in the study of apoptosis in neonatal rat cardiomyocytes [38].

Bioreaktori u proizvodnji biomase pojedinačnih životinjskih stanica

Da bi mogli istraživati ponašanje stanica sisavaca (ovdje su uključene i humane stanice) potrebno je bilo iz komercijalno nabavljene stanične linije proizvesti određenu količinu stanica (*internu banku stanica*) za njihovo ispitivanje na djelovanje spojeva iz okoliša ili farmaceutskih proizvoda (lijekova). Ranija istraživanja provodila su se na pokusnim životinjama. Uvođenjem međunarodnih propisa o znatnom smanjenju i ograničenju upotrebe pokusnih životinja u znanstvenim ispitivanjima, primjena stanica sisavaca znatno je ubrzala istraživanja i dolazak do pouzdanih rezultata. Ujedno su znatno skraćeni vrijeme i sniženi troškovi istraživanja. Iako je novim postupcima znatno smanjena potreba za pokusnim životinjama, one ipak ne mogu biti u potpunosti isključene. Naime, posljednja faza ispitivanja nekog novog lijeka mora se poslije svih prethodnih toksikoloških istraživanja provesti *in vivo* na životinjama, a tek potom, a prije davanja suglasnosti za uporabu, može se krenuti s ispitivanjima na ljudima prema jasno definiranim protokolima. Da bi Laboratorij za tehnologiju i primjenu stanica i biotransformacije PBF-a (voditelj Z. Kniewald) i Laboratorij za toksikologiju PBF-a (voditeljica J. Kniewald) mogli izvršavati programske i nastavne obveze prema nastavnim planovima i zaključenim istraživačkim projektima, potrebno ih je bilo opremiti za rad u sterilnim uvjetima s monoslojnim staničnim kulturama i različitim tipovima bioreaktora za umnažanje biomase stanica u suspenziji. Posebna pozornost znanstvene javnosti posvećena je našoj primjeni nove tehnologije u radu sa stanicama u suspenziji u Wave bioreaktoru, švicarskog proizvođača. O ostvarenim rezultatima na toj suradnji nalazi se prilog u Godišnjaku HATZ 2020. str. 71-81.

Lindane induced cytotoxicity and the role of vitamin E in Chinese Hamster ovary (CHO K1) cells [39].

BHK-21[C13] cells for Aujeszky's disease virus production using the multiple harvest process [40].

Aujeszky's disease virus production in disposable bioreactor [41].

Growth characteristic of Channel Catfish Ovary cells – influence of glucose and glutamine [42].

Effect of porcine brain growth factor on primary cell cultures and BHK-21 [C-13] cell line [43].

Influence of different ammonium, lactate and glutamine concentrations on CCO cell growth [44].

Primjena životinjskih stanica u proizvodnji cjepiva protiv bolesti Aujeszzkoga [45].

Ad 3.

Primjena pesticida za zaštitu i poboljšanje prinosa ratarskih usjeva u stalnom je porastu. Ekološke studije onečišćenja okoliša i opasnosti po zdravlje izazvane raznim pesticidima su u tijeku, ali poznavanje interakcije pesticida s endokrinim sustavom sisavaca je u 80-tim godinama 20-tog stoljeća bilo izrazito loše. Najviše pesticida je topljivo u lipidima, pa je stoga njihova nazočnost u reproduktivnim organima, koji sadrže značajne količine lipida, bila logična. U to vrijeme je već bilo otkriveno da pesticidi proizvode promjene u organima ovisnim o hormonima kao što su maternica ili prostata.

Endokrini disruptori su umjetne ili prirodne kemijske tvari koje nakon izlaganja mijenjaju reproduktivno zdravlje mužjaka ometajući hormonalnu homeostazu i spermatogenezu. Nekoliko je studija poduprlo hipotezu da je smanjenje broja spermija u posljednjih nekoliko desetljeća posljedica izloženosti zagađivačima (*onečišćivačima*) iz okoliša koji posjeduju estrogena ili antiandrogena svojstva. Bisfenol A, ftalati, alkilfenoli i poliklorirani bifenili neke su od kemikalija koje ometaju rad endokrinog sustava i često su prisutne u proizvodima koje svakim danom koristimo ili konzumiramo. Za ove spojeve se pokazalo da predstavljaju značajnu prijetnju reproduktivnom zdravlju. Ovdje je potrebno uzeti u obzir količinu, duljinu konzumacije ali i interakciju s drugim spojevima koji se također nalaze u okolišu. Mnoge kemikalije u pojedinačnim minimalno dozvoljenim količinama u zajedničkom djelovanju djeluju toksično pa izravno ili neizravno utječu na endokrini sustav, mijenjajući metabolizam, spolnu diferencijaciju, rast, odgovor na stres, rodno ponašanje i reprodukciju. Poremećaj endokrinog puta moguć je preko membranskih receptora ili nuklearnih receptora i inhibicije pojedinih enzima. Ugroženost reproduktivnog zdravlja muškaraca povezana je s povećanom prisutnošću kemijskih onečišćivača u našem okolišu poput pesticida i plastike. Učinak endokrinih disruptora na reproduktivno zdravlje danas je pravi problem za javno zdravstvo. Ovaj rad je naš doprinos znanstvenoj javnosti o kemikalijama iz okoliša koje imaju potencijal ometanja endokrinog sustava i njihov učinak na reproduktivni sustav sisavaca oba spola.

To nas je već 1978. godine potaknulo da detaljnije proučimo učinak atratona (*selektivni s-triazin herbicid*), na hipotalamus, hipofizu i prostatu. U kasnijim istraživanjima ispitani su lindan, atrazin, i drugi. Atraton se u velikim količinama koristio za tretiranje polja te je stoga postojala velika vjerojatnost da se nalazi i u organima sisavaca. U hipotalamusu smo pratili učinak na sintezu LHRF (*luteinizing hormone-releasing factor*) koji prelazom u hipofizu regulira sintezu LH i FSH. U hipofizi smo dokazali blokirajući učinak na aktivnost 5 α -reduktaze i na taj način smanjeni učinak testosterona iz cirkulacije na gonadotropni mehanizam povratne sprege. Ova i ostala istraživanja naše grupe istraživača sve do 2011. godine pokazala su štetne učinke sredstava za zaštitu bilja na reproduktivni sustav životinja u okolišu, ali i na čovjeka. Tehnike su se vremenom mijenjale s *in vivo* i *in vitro* pokusa na tehnologiju staničnih kultura u svim tipovima bioreaktora.

Effects of atratone on hormone dependent reactions in hypothalamus pituitary and prostate gland [46].

Effects of s-triazine herbicides on hormone-receptor complex formation, 5 α -reductase and 3 α -hydroxysteroid dehydrogenase activities at the anterior pituitary level [47].

Effects of s-triazine herbicides on 5 α -dihydrotestosterone receptor complex formation in hypothalamus and ventral prostate [48].

Effects of s-triazine herbicides on the mode of androgen action on calf pituitary [49].

Indirect influence of s-triazines on rat gonadotropic mechanisms at early postnatal period [50].

Atrazine biodegradation in rats – a model for mamalian metabolism [51].

Testosterone metabolism in neuroendocrine organs in male rats under atrazine and deethylatrazine influence [52].

Pesticide influence on pubertal female reproductive system [53].

Reversibility of inhibitory effect of atrazine and lindane on cytosol 5 α -dihydrotestosterone receptor complex formation in rat prostate [54].

Effects of atrazine on reproductive performance in the rat [55].

Effect of s-triazine compounds on testosterone metabolism in the rat prostate [56].

Environmental impact, healthful food and education in toxicology – Trends in Croatia [57].

Application of anterior pituitary cell culture in toxicological research [58].

Disorders of male rat reproductive tract under the influence of atrazine [59].

Hypothalamo-pituitary-ovarian axis in rats under the influence of gonadoliberin or atrazine [60].

Effects of atrazine on 5 α -dihydrotestosterone regulated mechanisms in rat prostate nuclei [61].

Pesticide presence and risk in the environment – Benefits of biotechnology [62].

Effect of atrazine on sperm parameters in rats [63].

Risk evaluation from pesticide residues in food [64].

Cytotoxic effects of organochlorine insecticides in Baby Hamster Kidney (BHK21[C13]) cell line [65].

Alternative models for toxicity testing of xenobiotics [66].

Atrazine exposure decreases cell proliferation in Chinese Hamster Ovary (CHO-K1) cell line [67].

Application of Chinese Hamster Ovary cell culture as an alternative test system in toxicity testing of PCB-77 [68].

Lindane induced cytotoxicity and the role of vitamin E in Chinese Hamster ovary (CHO K1) cells [69].

Comparison of cytotoxicity induced by 17 α -ethynylestradiol and diethylstilbestrol in fish CCO and mammalian CHO-K1 cell lines [70].

Cytotoxic and apoptotic effects of 17 α -ethynylestradiol and diethylstilbestrol on CHO-K1 cells [71].

Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes [72].

Zbog značajnog onečišćenja vodotokova i posebice mora, dodatna istraživanja su još potrebna i s kulturama stanica organizama iz mora i to posebno dubokih mora koja su znanstvenicima još uvijek nepoznata i nedostupna. Nažalost onečišćenje koje proizvodi čovjek dolazi do najudaljenijih područja na zemaljskoj kugli i do najvećih dubina mora. Istraživanja dubokih mora skrivaju mnoge nepoznate organizme i izvore bolesti koje postoje u najtežim oblicima za život.

2. Međunarodna suradnja kao članovi HATZ

HATZ je članica svjetskog udruženja akademija tehničkih znanosti CAETS sa sjedištem u Washingtonu D.C., SAD. Članice CAETS su delegacije 31 zemlje iz cijeloga svijeta. HATZ je postala članica CAETS 2000. godine i od tada redovito sudjeluje i aktivna je u aktivnostima CAETS u cilju izvršavanja njegovih Statutom preuzetih obveza i programskih opredjeljenja.

16. zasjedanje Međunarodnog Savjeta Akademija inženjerstva i tehnoloških znanosti (CAETS) održano je 10.-14. srpnja 2005. u Cairns, Queensland, Australija.

Na 16-tom zasjedanju CAETS J. Kniewald predsjednica Odbora za međunarodnu suradnju HATZ i članica delegacije HATZ održala je na Konferenciji “Oceans and the world future” predavanje “The ocean and its environment as a source of food production”.



Slika 3: Otvoreње međunarodne Konferencije



Slika 4: J. Kniewald supredsjedateljica Konferencije



Slika 5: J. Kniewald tijekom predavanja



Slika 6: Zaključni dokument i sveobuhvatne preporuke

Poslije završetka rada Konferencije (nekoliko predavanja i poslije diskusija) usvojeni su slijedeći zaključci i preporuke:

“Čak i pod idealnim institucionalnim uvjetima more nije neiscrpan opskrbljivač hranom, stoga moramo biti oprezni i ne zanemariti geografske razlike u stanovništvu i rastu njihova prihoda, kao i učinke ovih različitih stopa rasta na ribarsku industriju u svijetu. Ravnoteža morskog ekosustava ne smije se radikalno poremetiti. Trebat će nam mnogo više informacija kako bismo procijenili stvarne mogućnosti održivog povećanja prinosa u morskoj akvakulturi. Jaruzanje i korištenje mineralnih sirovina iz dubokog mora poremetit će obalne i oceanske ekosustave. Industrijski, poljoprivredni, kućni i energetske onečišćivači okoliša negativno će utjecati na biološku produktivnost u obalnim vodama i ometati akvakulturu. Nastavak krčenja šuma dovest će do destruktivnog taloženja mulja na obalnim područjima. Očito je da pesticidi smanjuju uništavanje usjeva od štetočina i kontaminaciju zaliha hrane opasnim mikroorganizmima i toksinima koje proizvode, ali istina je da samo 1% korištenih agrokemikalija

dospijeva na mjesto gdje se moraju koristiti. Većina takvih spojeva ispire se kišom i predstavljaju netočkaste izvore koji utječu na kvalitetu hrane u oceanu. Ostaci, iz stare tehnologije u obalnom području nekoliko nerazvijenih zemalja, ispušteni u rijeke ili izravno u ocean, još uvijek povećavaju trenutnu razinu nečistoća i to će se nastaviti još nekoliko desetljeća u budućnosti. Samo je pitanje kada će izvori hrane iz oceana postati nejestivi, kao što su izvori hrane iz nekih rijeka ili jezera u Europi već sada. Stoga u budućnosti trebamo zdrav i produktivan morski okoliš i očekujemo daljnji razvoj novih tehnologija.”

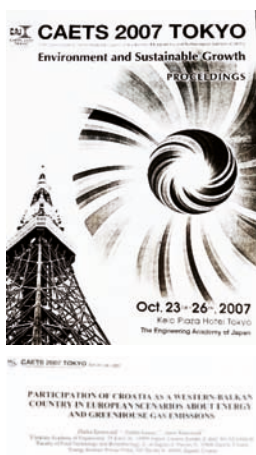
Predavanje J. Kniewald održano na Konferenciji „Ocean and the world’s future“:

The Ocean and its environment as a source of food production [73].



Slika 7: Uručeno Priznanje Z. Kniewald poslije završenog mandata u Savjetu direktora CAETS

17. zasjedanje Međunarodnog savjeta akademija inženjerstva i tehnoloških znanosti (CAETS) održano je u Tokiju, Japan, 23.-26. listopada 2007.



Slika 8: Zbornik Konferencije



Slika 9: Z. Kniewald tijekom predavanja

Participation of Croatia as a Western-Balkan country in European scenarios about energy and greenhouse gas emissions [74].



Slika 10: Rasprava tijekom zasjedanja Predsjedništva CAETS

Poslije Konferencije i zasjedanja Predsjedništva CAETS usvojena je deklaracija o „Okolišu i održivom razvoju“ čiji zaključak je slijedeći:



Slika 11: Zaključni dokument

“Članovi CAETS-a dobro su pripremljeni za predstavljanje objektivnih podataka kako bi se olakšala rasprava o pitanjima okoliša od strane vlada i nacionalnih zajednica.

Za angažiranje njihovih vlada, akademije članice CAETS potaknut će povećanje ulaganja u istraživanje i razvoj energije i promicanje politika za poticanje izbjegavanja i ublažavanja onečišćenja okoliša i globalnog zatopljenja. Kroz njihovo vodstvo u tehnološkim znanostima i inženjerstvu, CAETS akademije će nastaviti doprinositi ciljevima održivog razvoja diljem svijeta. Inženjeri i tehnolozi moraju raditi zajedno za dobrobit čovječanstva i promovirati mudro korištenje darova prirode.”

(napomena: prijevod autora članka)

2008 SSR Annual Meeting (Society for the Study of Reproduction)
27.-30.5.2008. Kailua-Kona, Hawaii

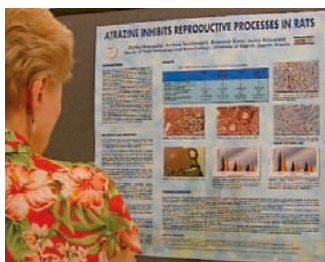
The Society for the study of reproduction (SSR) osnovano je 1967. kako bi promicalo proučavanje reprodukcije poticanjem interdisciplinarnе komunikacije među znanstvenicima, održavanjem konferencija i izdavanjem znanstvenog časopisa *Biology of reproduction*. Članovi su iz 50 zemalja, ali najviše iz SAD. Društvo je posvećeno unapređenju znanosti o plodnosti i reproduktivnom zdravlju za dobrobit ljudi i životinja.

Društvo je udruženje znanstvenika i liječnika zainteresiranih za istraživanja u reprodukciji. Članovi se bave temeljnim, primijenjenim istraživanjima ili obavljaju kliničku praksu. Svi su posvećeni unapređenju znanja o reproduktivnim procesima u životinja i ljudi.

Ja sam bio član SSR od 1991. do 2009. godine i u tom razdoblju bio član Development and Endowment Committee 1992-1995 i član Membership Committee 2008-2009.



Slika 12: Dio dopisa o izboru člana Membership Committee



Slika 13: Poster Z. Kniewald i sur.



Slika 14: Poster J. Kniewald i sur.



Slika 15: Razgovori pred posterima

Jasna Kniewald, Zlatko Kniewald

PROIZVODNJA HRANE U OVISNOSTI O PRIMJENI PESTICIDA - - MOGUĆNOSTI BIOTEHNOLOŠKIH RJEŠENJA



Poljoprivredna proizvodnja u proteklih je nekoliko desetljeća bilježila stalan porast proizvodnje, no porast broja stanovništva čini stalan pritisak na daljnje povećanje proizvodnje. Povećanje proizvodnje hrane prati istovremena proizvodnja tzv. **agrokemikalija** na kojima počiva ekonomska stabilnost onih zemalja koje, ako same ne oskudijevaju hranom, zainteresirane su da se proizvodnja umjetnih gnojiva i potrošnja pesticida neprekidno povećavaju. Ne treba posebno naglašavati koliko je potrebno energije da bi se proizvele agrokemikalije koje potom izazivaju pored određenih korisnih efekata i ozbiljno oštećenje kvalitete okoline (npr. svega 0,1% insekticida dospijeva do štetnih kukaca, a sav preostali dio ima negativno djelovanje na okoliš). Zbog toga u narednom razdoblju treba provoditi zaštitu usjeva samo kada je potrebno, a kao jednu od alternativa stihijskoj primjeni pesticida koristiti tzv. **integrated pest management (IPM)** program.

Hrvatska kao značajan proizvođač žitarica, a napose kukuruza troši znatne količine herbicida, posebice atrazina, u kombinaciji s drugim sredstvima za zaštitu bilja. Naši rezultati dobiveni *in vivo* i *in vitro* potvrdili su pretpostavke da pesticidi pojedinačno ali i u smjesi djeluju štetno na organe za reprodukciju, i to ne samo na prvu generaciju ispitnika (model životinja), već izazivaju i određene genetske promjene i na potomstvu prve i druge generacije.

Biotehnologija primjenom genetičkog inženjerstva može u narednom razdoblju proizvesti biljke otporne na bolesti, spriječiti rast nekih nepoželjnih korova te osigurati znatne količine energije iz tzv. obnovljivih izvora. U svemu tome Hrvatska ima svoje mjesto, a svojim znanjem i iskustvom i pored ograničenih materijalnih i ljudskih kapaciteta može koristeći agroklimatske prednosti osigurati ravnotežu proizvodnje hrane — primjene agrokemikalija — kvalitete okoline, na razini koja je i iznad tehnološki razvijenih zemalja Europe.

Ovaj tekst je sažetak našeg rada koji je objavljen u Godišnjaku Hrvatske akademije tehničkih znanosti za 1994. godinu. str. 136-142. Ja sam postao član HATZ 1998. godine, dok je Jasna Kniewald imala čast da bude članica Akademije pod prvobitnim nazivom. Ostala nam je samo kratica HATZ.

Iz sažetka rada je vidljivo što je u radu i detaljnije opisano a i naši kasniji radovi ukazali su na bit problema i moguća rješenja.

Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes [75].

Reprint ovog rada objavljen je u Godišnjaku HATZ 2015. str. 257-279 i uključuje rezultate i naših istraživanja. To ukazuje da je naša znanost u potpunosti kompatibilna sa svjetskim istraživanjima bez obzira na značajnu razliku u ukupnim sredstvima za istraživanja. Rad je do sada citiran više od 360 puta.

Istraživanja i prezentaciju dobivenih rezultata u znanstvenim časopisima i na znanstvenim skupovima** od 1968. do 2008. godine osigurali su svojim sredstvima: The Ford Foundation, United States Department of Agriculture (USDA), Samoupravna interesna zajednica za znanstveni rad SRH (SIZ-IV), Ministarstvo znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske (MZOŠ) i PLIVA d.d.

Svima se ovim putem najljepše zahvaljujemo.

***Pregled znanstvenih skupova na kojima su autori članka ili njihove suradnice/-i prikazali znanstvenoj javnosti rezultate istraživanja prije njihovog objavljivanja u znanstvenim časopisima (navedenima u popisu literature).*

1. Conference on "Steroid Hormones and Brain Function", Los Angeles, SAD, 1970
2. Third International Congress on Hormonal Steroids, Hamburg, Njemačka, 1970
3. 3. Kongres medicinskih biokemičara Jugoslavije, Bled, SFRJ, 1971
4. IV. International Congress of Endocrinology, Washington, SAD, 1972
5. 6th Congress of the Hungarian Society of Endocrinology and Metabolism, Pecs, Mađarska, 1973
6. Fourth International Congress on Hormonal Steroids, Mexico City, Meksiko, 1974
7. 1 Kongres biokemije Jugoslavije, Portorož, SFRJ, 1976
8. 3rd International Symposium of the Journal of Steroid Biochemistry, "Recent Advances in Steroid Biochemistry", Helsinki, Finska, 1976
9. 3rd International Symposium on Microcalorimetry - Application in Biology, London, Velika Britanija, 1977
10. International Symposium on "Receptors and Steroid Hormones in Brain", Zagreb, 1977
11. International Symposium on "Neuroendocrine regulatory mechanisms", Beograd, SFRJ, 1978
12. Satellite Symposium of 7th International Congress of Pharmacology "Pharmacological Modulation of Steroid Action" Torino, Italija, 1978
13. 5th International Congress on Hormonal Steroids, New Delhi, Indija, 1978
14. 2. Sastanak prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista Hrvatske, Zagreb, 1979
15. 1st International Congress on Hormones and Cancer, Rim, Italija, 1979
16. 6th International Congress of Endocrinology, Melbourne, Australija, 1980
17. 2. Kongres Saveza biokemijskih društava Jugoslavije, Beograd, SFRJ, 1980
18. Course in Endocrinology "Hormones and Cancer", Dubrovnik, 1980
19. 14th FEBS Meeting Edinburgh, Velika Britanija, koautor-poster 1981
20. 3. Kongres Saveza biokemijskih društava Jugoslavije Skopje, SFRJ, 1983
21. Workshop on Metabolism of hormonal Steroids in the Neuroendocrine Structures, Carmel, Kalifornija, S.A.D. 1983
22. 16th FEBS Meeting Moskva, SSSR, 1984
23. 7th International Congress on Hormonal Steroids Madrid, Španjolska, 1986

24. 7th Balcan Biochemical and Biophysical days, Dubrovnik, 1988
25. 1st European Conference on Ecotoxicology, Kopenhagen, Danska, 1988
26. High Technology Conference, New Delhi, 1988
27. Znanstveni skup "Sveučilište u razvoju znanosti od 1669. do danas", Zagreb, 1989
28. 1. sastanak "Genetičko inženjerstvo i biotehnologija" Savjet zajednica za nauku Jugoslavije Zagreb, 1989
29. 5. Kongres Saveza biokemijskih društava Jugoslavije, Novi Sad, SFRJ, 1989
30. 3. Savjetovanje kemičara i tehnologa Slavonije i Baranje, Osijek, 1989
31. 9th International Symposium of the Journal of Steroid Biochemistry "Recent Advances in Steroid Biochemistry", Las Palmas, Španjolska, 1989
32. 9th Regional Meeting of Biochemists, Biophysicists and Biotechnologists, Opatija, 1990
33. 2nd European Congress of Endocrinology, Ljubljana, Slovenija, 1990
34. Conference on Public Health and the Environmental Crisis in Central Europe, Washington, SAD, 1990
35. Conference on "Physiological and Biochemical Approaches to the Toxicological Assessment of Environmental pollution", Utrecht, Nizozemska, 1990
36. 8th International Congress on Hormonal Steroids, The Hague, Nizozemska, 1990
37. Simpozij "Ecologically rational development of chemical technologies" Zagreb 1991
38. Conference on "Effects of Food on the Immune and Hormonal Systems", Zürich, Švicarska, 1991
39. TERRA Symposium "Androgens and Antiandrogens", New Paltz, New York, SAD, 1991
40. Znanstveni skup "Prehrambeno-biotehnoški fakultet - na raskrižju između znanosti i gospodarstva", Zagreb, 1992
41. Godišnji sastanak hrvatskih biokemičara, Zagreb, 1993
42. Godišnji sastanak hrvatskih biokemičara, Zagreb, 1993
43. EUROTOX'93 (32nd European Congress of Toxicology), Uppsala, Švedska, 1993
44. Central/Eastern European Conference. "Biotechnology and Business", Prag, Češka, 1993
45. 2. Hrvatski kongres prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista, Zagreb, 1994
46. 2. Hrvatski kongres prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista, Zagreb, 1994
47. 27th Annual Meeting of Society for the Study of Reproduction, Ann Arbor,

- S.A.D. 1994
48. The British Council seminar “Industry and higher education working together” , Southampton, Velika Britanija, 1995
 49. 7th European Congress on Biotechnology, Nica, Francuska, 1995
 50. 1st Croatian Congress of Toxicology, Zagreb, 1996
 51. Svečani sastanak hrvatskih biokemičara uz 20 god. društva, Zagreb, 1996
 52. 1st Croatian Congress of Toxicology, Zagreb, 1996
 53. 30th Annual Meeting Society for the Study of Reproduction, Portland, Oregon, S.A.D. 1997
 54. Šesti kongres biologa Hrvatske, Opatija, 1997
 55. Znanstvena konferencija – “Hrvatska biotehnologija u svijetu”, Zagreb, 1997
 56. II. Triazine Research Meeting – Mode of Action, Hilton Head Island, Georgia, SAD, 1997
 57. 37th European Congress of Toxicology – EUROTOX 97, Aarhus, Danska, 1997
 58. Workshops on Reproductive Toxicology, Granada, Španjolska, 1997
 59. Cell Culture Engineering VI, San Diego, SAD 1998
 60. International Congress of Toxicology – ICT VIII, “Chemical Safety for the 21st Century”, Pariz, Francuska, 1998
 61. 1. Skup Hrvatskog društva za biotehnologiju, Zagreb, 1998
 62. 3. Hrvatski kongres prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista, Zagreb, 1998
 63. 1st Congress of the Croatian Society for Electron Microscopy, Zagreb, 1999
 64. Konferencija “Biotechnology and Biomedicine” Zagreb, predsjednik, 1999
 65. Konferencija “Biotechnology and Biomedicine” Zagreb, 1999
 66. 8th European Congress on Biotechnology, Brisel, Belgija, 1999
 67. Application of Genomics to Animal Models for Pharmaceutical Studies, Boston, SAD 2000
 68. Konferencija “Biotechnology and Environment” Zagreb, 2001
 69. 34th Annual Meeting of Society for the Study of Reproduction, Ottawa, Kanada, 2001
 70. 39th Congress of the European Societies of Toxicology (EUROTOX 2001), Istanbul, Turska , 2001
 71. 40th Congress of the European Societies of Toxicology (EUROTOX 2002), Budimpešta, Mađarska, 2002
 72. 4th Croatian Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists - Central European Meeting, Opatija, 2002
 73. Konferencija “Biotechnology and Food” Zagreb, 2003

74. 9th European Congress on Biotechnology, Ženeva, Švicarska, 2003
75. Konferencija “PharmaBioTec Europe” Trst, Italija 2004
76. 3rd Croatian Congress of Toxicology, Plitvice 2004
77. 10th International congress of toxicology, Tampere, Finska, 2004
78. 7th WFEO World Congress on Engineering Education “MOBILITY OF ENGINEERS” Budimpešta, Mađarska, 2006

3. Literatura

- [1] Kniewald, Z., Pučar, Z.: Electrophoretic mobilities of $^{22}\text{Na}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{36}\text{Cl}^-$ ions in concentrated aqueous solutions of some inorganic 1:1, 2:1, 1:2 and 2:2 salts and in sea water, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, **72** (1976) 987-995, doi: 10.1039/F19767200987
- [2] Kniewald, J., Bizzi, A., Garattini, S.: Relationship between lipolysis and storage of diphenylhydantoin in adipose tissue, *Experientia* **28** (1972) 628-629, doi:10.1007/BF01944940
- [3] Kniewald, J., Bizzi, A., Garattini, S.: Relationship between lipolysis and storage of Phenobarbital in adipose tissue, *European Journal of Pharmacology*, **17** (1972) 186-188, doi: 10.1016/0014-2999(72)90289-0
- [4] Kniewald, Z., Massa, R., Motta, M., Martini, L.: Feedback mechanisms and the control of the hypothalamo-hypophysial complex, U *Steroid hormones and brain function*, Sawyer C.H., Gorski R.A. (Eds.): Proceedings of a Conference held May 24-27, 1970, University of California, Los Angeles, Izd. University of California Press, Berkeley, Los Angeles, London, (1971) 289-299, PMID: 4562773
- [5] Kniewald, Z., Massa, R., Martini, L.: Conversion of testosterone into 5α -androstan-17 β -ol-3-one at the anterior pituitary and hypothalamic level. *Excerpta medica international congress series No. 219 Hormonal steroids*, Proceedings of the third international congress, Hamburg, September 1970. publ. (1972) 784-791
- [6] Kniewald, Z., Zanisi, M., Martini, L.: Studies on the biosynthesis of testosterone in the rat, *Acta endocrinologica (Copenhagen)* **68** (1971) 614-624, doi: 10.1530/acta.0.0680614
- [7] Massa, R., Stupnicka, E., Kniewald, Z., Martini, L.: The transformation of testosterone into dihydrotestosterone by the brain and anterior pituitary, *Journal of Steroid Biochemistry*, **3** (1972) 385-399, doi: 10.1016/0022-4713(72)90085-4
- [8] Smiljanić, N., Klinc, S., Šimić, B., Kniewald, Z.: Etinodiene 0.5 as an oral estrogenic, progestagenic, anticoncipients – Clinical observations, secretion of pregnanediol, FSH and LH during therapy, *Volume degli Atti del 56° Congresso nazionale della Società di ostetricia e ginecologia*, Padova, Tipografia Mattioli Firenze, (1974) 1331-1341
- [9] Has, B., Kniewald, Z., Milković, S.: Effects of coincubation of the pituitary and hypothalamus of intact and castrate male rats and the influence of LH-RH on pituitary 5α -reductase activity, *Neuroendocrinology*, **19** (1975) 36-43, doi: 10.1159/000122423
- [10] Frgačić Čala, S., Kniewald, Z., Milković, S.: The effects of ovariectomy and adrenalectomy

- on the 5 α -reduction of testosterone and corticosterone by female rat tissue *in vitro*, *Journal of Steroid Biochemistry*, **6** (1975) 1329-1332, doi:10.1016/0022-4731(75)9036-1
- [11] Smiljanić, N., Ciglar S., Šimić, B., Kniewald, Z.: Induction der ovulation durch synthetisches LH-RH nach erfolgloser stimulation mit Clomid, *Schweizerische Medizinische Wochenschrift* **105** (1975) 499-501, PMID: 766163
- [12] Smiljanić, N., Klinc, B., Šimić, B., Kniewald, Z.: Ethinodiene anticoncezionale orale estrogeno-progestinico, *Minerva Ginecologica*, **27** (1975) 1-7
- [13] Kniewald, Z., Čala, S.: Pituitary-ovarian relationship during pregnancy of rat, *Periodicum Biologorum*, **78** (1976) 45-50
- [14] Smiljanić, N., Kniewald, Z., Singer, S., Šimić, B.: Ispitivanje gonadotropnog integriteta hipofize sintetskim LH-RH, u žena sa sekundarnom amenorejom, *Jugoslavenska ginekologija i opstetricija*, **16** (1976) 33-38
- [15] Kordić, D., Kniewald, Z.: Incorporation of ¹⁴C-amino acids into rat hypothalamus, *Endocrinologia Experimentalis*, **11** (1977) 3-10, PMID: 322995
- [16] Kniewald, Z., Kniewald, J.: Mode of androgen action at male and female calf pituitary level, *Journal of Steroid Biochemistry*, **15** (1981) 433-437, doi: 10.1016/0022-4731(81)90310-1
- [17] Kniewald, J., Šimić, B., Kniewald, Z.: Androgen metabolism in neuroendocrine organs of different species. U *Metabolism of hormonal steroids in the neuroendocrine structures*. Cellotti, F., Naftolin, F., Martini, L. Eds., Raven Press, New York, (1984) 68-78
- [18] Podobnik, M., Smiljanić, N., Ciglar, S., Korenić, B., Parag, G., Ročić-Đebo, S., Šimić, B., Kniewald, Z., Kniewald, J.: Klinički i endokrinološki aspekt insuficijencije žutog tijela u ranim spontanim pobačajima, *Jugoslavenska ginekologija i perinatologija*, **27** (1987) 11-14
- [19] Kniewald, Z., Zechner V., Kniewald, J.: Androgen hydroxysteroid dehydrogenases under the influence of pyridoxine derivatives, *Endocrine Regulations*, **26** (1992) 47-51, PMID: 1421208
- [20] Šimić, B., Kniewald, J., Kniewald, Z.: Influence of ethynodiol diacetate on the formation of A-homo-3-oxa-5 α -pregnane-4,20-dione in female rats, *Endocrine Regulations*, **32** (1998) 125-131, PMID: 10196509
- [21] Kniewald, Z., Gaurina-Srček, V.: The effect of new growth promoter CABRPP on biomass production of BHK-21[C13] cells. U *Current Studies of Biotechnology – Biomedicine*, **1** Kniewald Z. ured. str. 61-68. ISBN 953-98094-0-1, Zagreb, veljača 1999. Izd. Hrvatsko društvo za biotehnologiju (2000) Zagreb
- [22] Jeličić A., Gaurina-Srček, V., Polančec D., Sladić D., Kniewald, Z.: Induction and detection of apoptosis in BHK21-[C13] cells. U *Current Studies of Biotechnology – Environment*, **2** (2001) Kniewald, Z. ured. str.183-194. ISBN 953-98094-3-6, Zagreb, veljača 2001. Izd. Hrvatsko društvo za biotehnologiju, (2001) Zagreb
- [23] Kniewald, Z., Massa, R., Martini, L.: Gas Chromatographic determination of plasma testosterone. U *The Endocrine function and the human testis*, vol. **I**. Acad. Press Inc., New York, London, (1973) 121-148
- [24] Kniewald, Z., Martini, L., Milković, S.: Identifikacija metabolita testosterona nakon inkuba-

- cije s tkivom centralnog živčanog sustava (CŽS)u štakora pomoću kromatografije na tankom sloju i plinske kromatografije. U *Zbornik referata 3. Kongresa medicinskih biokemikov Jugoslavije*, Bled svibanj 1971, Maribor- Ljubljana, (1975) 702-720
- [25] Marić, Z., Kniewald, Z., Milković, S.: A simple competitive protein binding method for determination of progesterone in the rat plasma, *Steroids*, **22** (1973) 113-121, doi: 10.1016/0039-128x(73)90076-7
- [26] Frgačić S., Kniewald, Z.: Ascorbic acid as an antioxidant in thin layer chromatography of corticosteroids, *Journal of Chromatography*, **94** (1974) 291-293, doi: 10.1016/s0021-9673(01)92381-7
- [27] Kniewald, Z.: Intelektualno vlasništvo i uloga sveučilišta. *Državnost* (publ. Zaklada hrvatskog državnog zavjeta ISSN 1331-3037), **2** (1998) 289-298
- [28] Gaurina-Srček, V., Radošević, K., Kniewald, Z.: Importance of intellectual property rights Protection in Croatia – Education and the Role of the Croatian Academy of Engineering, *Annual 2009 of the Croatian Academy of Engineering*. Izd. Croatian Academy of Engineering, Zagreb, 2009, 15-34
- [29] Kniewald, J., Mildner, P.: Thermochemistry of fumarase-inhibitor binding, *FEBS Letters*, **53** (1975) 2, 225-228, doi: 10.1016/0014-5793(75)80025-1
- [30] Kniewald, J., Kniewald, Z., Mildner, P.: A new approach to the study of hormone-protein interaction using the microcalorimetric method, *Steroids*, **25** (1975) 4, 477-485, doi: 10.1016/0039-128x(75)90025-2
- [31] Žuković, B., Kniewald, J., Kniewald, Z., Mildner, P.: Binding of testosterone, dihydrotestosterone and progesterone to rat prostate cytosol – Application of microcalorimetry, *Endocrinologia Experimentalis*, **10** (1976) 119-124, PMID: 179781
- [32] Kniewald, J., Mildner, P.: Calorimetric study of inhibitors binding to fumarase under physiological conditions, *Acta Pharmaceutica Jugoslavica*, **26** (1976) 1, 37-43, doi: 10.1016/0014-5793(75)80025-1
- [33] Kniewald, J., Čala, S., Mildner, P., Kniewald, Z.: Calorimetric approach to the study of 5 α -dihydrotestosterone and estradiol receptors in rat hypothalamus cytosol, *Journal of Steroid Biochemistry*, **7** (1976) 11/12, 1077-1081, doi: 10.1016/0022-4731(76)90036-4
- [34] Kniewald, J., Mildner, P.: Calorimetric study of ligand binding to fumarase, *Croatica Chemica Acta*, **49** (1977) 3, 567-571, YU ISSN 0011-1643 541.11:547.96.
- [35] Glanser, M., Ban, S., Kniewald, J.: Application of flow microcalorimetry in studies of bio-oxidation by means of mixed culture, *Process Biochemistry*, (1979) February, 17-25
- [36] Milković, K., Paunović, J., Kniewald, Z., Milković, S.: Maintenance of the plasma corticosterone concentration of adrenalectomized rat by the fetal adrenal glands, *Endocrinology*, **93** (1973) 115-118, doi: 10.1210/endo-93-1-115
- [37] Kniewald, Z., Milković, S., Peruzović, M., Milković, K.: An *in vitro* study of sex hormones metabolism in the pituitaries and gonads of neonatal and young rats, the effects of prenatal reduction of litter size, *Journal of Endocrinological Investigation* **1** (1978) 203-208, doi: 10.1007/BF03350381

- [38] Kniewald, H., Malčić, I., Radošević, K., Gaurina-Srček, V., Slivac, I., Polančec, D., Matijašić, M., Kniewald, J., Kniewald, Z.: Application of flow cytometry in the study of apoptosis in neonatal rat cardiomyocytes, *Methods and Findings in Experimental and Clinical Pharmacology*, **29** (2007) 681-687, doi: 10.1358/mf.2007.29.10.1147767
- [39] Kmetić, I., Radošević, K., Murati, T., Šimić, B., Kniewald, Z., Kniewald, J.: Lindane induced cytotoxicity and the role of vitamin E in Chinese Hamster ovary (CHO K1) cells, *Toxicology Mechanisms and Methods*, **19** (2009) 518-523, doi: 10.1080/15376510903280107
- [40] Gaurina-Srček, V., Čajavec S., Sladić D., Kniewald, Z.: BHK-21[C13] cells for Aujeszky's disease virus production using the multiple harvest process, *Cytotechnology*, **45** (2004) 101-106, doi: 10.1007/s10616-004-2551-z
- [41] Slivac, I., Gaurina-Srček, V., Radošević H., Kmetić, I., Kniewald, Z.: Aujeszky's disease virus production in disposable bioreactor, *Journal of Biosciences*, **31** (2006) 3, 363-368, doi: 10.1007/BF02704109
- [42] Slivac, I., Gaurina-Srček, V., Radošević, K., Porobić, I., Bilić, K., Fumić, K., Kniewald, Z.: Growth characteristic of Channel Catfish Ovary (CCO) cells – influence of glucose and glutamine, *Cytotechnology*, **57** (2008) 273-278, doi: 10.1007/s10616-008-9171-y
- [43] Gaurina Srček, V., Radošević, K., Kniewald, H., Slivac, I., Kmetić, I., Kniewald, Z.: Effect of porcine brain growth factor on primary cell cultures and BHK-21 [C-13] cell line, *In Vitro Cellular & Developmental Biology – Animal*, **45** (2009) 28-31, doi: 10.1007/s11626-008-9148-3
- [44] Slivac, I., Blajić, V., Radošević, K., Kniewald, Z., Gaurina-Srček, V.: Influence of different ammonium, lactate and glutamine concentrations on CCO cell growth, *Cytotechnology*, **62** (2010) 584-594, doi: 10.1007/s10616-010-9312-y
- [45] Slivac, I., Gaurina Srček, V., Radošević, K., Kmetić, I., Kniewald, Z.: Primjena životinjskih stanica u proizvodnji cjepiva protiv bolesti Aujeszzkoga, *Godišnjak Akademije tehničkih znanosti Hrvatske*, **1** (2020) 71-81
- [46] Kniewald, Z., Kniewald, J., Kordić, D., Mildner, P.: Effects of atratone on hormone dependent reactions in hypothalamus pituitary and prostate gland, *Journal of Steroid Biochemistry*, **9** (1978) 449-453, doi: 10.1016/0022-4731(78)90614-3
- [47] Kniewald, J., Mildner, P., Kniewald, Z.: Effects of s-triazine herbicides on hormone-receptor complex formation, 5 α -reductase and 3 α -hydroxysteroid dehydrogenase activity at the anterior pituitary level, *Journal of Steroid Biochemistry*, **11** (1979) 1, 833-838, doi: 10.1016/0022-4731(79)90018-9
- [48] Kniewald, J., Mildner, P., Kniewald, Z.: Effects of s-triazine herbicides on 5 α -dihydrotestosterone receptor complex formation in hypothalamus and ventral prostate, In *Pharmacological modulation of steroid action*: Genazzani, E.; di Carlo F., Mainwaring W. I. (eds.). Raven Press: New York, N.Y., USA. ISBN 0-89004-373-6.; 0 (0). (1980) 159-170
- [49] Kniewald, Z., Kniewald, J.: Effects of s-triazine herbicides on the mode of androgen action on calf pituitary, *Periodicum Biologorum*, **85** (1983) 115-122
- [50] Kniewald, J., Peruzović, M., Gojmerac, T., Milković, K., Kniewald, Z.: Indirect influence

- of s-triazines on rat gonadotropic mechanisms at early postnatal period, *Journal of Steroid Biochemistry*, **27** (1987) 1095-1100, doi: 10.1016/0022-4731(87)90195-6
- [51] Gojmerac, T., Kniewald, J.: Atrazine biodegradation in rats – a model for mamalian metabolism, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **43** (1989) 2, 199-206, doi: 10.1007/BF01701748
- [52] Babić-Gojmerac, T., Kniewald, Z., Kniewald, J.: Testosterone metabolism in neuroendocrine organ sin male rats under atrazine and deethylatrazine influence, *Journal of Steroid Biochemistry*, **33** (1989) 1, 141-146, doi: 10.1016/0022-4731(89)90369-5
- [53] Kniewald, J., Težak, Ž., Šimić, B., Kniewald, Z.: Pesticide influence on pubertal female reproductive system, U *Proceedings of the interdisciplinary conference on "Effects of food on the immune and hormonal system"*. May 23-24. Zürich, Švicarska, (1991) 170-174. ISBN 3-906516-02-4
- [54] Šimić, B., Kniewald, Z., Davies, J. E., Kniewald, J.: Reversibility of inhibitory effect of atrazine and lindane on cytosol 5 α -dihydrotestosterone receptor complex formation in rat prostate, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **46** (1991) 92-99, doi: 10.1007/BF01688260
- [55] Šimić, B., Kniewald, J., Kniewald, Z.: Effects of atrazine on reproductive performance in the rat, *Journal of Applied Toxicology*, **14** (1994) 401-404, doi: 10.1002/jat.2550140603
- [56] Kniewald, J., Osredečki, V., Gojmerac, T., Zechner, V., Kniewald, Z.: Effect of s-triazine compounds on testosterone metabolism in the rat prostate, *Journal of Applied Toxicology*, **15** (1995) 3, 215-218, doi: 10.1002/jat.2550150312
- [57] Kniewald, J., Kniewald, Z.: Environmental impact, healthful food and education in toxicology – Trends in Croatia, *Central European Journal of Public Health*, **3** (1995) 163-168, PMID: 8535378
- [58] Zechner-Krpan, V., Kniewald, J., Kniewald, Z.: Application of anterior pituitary cell culture in toxicological research, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, **49** (1998) 219-229, PMID: 10376353
- [59] Kniewald, J., Jakominić, M., Tomljenović, A., Šimić, B., Romac, P., Vranešić, Đ., Kniewald, Z.: Disorders of male rat reproductive tract under the influence of atrazine, *Journal of Applied Toxicology*, **20** (2000) 61-68, PMID: 10641017
- [60] Tomljenović A., Zechner-Krpan, V., Kniewald, Z.: Hypothalamo-pituitary-ovarian axis in rats under the influence of gonadoliberin or atrazine, U *Current Studies of Biotechnology–Biomedicine* **1**, Kniewald, Z.: ured., str. 69-74. ISBN 953-98094-0-1. Zagreb, veljača 1999. Izd. Hrvatsko društvo za biotehnologiju (2000) Zagreb
- [61] Jakominić, M., Jeličić, A., Šimić, B., Kniewald, J.: Effects of atrazine on 5 α -dihydrotestosterone regulated mechanisms in rat prostate nuclei, U *Current Studies of Biotechnology–Biomedicine* **1**, Kniewald, Z.: ured., str. 51-60. ISBN 953-98094-0-1. Zagreb, veljača 1999. Izd. Hrvatsko društvo za biotehnologiju (2000) Zagreb
- [62] Kniewald, J.: Pesticide presence and risk in the environment – Benefits of biotechnology, U *Current Studies of Biotechnology – Environment*, **2**, (2001) Kniewald, Z. ured. ISBN 953-98094-3-6, Zagreb, veljača 2001. Izd. Hrvatsko društvo za biotehnologiju, (2001) Zagreb,

35-54

- [63] Šimić, B., Jakominić, M., Romac, P., Kniewald, J.: Effect of atrazine on sperm parameters in rats. U *Current Studies of Biotechnology – Environment*, **2**, (2001) Kniewald, Z. ured. str. 195-202, ISBN 953-98094-3-6, Zagreb, veljača 2001. Izd. Hrvatsko društvo za biotehnologiju, (2001) Zagreb
- [64] Kniewald, J.: Risk evaluation from pesticide residues in food. U *Current Studies of Biotechnology-Food* **3**, Kniewald, Z.: ured., ISBN 953-176-209-0. Zagreb, veljača 2003. Izd. Hrvatsko društvo za biotehnologiju Zagreb (2003) 149-160
- [65] Kmetić, I., Gaurina-Srček, V., Šimić, B., Kniewald, Z., Kniewald, J.: Cytotoxic effects of organochlorine insecticides in Baby Hamster Kidney (BHK21[C13]) cell line. U *Current Studies of Biotechnology-Food* **3**, Kniewald, Z.: ured., ISBN 953-176-209-0. Zagreb, veljača 2003. Izd. Hrvatsko društvo za biotehnologiju Zagreb. (2003) 177-184
- [66] Kniewald, J., Kmetić, I., Gaurina-Srček, V., Kniewald, Z.: Alternative models for toxicity testing of xenobiotics, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, **56** (2005) 195-204
- [67] Kmetić, I., Gaurina-Srček, V., Slivac, I., Šimić, B., Kniewald, Z., Kniewald, J.: Atrazine exposure decreases cell proliferation in Chinese Hamster Ovary (CHO-K1) cell line, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **81** (2008) 205-209, doi: 10.1007/s00128-008-9425-6
- [68] Kmetić, I., Muštra, J., Murati, T., Šimić, B., Kniewald, J.: Application of Chinese Hamster Ovary cell culture as an alternative test system in toxicity testing of PCB-77, *Hrvatski veterinarski vjesnik*, **31** (2008) 1-2, 51-57
- [69] Kmetić, I., Radošević, K., Murati, T., Šimić, B., Kniewald, Z., Kniewald, J.: Lindane induced cytotoxicity and the role of vitamin E in Chinese Hamster ovary (CHO K1) cells, *Toxicology mechanisms and methods*, **19** (2009) 518-523, doi: 10.1080/15376510903280107
- [70] Radošević, K., Tonković, T., Slivac, I., Kniewald, Z., Gaurina-Srček, V.: Comparison of Cytotoxicity Induced by 17 α -Ethinylestradiol and Diethylstilbestrol in Fish CCO and Mammalian CHO-K1 Cell Lines, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **86** (2011) 3, 252-257, doi: 10.1007/s00128-011-0217-z
- [71] Radošević K., Novak, R., Slivac, I., Mihajlović, M., Dumić, J., Kniewald, Z., Gaurina-Srček, V.: Cytotoxic and apoptotic effects of 17 α -ethynylestradiol and diethylstilbestrol on CHO-K1 cells, *Food Technology and Biotechnology*, **49** (2011) 4, 447-452
- [72] Hayes, B. T., Anderson, L. L., Beasley, R. V., de Solla, R. S., Iguchi, T., Ingraham, H., Kestemont, P., Kniewald, J., Kniewald, Z., Langlois, S. V., Luque, H. E., McCoy, A. K., Muñoz-de-Toro, M., Oka T., Oliveira, A. C., Orton, F., Ruby, S., Suzawa, M., Tavera-Mendoza, E. L., Trudeau, L. V., Victor-Costa Bolivar, A., Willingham, E.: Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes, *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, **127** (2011) 64-73, doi: 10.1016/j.jsbmb.2011.03.015
- [73] Kniewald, J., Kniewald, Z.: The Ocean and its environment as a source of food production, U *Annual 2006 of the Croatian Academy of Engineering*. Publ. Croatian Academy of Engineering, Zagreb (2007) 15-36

- [74] Kniewald, Z., Granić, G., Kniewald, J.: Participation of Croatia as a Western-Balkan country in european scenarios about energy and greenhouse gas emissions. *Proceedings of the 17th CAETS Convocation Conference "Environment and Sustainable Growth"*, 23.-26. 10. 2007. Tokyo, Izd. The Engineering Academy of Japan, Tokyo (2007) 67-73
- [75] Hayes, B. T., Anderson, L. L., Beasley, R. V., de Solla, R. S., Iguchi, T., Ingraham, H., Kestemont, P., Kniewald, J., Kniewald, Z., Langlois, S. V., Luque, H. E., McCoy, A. K., Muñoz-de-Toro, M., Oka T., Oliveira, A. C., Orton, F., Ruby, S., Suzawa, M., Tavera-Mendoza, E. L., Trudeau, L. V., Victor-Costa Bolivar, A., Willingham, E.: Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes. U *Annual 2015 of the Croatian Academy of Engineering*. Publ. Croatian Academy of Engineering, Zagreb (2016) 257-278 (reprint: objavljeno u *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, **127** (2011) 64-73).

Inovacije procesa za kružno gospodarstvo primjenom umjetne inteligencije (AI)

Želimir Kurtanjek¹

¹Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva ulica 6, 10000 Zagreb

Sažetak: Razvoj i primjena umjetne inteligencije (AI) je sustavski prisutna u svim oblicima društvenog života, tehnologijama i znanosti. Usprkos zabrinutosti, očekuje se da će primjena AI imati najvažniji učinak u rješavanju globalnih problema u razvoju kružnog gospodarstva. Motivacija ovog rada je pokazati potencijalnu mogućnost AI modela zasnovanih na spoznaji kauzalnih veza na primjerima novih tehnologija ekstrakcije biološki aktivnih molekula, zaštiti okoliša i razvoju novih materijala. Prikazani su rezultati modela umjetne inteligencije primjenom načela strukturnog kauzalnog modela (SCM) Bayes-ove mreže (BN) fuzijom temeljnih znanja i podatkovnih baza. Kauzalna analiza posljedica mogućih intervencije u tehnološkom procesu provodi se transformacijom BN mreže primjenom d-separacije BN mreža. Prikazani su rezultati kauzalnih AI modela za unaprijeđenje "zelene" tehnologije ekstrakcije biomolekula, biorafinerije, razgradnje tekstilnih otpadnih voda i oporabe građevinskog otpada.

Ključne riječi: umjetna inteligencija, Bayes-ova mreža, kauzalnost, molekularni deskriptori

1. Uvod

Razvoj i primjena umjetne inteligencije (AI) je danas prisutna u svim oblicima društvenog života, tehnologijama i znanosti. Nedavna popularizacija i otvorenost pristupu velikom jezičnom modelu, koji je generativno unaprijedno obučena neuronska transformer mreža (LLM GPTChat), izazvala je veliku globalnu pažnju i zabrinutost. Usprkos opravdanoj zabrinutosti, očekuje se da primjena umjetne inteligencije ima najvažniji učinak u rješavanju globalnih problema kao što su razvoj kružnog gospodarstva, smanjenje globalnog zagrijavanja, digitalna agronomija i proizvodnja hrane, te medicina i razvoj suvremenih sustava edukacije [1-2]. Sadašnji stadij AI zasnovan na masivnom sustavu pretraživanja digitalnih baza podataka ima veliki otisak ugljičnog dioksida procijenjen na 4 g CO₂ emisije po pitanju. To je posljedica algoritma LLM zasnovanog na statističkom (agnostičkom) učenju pretraživanjem. Namjera

ovog rada je pokazati potencijalnu mogućnost AI modela zasnovanih na spoznaji kauzalnih veza na primjerima novih tehnologija ekstrakcije biološki aktivnih molekula [3], razvoju biorafinerija [4], zaštiti okoliša [5] i razvoju novih materija [6]. Prikazani su rezultati modela umjetne inteligencije primjenom načela strukturnog kauzalnog modela (*Structural Causal Model*, SCM). Temelj SCM je Bayesova mreža (BN) fuzijom apriori znanja i uvjetovanih razdioba vjerojatnosti povezivanjem endogenih i egzogenih varijabli povezanih usmjerenim rubovima u obliku necikličkog grafa (*Directed Acyclic Graph*, DAG). Kauzalna analiza je posljedica odluke ili intervencije inženjera u tehnološkom procesu, a provodi se transformacijom BN mreže zamjenom slučajnog karaktera uzroka s determinističim modelom i određivanje podskupa mreže za sprječavanje interefencijskih utjecaja. Ovdje su prikazani rezultati kauzalnog AI modela za unapređenje “zelene” tehnologije ekstrakcije biomolekula u farmaceutici i nutricionizmu [3]. Primjenjeni su molekularni deskriptori i stabla odučivanja za funkcionalno povezivanje. Ista metodologija je primjenjena za analizu i potencijalno unapređenje tehnologije biorafinerije i biološkog procesa obrade otpadnih voda tekstilne industrije [4-5]. Također je prikazan kauzalni AI model kakvoće betonskih smjesa [6]. Procjenjeno je da proizvodnja cementa doprinosi 8% globalne emisije CO₂, a istraživanje novih kompozitnih formulacija cementa može značajno doprinjeti razvoju kružnog gospodarstva i smanjenju onečišćenja okoliša.

2. Kauzalni modeli umjetne inteligencije

Temelj razvoja kauzalnih modela $P(Y|X,\theta)$ umjetne inteligencije je načelo Bayes-ove statistike kojom se najizgledniji model (posteriori) procjenjuje prethodnim informacijama i podacima (prior), j.d. (1). Model je Bayes-ova mreža kauzalnih zavisnosti egzogenih faktora (ulazne veličine), endogenih faktora (veličina stanja X), svrhovitosti modela (izlazna veličina Y) i parametara (θ).

$$P(\theta|Y,X) = (P(Y,X|\theta) \cdot P(\theta)) / P(Y,X) \quad (1)$$

Grafički prikaz modela je mreža kauzalnih relacija $G = \{V,E\}$ prikazana kao usmjereni aciklički graf (DAG) određen čvorovima $V = \{X,Y\}$ i usmjerenim neposrednim kauzalnim poveznicama $\{E\}$. DAG graf je Markov model sa svojstvom jednostavne dekompozicije gustoće vjerojatnosti kao produkt uvjetovanih vjerojatnosti čvorova X_i i pripadajućih neposrednih uzroka $par(X_i)$.

$$P(X) = \prod_{i=1}^N P(X_i | par(X_i)) \quad (2)$$

Mjera vjerodostojnosti je Bayesov kriterij informacije, BIC , funkcija je strukture grafa G , broja parametara modela K , podataka N i vjerodostojnost modela podataka L :

$$BIC(X|G) = K \cdot \ln(N) - 2 \cdot \ln(L(X|G)) \quad (3)$$

Određivanje strukture mreže G kauzalnih veza je ključni korak inferencije najvjerojatnijeg modela. Najčešće se koristi statistički PC algoritam uvjetnih nezavisnih veza ili numerički postupak minimiziranja BIC informacijskog kriterija:

$$\hat{G} = \min_i [BIC(X|G_i)] \quad (4)$$

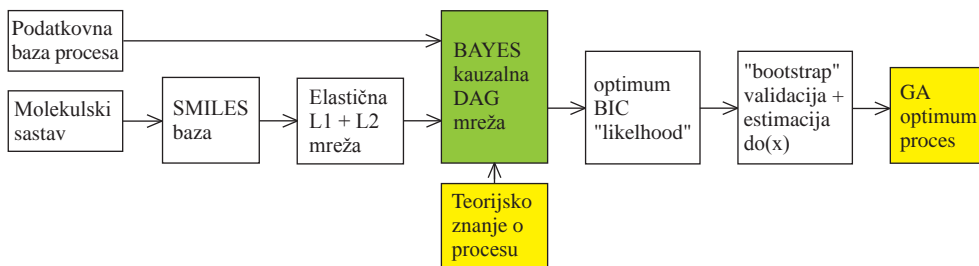
Za određivanje neposrednog ili posrednog kauzalnog učinaka pojedinog egzogenog ili endogenog faktora potrebno je odrediti podskup Z za odvajanje (d -separacija) utjecaja interferirajućih faktora. Određivanjem Z skupa procjenjuje se gustoća vjerojatnosti P posljedica djelovanja $do(X = x)$ promjenom uzroka X na Y ,

$$P(Y|do(X)) = \sum_{z \in Z} P(Y|X=x, Z=z)P(Z=z) = P(Y|X, Z) \quad (5)$$

Model gustoće vjerojatnosti posljedica djelovanja promjene $do(X = x)$ moguće je odrediti strojnim učenjem s Bayes stohastičkom neuronskom mrežom $BNN(Y, X)$. Kao kvantitativna mjera, ATE $y(x)$, uzročno posljedične veze uzima se derivacija očekivane vrijednosti E :

$$ATE[y(x)] = \frac{d}{dx} E_z [(Y|do(X))] \quad (6)$$

Na Slici 1 prikazan je dijagram toka razvoja kauzalnog modela umjetne inteligencije, validacije modela i optimiranje kemijskih i biotehnoloških procesa primjenom genetičkog algoritma. Osnova modela su integracija baze eksperimentalnih podataka i temeljnih inženjerskog znanja (fizike, kemije, biologije), određivanje mreže kauzalnih relacija (DAG graf) i postupaka dubokog učenja Bayes-ovom neuronskom mrežom (BNN). Razvoj modela započinje povezivanjem s iscrpnom višedimenzionalnom bazom procesnih podataka i bazom molekulskih deskriptora. Kemijske formule se transformiraju u velike SMILES (2D ili 3D) baze numeričkih podataka. Svaka molekula je određena velikim brojem N međusobno povezanih numeričkih deskriptora, $N > 5000$ za 2D strukturne značajke. Velika dimenzija prostora pretraživanja molekulskih deskriptora se modelom ciljane regularizacije (određena svrhovitost sustava) s elastičnom mrežom (kombinacijom L1 i L2) svede na desetak ključnih deskriptora.



Slika 1: Dijagram toka razvoja kauzalnog AI modela industrijskih kemijsko inženjerskih i biotehnoloških proizvodnih sustava

Mjerene procesne varijable i ključni molekularni deskriptori određuju čvorove Bayes-ove DAG kauzalne mreže. Teorijsko znanje o procesu apriori definira poznate neposredne kauzalne veze između čvorova DAG mreže. Nove kauzalne veze su slučajne veličine koje se određuju PC algoritmom i/ili optimiranjem Bayes-ov informacijskog kriterija BIC izraženim kompleksnošću mreže i pripadajućom vjerodostojnosti modela podacima (*“likelihood”*). Eksperimentalni podaci i apriori poznate kauzalne veze ne određuju jednoznačno najvjerodostojniji model i potrebno je primijeniti ekstenzivan postupak validacije. Primjenjuje se postupak višestrukog ponavljanja uzorkovanja (*“bootstrap”*) i statističkim odlučivanjem o signifikantnosti pojedinih uzročno posljedičnih veza. Za procjenu kauzalnih posljedica, $do(x)$, potencijalnih intervencija egzogenih faktora provodi se postupak eliminacije d -separacijom DAG mreže uklanjanjem veza između endogenih faktora koji djeluju interferirajuće istovremeno na uzrok i posljedicu. Kauzalne funkcionalne veze $Y(X)$ su stohastičke i najčešće nelinearne a gustoće vjerojatnosti $P(Y|do(x))$ modeliraju se postupkom strojnog učenja s Bayes-ovom neuronskom mrežom. Za usporedbu kauzalnih učinaka više faktora primjenjuje se linearna parametrizacija prosječnog učinka („ATE average treatment effect“). Najvažnija primjena modela kauzalne umjetne inteligencije tehničkih sustava je u mogućnosti genetičkog algoritma GA optimiranja nelinearnih kauzalnih veza i kompleksnih ograničenja.

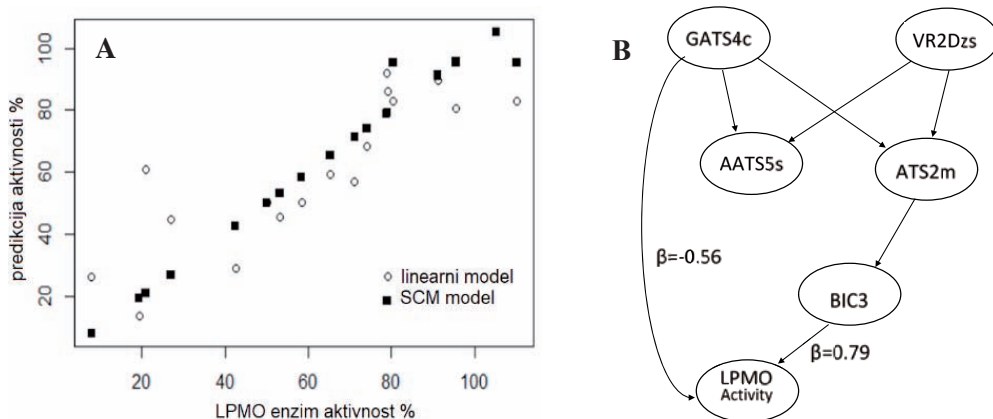
3. Rezultati i diskusija

Zahvaljujući sustavskom konceptu kauzalne umjetne inteligencije moguće je navesti veliki broj ključnih primjera potencijalnih razvoja novih industrijskih tehnologija u sustavu cirkularnih gospodarskih sustava i dekarbonizacije prirodnog okoliša. Među najvažnijim primjerima su razvoj visokotemperaturnih supravodljivih materijala i fizijskih generatora energije. U ovom prikazu pokazani su rezultati mogućnosti kauzalnih modela umjetne inteligencije za unaprijeđenje katalitičkog procesa enzimske obrade lignoceluloznih materijala, zelene ekstrakcije biomolekula eutektičkim smje-

sama, primjena enzima litičke polisaharidne monoooksigenaze (LPMO) u razgradnji boja tekstilnih otpadnih voda, i primjeni prirodnih agregata i građevinskih otpadnih materijala. Za modeliranje su primijenjeni računalni paketi u otvorenom pristupu [7-8].

3.1 Biorafinerija

Jedna od potencijalnih novih tehnologija je primjena enzima litičke polisaharidne mono-oksigenaze (LPMO) u pripremi lignoceluloznih sirovina za proizvodnju energenata i aktivnih tvari u biorafinerijama. Razvijen je strukturni kauzalni model (SCM) umjetne inteligencije za predikciju aktivnosti enzima zavisno o molekulskim deskriptorima pojedinih supstrata [4]. Za pojedine supstrate određene su SMILES formule i pripadajućih 5400 molekulskih deskriptora. Primijenjena je elastična mreža L1 + L2 za regularizaciju prostora deskriptora. Utvrđeno je da se 95 % aktivnosti LPMO enzima može predvidjeti samo s 5 osnovnih deskriptora (Slika 2). Važnost nelinearnih interakcija deskriptora prikazana je usporedbom točnosti predikcije enzimske aktivnosti strukturnim SCM modelom ansamblom stabala odlučivanja i višestrukim linearnim modelom. Prikaz na Slici 2A jasno pokazuje važnost nelinearnog kauzalnog učinka.

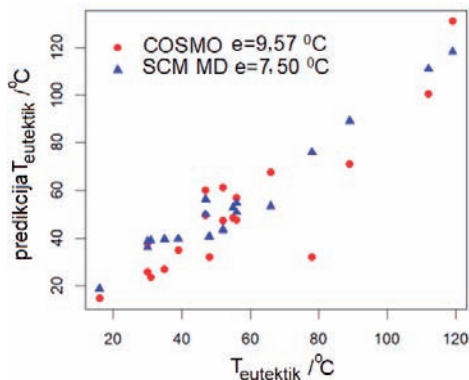


Slika 2: (A) Usporedba predikcije aktivnosti LPMO enzima primjenom linearnog višestrukog modela i strukturnog kauzalnog modela (SCM), (B) prikaz usmjerenog acikličkog grafa (DAG) s ključnim molekularnim deskriptorima [4]

Kauzalna povezanost učinaka pojedinih deskriptora može se odrediti iz DAG prikaza na Slici 2B. Najvažniji pozitivni prosječni učinak ($ATE = 0,79$) je deskriptora BIC3 (Bond informacijski indeks 3 stupnja). Najveći inhibirajući (negativni $ATE = -0,56$) ima GATS4c (2D Geary koeficijent 4. stupnja zadržke s Gasteiger težinskim koeficijentima naboja).

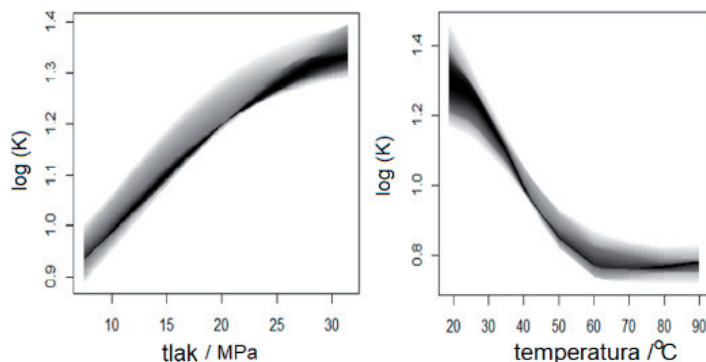
3.2 Zelena ekstrakcija NADES i superkritičnim CO₂-H₂O sustavima

Primjena niskotemperaturnih i netoksičnih ekstrakcijskih tehnologija ima ključnu važnost za razvoj održivih i kružnih procesa u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Zbog svojstava kao što su nezapaljivost, biorazgradivost i nehlapljivost, veliku pozornost kao zelena otapala privlače prirodna eutektična otapala (*Natural Deep Eutectic Solvents*, NADES). Uglavnom su to smjese nabijenog akceptora i nabijenog donora vodika koji su međusobno povezani vodikovim vezama. Matematičko modeliranje je vrlo složeno i primjenjuju se načela kvantne mehanike, kao što je dostupno u komercijalnom računalnom programskom paketu COSMO. Cilj ovog istraživanja bilo je primijeniti molekulske deskriptore i strukturni model kauzalne umjetne inteligencije (SCM MD) za predikciju temperature eutektika NADES sustava i optimirati proces zelene ekstrakcije superkritičnim ugljičnim dioksidom [3]. Model je razvijen na podacima 37 industrijski važnih molekula. Primjenom modela, elastičnom mrežom (L1 + L2) određena su 4 najvažnija molekulska deskriptora (SC.5, chi klaster 5-tog stupnja; nH.1, broj vodikovih atoma; BIC4, Bond informacijski indeks 4-tog stupnja; CIC4, komplementarni informacijski indeks 4-tog stupnja simetrije susjedstva) za 95% točnosti predikcije. DAG kauzalna struktura modela određena je statističkim PC algoritmom, a učenje funkcionalnih zavisnosti strojnim učenjem s ansamblom stabala odlučivanja. Usporedbom točnosti predikcije (Slika 3) s COSMO računalnim paketom jasno pokazuje točniju predikciju i praktičnu prednost SCM DM modela kauzalne umjetne inteligencije.



Slika 3: Usporedba predikcije temperature eutektika kvantno-mehaničkim modelom COSMO i strukturno kauzalnim modelom umjetne inteligencije temeljem molekularskih deskriptora SCM MD [3]

Za razliku od NADES sustava koji su predmet znanstvenog istraživanja, primjena ekstrakcije superkritičnim CO₂-H₂O ima primjenu u industrijskim procesima. Cilj ovog istraživanja bio je optimirati procesne parametre, tlak i temperaturu, primjenom SCM DM modeliranja.



Slika 4: Predikcije Bayes-ovim neuronskim mrežama modela (BNN) razdioba uvjetnih gustoća vjerojatnosti kauzalnih učinaka $P(Y|do(X=x))$ tlaka (A) i temperature (B) na koeficijent particije K [3]

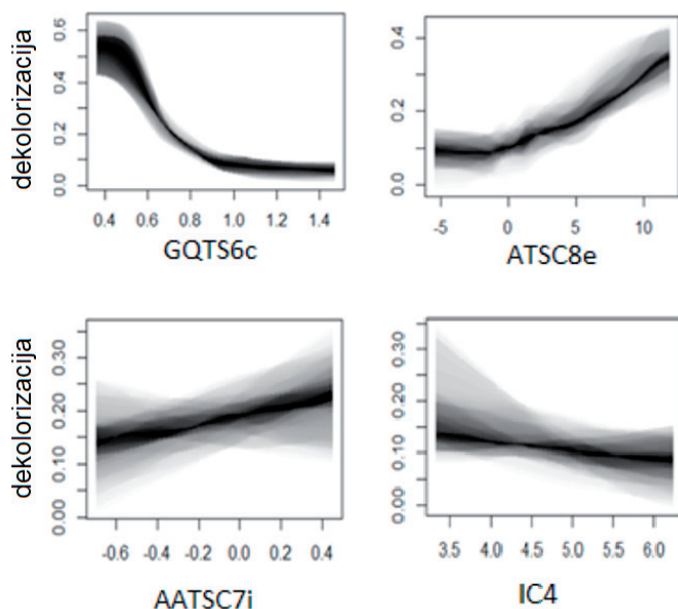
Model je razvijen na podatkovnoj literaturnoj bazi s 471 uzorkom koeficijenta particije objavljenih u zadnjih 30 godina u području temperatura 10-90 °C i tlaka 7-35 MPa. Za 95% točnosti predikcije logaritma koeficijenta particije, $\log(K)$, određeni su molekularni deskriptori (MolLogP, Moriguchi indeks; MPC, minimalni parcijalni naboj; PEOE_VSA10, VSA indeks naboja; MaxESTale značajka). Kauzalna povezanost SCM molekularnih deskriptora i procesnih parametara određena je PC algoritmom.

Temeljem SCM DM modela primjenom Bayes-ovih neuronskih mreža određene su $P(\log(K)|T, p)$ uvjetne raspodjele gustoće vjerojatnosti zavisnosti particije o procesnim parametrima. Predikcije su prikazane na Slici 4 i rezultate treba kontekstualno vezati za molekule iz primijenjene baze podataka. Za optimiranje tehnološkog procesa, osim prikazanog parametra termodinamičke ravnoteže, potrebno je uzeti u obzir kinetiku prijenosa tvari u procesu ekstrakcije.

3.3 Dekolorizacija tekstilnih otpadnih voda

Onečišćenje okoliša otpadnim vodama tekstilne industrije predstavlja globalni problem održivosti upotrebe postojećih sirovina. U ovom radu je istražena mogućnost upotrebe modela umjetne inteligencije za predikciju razgradnje (dekolorizacije) primjenom LPMO enzima [5]. Laboratorijska eksperimentalna istraživanja provedena su na skupu od 59 najvažnijih bojila. Praćenje procesa dekolorizacije provedeno je optički mjerenjem apsorpcije na valnoj duljini od 280 nm. Intenzitet dekolorizacije određen je linearnom regresijom apsorpcije i vremena. Ključni molekularni deskriptori određeni su elastičnom mrežom LASSO algoritma. Za 95% točnosti predikcije intenziteta dekolorizacije određen je skup od 6 ključni deskriptora: GATS6c-2D Geary koeficijent s zadržkom 6 i Gasteiger težinama naboja, ATSC6e-2D i ATSC8e-2D Broto-Moreau koeficijentima autokorelacije sa zadržkama od 6 i 8 i težinskim

koeficijentima elektronegativnosti, AATSC3v – srednji centralni Moreau-Broto koeficijent autokorelacije s zadržkom 3 i Van der Waals volumnim težinskim koeficijentima, AATSC7i srednji centralni Moreau-Broto autokorelacije sa zadržkom 7, i IC4-4 informacijskim koeficijentom okružja. Na Slici 5 prikazane su gustoće vjerojatnosti kauzalne zavisnosti intenziteta dekolorizacije o pojedinim ključnim molekulskim deskriptorima. Poznavanje kauzalnosti potencijalno omogućuje sintezu novih molekula s boljim učinkom razgradnje LPMO enzimom.

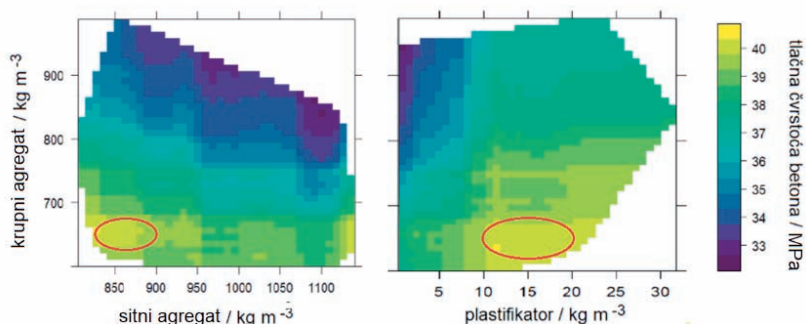


Slika 5: Predikcije Bayes-ovim neuronskim mrežama (BNN) modela razdioba uvjetnih gustoća vjerojatnosti $P(Y|do(X=x))$ kauzalnih učinaka glavnih molekulskih deskriptora na dekolorizaciju otpadnih voda tekstilne industrije [5]

3.4 Oporaba građevinskog otpada

Proizvodnja cementa je industrija s velikim ugljičnim otiskom na globalni prirodni okoliš. Intenzitet emisije ugljika smanjuje se inovacijom novih kompozitnih materijala, upotrebom prirodnih agregata i oporabljenim građevinskim otpadom u betonskoj smjesi. U radu je istražena mogućnost primjene genetičkog algoritma i modela umjetne inteligencije za predikciju tlačne čvrstoće betona zavisno od sastava betonske mješavine [6]. Razvijen je kauzalni AI model temeljem baze podataka s $n = 1030$ uzoraka, i $p = 9$ varijabli sastava (cement, šljunak, lebdeći pepeo, voda, plastifikator, grubi agregat, sitni agregat, vrijeme, i tlačna čvrstoća betona). Razvijeni model je usmjereni aciklički graf (DAG) određen heurističkim postupkom optimiranja Bayesovog informacijskog kriterija (BIC). AI model dobiven strojnim učenjem omogućuje

predikciju tlačne čvrstoće betona s prosječnom apsolutnom pogreškom 3 MPa (4,3 %) u odnosu na pogrešku od 10 MPa za višestruki linearni model. Značajno unapređenje točnosti AI modela ukazuje na važnost nelinearne kauzalne interakcije između komponenata betonske mješavine. Na Slici 6 prikazani su parcijalni kauzalni učinci sitnog i krupnog agregata te plastifikatora na kvalitetu betona (tlačnu čvrstoću).



Slika 6: Predikcije kauzalnih učinaka udjela agregata (sitnog, krupnog) i plastifikatora na tlačnu čvrstoću betona. Optimalna područja sastava naznačena su crvenom granicom [6]

Primjena kauzalnog AI modela je naročito važna za optimiranje procesa s gledišta kružne ekonomije smanjenjem otiska ugljikom, uporabe građevinskog otpada, te upotrebe prirodnih agregata. Prednosti upotreba modela umjetne inteligencije AI i genetičkog algoritma GA naročito su važne zbog potencijalne raznolikosti kompozitnih mješavina, nelinearnosti interakcija sastava, složenosti gospodarskih ograničenja i promjenljivih tržišnih uvjeta.

4. Zaključak

Razvoj kružnog gospodarstva temelji se na sustavskom pristupu povezivanja postojećih i novih tehnoloških procesa, zaštite okoliša, gospodarske održivosti i unapređenja ljudskih života. Heterogenost i globalna širina ciljeva zahtijevaju informacijsko povezivanje velikog broja podataka iz raznorodnih izvora i primjenu umjetne opće inteligencije (*Artificial General Intelligence*, AGI) za analizu, nadzor i upravljanje sustava. Ključnu ulogu umjetne inteligencije u razvoju kružnog gospodarstva ističu velike globalne razvojne konzultantske kompanije kao što je to primjerice McKinsey [9]. U ovom radu dan je opis povezivanja i primjene algoritma kauzalnog zaključivanja i algoritama strojnog učenja. Prikazani modeli su iz područja kemijskog inženjstva i informacije o molekulskim značajkama povezane su s bazom molekulskih deskriptora. Navedena raznorodnost primjera, fuzija podataka i temeljnih inženjer-

skih znanja naglašava primjenu koncepta kauzalnosti umjetne inteligencije u razvoju inovacija i primjenu.

5. Literatura

- [1] Stanford University, Measuring trends in Artificial Intelligence, <https://aiindex.stanford.edu/report/>
- [2] OECD (2023), Artificial Intelligence in Science: Challenges, Opportunities, and the Future of Research, OECD Publishing, Paris, doi: 10.1787/a8d820bd-en
- [3] Kurtanjek Ž.: Molecule Structure Causal Modelling (SCM) of Choline Chloride Based Eutectic Solvents, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **36** (2022) 4, 223-230, doi: 10.15255/CABEQ.2022.2104
- [4] Rezić T., Vrsalović Prosečki A., Kurtanjek Ž.: New approach to the evaluation of lignocellulose derived by-products impact on lytic-polysaccharide monooxygenase activity by using molecular descriptor structural causality model, *Bioresource Technology*, **342** (2021) 125990, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125990
- [5] Rezić I., Kracher D., Oros D., Mujadžić S., Andelini M., Kurtanjek Ž., Ludwig R., Rezić, T.: Application of Causality Modelling for Prediction of Molecular Properties for Textile Dyes Degradation by LPMO, *Molecules*, **27** (2022) 6390, doi: 10.3390/molecules27196390
- [6] Kurtanjek Ž.: Kauzalni AI model kvalitete betonske mješavine, *Kemija u industriji* (2024) u tisku
- [7] dowhy 0.11.1 <https://pypi.org/project/dowhy/>
- [8] R Core Team (2023). *_R: A Language and Environment for Statistical Computing_*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org>
- [9] McKinsey, Artificial intelligence and the circular economy: AI as a tool to accelerate the transition, <https://www.mckinsey.com/capabilities/sustainability/our-insights/artificiaintelligence-and-the-circular-economy-ai-as-a-tool-to-accelerate-the-transition>

Razvoj keramičkog monolitnog katalizatora za oksidaciju aromatskih hlapljivih organskih spojeva primjenom tehnologije aditivne proizvodnje

Vesna Tomašić¹, Filip Car¹, Andrea Matejaš¹, Domagoj Vrsaljko¹, Zoran Gomzi¹

¹Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

Sažetak: Cilj rada je razvoj keramičkog monolitnog katalizatora za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva. Smjesa benzena, toluena, etilbenzena i o-ksilena (BTEX) je korištena kao izvor modelnih komponenti. Za izradu monolitnog nosača korištena je tehnika aditivne proizvodnje. Na monolitne nosače metodom impregnacije nanoseni su miješani oksidi mangana i bakra te mangana i željeza kao katalitičke aktivne komponente. Katalitička oksidacija BTEX-a provedena je pri konstantnoj početnoj koncentraciji modelnih komponenti, konstantnom omjeru reaktanta i oksidansa (sintetski zrak) te pri različitim temperaturama i prostornim vremenima. Nađeno je da se postupkom stereolitografije mogu uspješno izrađivati keramički monolitni nosači. Utvrđeno je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s pretpostavljenim jednodimenzijskim (1D) heterogenim modelom reaktora. Na temelju usporedbe ključnih parametara modela izveden je zaključak o učinkovitosti pripremljenih katalizatora za oksidaciju BTEX-a.

Ključne riječi: aditivna proizvodnja, stereolitografija, BTEX, katalitička oksidacija, monolitni katalizator

1. Uvod

Hlapljivi organski spojevi (VOC) intenzivno se primjenjuju u svakodnevnoj praksi, a nastaju u različitim industrijskim procesima (naftna industrija, farmaceutska industrija, automobilska industrija, proizvodnja vlakana i tekstila, proizvodnja elektroničkih komponenata, prehrambena industrija, proizvodnja organskih kemijskih proizvoda i sl.), procesima izgaranja (termoenergetska i industrijska postrojenja, izgaranje goriva u motornim vozilima, kućanstvima, itd.), pri uporabi organskih kemijskih proizvo-

da, otapala, boja, lakova, a mogu nastati i u postrojenjima za obradu otpadnih voda [1-4]. Mnogi hlapljivi organski spojevi opasni su za ljude (karcinogeni, mutageni ili teratogeni), a uzrokuju i značajno onečišćenje atmosfere jer pridonose nastajanju ozona (O_3), peroksiacetil nitrata (PAN) i sekundarnih organskih aerosola (SOA) te uništavanju ozonskog omotača [5-8].

Benzen, toluen, etilbenzen i izomeri ksilena, poznatiji pod skraćenicom BTEX, ubrajaju se u skupinu monocikličkih aromatskih hlapljivih organskih spojeva, a uglavnom se nalaze u nafti i naftnim derivatima [9,10]. Intenzivno se primjenjuju kao prekursori u proizvodnji različitih proizvoda te kao industrijska otapala. Akutna i dugotrajna izloženost navedenim spojevima štetna je za kožu, a također može rezultirati neurološkim oštećenjima te oštećenjima dišnog i središnjeg živčanog sustava [1]. Zbog sve veće potrošnje goriva i progresivnog povećanja emisija BTEX-a u okoliš potrebno je uložiti dodatni napor za smanjenje njihovih emisija, posebice iz plinskih otpadnih tokova iz kojih ih je najteže ukloniti.

Katalitička oksidacija obećavajuća je tehnologija, kako za djelomičnu oksidaciju ugljikovodika pri proizvodnji visoko-vrijednih produkata, tako i za potpunu oksidaciju VOC-a do konačnih produkata oksidacije odnosno mineralizacije do CO_2 i H_2O [11-14]. Prednost katalitičkih tehnologija u odnosu na ostale tehnologije za uklanjanje VOC-a posebno dolazi do izražaja kada postoji potreba za uklanjanjem vrlo malih koncentracija VOC-a iz otpadnih plinova [14].

Ključne komponente heterogenih katalizatora su katalitički aktivna komponenta i prikladan nosač. Uobičajeni katalizatori za oksidaciju uključuju plemenite metale (Au, Pt, Pd i Rh) na odgovarajućem nosaču te okside prijelaznih metala (npr. Mn, Cu, Fe, Co, Ce) i prikladne kombinacije oksida [15-18]. Ključna prednost plemenitih metala je velika aktivnost, ali njihova je primjena ograničena zbog visoke cijene i ograničene stabilnosti zbog osjetljivosti na sinteriranje, koksiranje i trovanje [19,20]. U novije vrijeme oksidi prijelaznih metala privlače sve veću pozornost kao potencijalni katalizatori za oksidaciju VOC-a zbog velike aktivnosti, niske cijene, visoke otpornosti na katalitičke otrove te zbog dostupnih resursa [21,22]. Manganovi oksidi, Mn_xO_y tema su brojnih istraživanja zbog različitih oksidacijskih stanja (+2, +3, +4), što dovodi do povoljnijih elektronskih značajki, odnosno do poboljšanog prijenosa elektrona između Mn iona i metalnog ko-kationa u dopiranim i miješanim manganovim oksidima. Iako postoji značajan napredak u dizajniranju i pripremi Mn_xO_y katalizatora, njihova primjena u realnim sustavima još uvijek je u začecima i ograničena je brojnim izazovima [23]. Nađeno je da Mn_xO_y pokazuju aktivnost koja je usporediva s aktivnošću plemenitih metala, stoga mogu poslužiti kao njihova jeftinija zamjena [5,24-26].

Da bi se osigurala specifična površina neophodna za obradu voluminoznih otpadnih plinova katalizatori za oksidaciju VOC-a obično se nanose na monolitni nosač koji prema svom kemijskom sastavu može biti metalni ili keramički. Prednosti takvih

katalizatora u odnosu na tradicionalne izvedbe katalizatora su neznatan pad tlaka, velika specifična površina te prihvatljiva toplinska i mehanička stabilnost, što su ujedno i specifični zahtjevi neophodni za njihovu uspješnu primjenu za pročišćavanje otpadnih plinova. Zbog toga je kod specifičnih primjena monolita potrebno pažljivo odabrati odgovarajuću geometriju koja zavisi o parametrima kao što su oblik i veličina kanala, debljina stijenki, gustoća kanala te debljina ili ukupna masa katalitičkog sloja, ukoliko se radi o katalizatorima. Keramički monolitni supstrati uobičajeno se pripremaju postupcima ekstrudiranja. Međutim, tradicionalni postupci ekstrudiranja nisu dovoljno fleksibilni s obzirom na mogućnost izbora polaznog materijala za ekstrudiranje i izradu složenih geometrija prilagođenih specifičnim zahtjevima procesa. S druge strane, moderne tehnologije aditivne proizvodnje (ili 3D-ispisa) osiguravaju znatno veću fleksibilnost te personaliziranu proizvodnju i troškovno učinkovit pristup, eliminirajući pritom ograničenja tehnike ekstrudiranja [27,28]. Zbog toga napredne tehnologije 3D-ispisa dobivaju sve veće značenje u području katalitičkih istraživanja, jer se u potpunosti oslanjaju na potencijale postojećih katalizatora, uz dodatne mogućnosti optimiranja unutarnje strukture i geometrije s ciljem intenziviranja prijenosa tvari, minimiziranja pada tlaka i poboljšanja reaktivnosti i ukupne učinkovitosti katalitičkog sustava [28-30].

Cilj ovog rada bio je razvoj keramičkog monolitnog katalizatora za katalitičku oksidaciju smjese benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena (BTEX). Za izradu monolitnog nosača primijenjena je stereolitografija kao jedna od tehnika aditivne proizvodnje, koja u relativno kratkom vremenu omogućava izradu proizvoda relativno složene geometrije na temelju računalnog 3D-modela. Kao katalitički sloj korišteni su miješani oksidi mangana i bakra te mangana i željeza ($MnCuO_x$, $MnFeO_x$), koji se metodom impregnacije nanose na 3D-ispisan monolitni nosač. Katalitička oksidacija BTEX-a na pripremljenim monolitnim katalizatorima provedena je pri različitim radnim uvjetima. U završnom dijelu rada predloženi su odgovarajući kinetički modeli koji su uvršteni u model monolitnog reaktora te je provedena procjena parametara modela i ocjena prihvatljivosti predloženih modela.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Izrada monolitnih nosača tehnikom aditivne proizvodnje

Monolitni nosači izrađeni su stereolitografijom primjenom fotopolimerne smole *Ceramic Resin* proizvođača Formlabs. 3D-model izrađen je u programu *Autodesk Fusion 360*, koji se potom prebacuje u STL datoteku. STL datoteka otvara se u programu *Preform* koja omogućava upravljanje 3D-modelom i određivanje parametara za ispis 3D-modela (tzv. *slicer*). Pritom je potrebno definirati debljinu sloja koja u ovom radu iznosi 100 μm te faktore uvećanja kako bi 3D-ispisani monoliti poprimili željene dimenzije nakon njihove toplinske obrade. Faktor uvećanja u smjeru sve tri koordi-

natne osi iznosio je 1,14, dok je u smjeru z-osi korišten i dodatni, tzv. *z-scale* faktor u iznosu 1,12 [29]. Model je dodatno uvećan u smjeru z-osi, kako bi se osiguralo zadržavanje željene duljine modela uslijed mehaničkog odvajanja podloge modela i brušenja, da bi se uklonila eventualna začepljenja kanala monolitnog nosača katalizatora uzrokovana zaostalom neumreženom ili djelomično umreženom kompozitnom smolom. Potom se 3D-modelu dodaje potporna struktura da bi se osigurala mehanička stabilnost modela do završetka 3D-ispisa. Za izradu monolitnih nosača korišten je 3D-pisač *Form 2* proizvođača Formlabs. 3D-pisač potrebno je pripremiti prije početka izrade monolitne strukture, što podrazumijeva vađenje podloge na koju se ispisuje željena struktura (engl. *build platform*) te kadice u kojoj se nalazi smola (engl. *resin tank*). Podloga za 3D-ispis prebriše se *i*-propanolom te se lagano izbrusi brusnim papirom (granulacije 180) radi poboljšanja adhezije između podloge i prvih nekoliko slojeva fotopolimerne smole. Ukoliko se u kadici već nalazi smola, potrebno ju je homogenizirati pomicanjem “miješala” lijevo – desno, a spremnik u kojem se nalazi smola (engl. *cartridge*) potrebno je snažno protresti. Nakon toga 3D-pisač se uključuje te započinje 3D-ispis. U kadicu se po potrebi nadopunjuje smola (3D-pisač u pravilu to automatski regulira) koja se zagrijava na radnu temperaturu od 35 °C, a potom se 3D-modeli monolitne strukture ispisuju u slojevima. Ispisana monolitna struktura odvaja se od podloge i uklanja se potporna struktura, a kanali se ispiru s *i*-propanolom kako bi se uklonila zaostala smola. Slijedi toplinska obrada monolitne strukture koja se provodi u pet stupnjeva. Toplinska obrada započinje zagrijavanjem od radne temperature do temperature izgaranja (240 °C), slijedi izgaranje tijekom kojeg dolazi do uklanjanja polimerne matrice koja se nalazi unutar keramičke smole. Da bi se polimer u potpunosti uklonio nužno je osigurati dovoljno dug period izgaranja koji ovisi o debljini stijenke osnovne monolitne strukture. Po završetku uklanjanja polimera započinje dodatno zagrijavanje na temperaturu sinteriranja (1250 – 1300 °C), pri čemu dolazi do povezivanja čestica keramike. Uslijed toplinske obrade dolazi do smanjenja dimenzija konačnog proizvoda (engl. *shrinking*) za 15-20 % po sve tri koordinatne osi [30]. Na kraju se provodi hlađenje do sobne temperature pri kontroliranoj brzini hlađenja da bi se spriječilo pucanje (engl. *cracking*) i vitoperenje (engl. *warping*) monolitne strukture. Keramika je nakon toplinske obrade mehanički, toplinski i kemijski stabilna te spremna za nanošenje katalitički aktivnih komponenti.

2.2 Nanošenje katalitički aktivne komponente

Monolitni nosači izrađeni stereolitografijom ispirani su 95 %-tnom otopinom etanola da bi se uklonile nečistoće, a zatim su sušeni u sušioniku na 120 °C u trajanju od 30 minuta. Nakon toga slijedi postupak impregnacije, tj. nanošenja katalitičkog sloja na prethodno pripremljeni monolitni nosač. Kao prekursori za pripremu katalitičkog sloja korištene su otopine manganova(II) nitrata tetrahidrata ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$), bakrova(II) nitrata trihidrata ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$) i željezovog(II) nitrata nonahidrata ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}$). Primjenom stehiometrijskih omjera polaznih prekursora pripre-

mljeni su miješani oksidi mangana i bakra (MnCuO_x) te mangana i željeza (MnFeO_x). Postupak impregnacije proveden je u vremenu od 30 minuta. Nakon impregnacije provedeno je sušenje pri 120 °C (1 sat), a nakon toga kalciniranje pri 500 °C (2 sata). Tijekom kalciniranja keramički monolitni katalizatori poprimili su crnu boju zbog oksidacije polaznih prekursora i nastajanja miješanih oksida mangana i primijenjenih prijelaznih metala (bakar i željezo).

2.3 Opis eksperimentalnog sustava i katalitičkih mjerenja

Kao modelna komponenta korištena je smjese benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena (BTEX) u dušiku. Katalitička oksidacija smjese BTEX na pripremljenim monolitnim katalizatorima provedena je pri različitim temperaturama i prostornim vremenima, pri konstantnom omjeru volumnih protoka smjese BTEX-a oksidansa (sintetski zrak) te pri atmosferskom tlaku. Prostorna vremena mijenjana su promjenom ukupnog protoka reakcijske smjese uz konstantan volumen monolitnog katalizatora odnosno masu katalitičkog sloja. Pregled radnih uvjeta dan je u Tablici 1.

Aparatura za katalitičku oksidaciju sastojala se od katalitičkog monolitnog reaktora, dvaju masenih regulatora protoka za smjesu BTEX-a i zraka (Brooks SLA5850 i Brooks 4850, Brooks Instruments), sustava za regulaciju temperature (TC), plinskog kromatografa za analizu produkata reakcije (Shimadzu GC-2014) te sustava za prikupljanje i obradu kromatografskih podataka. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara smještenog u centralnom dijelu reaktora, povezanog sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature.

Analiza produkata oksidacije reakcije na izlazu iz reaktora provedena je uporabom plinske kromatografije s plameno ionizacijskim detektorom. Program za mjerenje i obradu podataka nalazio se u okviru programske podrške *Shimadzu GCSolution*® pomoću koje je analizirana plinska smjesa. Reakcija oksidacije praćena je mjerenjem konverzije svih komponenata BTEX smjese.

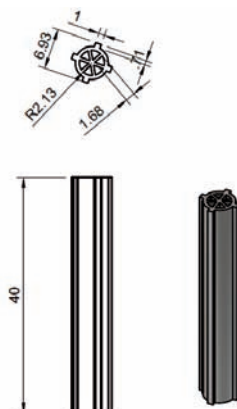
Tablica 1: Pregled radnih uvjeta pri kojima je provedena katalitička oksidacija

Temperatura, T (°C)	100-280
Tlak, p (Pa)	atmosferski
Volumni protok BTEX-a, v_0 ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)	20 – 120
Volumni protok zraka, v_0 ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)	3 - 17,9
Ukupni volumni protok reakcijske smjese, v_0 ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)	23 – 137,9
Volumni omjer protoka BTEX-a i zraka, -	6,67

Početna koncentracija reaktanta, φ /ppm	benzen: 51,2 toluen: 53,9 etilbenzen: 52,3 <i>o</i> -ksilen: 53,9
Tip monolitnog katalizatora	3D-ispisani monolitni nosač + MnFeO _x 3D- ispisani monolitni nosač + MnCuO _x

3. Rezultati i diskusija

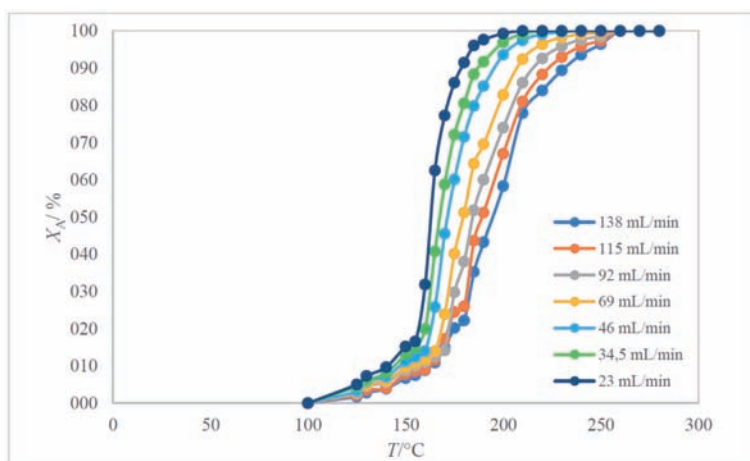
Katalitička oksidacija jedna je od najučinkovitijih i najekonomičnijih tehnologija za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u atmosferu. Kako bi proces katalitičke oksidacije bio uspješan potrebno je razviti učinkoviti katalizator. Plemeniti metali, poput Pt i Pd često se koriste kao katalizatori za oksidaciju zbog velike katalitičke aktivnosti pri relativno niskim temperaturama. Međutim, njihovi glavni nedostaci su osjetljivost na trovanje katalitičkim otrovima i visoka cijena. Zbog toga se kao alternativa plemenitim metalima izučavaju oksidi prijelaznih metala. Glavne prednosti oksida prijelaznih metala su veća otpornost na trovanje, zadovoljavajuća toplinska stabilnost i ekonomska prihvatljivost [17]. U realnim sustavima za pročišćavanje otpadnih plinova uglavnom se primjenjuju katalizatori koji dolaze u monolitnom obliku. U novije vrijeme metodologija intenzifikacije procesa dobiva sve veću važnost pri razvoju složenih ili tzv. strukturiranih izvedbi katalizatora i kemijskih reaktora, uključujući i monolitne izvedbe. Općenito, pojam monolit odnosi se na složene tvorevine pravilne i nepromjenjive geometrije, koje uglavnom služe kao nosači odgovarajućih katalitički aktivnih komponenata ili kao monolitni katalizatori ukoliko je katalitička komponenta sastavni dio osnovne monolitne strukture. U novije vrijeme pozornost istraživača usmjerena je na primjenu tehnologija aditivne proizvodnje (3D-ispisa) čiji potencijali za pripremu složenih monolitnih struktura još uvijek nisu dovoljno istraženi [30,31]. Iako je spomenuta tehnologija još uvijek u početnim stupnjevima razvoja, ona predstavlja budućnost pripreme složenih izvedbi strukturiranih katalizatora i/ili reaktora s potencijalnom primjenom u kemijskoj procesnoj industriji, kao i u zaštiti okoliša. Cilj ovog rada bio je primijeniti stereolitografiju (SLA) kao jednu od mogućih tehnika aditivne proizvodnje za pripremu keramičkog monolitnog nosača definirane geometrije (Slika 1). Na tako pripremljen nosač metodom mokre impregnacije nanoseni su miješani metalni oksidi (MnCuO_x i MnFeO_x) te su u nastavku istraživanja ispitane i uspoređene katalitičke značajke pripremljenih monolitnih katalizatora za oksidaciju smjese BTEX-a. U završnom dijelu rada provedeno je modeliranje i analiza rada monolitnog reaktora, procijenjeni su parametri modela te je provedena ocjena prihvatljivosti predloženih modela.



Slika 1: Geometrija 3D-ispisanog keramičkog monolitnog nosača

3.1 Ispitivanje katalitičke aktivnosti pripremljenih monolitnih katalizatora

Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju benzena u monolitnom reaktoru s MnCuO_x kao katalitičkim slojem prikazan je na Slici 2. Slični rezultati dobiveni su i za ostale komponente BTEX smjese.

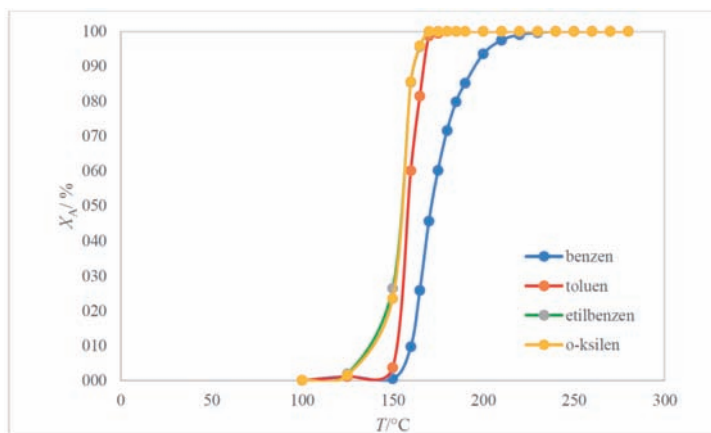


Slika 2: Utjecaj temperature i ukupnog protoka reakcijske smjese na konverziju benzena u monolitnom reaktoru s MnCuO_x kao katalitički aktivnim slojem

Može se uočiti da su dobivene krivulje S-oblika, koje su karakteristične za egzotermne reakcije oksidacije ugljikovog monoksida i različitih ugljikovodika. Krivulja takvog oblika u literaturi je poznata pod nazivom krivulja samozapaljenja (engl. *light*

off curve). Takav oblik krivulje karakterističan je za egzotermne reakcije oksidacije pri kojima može doći do naglog oslobađanja reakcijske topline te do prijelaza iz kinetičkog u difuzijsko područje. Iz karakterističnog oblika S-krivulja moguće je dobiti i uvid u kinetičke značajke samog katalizatora odnosno izvesti zaključke o redu reakcije te utjecaju unutarfazne i međufazne difuzije na ukupnu brzinu reakcije [32]. Iz oblika krivulja koje su dobivene na katalizatorima izučavanim u ovom radu može se zaključiti da se radi o kemijskim reakcijama prvoga reda. U skladu s očekivanjima, s porastom ukupnog protoka reakcijske smjese odnosno sa smanjenjem prostornog vremena krivulje odnosno profili konverzija pomiču se u desno, odnosno prema višim temperaturama. Nađeno je da sve komponente BTEX smjese pokazuju sličnu zavisnost o temperaturi (Slika 3). Etilbenzen i *o*-ksilen su najreaktivniji i njihova oksidacija na MnCuO_x započinje već pri 125 °C, dok se oksidacija toluena i benzena provodi pri nešto višim temperaturama. Maksimalne konverzije toluena, etilbenzena i *o*-ksilena postignute su već pri 165 °C, a maksimalna konverzija benzena pri 190 °C.

Uobičajeni način uspoređivanja različitih katalizatora za oksidaciju izučavane komponente pri identičnim uvjetima provođenja reakcije obično se svodi na određivanje karakterističnih temperatura pri kojima se postižu 10 %-tna, 50 %-tna i 90 %-tna konverzija, odnosno karakterističnih vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} . Spomenute vrijednosti za sve modelne komponente dobivene za dva različita kemijska sastava katalitičkog sloja (MnCuO_x i MnFeO_x) pri ukupnom protoku reakcijske smjese od $46 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ prikazane su u Tablici 2. Usporedbom karakterističnih vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} može se zaključiti da je MnCuO_x učinkovitiji u odnosu na MnFeO_x , s obzirom da su vrijednosti T_{10} , T_{50} i T_{90} za sve četiri modelne komponente na MnCuO_x uglavnom niže u odnosu na one dobivene uz MnFeO_x . Pritom treba napomenuti da se kriterij učinkovitosti katalizatora odnosi na postizanje odgovarajućih konverzija pri što nižim temperaturama, što je izravno povezano s energetskim potrebama odnosno s ekonomičnošću procesa.



Slika 3: Utjecaj temperature na konverziju benzena, toluena, etilbenzena i *o*-ksilena u monolitnom reaktoru s MnCuO_x kao katalitičkim slojem pri ukupnom protoku od $46 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Tablica 2: Pregled temperatura pri kojima se postižu 10 %, 50 % i 90 % - tne konverzije svih modelnih komponenti na monolitnim katalizatorima ($\text{MnFeO}_x/\text{monolit}$ i $\text{MnCuO}_x/\text{monolit}$) pri ukupnom protoku reakcijske smjese od $46 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

	BTEX komponenta	$\text{MnFeO}_x/\text{monolit}$	$\text{MnCuO}_x/\text{monolit}$
$T_{10} / ^\circ\text{C}$	benzen	161,5	160,2
	toluen	153,4	152,5
	etilbenzen	147,2	137,8
	o-ksilen	147,3	139,6
$T_{50} / ^\circ\text{C}$	benzen	169,2	171,4
	toluen	159,1	158,5
	etilbenzen	155,8	155,3
	o-ksilen	155,9	155,6
$T_{90} / ^\circ\text{C}$	benzen	186,0	195,3
	toluen	164,6	167,2
	etilbenzen	161,7	161,5
	o-ksilen	162,0	161,6

3.2 Modeliranje monolitnog reaktora i predlaganje kinetičkog modela

Modeliranje monolitnih reaktora provodi se primjenom temeljne metodologije kemijskog inženjerstva i osnovnog pristupa koji se odnosi na modeliranje reaktora s nepokretnim slojem katalizatora. Jedan od najprikladnijih modela za opisivanje i analizu rada monolitnog reaktora je jednodimenzijski (1D) heterogeni model, koji uzima u obzir heterogenost sustava odnosno prisutnost dviju faza. Činjenica da je model jednodimenzijski ukazuje da su karakteristične veličine stanja funkcije samo jedne nezavisne varijable, tj. dužine monolitnog reaktora, dok su po presjeku reaktora svojstva fluidne faze ista. Prilikom izvođenja modela uzete su u obzir sljedeće pretpostavke: stacionarno stanje, izotermnost rada, idealno strujanje reakcijske smjese, reakcija na površini katalitičkog sloja, međufazna difuzija modelnih komponenti do površine katalizatora te zanemariv pad tlaka kroz monolitnu strukturu. Polazeći od prethodno navedenog, zbog različitih koncentracijama modelnih komponenti u fluidnoj fazi (c_A) u odnosu na koncentracije na površini katalizatora (c_A^s), odgovarajuće bilance tvari napisane su odvojeno za svaku fazu, uz definiranje rubnih uvjeta na ulazu u monolitni reaktor:

a) bilanca tvari za fluid:

$$-u \frac{dc_A}{dz} = k_g a (c_A - c_A^s) \quad (1)$$

b) *bilanca tvari na površini katalizatora:*

$$r_s \rho_b = k_g a (c_A^s - c_A) \quad (2)$$

Rubni uvjeti na ulazu reaktor:

$$z = 0, c_A(0) = c_{A0}, c_A^s(0) = c_{A0} \quad (3)$$

Kao što se može uočiti, bilanca tvari za fluidnu fazu povezana je s bilancom tvari na površini katalizatora pomoću člana kojim se opisuje međufazni prijenos tvari. Odgovarajući koeficijent međufaznog prijenosa tvari (k_g) uobičajeno se izračunava na temelju izraza koji ga povezuje sa Sherwoodovom značajkom, koeficijentom molekularne difuzije u fluidu i karakterističnom geometrijom monolitnog kanala. U literaturi postoje različite korelacije tog tipa, a u ovom radu primijenjena je opće prihvaćena Hawthornova korelacija [33].

S obzirom da nisu bili dostupni podaci o sporednim produktima oksidacije, reakcije katalitičke oksidacije svih komponenti smjese BTEX-a opisane su jednostavnim kinetičkim modelom za reakciju prvog reda s obzirom na polazne reaktante:

$$r_s \rho_b = k c_A^s \quad (4)$$

Pritom su reakcije oksidacije svih četiriju modelnih komponenti razmatrane odvojeno i svaka je zasebno testirana. Kinetički gledano, reakcije oksidacije BTEX-a analizirane su kao nepovratne reakcije prvoga reda. U izrazu (4) brzina površinske reakcije po masi katalizatora (r_s) i brzina reakcije po jedinici volumena reaktora povezane su s nasipnom gustoćom katalizatora (ρ_b) kako bi se osigurala konzistentnost jedinica.

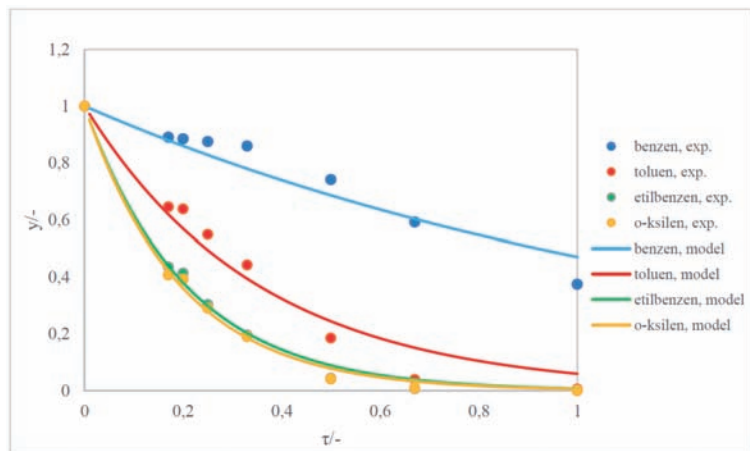
Ocjena prihvatljivosti predloženog modela reaktora provedena je usporedbom eksperimentalnih podataka s teorijskim predviđanjima dobivenim prema modelu. Jedini procijenjeni parametar modela bila je konstanta brzine reakcije (k). Procjena parametra modela provedena je primjenom diferencijalne metode analize te Nelder-Meadove metode nelinearnog optimiranja. Kao kriterij slaganja korišten je korijen srednjeg kvadratnog odstupanja između eksperimentalno izmjerenih udjela modelnih komponenti i teorijskih vrijednosti dobivenih prema modelu. Detaljni opis numeričkog rješavanja i ocjene prihvatljivosti predloženog modela dan je ranije [34].

U Tablici 3 navedene su vrijednosti procijenjenih konstanti brzine (k) i pripadajuće vrijednosti korijena srednjeg kvadratnog odstupanja (SD) za katalitičku oksidaciju

smjese BTEX pri različitim temperaturama uz MnCuO_x kao katalitički sloj. Slični rezultati dobiveni su i uz MnFeO_x (rezultati nisu ovdje prikazani). Očekivano, konstante brzine reakcije rastu s porastom temperature, što ukazuje na uobičajenu ovisnost brzine reakcije o temperaturi. Na Slici 4 prikazano je slaganje eksperimentalnih rezultata s teorijskim predviđanjima prema pretpostavljenom modelu uz MnCuO_x kao katalitički sloj pri temperaturi od 165 °C te pri različitim prostornim vremenima (τ). Treba napomenuti da su prostorno vrijeme (τ) i odgovarajuća dužina monolitnog reaktora (z) povezani jednostavnom relacijom, $z = \tau(z)u$, pri čemu se u odnosi na linearnu brzinu. Naravno, spomenuta relacija vrijedi samo uz pretpostavku idealnog strujanja reakcijske smjese, što je ovdje i bio slučaj. Na temelju rezultata prikazanih na Slici 4 i dobivenih vrijednosti SD u Tablici 3 može se zaključiti da je postignuto vrlo dobro slaganje te da se 1D heterogeni model može uspješno primijeniti za opisivanje oksidacije BTEX-a u keramičkom monolitnom reaktori pri reakcijskim uvjetima korištenim u ovom radu.

Tablica 3: Procijenjeni parametar modela (k) i vrijednosti srednjeg kvadratnog odstupanja (SD) za monolitni katalizator uz MnCuO_x kao katalitički sloj

$T / ^\circ\text{C}$	Benzen		Toluen		Etilbenzen		<i>o</i> -ksilen	
	k / min^{-1}	SD-10 ²	k / min^{-1}	SD-10 ²	k / min^{-1}	SD-10 ²	k / min^{-1}	SD-10 ²
125	1,75E-02	0,71	3,29E-02	1,27	8,64E-02	1,4	3,48E-02	1,33
130	4,62E-02	1,2	7,89E-02	1,32	0,15	1,76	0,12	1,73
140	4,48E-02	2,21	0,12	2,08	0,47	2,68	0,42	2,65
155	0,15	1,07	0,80	2,89	1,88	1,9	1,88	1,84
160	0,31	1,38	1,59	4,4	2,80	2,73	2,88	2,64
165	0,75	1,85	2,82	2,19	4,84	8,36	5,10	7,18
170	1,14	2,3	4,63	1,84	8,16	0,8	9,16	0,65
175	1,70	1,39	6,05	1,28	10,11	0,51	10,93	0,41
180	2,10	1,88	9,07	1,16	15,39	0,35	17,65	0,16
185	3,00	0,77	12,33	0,68	20,40	0,15	22,67	0,15
190	3,60	0,41	21,10	8,45E-02				
200	5,37	0,25						
210	8,38	0,38						
220	10,66	0,12						
230	13,08	8,73E-02						
240	15,90	8,63E-02						
250	19,05	0,11						

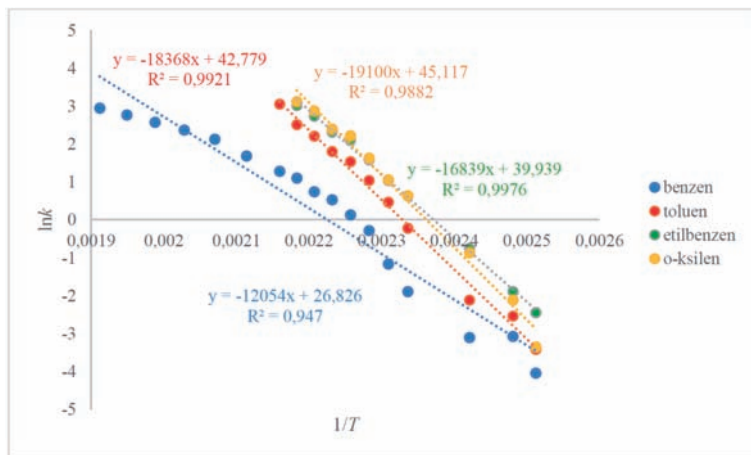


Slika 4: Usporedba eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema modelu uz MnCuO_x kao katalitički sloj pri temperaturi od $165\text{ }^\circ\text{C}$

Energije aktivacije (E_a) i Arrheniusove značajke (A_r) određene su iz grafičkog prikaza ovisnosti $\ln k$ o $1/T$, odnosno iz grafičkog testa Arrheniusovog izraza, kao što je prikazano na Slici 5. Dobivene vrijednosti za sve četiri BTEX komponente prikazane su u Tablici 4. Usporedba izračunatih vrijednosti za E_a na MnCuO_x i MnFeO_x još jednom potvrđuje da je MnCuO_x bolji katalizator za oksidaciju smjese BTEX-a u odnosu na MnFeO_x , s obzirom da su uz MnCuO_x dobivene manje vrijednosti E_a .

Tablica 4: Vrijednosti energija aktivacija (E_a) i Arrheniusovih značajki (A_r) za pojedinačne komponente BTEX smjese uz primjenu MnFeO_x i MnCuO_x

Katalizator	BTEX komponenta	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A_r / min^{-1}
$\text{MnFeO}_x/\text{monolit}$	Benzen	107,292	4,011E+12
	Toluen	153,684	4,685E+18
	Etilbenzen	179,017	1,005E+22
	<i>o</i> -ksilen	171,226	1,132E+21
$\text{MnCuO}_x/\text{monolit}$	Benzen	100,217	4,471E+11
	Toluen	152,712	3,790E+18
	Etilbenzen	139,999	2,215E+17
	<i>o</i> -ksilen	158,797	3,927E+19



Slika 5: Određivanje energija aktivacije (E_a) i Arrheniusovih značajki (A_r) za sve komponente smjese BTEX-a uz $MnCuO_x$ kao katalitički sloj

4. Zaključak

Stereolitografijom kao jednom od tehnika aditivne proizvodnje uspješno je pripremljen keramički monolitni nosač definirane geometrije na koji je impregnacijom jednostavno nanosena željena katalitički aktivna komponenta. Sukladno očekivanjima nađeno je da konverzija svih komponenata BTEX smjese raste s porastom temperature i smanjenjem ukupnog protoka reakcijske smjese odnosno s povećanjem prostornog vremena. Katalitička oksidacija BTEX-a na $MnFeO_x$ kao katalitički aktivnom sloju nanesenom na monolitni nosač započinje pri 150 °C, pri čemu su najreaktivniji etilbenzen, *o*-ksilen i toluen, dok oksidacija benzena započinje pri temperaturama višim od 160 °C. Potpune konverzije toluena, etilbenzena i *o*-ksilena postižu se pri temperaturama iznad 170 °C, dok se benzen u potpunosti oksidira pri 190 °C. Katalitička oksidacija svih komponenata na $MnCuO_x$ sloju započinje već pri 125 °C. Maksimalne konverzije toluena, etilbenzena i *o*-ksilena također se postižu pri nešto nižim temperaturama (165 °C), dok se maksimalna konverzija benzena postiže pri 190 °C neovisno o kemijskom sastavu katalitičkog sloja. Navedeno ukazuje da je $MnCuO_x$ učinkovitiji katalizator za oksidaciju BTEX.

U završnom dijelu istraživanja provedeno je testiranje eksperimentalnih rezultata na pretpostavljeni 1D heterogeni model koji je uključivao kinetički model za reakciju prvog reda za sve BTEX komponente. Postignuto je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema pretpostavljenom modelu te je zaključeno da se predloženi model može uspješno primijeniti za opisivanje promatranog eksperimentalnog sustava.

Zahvala: Ovaj rad je dijelom financirala Hrvatska zaklada za znanost u okviru projekata IP 2022-10-8004.

5. Literatura

- [1] Mathur, A. K., Majumder, C. B., Chatterjee, S., Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media, *Journal of Hazardous Materials*, **148** (2007) 64-74, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.030
- [2] Gentner, D. R., Isaacman, G., Worton, D.R., Chan, A.W.H., Dallmann, T.R., Davis, L., Liu, S., Day, D.A., Russell, L.M., Wilson, K.R., Weber, R., Guha, A., Harley, R.A., Goldstein, A.H.: Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions, *PNAS*, **109** (2012) 45, 18318-18323, doi: 10.1073/pnas.121227210
- [3] Nørgaard, A. W., Jensen, K. A., Janfelt, C., Lauritsen, F. R., Clausen, P. A., Wolkoff, P.: Release of VOCs and Particles During Use of Nanofilm Spray Products, *Environmental Science & Technology*, **43** (2009) 7824-7830, doi: 10.1021/es9019468
- [4] <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality#Sources> *Pristupljeno:* 2024-03-15
- [5] Agüero, F. N., Barbero, B. P., Gambaro, L., Cadius, L. E., Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnOx/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, **91** (2009) 108-112, doi: 10.1016/j.apcatb.2009.05.012
- [6] Fiedler, N., Laumbach, R. R., Kelly-McNeil, K., Li, P., Fan, Z.-H., Zhang, J., Ottenweller, J.; Ohman-Strickland, P.; Kipen, H.: Health effects of a mixture of indoor air volatile organics, their ozone oxidation products, and stress, *Environmental Health Perspectives*, **113** (2005) 1542-1548, doi: 10.1289/ehp.8132
- [7] Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N.: Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles, *Science*, **276** (1997) 1045-1051, doi: 10.1126/science.276.5315.1045
- [8] Pandhy, P. K., Varshney, C. K.: Isoprene emission from tropical tree species, *Environmental Pollution*, **135** (2005) 101-109, doi: 10.1016/j.envpol.2004.10.003
- [9] Rene, E. R., Murthy, D. V. S., Swaminathan, T.: Performance evaluation of a compost biofilter treating toluene vapours, *Process Biochemistry*, **40** (2005) 2771-2779, doi: 10.1016/j.procbio.2004.12.010
- [10] Homer Babbidge Library, University of Connecticut Libraries. U.S. Environmental Protection Agency Home Page: Waste and Cleanup Risk Assessment Glossary, <http://www.epa.gov/oswer/riskassessment/glossary.htm> *Pristupljeno:* 2012-01-07
- [11] Li, W. B., Chu, W. B., Zhuang, M., Hua, J.: Catalytic oxidation of toluene on Mn containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions, *Catalysis Today*, **93** (2004) 205-209, doi: 10.1016/j.cattod.2004.06.042

- [12] Morales, M. R., Barbero, B. P., Cadús, L. E.: Evaluation and characterization of Mn-Cu mixed oxide catalysts for ethanol total oxidation: Influence of copper content, *Fuel*, **87** (2008) 1177-1186, doi: 10.1016/j.fuel.2007.07.015
- [13] Zhang, K., Ding, H., Pan, W., Mu, X., Qiu, K., Ma, J., Zhao, Y., Song, J., Zhang, Z.: Research Progress of a Composite Metal Oxide Catalyst for VOC Degradation, *Environmental Science & Technology*, **56** (2022) 9220–9236, doi: 10.1021/acs.est.2c02772
- [14] Shahzad Kamal, M., Razzak, S.A., Hossain, M. M.: Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review, *Atmospheric Environment*, **140** (2016) 117e134, doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.05.031
- [15] Mei, J., Zhao, S., Huang, W., Qu, Z., Yan, N.: Mn-Promoted Co₃O₄/TiO₂ as an Efficient Catalyst for Catalytic Oxidation of Dibromomethane (CH₂Br₂), *Journal of Hazardous Materials*, **318** (2016) 1-8, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.06.010
- [16] Tomatis, M., Xu, H. H., He, J.; Zhang, X.-D.: Recent Development of Catalysts for Removal of Volatile Organic Compounds in Flue Gas by Combustion: A Review, *Journal of Chemistry*, **2016** (2016) 1-15, doi: 10.1155/2016/8324826
- [17] Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., Leung, D. Y. C.: Low Temperature Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds: A Review, *Catalytic Science & Technology*, **5** (2015) 2649-2669, doi: 10.1039/C4CY01733A
- [18] Zhu, J., Li, H., Zhong, L., Xiao, P., Xu, X., Yang, X., Zhao, Z., Li, J.: Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis, *ACS Catalysis*, **4** (2014) 2917-2940, doi: 10.1002/chin.201444242
- [19] Kim, S. C., Shim, W. G.: Catalytic Combustion of Vocs over a Series of Manganese Oxide Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **98** (2010) 180-185, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.05.027
- [20] Rotter, H., Landau, M. V., Herskowitz, M.: Combustion of Chlorinated VOC on Nanostructured Chromia Aerogel as Catalyst and Catalyst Support, *Environmental Science & Technology*, **39** (2005) 6845-6850, doi: 10.1021/es0500052
- [21] Grimaud, A., Diaz-Morales, O., Han, B., Hong, W. T., Lee, Y. L., Giordano, L., Stoerzinger, K. A., Koper, M. T. M., Shao-Horn, Y.: Activating Lattice Oxygen Redox Reactions in Metal Oxides to Catalyse Oxygen Evolution, *Nature Chemistry*, **9** (2017) 457-465, doi: 10.1038/nchem.2695
- [22] Mei, J., Xie, J., Sun, Y., Qu, Z., Yan, N.: Design of Co₃O₄/CeO₂-Co₃O₄ Hierarchical Binary Oxides for the Catalytic Oxidation of Dibromomethane, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, **73** (2019) 134-141, doi: 10.1016/j.jiec.2019.01.016
- [23] Lu, T., Su, F., Zhao, Q., Li, J., Zhang, C., Zhang, R., Liu, P.: Catalytic oxidation of volatile organic compounds over manganese-based oxide catalysts: Performance, deactivation and future opportunities, *Separation and Purification Technology*, **296** (2022) 121436, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121436
- [24] Delimaris, D., Ioannides, T.: VOC oxidation over MnO_x-CeO₂ catalysts prepared by a combustion method, *Applied Catalysis B: Environmental*, **84** (2008) 1, 303-312, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.04.006

- [25] Lahousse, C., Bernier, A., Grange, P., Delmon, B., Papaefthimiou, P., Ioannides, T., Verykios, X.: Evaluation of γ -MnO₂ as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst, *Journal of Catalysis*, **178** (1998) 214-225, doi: 10.1006/jcat.1998.2148
- [26] Trawczyński, J., Bielak, B., Misła, W.: Oxidation of ethanol over supported manganese catalysts – effect of the carrier, *Applied Catalysis B: Environmental*, **55** (2005) 4, 277-285, doi: 10.1016/j.apcatb.2004.09.005
- [27] Lawson, S., Li, X., Thakkar, H., Rownaghi, A.A., Rezaei, F.: Recent Advances in 3D Printing of Structured Materials for Adsorption and Catalysis Applications, *Chemical Reviews*, **121** (2021) 10, 6246-6291, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00060
- [28] Chen L., Zhou S., Li M., Mo F., Yu S., Wei J.: Catalytic Materials by 3D Printing: A Mini Review, *Catalysts*, **12** (2022) 10, 1081, doi: 10.3390/catal12101081
- [29] Car, F., Brnadić, G., Tomašić, V., Vrsaljko, D.: Advanced preparation method of monolithic catalyst carriers using 3D-printing technology. *Progress in Additive Manufacturing*, **7** (2022) 797-808, doi: 10.1007/s40964-022-00266-x
- [30] Zhu, J., Wu, P., Chao, Y., Yu, J., Zhu, W., Liu, Z., Xu, C.: Recent advances in 3D printing for catalytic applications, *Chemical Engineering Journal*, **433** (2022) 1, 1385-8947, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134341>
- [31] Hosseini, S., Moghaddas, H., Masoudi Soltani, S., Kheawhom, S.: Technological applications of honeycomb monoliths in environmental processes: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, **133** (2020) 286-300, doi: 10.1016/j.psep.2019.11.020
- [32] Duprat, F.: Light-off curve of catalytic reaction and kinetics, *Chemical Engineering Science*, **57** (2002) 901-911, doi: 10.1016/S0009-2509(01)00409-2
- [33] Hawthorn, R.D.: Afterburner catalysts-effect of heat and mass transfer between gas nad catalyst surface, *AIChE Symposium Series*, **70** (1974) 137, 428-438
- [34] Car, F.: Razvoj monolitnih katalizatora za katalitičku oksidaciju aromatskih hlapljivih organskih spojeva primjenom tehnologije 3D-ispisa, Sveučilište u Zagreb, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, doktorski rad, 2022.

Usporedba različitih mineralnih i biljnih ulja kao medija za gašenje u procesu kaljenja

Božidar Matijević¹, Izabela Martinez¹

¹Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb

Sažetak: Postizanje martenzitne mikrostrukture kod čeličnih obradaka nakon kaljenja nužno je za dobivanje odgovarajućih željenih mehaničkih svojstava. Općenito, svojstva postignuta gašenjem s temperature austenitizacije ne ovise samo o svojstvima materijala koji se toplinski obrađuje, već i o svojstvima medija za ohlađivanje. Poznavanjem fizikalnih i kemijskih svojstava te karakteristika ohlađivanja korištenog sredstva za gašenje možemo preciznije kontrolirati proces gašenja. Danas se od sredstava za gašenje najčešće koriste mineralna ulja, međutim, zbog ekološke prihvatljivosti i obnovljivosti sve se više istražuje primjena biljnih ulja. Ovaj rad istražuje razlike između fizikalnih i kemijskih svojstava različitih konvencionalnih mineralnih ulja i biljnih ulja, ali i razlike u tehničkim performansama ovih ulja dobivenih na temelju karakteristika ohlađivanja izmjerenih prema standardu ISO 9950.

Gljučne riječi: gašenje, medij za ohlađivanje, mineralna ulja, biljna ulja

1. Uvod

Različiti postupci toplinske obrade široko se primjenjuju u industriji kako bi se poboljšala mehanička svojstva čeličnih komponenti [1]. Kaljenje je jedan od najčešćih postupaka za poboljšanje konačnog proizvoda u industriji čelika kojim se prvenstveno povećava tvrdoća, a uključuje zagrijavanje predmeta na temperaturu austenitizacije (θ_a), zadržavanje na toj temperaturi određeno vrijeme te zatim brzo hlađenje na sobnu temperaturu (gašenje) kako bi se postigla transformacija u martenzitnu mikrostrukturu [2,3]. Faze u mikrostrukтури koje se dobivaju provođenjem toplinske obrade mogu se kontrolirati prilagođavanjem procesnih parametara [1]. Stoga, uranjanje u sredstvo za gašenje najkritičniji je dio postupka kaljenja [4]. Suviše sporo hlađenje može dovesti do stvaranja nepoželjnih mikrostruktura poput ferita i perlita, dok suviše brzo hlađenje može deformirati materijale zbog toplinskog šoka [5,6]. Stoga je vrlo važno odabrati odgovarajuće sredstvo za gašenje za određenu namjenu. Razli-

čite vrste ulja, voda i polimerne otopine samo su neka od sredstava za gašenje koja omogućuju brzo i kontrolirano hlađenje čelika [6]. Mineralna ili naftna ulja najčešće se koriste kao sredstva za gašenje jer pružaju odgovarajuće brzine hlađenja i time minimiziraju rizike od zaostalih naprezanja i deformiranja materijala [2,7]. Međutim, unatoč mnogim prednostima i primjenama, kod takvih sredstava postoje mane i ograničenja, poput stvaranja parnog omotača koji okružuje predmet na početku hlađenja i smanjuje brzinu hlađenja (jedna od tri faze Leidenfrost-ovog fenomena), ali, što je još važnije, štetna su za okoliš i zdravlje, neobnovljiva su i nisu biorazgradiva [2,4,8]. Posljednjih desetljeća, povećana svijest o okolišu i potreba za prepoznavanjem važnosti okolišnih pitanja u vezi s globalnim zatopljenjem potiču inovacije i održivi razvoj u cijeloj industrijskoj proizvodnji [9]. Procjene manjeg utjecaja u smislu globalnog zatopljenja, očuvanja vode, onečišćenja i toksičnosti za ljude, te potreba za smanjenjem ovisnosti o uvozu sirove nafte dovele su do potrage za mogućim ekološki prihvatljivijim alternativama mineralnim i naftnim uljima za gašenje [10]. Zbog svoje biorazgradivosti, obnovljivosti i netoksičnosti, biljna ulja istražuju se kao inovativna alternativa takvim uljima [11,12]. Neka istraživanja pokazuju da su biljna ulja pokazala izvrsna svojstva podmazivanja i poželjne karakteristike u laboratorijskim ispitivanjima, što ih čini vrlo atraktivnim mazivima za mnoge praktične primjene [10,12]. U ovom radu provedeno je usporedno istraživanje između mineralnih i biljnih ulja. Da bi se dobila pregledna ocjena performansi hlađenja biljnim uljima u usporedbi s performansama hlađenja mineralnim uljima, utvrđene su fizikalne i kemijske karakteristike, krivulje hlađenja i karakteristike ohlađivanja prema ISO 9950. U istraživanju su korištena dva komercijalna mineralna ulja te dva biljna ulja, maslinovo ulje i ulje repice.

2. Eksperimentalni dio

U ovom radu uspoređena su različita ulja na temelju njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava, ali i krivulja hlađenja i karakteristika ohlađivanja dobivenih provođenjem ispitivanja prema ISO 9950. Ukupno je ispitano i uspoređeno 4 različita uzorka ulja, od kojih su 2 komercijalna mineralna ulja, a preostala 2 su biljna ulja (maslinovo ulje i ulje repice). Od dva komercijalna mineralna ulja, nazvana mineralno ulje 1 i mineralno ulje 2, jedno ima manje aditiva (0,5 % mase), dok drugo ima više aditiva (3 % mase). Korisna svojstva za identifikaciju određenog ulja za gašenje su njegova fizikalna i kemijska svojstva. Korištenjem standardiziranih laboratorijskih metoda za određivanje fizikalnih i kemijskih svojstava, provedena su ispitivanja karakterističnih svojstava odabranih uzoraka ulja. Ulja su opisana prema izgledu i boji, gustoći, kinematičkoj viskoznosti pri 40 °C, kinematičkoj viskoznosti pri 100 °C, indeksu viskoznosti, baznom broju, kiselom broju, plamištu, točki tečenja, koroziji na bakru i isparljivosti. Mjerne jedinice i opis svakog svojstva prikazani su u Tablici 1.

Tablica 1: Opis fizikalnih i kemijskih svojstava ulja za gašenje

Svojstvo	Mjerna jedinica	Opis
Izgled i boja	-	Vizualni opis ispitivanog uzorka
Gustoća	g/cm ³	Odnos mase i volumena
Kinematička viskoznost	mm ² /s	Omjer dinamičke viskoznosti i gustoće
Indeks viskoznosti	-	Pokazuje kako se viskoznost mijenja promjenom temperature
Bazni broj	mgKOH/g	Količina KOH u mg potrebna za neutralizaciju svih alkalnih komponenti u 1 g uzorka
Kiselinski broj	mgKOH/g	Predstavlja mjeru kiselosti ulja
Plamište	°C	Temperatura do koje treba zagrijati fluid da bi se upalio otvorenim plamenom
Točka tečenja	°C	Temperatura pri kojoj ulje mijenja agregatno stanje iz tekućeg u kruto
Korozija na bakru (Cu, 100 °C, 3 h)	-	Pokazuje ponašanje ulja u prisutnosti kisika
Isparljivost (Noack)	%	Količina ulja koja ispari u propisanom vremenu pri propisanoj temperaturi

Izgled i boja su fizička svojstva ulja za brzo hlađenje koja se određuju vizualno. Gustoća ulja mjerena je prema ASTM D4052. Kinematička viskoznost ispitana je na temperaturama od 40 °C i 100 °C prema ISO 3104 pomoću kapilarnog viskozimetra. Kapilara je napunjena određenom količinom tekućine, a zatim zagrijana na određenu temperaturu. Kada se kapilara zagrije, ventili se otvaraju, te tekućina počinje teći kroz kapilaru. Mjereno je vrijeme koje je potrebno da tekućina prođe kroz kapilaru. Mjerenjem potrebnog vremena za ulje da procuri kroz kapilaru i množenjem s kapilarnom konstantom dobiva se kinematički viskozitet. Indeks viskoznosti određen je na temelju kinematičkih viskoznosti pri 40 °C i 100 °C prema ISO 2909. Točka paljenja određena je prema ISO 2592. Točka tečenja mjerena je prema ISO 3016. Postupak određivanja korozije bakrom ispitan je prema ISO 2160 stavljanjem uzorka ispitivanog ulja i bakrene ploče u staklenu epruvetu. Epruveta s uljem i pločom zatim se postavlja u uređaj koji imitira uvjete eksploatacije. Uređaj zagrijava epruvetu na temperaturu od 120 °C. Nakon 3 sata, epruveta se vadi i promatraju se promjene na bakrenoj ploči. Bakrena ploča mijenja boju i uspoređuje se s spektralnom bojom na ASTM ljestvici, čime se određuje klasa otpornosti na oksidaciju. Isparljivost ulja ispitana je pomoću Noack testa, standardizirane laboratorijske metode za procjenu isparljivosti ulja na visokim temperaturama. Uzorak ulja ulijeva se u automatski uređaj za određivanje isparavanja. U uređaju se ispitivani uzorak ulja zagrijava na temperaturu od 250 °C tijekom razdoblja od 1 sata, dok se mjeri količina isparavajućih komponenti ulja. Količina isparenih komponenti izražena je kao gubitak mase u

postotku, pri čemu što je manji gubitak mase, to je veća otpornost ulja na isparavanje na visokim temperaturama. Kako bi se predvidjelo ponašanje sredstava za brzo hlađenje, također je proveden ubrzani test oksidacije (Baader test starenja) prema DIN 51554. Prikazane su i sljedeće karakteristike sredstava za brzo hlađenje: kinematički viskozitet pri 40 °C nakon ispitivanja, povećanje viskoznosti pri 40 °C, kiselinški broj nakon ispitivanja, porast kiselinškoj broja te IR spektar prije i nakon ispitivanja. Za praćenje procesa hlađenja u svrhu ispitivanja karakteristika ohlađivanja ulja za gašenje korištena je mjerna sonda dimenzija Φ 12,5 x 60 mm izrađena od legure Inconel 600, s izoliranim termoparom tipa K (promjera 1,5 mm) ugrađenim u središte sonde s poliranom ili fino obrađenom površinom. Mjerna sonda je sastavni dio IVF Smart Quench mjernog i analitičkog sustava. IVF Smart Quench mjerni sustav sastoji se od mjerne sonde, peći, mjernog spremnika, elektroničkog sustava za prikupljanje podataka i računalnog programa IVF SQ Integra. Provođenje ispitivanja krivulja hlađenja sastoji se od faze zagrijavanja mjerne sonde na temperaturu od 855 °C i faze hlađenja sonde u ispitivanim, mirnim uljima za gašenje. Tijekom hlađenja, elektronički mjerni sustav bilježi i pohranjuje vrijednosti temperature u središtu testne sonde s odabranom frekvencijom uzorkovanja.

Tablica 2: Karakteristike ohlađivanja sredstava za gašenje

Karakteristike hlađenja	Mjerna jedinica	Opis
CR_{max}	°C/s	Maksimalna brzina hlađenja
$T(CR_{max})$	°C	Temperatura pri kojoj dolazi do maksimalne brzine hlađenja
$t(CR_{max})$	s	Vrijeme nakon kojeg se postiže maksimalna brzina hlađenja
CR_{300}	°C/s	Brzina hlađenja pri 300 °C
CR_{550}	°C/s	Brzina hlađenja pri 550 °C
Vrijeme do 600 °C	s	Vrijeme hlađenja do 600 °C
Vrijeme do 400 °C	s	Vrijeme hlađenja do 400 °C
Vrijeme do 200 °C	s	Vrijeme hlađenja do 200 °C
T_{vp}	°C	Temperatura prijelaza iz faze parnog omotača u fazu mjehuričastog vrenja
T_{cp}	°C	Temperatura prijelaza iz faze mjehuričastog vrenja u konvekcijski prijelaz topline

Temperatura mjerne sonde na početku hlađenja bila je 855 °C. Početna temperatura postavljena je na 850 °C, a razlog odabira temperature zagrijavanja od 855 °C je taj što sonda mora biti premještena iz peći u ispitivana sredstva za gašenje. Vrijeme

zagrijavanja mjerne sonde bilo je 5 minuta. Temperatura ispitivanih ulja za gašenje na početku snimanja krivulja hlađenja bila je 80 °C, a volumen uzorka ulja bio je 2 litre. Vrijeme prikupljanja zapisa o hlađenju središta uzorka bilo je 60 sekundi. Frekvencija uzorkovanja bila je 100 zapisa/sekundi. Korištenjem računalnog programa IVF SQ Integra i zabilježenih podataka o hlađenju središta sonde određen je izgled i vrijednosti krivulja temperature i brzine hlađenja te sljedeći izračunati podaci prikazani u Tablici 2.

3. Rezultati ispitivanja

Fizikalna i kemijska svojstva mineralnog ulja 1, mineralnog ulja 2, maslinovog ulja i ulja repice dobivena standardiziranim laboratorijskim metodama prikazana su u Tablici 3.

Tablica 3: Fizikalna i kemijska svojstva ispitivanih sredstava za gašenje

Svojstva	Mjerna jedinica	Sredstvo za gašenje			
		Mineralno ulje 1	Mineralno ulje 2	Maslinovo ulje	Ulje repice
Izgled i boja	-	Bistro, smeđe	Bistro, smeđe	Bistro, žuto	Bistro, žuto
Gustoća	g/cm ³	0,8540	0,8579	0,9151	0,9204
Kinematička viskoznost pri 40 °C	mm ² /s	22,10	24,05	39,88	35,46
Kinematička viskoznost pri 100 °C	mm ² /s	4,38	4,69	8,70	8,16
Indeks viskoznosti	-	107	113	204	215
Bazni broj	mgKOH/g	0,35	1,89	0,03	0,02
Kiselinski broj	mgKOH/g	0,02	0	0,23	0,06
Plamište	°C	195	205	288	320
Točka tečenja	°C	-18	-15	-18	-30
Korozija na bakru	-	1b	1a	1a	1a
Isparljivost (Noack)	%	23,0	23,8	0,5	0,5
Baader test oksidacije, 110 °C / 72 h					

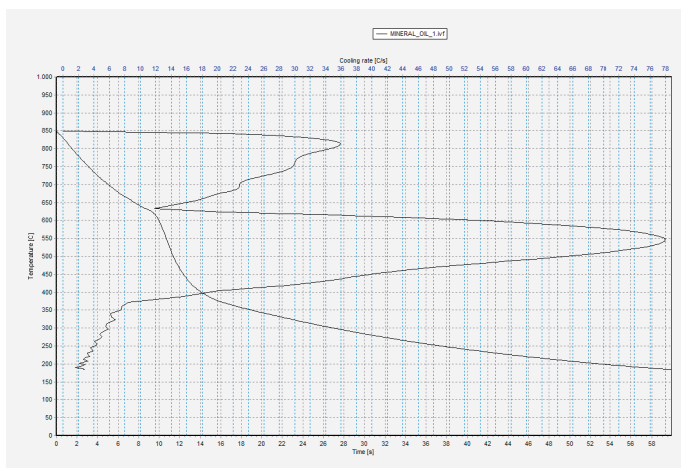
Svojstva	Mjerna jedinica	Sredstvo za gašenje			
		Mineralno ulje 1	Mineralno ulje 2	Maslinovo ulje	Ulje repice
Kinematička viskoznost pri 40 °C, nakon ispitivanja	mm ² /s	22,39	24,20	48,85	51,87
Porast kinematičke viskoznosti pri 40 °C	%	1,31	0,21	22,49	46,28
Kiselinski broj nakon ispitivanja	mgKOH/g	0,04	0,00	0,70	0,28
Porast kiselinskog broja	%	100,00	0,00	204,35	366,68
IR spektar prije ispitivanja	-	tipičan	tipičan	tipičan	tipičan
IR spektar nakon ispitivanja	-	Nema vrha oksidacije	Nema vrha oksidacije	Vrh oksidacije 1555 cm ⁻¹	Jaki vrh oksidacije 1559 cm ⁻¹

Ispitivanje je pokazalo da su vrijednosti viskoznosti biljnih ulja znatno veće od vrijednosti viskoznosti komercijalnih mineralnih ulja, što bi smanjilo brzinu hlađenja tijekom procesa kaljenja. Također, vrijednosti indeksa viskoznosti biljnih ulja veće su od onih za mineralna ulja, što znači da je njihova viskoznost više ovisna o temperaturi. Vrijednosti temperature plamišta veće su za biljna ulja, što rezultira manjim rizikom od zapaljenja pri povišenim temperaturama. Vrijednosti temperature točke tečenja za sve uzorke sredstava za gašenje zadovoljavaju potrebe procesa kaljenja. Bazni i kiselinski broj mineralnih ulja pokazali su povoljnije rezultate od onih za biljna ulja, što može rezultirati manjim rizikom od korozije. Noack test isparljivosti pokazao je da su vrijednosti dobivene za maslinovo i ulje repice manje od 1 %, dok su one dobivene za mineralna ulja znatno veće, što ukazuje na manju štetnost biljnih ulja za ljude. Nadalje, nakon provedbe Baader testa, vidljiva je velika oksidacija ulja repice i maslinovog ulja zbog povećanja kiselinskog broja i kinematičke viskoznosti. Mineralno ulje 1 ima manje aditiva (0,5 % mase), pa se kiselinski broj promijenio, dok Mineralno ulje 2 ima više aditiva (3,0 % mase) i uopće ne dolazi do oksidacije. Karakteristike hlađenja mineralnog ulja 1, mineralnog ulja 2, maslinovog ulja i ulja repice, mjenjenih prema ISO 9950 standardu, prikazane su u Tablici 4.

Tablica 4: Karakteristike ohlađivanja ispitivanih ulja za gašenje

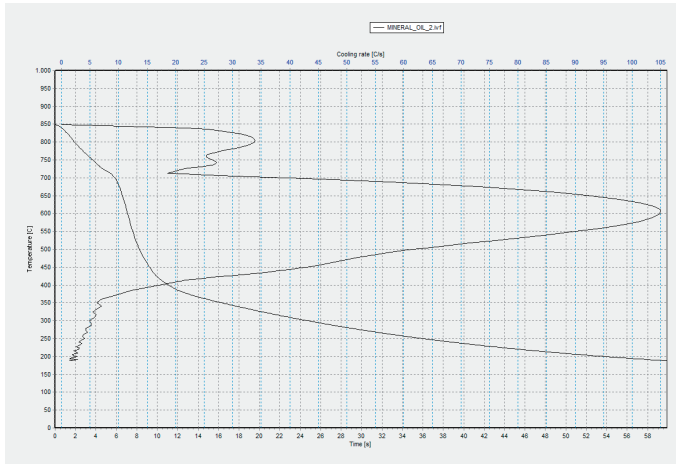
Karakteristike ohlađivanja	Mjerna jedinica	Ispitivano ulje za gašenje			
		Mineralno ulje 1	Mineralno ulje 2	Maslinovo ulje	Ulje repice
CR_{max}	°C/s	77,98	105,07	98,96	109,49
$T(CR_{max})$, °C	°C	543,43	603,28	626,73	652,05
$t(CR_{max})$	s	10,78	7,06	5,08	3,09
CR_{300}	°C/s	5,77	4,89	11,27	11,45
CR_{550}	°C/s	77,90	90,15	71,72	70,15
Vrijeme do 600 °C	s	9,97	7,09	5,35	3,59
Vrijeme do 400 °C	s	14,09	11,08	9,58	7,68
Vrijeme do 200 °C	s	53,02	53,80	36,96	35,58
T_{yp}	°C	632,17	716,98	761,95	849,57
T_{ep}	°C	370,21	378,07	329,16	268,10

Krivulje “temperatura-vrijeme ohlađivanja” i “brzina ohlađivanja-temperatura” za mineralno ulje 1 prikazane su na Slici 1.



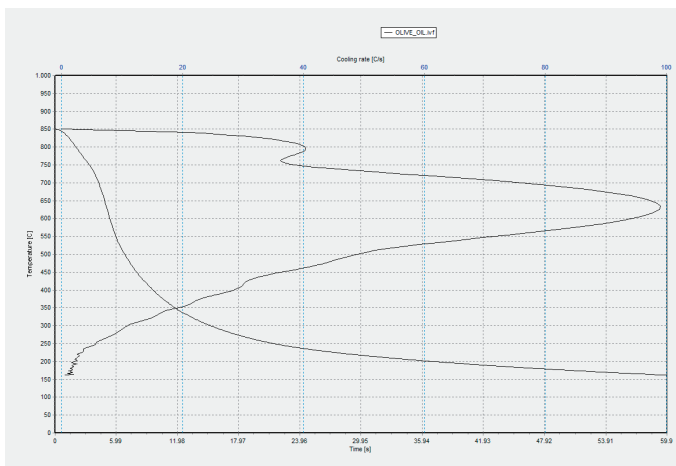
Slika 1: Krivulje “temperatura-vrijeme ohlađivanja” i “brzina ohlađivanja-temperatura” za mineralno ulje 1

Krivulje „temperatura-vrijeme ohlađivanja“ i „brzina ohlađivanja-temperatura“ za mineralno ulje 2 prikazane su na Slici 2.

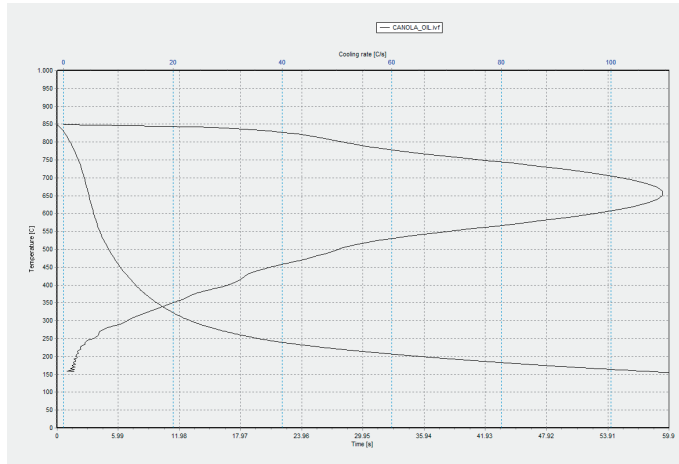


Slika 2: Krivulje “temperatura-vrijeme ohlađivanja” i “brzina ohlađivanja-temperatura” za mineralno ulje 2

Krivulje “temperatura-vrijeme ohlađivanja“ i “brzina ohlađivanja-temperatura” za maslinovo ulje prikazane su na Slici 3.

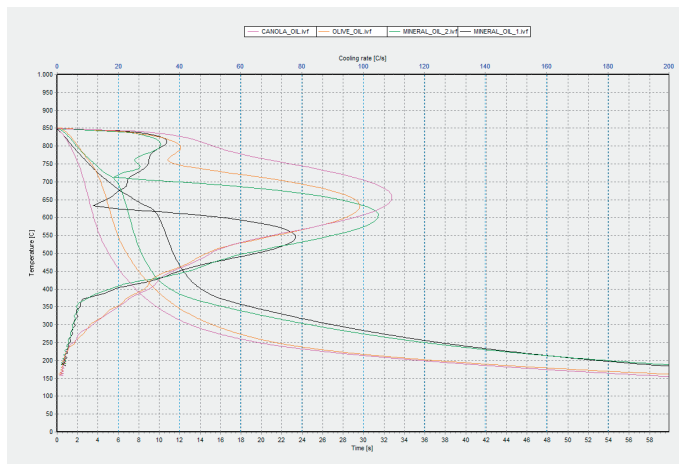


Slika 3: Krivulje „temperatura-vrijeme ohlađivanja“ i „brzina ohlađivanja-temperatura“ za maslinovo ulje



Slika 4: Krivulje „temperatura-vrijeme ohlađivanja“ i „brzina ohlađivanja-temperatura“ za ulje repice

Krivulje „temperatura-vrijeme ohlađivanja“ i „brzina ohlađivanja-temperatura“ za ulje repice prikazane su na Slici 4. Krivulje ohlađivanja za sva ispitana ulja prikazane su na Slici 5.



Slika 5: Krivulje ohlađivanja za mineralno ulje 1, mineralno ulje 2, maslinovo ulje i ulje repice

4. Zaključak

Karakteristike ohlađivanja ulja za gašenje koje utječu na kvalitetu i brzinu hlađenja predmeta tijekom procesa kaljenja rezultat su fizikalnih i kemijskih svojstava tih ulja. Provedeno je ispitivanje fizikalnih i kemijskih svojstava te karakteristika ohlađivanja dvaju komercijalnih mineralnih ulja i dvaju biljnih ulja. Može se zaključiti da, s obzirom na sličnost rezultata u pogledu karakteristika ohlađivanja, biljna ulja mogu biti prikladna za procese kaljenja. Međutim, provođenjem Baader testa u svrhu procjene dugoročnog ponašanja sredstava za gašenje, kod maslinovog ulja i ulja repice uočeno je povećanje kiselinskog broja i kinematičke viskoznosti, što ukazuje na visoku oksidaciju ulja, a posljedično i značajnu promjenu svojstava tijekom uporabe. S obzirom na važnost održivog razvoja, biljna ulja predstavljaju zanimljivu zamjenu za postojeća industrijska ulja koja se koriste u procesu kaljenja, međutim, prilikom odabira odgovarajućeg sredstva za gašenje, dugotrajnost je važan aspekt. Iz tog je razloga potrebno provesti daljnja ispitivanja u svrhu analiziranja oksidacijske i termičke stabilnosti biljnih ulja, s ciljem istraživanja promjene njihovih svojstava tijekom uporabe i moguće primjene u eksploataciji.

5. Literatura

- [1] Laxmi, B., Sharma, S., Pk, J., Hegde, A.: Quenchant oil viscosity and tempering temperature effect on mechanical properties of 42CrMo4 steel, *Journal of Materials Research and Technology*, **16** (2022), 581-587, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.11.152
- [2] Prathviraj, M. P., Samuel, A., Narayan Prabhu, K.: Reprocessed waste sunflower cooking oil as quenchant for heat treatment, *Journal of Cleaner Production*, **269** (2020), 122276, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.122276
- [3] Matijević, B., Pedišić, L.J.: Influence of Additive Chemistry on the Physical, Chemical and Cooling Properties of Quenching Oils, *Materials Performances Characterisation*, **3** (2014) 283-292, doi: 10.1520/MPC20130105.
- [4] Kerekes, G., Baan, M., Felde, I.: Possibility of Use Bio Oils as Quenchant, (2016), doi: 10.26649/musci.2016.082
- [5] Brito, P., Ramos, A., Resende, L. P., De Faria, D. A., Ribas, O. K.: Experimental investigation of cooling behavior and residual stresses for quenching with vegetable oils at different bath temperatures, *Journal of Cleaner Production*, **216** (2019) 230-238, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.01.194
- [6] Lee, S. G., Kaviani, M., Lee, J.: Role of quenching method on cooling rate and microstructure of steels: Variations in coolant and its flow arrangement, *Intional Journals. of Heat and Mass Transformations*, **189** (2022) 122702, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2022.122702

- [7] Scott MacKenzie, D.: Selection of oil quenchants for heat treating processes, *International Journal of Heat Treatment and Surface Engineering*, **8** (2014) 8-14, doi: 10.1179/1749514813Z.00000000089
- [8] Venkitesh, V., Dash, S.: Role of extended surfaces on the enhancement of quenching performance, *International Journal of Thermal Science*, **171** (2022) 107235, doi: 10.1016/j.ijthermalsci.2021.107235
- [9] Akbar, H. I., Surojo, E. A., Prabowo, A. R.: Experimental study of quenching agents on Al6061–Al₂O₃ composite: Effects of quenching treatment to microstructure and hardness characteristics, *Results Engineering*, **6** (2020) 100105, doi: 10.1016/j.rineng.2020.100105
- [10] Lenzi, F., Campana, G., Lopatriello, A., Mele, M., Zanotti, A.: About the Use of mineral and vegetable Oils to improve the Sustainability of Steel Quenching, *Procedia Manufacturers*, **33** (2019) 701-708, doi: 10.1016/j.promfg.2019.04.088
- [11] Bhagyalaxmi, B., Sharma, S. Jayashree, P. K., Hegde, A.: Vegetable oil quench effect on impact toughness and hardness of 42CrMo4 steel, *Materials Today Proceeding*, **63** (2022) 113-116, doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.349
- [12] Fox, N. J., Stachowiak, G. W.: Vegetable oil-based lubricants: A review of oxidation, *Journal of Tribology International*, **40** (2007) 1035–1046, doi: 10.1016/j.triboint.2006.10.001

Razvoj novog koncepta fotonaponskog-toplinskog kolektora sa organskim fazno promjenjivim materijalom

Sandro Nižetić¹, Mišo Jurčević¹

¹Sveučilište u Splitu, Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Ruđera Boškovića 32, 21000 Split

Sažetak: U radu se prezentira dizajn novog fotonaponskog-toplinskog kolektora (FTK) koji je razvijen u sklopu znanstvenog projekta financiranog od Hrvatske zaklade za znanost. Hibridno hlađenje podrazumijeva pasivni (fazno-promjenjivi materijal-FPM) i aktivni (vodeno hlađenje) pristup hlađenju s ugrađenim sustavom pametne regulacije. Novopredloženi FTK dizajn sastoji se od četiri rashladna bloka ispunjena organskim fazno-promjenjivim materijalom, tj. svinjskom mašču kao organskim FPM. U blokove su integrirane ravne cijevi s vodom u ulozi radnog fluida. Integralna evaluacija dizajna FTK kolektora uzima u obzir energetska učinkovitost te ekonomske i ekološke aspekte. FTK dizajn je eksperimentalno ispitan u uvjetima mediteranske klime na geografskoj lokaciji u gradu Splitu. Sustav je eksperimentalno monitoriran nekoliko mjeseci pri čemu je maksimalna postignuta ukupna energetska učinkovitost ispitivanog sustava iznosila 62,2% (očekivana prosječna godišnja ukupna energetska učinkovitost je niža od 50%). Ekonomska analiza je pokazala da se nivelirani trošak ukupno proizvedene energije iz FTK kolektora kreće u rasponu od 0,056 €/kWh do 0,083 €/kWh uz vrijeme povrata investicije od 4 godine.

Ključne riječi: fotonaponski-toplinski kolektor, fazno promjenjivi materijal, hlađenje, obnovljivi izvori energije

1. Uvod

Poticanje primjene obnovljivih izvora energije [1] iznimno je važno sa stajališta nužne energetske tranzicije [2], u cilju racionalizacije potrošnje ograničenih fosilnih resursa a time i smanjena štetnog utjecaja u okoliš energetskih tehnologija baziranih na uporabi fosilnih goriva [3]. U konačnici, krajnji cilj je potpuni prelazak s fosilnih tehnologija na čiste energetske tehnologije bazirane na obnovljivim izvorima energije

je. Pored navedenog iznimno je važno i osigurati povećanje energetske učinkovitosti postojećih energetskih tehnologija kao i u domeni sustava za skladištenje energije. Sukladno trenutnim trendovima, tj., gledano na globalno instalirane energetske kapacitete obnovljivih izvora energije, fotonaponske elektrane prednjače, a prate ih vjetroelektrane. Primjerice prema [4] samo u 2022. godini oko 90% od sveukupno dodanih kapaciteta obnovljivih izvora energije odnosi se upravo na fotonaponske sustave i vjetroelektrane. Prema istoj analizi solarni kapaciteti su u 2022. pridonijeli u iznosu od preko 180 GW novo instaliranih kapaciteta, dok su vjetroelektrane pridonijele u iznosu od oko 75 GW. Vidljiva je dominacija solarnih kapaciteta u odnosu na druge obnovljive izvore energije, a takav se scenarij rasta očekuje i u narednim dekadama, sukladno ciljevima energetske tranzicije. Trenutno ukupno godišnje dodani solarni kapaciteti primarno se odnose na fotonaponske elektrane a u cilju povećanja proizvodnje električne energije obnovljivim putem, dok su solarni toplinski sustavi ipak bitno manje zastupljeni u sveukupno dodanim kapacitetima na godišnjoj razini. Proizvodnja električne energije iz fotonaponskih elektrana danas je uglavnom većinski bazirana na upotrebi silicijskih fotonaponskim tehnologija. Radi se o najstarijim ali i najpouzdanijim fotonaponskim tehnologijama uz razumnu ekonomsku prihvatljivost te široku dostupnost globalno. Silicijske fotonaponske tehnologije pojavljuju se na tržištu u dvije najčešće varijante, tj., u vidu mono ili poli kristalnih fotonaponskih panela (FN). Mono-kristalni fotonaponski paneli imaju veću učinkovitost od polikristalnih ali i veću tržišnu cijenu jer se kod proizvodnje istih pojavljuje veća količina škartu uz veću energiju potrebnu za proizvodnju. Učinkovitost silicijskih fotonaponskih tehnologija je u realnim uvjetima obično manja od 20%, [5]. Na učinkovitost fotonaponskih tehnologija utječe značajno i radna temperatura fotonaponskog panela kao i okoliš u kojem je smještena fotonaponska elektrana. Naime, kod povišenih radnih temperatura fotonaponskih panela pojavljuje se degradacija učinkovitosti, a koja se obično kreće u rasponu od 0,4%/°C to 0,6%/°C za najčešće korištene silicijske fotonaponske tehnologije [6]. U pogledu degradacije učinkovitosti najosjetljivije su upravo poli-kristalne fotonaponske tehnologije, koje su u posljednjoj dekadi bile i najšire zastupljene, pogotovo kod elektrana viših nazivnih instaliranih električnih snaga. Primjenom različitih tehnologija hlađenja, kao primjerice aktivnih [7] ili pasivnih [8] tehnika, moguće je smanjiti degradaciju učinkovitosti, ali i povećati životni vijek FN panela. Trenutno u smislu proizvodnih kapaciteta danas dominiraju mono kristalni silicijski paneli s nominalnim električnim nazivnim snagama preko 400 W po panelu. Globalno gledano većina instaliranih FN panela je u azijskoj regiji, odnosno primarno Kini a na koju otpada približno polovina od ukupno nadodanih kapaciteta fotonaponskih elektrana. Nadalje, većina vodećih proizvođača fotonaponskih tehnologija se upravo nalazi u Kini koja dominira svjetskom proizvodnjom. Jedan od velikih nadolazećih izazova fotonaponskih tehnologija, a s obzirom na značajan rast ukupno globalno instaliranih kapaciteta, je i problem recikliranja istih, [9]. Naime, trenutne tehnologije recikliranja fotonaponskih panela su ekonomski nepovoljne i praćene su značajnim štetnim utjecajima na okoliš [10]. S druge strane FN panel spada pod opasan otpad i ne može se tek tako "baciti" u okoliš. Sukladno procjena-

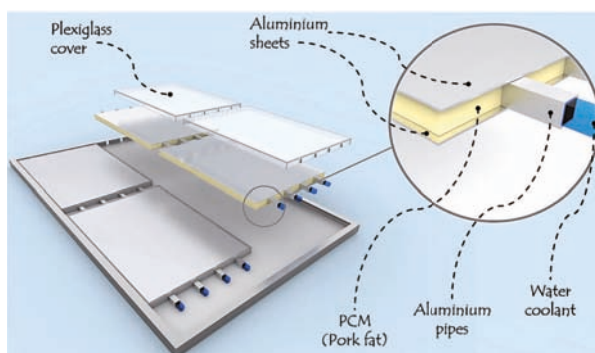
ma IRENA međunarodne asocijacije do kraja 2050. očekuje se oko 78 miliona tona otpada od dotrajalih fotonaponskih elektrana [11]. Stoga, recikliranje fotonaponskih sustava je jedan od najznačajnijih problema koji se mora unaprijediti kako bi se smanjili troškovi recikliranja i umanjio nepovoljan utjecaj na okoliš. U smislu primjene danas se fotonaponske tehnologije najčešće koriste u vidu fotonaponskih elektrana, primjerice krovnih ili samostojećih, ali sve više se razvija i širenje njihove primjene i na druga područja kao primjerice u slučaju fotonaponskih plutajućih elektrana (*Floating Photovoltaics*) [12] ili koncepta agri-fotonapona (*Agrivoltaics*) koji se koristi u primjeni kod proizvodnje hrane [13]. U cilju povećanja ukupne učinkovitosti, kao i mogućnosti pokrivanja potreba za električnom i toplinskom energijom, razvijeni su fotonaponski toplinski sustavi (FTK) [14]. Glavna prednost FTK sustava je mogućnost proizvodnje više oblika energije na istoj osunčanoj površini putem fotonaponsko-toplinskog kolektora (FTK), a što značajno povećava ukupnu učinkovitost. Takvi sustavi pogodni su primjerice upravo za kućanstva gdje postoje potrebe za toplinskom i električnom energijom ili općenito u primjenama gdje postoje navedene energetske potrebe, a mogu se pokriti primjenom FTK sustava. U nekoliko zadnjih godina razvijane su različite varijante FTK kolektora u cilju povećanja toplinske i električne učinkovitosti, ali i osiguranja fleksibilnosti s obzirom na različite trenutne prohtjeve za toplinskom i električnom energijom. Glavni trenutni izazov FTK sustava je smanjivanje specifičnog troška instalacije koji je uglavnom preko 300 €/m² [15] ovisno o specifičnom dizajnu. Smanjivanju troška može se doprinijeti boljim dizajnom FTK kao ključnog dijela FTK sustava. Trenutni tržišno dostupni koncepti FTK sustava osiguravaju povećanje električne učinkovitosti do 20% (gledano u odnosu na referenti, tj., neohlađeni FN panel), dok se toplinska učinkovitost za većinu konceptata kreće obično u rasponu od 50% do 70%. S različitim dizajnom FTK kolektora postižu se i različita povećanja električne i toplinske učinkovitosti, a gdje je suštinski dizajn upravo potrebno prilagoditi prohtjevima, tj., specifičnim potrebama za toplinskom i električnom energijom.

U ovom radu prezentiran je koncept novo razvijenog solarnog-toplinskog kolektora s organskim fazno promjenjivim materijalom (svinjska mast) razvijenom u sklopu znanstvenog projekta financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost. Prezentirani su i podaci eksperimentalnog istraživanja novo razvijenog koncepta FTK u okolnostima Mediteranske klime na geografskoj lokaciji grada Splita.

2. Novo razvijeni koncept fotonaponskog-toplinskog kolektora

Glavna karakteristika novo razvijenog koncepta FTK kolektora je specifični dizajn u kojem se primjenjuje fazno promjenjivi materijal (FPM). Primijenjeni FPM je organskog podrijetla tj., svinjska mast. Glavni razlog korištenja svinjske masti kao FPM-a je značajno niža jedinična cijena (€/kg) u odnosu na komercijalno dostupne FPM-a, koji su obično na bazi parafina, praćeni relativno viskom jediničnom cijenom koja se

kreće obično u rasponu od 5 €/kg do 15 €/kg. Nadalje, u pitanju je i okolišni aspekt s obzirom da je proizvodnja komercijalnih FPM-a na bazi parafina povezana s nepovoljnim utjecajima po okoliš. U tome pogledu primijenjena svinjska mast predstavlja prihvatljivije rješenje po okoliš. Sami koncept dizajna FTK kolektora prikazan je na Slici 1.

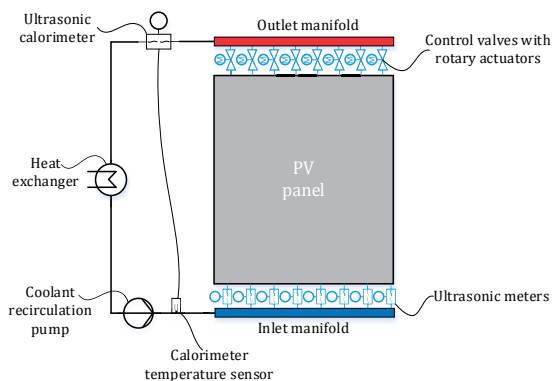


Slika 1: Shematski prikaz koncepta dizajna FTK [16]

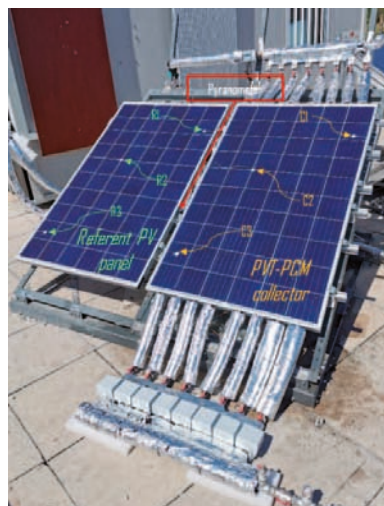
Dizajn FTK kolektora sastoji se iz četiri specifična rashladna bloka koja su ispunjena FPM-om, te u kojima se nalaze po četiri aluminijske cijevi kroz koje protječe voda. Dizajn s više blokova hlađenja omogućava učinkovitiju toplinsku regulaciju sloja FPM-a. Upravo je glavni razlog inkorporiranja aluminijskih cijevi u dizajn osiguravanje učinkovitijeg toplinskog menadžmenta sloja FPM, a s obzirom na generalan problem toplinske inercije FPM-a kod ovakvih primjena. Svaka cijev ima osiguranu mogućnost pre-definiranog masenog protoka vode putem ugrađenih aktuatora, a čime se osigurava mogućnost fleksibilnijeg balansiranja omjera proizvedene toplinske i električne energije. Naime, grijanjem FN panela opada električna učinkovitost, kako je već prije naglašeno u uvodnom dijelu, međutim dolazi do porasta toplinske učinkovitosti. Stoga, u pogledu performansi upravo je ključno poznavanje trenutnih potreba za električnom i toplinskom energijom, odnosno putem specifičnog dizajna potrebno je i moguće osigurati sustav koji se uspješno prilagođava trenutnim potrebama. Glavna novina predloženog dizajna u odnosu na postojeća rješenja je korištenje četiri odvojena bloka hlađenja, te po prvi puta eksperimentalno ispitana te primijenjena svinjska mast u realnim radnim okolnostima. Predloženi dizajn je koristan i s aspekta cirkularne ekonomije s obzirom da nakon određenog vremena svinjska mast postaje otpad, a ovako bi se taj otpad mogao upotrijebiti dalje u korisnu svrhu. Naravno, jedno od ključnih pitanja u tom pogledu je stabilnost toplinskih svojstava svinjske masti u duljem vremenskom periodu, a što iziskuje svakako dodatna ciklička ispitivanja.

3. Eksperimentalni postav

Eksperimentalno istraživanje na novom FTK-FPM kolektoru je provedeno od kolo-voza 2021. do siječnja 2022. u gradu Splitu (Hrvatska) koji ima vlažnu suptropsku i mediteransku klimu. Za potrebe ispitivanja novog FTK koncepta razvijen je eksperi-mentalni postav čija je shema dana na Slici 2 (a). Voda, nakon što preuzme toplinu iz kolektora, prolazi kroz regulacijske ventile i izlazni razdjelnik te ulazi u izmjenjivač topline, gdje se toplina predaje okolini. Izmjenjivač topline je relativno jednostavan i sastoji se od konvektivno hlađenog radijatora s ventilatorom koji se automatski uključuje nakon pokretanja recirkulacijske pumpe. Praćenje inducirane topline u kolektoru se izvodi s ultrazvučnim kalorimetrom dok je detaljniji uvid u ovaj meha-nizam moguć zahvaljujući termoparovima na ulazima i izlazima cijevi kolektora. FTK-FPM kolektor i referentni polikristalni PV panel (275 Wp) su inklinirani pod kutom od 27° te orijentirani prema jugu. Za oba sustava, struje i naponi su mjereni pri fiksnom opterećenju kako bi se odredila proizvedena električna energija pomoću dva YoctoWatt USB vatmetra. Dva otpornika od $4,7 \Omega$ nazivne snage 1,0 kW korištena su kao opterećenja kako bi se oba sustava približila točki maksimalne snage. Nominalno, FN paneli imaju nazivnu struju (I_{MPP}) od 8,5 A i nazivni napon (U_{MPP}) od 32,38 V u standardnim ispitnim uvjetima (STC) s tolerancijom struje i napona od $\pm 3\%$ [17].



(a)



(b)

Slika 2: Shema eksperimenta (a) i eksperimentalni postav (b) [17]

Termoparovi K-tipa korišteni su na površinama FN panela i FTK kolektora, dok je T-tip korišten za praćenje temperature FPM-a i vode. Temperature su mjerene na

svim površinama panela i kolektora, ali zbog geometrijske složenosti stražnje strane FTK-FPM kolektora temperature su uspoređivane samo na prednjim površinama, Slika 2 (b). Tri termopara K tipa (R1, R2 i R3) postavljena su na prednju površinu referentnog FN panela, dok su tri termopara K tipa (C1, C2, C3) pričvršćena na prednju površinu kolektora. U uskom procjepu između panela i kolektora postavljen je piranometar Apogee Sp-420 za kontinuirano praćenje sunčevog zračenja. Svi senzori i mjerni uređaji odgovarajuće točnosti spojeni su na računalo za kontinuirano prikupljanje podataka.

4. Rezultati mjerenja i diskusija

Kao što je prethodno navedeno, FTK-FPM sustav funkcionira u dva različita režima rada. Primarni način rada koristi pasivnu metodu koja koristi organski FPM, specifično, svinjsku mast. Ovaj način rada radi neovisno sve dok temperatura FPM-a ne dosegne 40 °C, kada se pokreće aktivno vodeno hlađenje. Tijekom ljeta i povremeno u jesen automatski se uključuje aktivni način rada zbog veće izloženosti sunčevoj svjetlosti i povišenih temperatura. Razlika u performansama između referentnog FN panela i novog kolektora analizirana je temeljitim ispitivanjem mjernih podataka za deset dominantno vedrih dana u svakom od šest razmatranih mjeseci, Tablica 1.

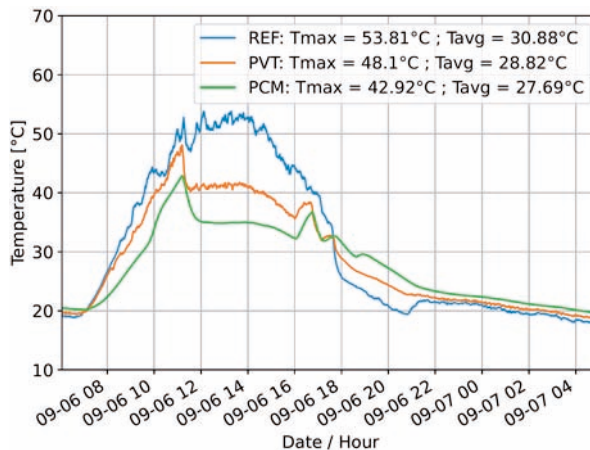
Očekivano, oba sustava su najviše energije proizveli u kolovozu s obzirom da je u tom mjesecu emitirano najviše sunčeve energije. Vršna električna učinkovitost FN panela u kolovozu iznosila je 12%, dok je za FTK-FPM kolektor iznosila 12,4%. Osim toga, kolektor je proizveo 45.208,7 Wh korisne topline s vršnom toplinskom učinkovitošću od 49,8%. U rujnu su zabilježene niže temperature zraka zbog manje ukupne insolacije, pa je kolektor proizveo samo 24.338,1 Wh topline. S padom dnevnih temperatura u rujnu, električna učinkovitost FN panela i kolektora se povećala u odnosu na kolovoz. Tijekom ova dva mjeseca, kolektor je proizveo više električne energije od referentnog FN panela uz generiranje korisne topline, što je rezultiralo vršnom ukupnom učinkovitošću od 62,2%. Od listopada do siječnja prevladavajući način rada bio je pasivan budući da nije postignut prag aktivacije pumpe. U tom su razdoblju kolektor i FN panel imali gotovo identičnu električnu učinkovitost. Sveukupno, u šezdeset dana tijekom šest mjeseci, FTK-FPM kolektor proizveo je 64.278,8 Wh električne energije, skromnih 804,9 Wh više od PV panela, ali je također razvio dodatnih 69.546,8 Wh korisne toplinske energije.

Tijekom sunčanih, vedrih ljetnih dana sa sporim do umjerenim vjetrovima, očekuju se najbolje performanse FTK-FPM sustava [17]. U tu svrhu analizirani su izmjereni podaci za 6. rujna 2021. Izmjerena je ukupna insolacija od 7269,4 Wh/m² uz prosječnu dnevnu temperaturu zraka od 25,6 °C, vlažnost od 38%, te brzinu vjetra od 6,2 km/h. Najviša temperatura zraka iznosila je 30 °C, a vjetar je puhao brzinom od 24,1 km/h. Tijekom cijelog dana nije bilo zasjenjenja i oblaka uz maksimalnu insolaciju iznad 1000 W/m².

Tablica 1: Proizvodnja energije i učinkovitost referentnog FN panela i FTK-FPM kolektora

Mjesec	Insolacija		Ukupna električna energija				Ukupno generirana toplina		Vršna električna učinkovitost		Vršni toplinski učinak		Vršna ukupna učinkovitost (FTK-FPM)	
	Wh m ⁻²	Wh	FN panel		FTK-FPM		Wh	%	FN panel		FTK-FPM		%	%
			Wh	Wh	Wh	Wh			Wh	Wh				
Kolovoz 2021.	73.128,0	14.136,4	14.651,0	14.651,0	45.208,7	12,0	12,4	49,8	62,2					
Rujan 2021.	65.424,5	13.152,4	13.481,7	13.481,7	24.338,1	12,7	12,9	29,8	42,6					
Listopad 2021.	59.629,3	12.450,5	12.378,6	12.378,6	0,0	13,3	13,2	0,0	13,2					
Studeni 2021.	32.170,4	6.103,5	6.132,0	6.132,0	0,0	13,4	13,5	0,0	13,5					
Prosinac 2021.	36.669,7	7.262,7	7.256,2	7.256,2	0,0	13,0	12,9	0,0	12,9					
Siječanj 2022.	48.293,9	10.368,4	10.379,3	10.379,3	0,0	13,5	13,5	0,0	13,5					
Ukupno	315.315,8	63473,9	64.278,8	64.278,8	69.546,8									

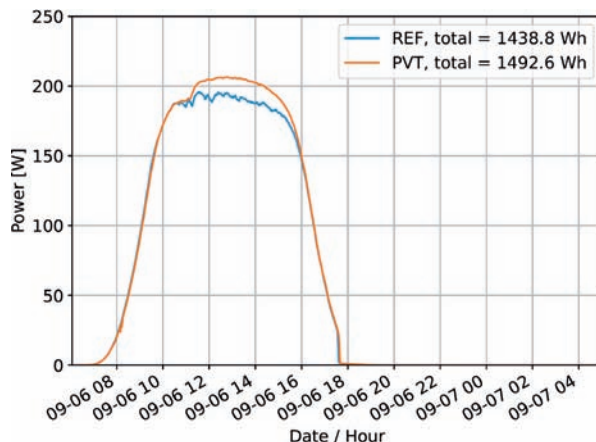
Jutarnja temperatura, prije izlaska sunca, referentnog FN panela (pozicija R2) i FTK-FPM kolektora (pozicija C2) bila je oko 20 °C, s tim da je potonji bio nešto topliji, Slika 3. Nakon izlaska sunca, referentni FN panel je imao brži porast temperature dok je porast temperature FTK-FPM kolektora bio sporiji zbog toplinske inercije FPM-a (svinjske masti). Oko 11 sati temperatura FPM-a dosegla je aktivacijski prag cirkulacijske pumpe. Insolacija je bila jako izražena tijekom dana pa je rashladni sustav tek oko 16 sati uspio smanjiti temperaturu FPM-a ispod donje granice od 33 °C, nakon čega se pumpa isključila. Pumpa se ponovo uključila oko 17 sati, ali je radila dosta kratko jer se pred kraj dana insolacija bitno smanjila. Utjecaj toplinske inercije FPM-a je vidljiv nakon zalaska sunca budući da temperatura FTK kolektora u sredini prednje površine ostaje viša od temperature referentnog FN panela. Iz raspodjele temperature na prednjoj površini referentnog panela i kolektora vidljivo je da je kolektor kontinuirano hladniji u aktivnom i pasivnom režimu rada. Primjetno je znatno manje temperaturnih oscilacija kolektora u usporedbi s FN panelom kao rezultat toplinske inercije FPM-a.



Slika 3: Temperatura FN panela i FTK-FPM kolektora 6. rujna 2021. [17]

Učinak nižih temperatura vidljiv je na dijagramu proizvodnje električne energije gdje je FTK-FPM kolektor proizveo ukupno više električne energije, Slika 4.

Tijekom razmatranog dana FTK-FPM kolektor je proizveo 1492,6 Wh električne energije, pri tom nadmašivši proizvodnju FN panela od 1438,8 Wh. FTK-FPM kolektor nije proizveo znatno više električne energije u pasivnom dijelu rada zbog visoke učinkovitosti baznog FN panela i relativno niske degradacije električne učinkovitosti zbog temperature. U aktivnom režimu, tijekom dva perioda rada pumpe, FTK-FPM kolektor je uz električnu energiju ukupno proizveo i 3351,1 Wh korisne topline što predstavlja dodatni energetska benefit FTK sustava.



Slika 4: Električna energija proizvedena 6. rujna 2021. [17]

5. Zaključak

U ovom radu prezentiran je novo razvijeni koncept fotonaponskog toplinskog kolektora. Novo predloženi dizajn je karakterističan po tome što se u konceptu koristi svinjska mast kao fazno promjenjivi materijal organskog podrijetla. Korištenje svinjske masti je ekonomski značajno povoljnije u odnosu na komercijalno dostupne fazno promjenjive materijale na bazi parafina, ali i isto tako povoljnije sa stajališta utjecaja na okoliš. Dizajn fotonaponskog toplinskog kolektora omogućio je fleksibilno balansiranje proizvedene električne i toplinske energije. Analiza ekonomske isplativosti novopredloženog koncepta pokazale je kako se jedinični trošak ukupno proizvedene energije kreće u rasponu od 0,056 do 0,083 €/kWh, uz očekivano vrijeme povrata investicije od cca. 4 godine. U svrhu daljnjeg unaprijeđenja koncepta, potrebno je izvršiti optimizaciju sloja fazno promjenjivog materijala uz isto tako provedbu cikličkih ispitivanja toplinskih svojstava svinjske masti.

Napomena: Ovaj rad je financiran sredstvima Hrvatske zaklade za znanost, projekt IP-01-2018-2814.

6. Literatura

- [1] Qusay, H.; Sameer, A.; Aws Zuhair, S.; Al-Musawi, T.J.; Al-Jiboory, A.K.; Salman, H.M.; Ali, B.M.; Jaszczur M.: A comprehensive review of international renewable energy growth, *Energy and Built Environment*, (2024) in the press, doi: 10.1016/j.enbenv.2023.12.002
- [2] Saraji, M.K.; Dalia S.: Challenges to the low carbon energy transition: A systematic literature review and research agenda, *Energy Strategy Reviews*, **49** (2024), 101163, doi: 10.1016/j.esr.2023.101163

- [3] Herzog-Hawelka, J.; Joyeeta Gupta.: The role of (multi)national oil and gas companies in leaving fossil fuels underground: A systematic literature review, *Energy Research & Social Science*, **103** (2024) 103194, doi: 10.1016/j.erss.2023.103194
- [4] IRENA: <https://www.irena.org/Publications/2022/Jul/Renewable-Energy-Statistics-2022>, ISBN: 978-92-9260-446-2
- [5] ISE.FRAUNHOFER: <https://www.ise.fraunhofer.de/en/publications/studies/photovoltaics-report.html>, last update Feb 21, (2023)
- [6] Grubišić-Čabo, F.; Nižetić, S.; Marco, T.G.: Photovoltaic panels: A review of the cooling techniques, *Transactions of Famena*, **40** (2016) 63-74
- [7] Nižetić S.; Giama E.; Papadopoulos A.M.: Comprehensive analysis and general economic-environmental evaluation of cooling techniques for photovoltaic panels, Part II: Active cooling techniques, *Energy Conversion and Management*, **155** (2018) 301-323, doi: 10.1016/j.enconman.2017.10.071
- [8] Nižetić S.; Giama E.; Papadopoulos A.M.: Comprehensive analysis and general economic-environmental evaluation of cooling techniques for photovoltaic panels, Part I: Passive cooling techniques, *Energy Conversion and Management*, **149** (2017) 334-354, doi: 10.1016/j.enconman.2017.07.022
- [9] Prichard M.; Tembo, V.S.: Current trends in silicon-based photovoltaic recycling: A technology, assessment, and policy review, *Solar Energy*, **259** (2023) 137-150, doi: 10.1016/j.solener.2023.05.009
- [10] Mao, D.; Yang, S.; Ma, L.; Wenhui M.; Yu, Z.; Xi, F.; Yu, J.: Overview of life cycle assessment of recycling end-of-life photovoltaic panels: A case study of crystalline silicon photovoltaic panels, *Journal of Cleaner Production*, **434** (2024) 140320, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.140320
- [11] IRENA: <https://www.irena.org/publications/2016/Jun/End-of-life-management-Solar-Photovoltaic-Panels>, (2016)
- [12] Sahu, A.; Yadav, N.; Sudhakar, K.: Floating photovoltaic power plant: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **66** (2016) 815-824, doi: 10.1016/j.rser.2016.08.051
- [13] Widmer, J.; Christ, B.; Grenz, J.; Norgrove, L.: Agrivoltaics, a promising new tool for electricity and food production: A systematic review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **192** (2024) 114277, doi: 10.1016/j.rser.2023.114277
- [14] Gao, Y.; Wu, D.; Dai, Z.; Wang, C.; Chen, B.; Zhang, X.: A comprehensive review of the current status, developments, and outlooks of heat pipe photovoltaic and photovoltaic/thermal systems, *Renewable Energy*, **207** (2023) 539-574, doi: 10.1016/j.renene.2023.03.039.
- [15] Nižetić, S.; Jurčević, M.; Čoko, D.; Arıcı, M.; Hoang, A.T.: Implementation of phase change materials for thermal regulation of photovoltaic thermal systems: Comprehensive analysis of design approaches, *Energy*, **228** (2021) 120546, doi: 10.1016/j.energy.2021.120546
- [16] Jučević, M.; Nižetić, S.; Marinić-Kragić, I.; Miće Jakić, Arıcı, M.: Towards resilient operation of photovoltaic-thermal collector with incorporated organic phase change material: Numerical and experimental investigation, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, **60** (2023) 103465, doi: 10.1016/j.seta.2023.103465
- [17] Jurčević, M.; Nižetić, S.; Čoko, D.; Arıcı, M.; Hoang, A.T.; Giama, E.; Papadopoulos, A.: Techno-economic and environmental evaluation of photovoltaic-thermal collector design with pork fat as phase change material, *Energy*, **254** (2022) 124284, doi: 10.1016/j.energy.2022.124284

Kompleksnost suživota: teritorijalni pristup antropogenom i neantropogenom svijetu

Alfredo Višković¹, Dina Šimunić², Darko Žubrinić², Vladimir Franki¹

¹Energy Platform Living Lab (EPLL), Unska 3, 10 000 Zagreb

²Sveučilišteu Zagrebu Fakultet elektrotehnike i računarstva, Unska 3, 10000 Zagreb

Sažetak: Istraživanja predstavljena u ovom radu bave se teritorijalnim pristupom koegzistenciji antropogenih svjetova (AS) i neantropogenih svjetova (N-AS). Novost pristupa odnosi se na percepciju AS-a kao kategorije koja nije odvojena od N-AS-a, što znači da zajedno tvore Ljudsku dinamičku stvarnost (LJDS). LJDS je novi koherentni identitet na drugoj razini prirodnog postojanja koji diše, hrani i komunicira te kao takav pronalazi novu ravnotežu s prirodom. U radu se analiziraju odnosi te se predlaže nekoliko mogućih rješenja. Dinamičnost teme ogleđa se i u formi. Prvi dio sadrži principe "naprijed", koji se ogledaju u sustavnom pristupu, složenosti i kaotičnosti, s proširivošću na društvene i urbane sustave predstavljanjem teorija evolucijske termodinamike, fizikalne kemije i ekologije okoliša. Drugi dio slijedi "obrnute" principe, s raznim primjerima kao mogućim rješenjima. Stoga je uveden novi parametar koji opisuje koegzistenciju: "Kvaliteta ljudskog tehnološkog koda".

Ključne riječi: koegzistencija, teritorijalni pristup, zelena urbanizacija, održivost

1. Uvod

Danas smo svjedoci revolucionarne transformacije koja se događa diljem svijeta, utječe na tradicionalne procese i mijenja način na koji ljudi žive svoje živote [1]. Ove temeljne promjene potaknute su proliferacijom novih tehnoloških rješenja, uparenih sa spoznajom izravne korelacije između ljudske aktivnosti i dobrobiti okoliša. Više nego ikad, važno je razmotriti sustavni rizik našeg djelovanja na prirodu koja nas okružuje i prilagoditi razvojni put prema dugoročno održivom modelu [2]. U tom kontekstu, mnoga razmišljanja i prijedlozi su usklađeni kako bi se pronašao koherentan "izlaz" iz sadašnje situacije u sadašnjim gradovima. Da bismo u potpunosti razumjeli koncept i započeli evaluacijsko razmišljanje o tome što želimo i kako to ostvariti, moraju se razumjeti i razmotriti svi veliki suvremeni osobni, ekonomski,

ekološki, tehnološki, etički, politički i filozofski problemi. Stoga, naša orijentacija ide prema definiranju tri najvažnija principa, vezana uz *Human Dynamic Reality* (HDR). Oni su, kako slijedi:

1. HDR se sastoji od aktivnog, interaktivnog i mirnog suživota antropogenog svijeta (AS) i neantropogenog svijeta (N-AS)
2. HDR se razvija na najbolji način za najvišu dobrobit ljudskog i neljudskog života
3. HDR je jedan entitet s visokom interakcijom (i/ili smetnjama) između AS i N-AS

Rad proizlazi iz opisa skupa koncepata, djelomično inspiriranih knjigom Arnea Næssa [3]. Cilj rada je izraziti, makar i samo djelomično, formiranje misli i rađanje sustava odnosa koji je relevantan za razvoj najvažnijih značajki pametnih naselja, npr. pametnog grada [4]. Koncept transdisciplinarnosti ukazuje na povezanost disciplina, tako da integracija i međusobna interakcija mogu dovesti do prevladavanja akademskih barijera i rađanja novih disciplina, u kojima je cjelina više od spoja njezinih dijelova. Tijekom prošlog desetljeća, literatura o interakciji, sukobu ljudi i divljih životinja i suživotu eksponencijalno je rasla [5]. Novost pristupa odnosi se na percepciju AS-a kao kategorije koja nije odvojena od N-AS-a, što znači da zajedno tvore Ljudsku dinamičku stvarnost (LJDS).

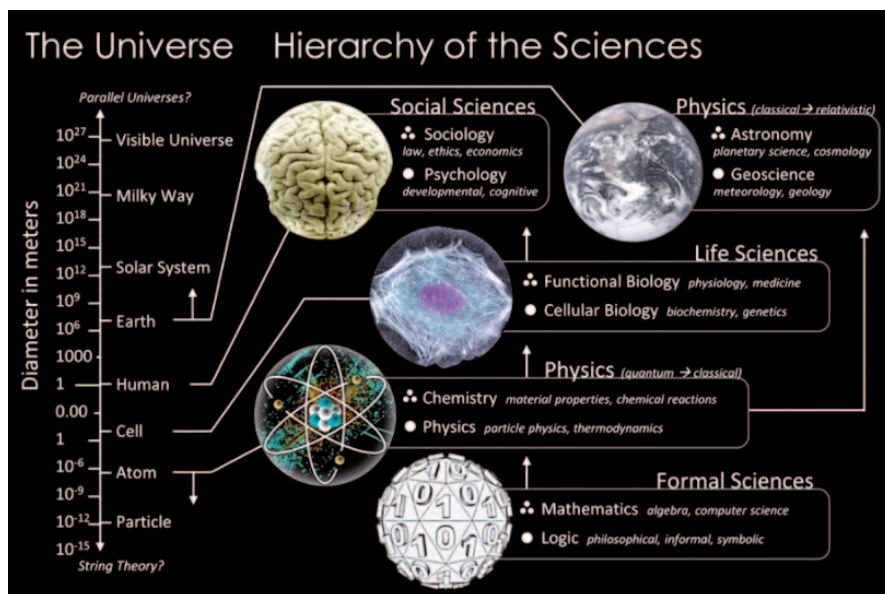
Rad je organiziran na sljedeći način. Paragraf 2 otkriva metodu korištenu tijekom istraživačkog procesa i ocrta ključne koncepte okvira hipoteza predstavljenih u radu. Nakon paragrafa 2 slijede paragrafi koji analiziraju glavne nalaze istraživanja i raspravljaju o konceptu urbanih energetske sustava u pametnom društvu budućnosti. Posljednji odlomak navodi ključne nalaze.

2. Materijali i metode: Priroda je najbolji transdisciplinarni učitelj složenosti

2.1 Transdisciplinarni koncept

Fritjof Capra [6] je napisao važnu misao: “Zbog “unutarnjeg svijeta” koncepata, ideja i simbola koji nastaje s ljudskom mišlju, sviješću i jezikom, ljudski društveni sustavi ne postoje samo u fizičkoj domeni nego i u simboličkoj društvenoj domeni”. Stoga se različiti koncepti različitih pojedinaca i različitih društava moraju kombinirati kako bi se došlo do univerzalnog opisa “najboljeg pametnog grada”. Postojeće teorije i radovi, komentirani kroz rad, čine početne uvjete, a time i osnovu za znanstvenu teoriju i pravce planiranja pametnog grada [7]. Također vjerujemo da je jedna od glavnih to-

čaka transdisciplinarnosti mogućnost prevladavanja bilo kakvog jaza između različitih vrsta znanosti. Čini se jasnim da je temeljni element definicije transdisciplinarnog činjenica da ono nadilazi nešto, što je u skladu s Piagetovim esejom [8], koji spominje transdisciplinarnost kao “viši stupanj koji slijedi interdisciplinarno... koji ne bi pokrivaio samo interakcije ili uzajamnosti između specijaliziranih istraživačkih projekata, već bi te odnose smjestio unutar ukupnog sustava bez ikakvih čvrstih granica između disciplina”. A njegova bit je u miješanju često već postojećih elemenata za stvaranje novog. Na Slici 1 prikazano je mjerilo svemira preslikano na grane znanosti i pokazuje kako je jedan sustav izgrađen na prethodnom kroz hijerarhiju znanosti.



Slika 1: Mjerilo svemira preslikano na grane znanosti [9]

Trenutna faza razvoja planeta, koju karakterizira povlačenje zaliha resursa koje premašuje brzinu reprodukcije, hitno zahtijeva napor da se preispitaju prirodni resursi izvan društvenih znanosti i njihove čiste tržišne vrijednosti. Ponovno vrednovanje treba biti u smislu transdisciplinarnosti tri glavne grane: prirodne znanosti (fizika, kemija, biologija, znanost o Zemlji i svemirske znanosti), društvene znanosti (antropologija, ekonomija, političke znanosti, ljudska geografija, psihologija i sociologija) i formalne znanosti (logika, matematika i statistika).

Herman Daly, jedan od očeva održivog razvoja, i Joshua Farley u svom priručniku “Ekološka ekonomija, principi i primjene” [10] daju učinkovito tumačenje koncepta transdisciplinarnosti, tvrdeći da je disciplinarna struktura znanja problem fragmenta-

cije. Ta se rascjepkanost mora prevladati, a ne biti kriterij koji treba zadovoljiti. Pravi problemi ne poštuju akademske granice. Svakako moramo vjerovati da se misao može disciplinirati, u smislu da se moraju poštovati logika i činjenice. S druge strane, ono ne mora biti disciplinarno, u smislu da je ograničeno na sveučilišne institute.

Kritičko razmišljanje i kreativnost u transdisciplinarnim postavkama također mogu biti rješenje za pronalaženje izlaza iz kaotičnog ponašanja sustava pametnog grada. Dio kreativnosti može se preuzeti iz prirode i može djelovati kao zelena nit. Intervencijske studije koje uključuju životinje ili ljude i druge studije koje zahtijevaju etičko odobrenje moraju navesti tijelo koje je dalo odobrenje i odgovarajući kodeks etičkog odobrenja.

2.2 Priroda je najbolja učiteljica složenosti sustava

Jedan od trenutnih znanstvenih izazova je slijediti fascinantan put biološke složenosti. Ovaj veliki izazov je neizvjesnost umjesto determinizma. Promatranje prirode uči nas da "kvaliteta" i "vrijeme" nisu vanjski parametri, već svojstva svojstvena živoj tvari. Kvaliteta i vrijeme odigrali su temeljnu ulogu u biološkoj evoluciji, pridonoseći evolucijskom uspjehu vrsta i oblikujući oblike života. Danas u sustavnoj ekološkoj viziji oni predstavljaju stvarne vrijednosti koje se uzimaju i u znanstvenom obrazovanju i u izborima održivog razvoja. Na znanstvenoj razini, neestetska pretpostavka koju je osudio Gregory Bateson u "*Steps to an Ecology of Mind*" [12] i upravo fizika Isaaca Newtona (1643-1727) i filozofija Renéa Descartesa (1596-1650), gdje proučavanje života sustava naglašava ključnu ulogu vremena u transformaciji struktura (i molekularnih i bioloških) i oblika u odnosima između vrsta [14]. Posljedično, vraća se vrijednost kvalitete i naglašava temeljni znanstveni aspekt estetike prirode. Od temeljne je važnosti shvatiti da život predstavlja više sustavne informacije nego pojedinačne informacije. Ova važna činjenica proizlazi iz brojnih znanstvenih studija životnih odnosa; koevolucije koja dolazi iz dalekih bioloških vremena. Beskonačne mreže interakcija između molekula i stanica, između atmosfera i živih bića te između bioloških vrsta i ekosustava pokazuju nam isto.

Mnogi paralelni fenomeni se sami po sebi ne prevode u kulturu ili znanje. Jedan od primjera može biti sve veća dostupnost detalja i pristup koji je prihvatila moderna znanost kao načelo primjereno problemu, a ne kao odustajanje zbog tehničkih ili teorijskih poteškoća. Daljnji primjer može biti neinzistiranje na potrazi za beskonačnim znanjem o detaljima u iluziji koja će objasniti fenomene i ponašanje na makroskopskoj razini. Umjesto toga, treba raditi na razvoju konceptualno autonomnih modela s mogućim linearnim implikacijama između mikro i makro razina.

2.3 Sustavni pristup

Konceptualna postavka sistemskog pristupa suočena je s transformacijom (tehnički nazvanom fenomenom) elemenata u sustave s različitim svojstvima koja se ne mogu pripisati tim elementima koji međusobno komuniciraju, kao što će biti prikazano u nastavku. Iz elementarne formulacije Aristotel je napisao [15] “Koji je razlog jedinstva/jedinstva? Jer koliko god stvari ima mnoštvo dijelova i nisu samo potpuni agregat, već umjesto toga neka vrsta cjeline izvan svojih dijelova. Čak i u tijelima, za neke je činjenica da postoji kontakt uzrok jedinstva, dok za druge postoji viskoznost ili neka druga karakteristika ove vrste”.

Uspostavljanje sustava zbog interakcije između komponenti ključno je u primjeni i disciplinarnim teorijama. Shema interakcije tada je postala interdisciplinarna shema, stječući znanje i omogućavajući “sustavni” pristup. Kontinuirana evolucija u različitim disciplinarnim poljima problematike sustava, kretanje misli temeljeno na interdisciplinarnim načelima i pristupima koje uvodi opća teorija sustava ne podudara se sa specifičnim teorijskim pristupima. Znanstvena literatura od tisuća publikacija koristi koncept sustava i njegovu upotrebu u disciplinarnom kontekstu. Posljednjih godina opća teorija sustava sve više postaje teorija podrijetla. Ovaj se pojam odnosi na proces konstituiranja entiteta koji se temelji na (ili bolje reći, proizlazi iz) suradnje i natjecateljskih interakcija između elemenata, pokazujući relevantna svojstva od strane promatrača s odgovarajućim modelima i neodvojiva od svojstava sastavnih elemenata. Mnogi sistemski problemi trenutno su prisutni u različitim disciplinama. Stoga modeliranje odgovara potrebi da se shvati stvaranje različitih svojstava sustava koja se ne mogu izvesti iz svojstava komponenti koje međusobno djeluju. Hitnost prilagodbe organizacijske kulture proizlazi iz potrebe:

1. ne biti samoreferentan i ne ponavljati načela čija se inovativna snaga ističe u unaprijed određenom konsenzusu, umjesto da se neprestano obogaćuju teorijama i tumačenjima;
2. razmotriti nove disciplinarnе probleme, kao što su upravo spomenuti, koji imaju toliku razinu arhitektonske apstrakcije u teorijama da je potrebno ne samo izbjegavati generalizacije, već ih je također potrebno preformulirati u sustavnom smislu, prikladnom za interdisciplinarnu upotrebu.

Pravovremenost se odnosi na činjenicu da su opća pitanja sistematike često bila suočena s netočnostima, pozivajući se na očite, a ne na rigorozne teorijske pristupe, često prisutne samo na disciplinarnoj razini. Postojanje i dostupnost Von Bertalanffyjevog rada [16] omogućuje zainteresiranim ljudima da se pozovu na čvrste znanstvene i kulturološke pristupe. Kada nisu netočni, prikazi problema sustava, često karakterizirani približnim i diskontinuiranim pristupima, imaju očitu kulminaciju svoje neadekvatnosti za provođenje rigoroznih istraživanja i teoretiziranja u bilo

kojem disciplinarnom polju. Interdisciplinarni aspekt sustava, koji vodi do teorijskih konceptualnih generalizacija, miješa se s generičkim, ako se ne promatra striktno. Sustavi znanja za otkrivanje nelinearno dostupnih svojstava, zanemarujući potragu za interakcijama, odnosima i korespondencijama predstavljaju povijest opće teorije sustava i preliminarna razmatranja.

2.4. Energija i informacija

Lukrecije [17] je bio u pravu kada je rekao da život prelazi sa stvari na stvar i ne daje vlasništvo nikome, već svima u upotrebi. Ovaj život mogu voditi oni koji drže uzde energije i informacija, kako nas uče. Ovo su dva pojma termodinamičkog odnosa koji definiraju Gibb-Helmholtz slobodnu energiju:

$$\Delta F = \Delta E - T \Delta S \quad (1)$$

prvi (ΔE) je energetska član, drugi ($T \Delta S$) je entropijski član, koji sadrži informaciju. To podupire trenutnu orijentaciju na energiju i informacijske i komunikacijske tehnologije (engl. information and communication technologies, ICT) kao strateške stupove pametnih gradova (Slika 2).

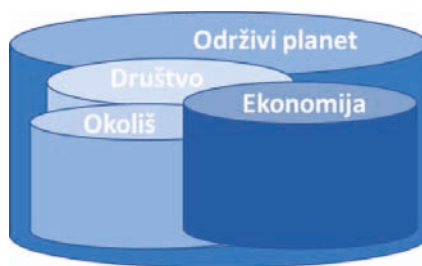


Slika 2: Energija i ICT strateški su stupovi pametnog grada

Antropocentrična analiza pojma poput “Kvaliteta života” uvelike ovisi o energetska situaciji, točnije o njejoj potrošnji. Kvaliteta života (engl. *Quality of Life*, QoL) direktno je vezana uz korištenje energije i ICT tehnologija, koje se godinama povećavaju na globalnoj razini. Međutim, taj proces ne može biti beskonačan u budućnosti.

Stoga se mora maksimizirati QoL za optimalno korištenje budućeg globalnog energetskeg bazena, uz identificiranje mogućih scenarija. Ovi bi scenariji spojili QoL, rast stanovništva, stopu potrošnje energije po glavi stanovnika i planove energetske učinkovitosti zemlje/globusa.

Ovaj temeljni volumen moderne, evolucijske vizualizacije održivog planeta (označenog kao sfera) čini to zatvaranjem volumena (cilindara) između društva, okoliša i ekonomije. Ti se volumeni križaju u volumenu zajedničkih snaga energije, ICT-a, epistemologije i biologije (Slika 3). Stoga bi rast i razvoj trebali biti rezultati evolucijskih, sustavnih i složenih kultura.



Slika 3: Cilindri koji predstavljaju društvo, ekonomiju i okoliš

Trenutna faza gospodarskog razvoja, u mnogočemu karakterizirana iscrpljivanjem neobnovljivih dobara i korištenjem obnovljivih dobara izvan dugoročnih ograničenja zahtijeva nastojanje da se prirodni resursi cijene iznad njihove trenutne tržišne vrijednosti, čak je to vrlo teško preciznije odrediti. To se obično radi uključivanjem svih vrsta usluga ekosustava i uzimanjem u obzir vremena, usp. [18]. U ovom trenutku čini se vrlo teškim procijeniti akumulaciju od individualne do društvene dobrobiti. Također, unutar političkog sustava najvjerojatnije ne postoji razlika između individualne i društvene preferencije vremena. Budući da proizvodnja, korištenje i recikliranje svakog resursa uvelike ovise o dostupnosti energije i koncentraciji unutar procesa, pozornost treba obratiti i na različite načine ocjenjivanja koncentracije i kvalitete energije. Većina proizvodnih procesa je nepovratna i uključuje rasipanje raspoložive energije u obliku otpada koji se ispušta u okoliš (iako se toplina i otpad također mogu smatrati obnovljivim izvorima).

Važno je uzeti u obzir dugoročne posljedice na okoliš i vanjske učinke ekonomskih odluka. Eksterni učinci trebali bi se u mnogo većoj mjeri internalizirati u tržišne cijene putem poreza i subvencija. Time bi se smanjilo prekomjerno iskorištavanje resursa. Osim toga, trebalo bi bolje voditi računa o vremenskom aspektu korištenjem različitih diskontnih stopa za vrednovanje različitih dobara i usluga. To je tako jer većina usluga ekosustava ne može osigurati poboljšanje produktivnosti tijekom vreme-

na, dok proizvodnja koju je stvorio čovjek može. Stoga, diskontiranje samo jednom stopom sustavno dovodi u nesklonost mnoge usluge ekosustava. Zaštita područja vrlo je poznat primjer.

Koncepti solarne transformacije i solarne energije osnova su za analizu metodologije sustava čiji je cilj određivanje najboljih alternativa u korištenju resursa, utjecaju na okoliš te nacionalnim i međunarodnim politikama za racionalniju ravnotežu između ljudskog društva i prirode [19]. Općenito, svaki sustav zahtijeva nekoliko inputa energije niže kvalitete kako bi se stvorila vrsta energije više razine, koja ima veći potencijal za vršenje kontrolne funkcije cijelog sustava. Na primjer, za proizvodnju električne energije potrebna je velika količina energije u obliku goriva i postrojenja. Količina dobivene električne energije puno je manja od zbroja energije potrebne za njezino dobivanje, ali njena proizvodnja može biti jednako povoljna jer je električna energija mnogo fleksibilnija i sposobnija ojačati cjelokupni sustav čiji je postrojenje dio. Općenito se može reći da jedinica (džul) sunčeve energije, džul ugljena i džul električne energije, čak i ako predstavljaju istu količinu energije, imaju različitu kvalitetu, u smislu svojih različitih potencijala [20]. Budući da je potrebno mnogo džula energije niske kvalitete da bi se dobilo nekoliko džula više kvalitete, potrebno je uvesti koncept transformacije, kao količinu energije određene vrste koja je potrebna da se dobije džul druge vrste, budući da je stoga moguće mjeriti hijerarhijskog položaja različitih vrsta energije. Za usporedbu različitih vrsta energije prema zajedničkom nazivniku koristimo solarnu transformaciju (u daljnjem tekstu samo transformaciju), tj. količinu sunčeve energije koja je, izravno ili neizravno, potrebna da se dobije jedan džul proizvedene energije jedinicom solarni energijski džul (seJ). Transformnost se dijeli prema sadržaju energije, što znači da je najčešća jedinica seJ/J, s mogućnošću definiranja kao seJ/g (po gramu). Stoga, što je veći ukupni energetski tok neophodan za održavanje određenog procesa, veća je količina potrošene solarne energije i veći su sadašnji i prošli ekološki troškovi potrebni za njegovo održavanje. To znači da veliki protok energije može biti pokazatelj visoke organizacijske razine sustava i/ili neučinkovitog korištenja raspoloživih resursa.

2.5 Otkriće složenosti

Postoje dvije preliminarne poteškoće kada je riječ o složenosti. Prvi je da pojam nema epistemološki status. Druga poteškoća je semantički poredak. Kad bi se složenost mogla jasno definirati, očito bi slijedilo da pojam više neće biti složen. Problem je znati je li moguće odgovoriti izazovu neizvjesnosti i poteškoća. Glavni izazov u samim ljudskim i društvenim znanostima je kompleksnost neantropogenih i antropogenih pojava, kao i njihove interakcije. Danas biološke i fizikalne znanosti ponekad karakterizira kriza jednostavnog objašnjenja. Ono što se možda činilo kao neznanstveni ostatak humanističkih znanosti sada je dio temeljnog problema znanstvene spoznaje. U ovu kategoriju spadaju neizvjesnost, nered, proturječnost, pluralnost,

komplikiranost, itd. Osim toga, od samog početka treba naglasiti, s obzirom da postoji velika zbrka oko pojma i da postoji niz poteškoća, složenosti se ne može pristupiti preliminarnom definicijom. Umjesto toga, moramo slijediti različite putove, toliko različite da se možemo zapitati nema li složenosti umjesto složenosti [21]. Morinova izjava “mnogi su vjerovali, a mnogi možda i danas vjeruju” navodi nas na razmišljanje o učinkovitosti pokušaja urbanista da riješe disciplinarne poteškoće povezane s ponašanjem iznimno složenih sustava (populacija, urbani fenomeni, metropola itd.), koristeći modele. Modeli, iako sofisticirani, potječu iz prirodnih znanosti, gdje su korišteni za proučavanje jednostavnih sustava. Razmotrimo, na primjer, slučaj gravitacijskog modela koji se koristi u urbanom planiranju za predviđanje ponašanja pojedinaca tijekom njihovih dnevnih kretanja unutar grada. Bilo je to nezaboravno iskustvo urbanog planiranja 1960-ih (zlatno doba, kultura modeliranja), koje je čak označilo nevjerojatnu granicu između inovativnih urbanista (onih koji su koristili modele) i drugih. Kako bismo izbjegli da čak i pitanje složenosti može generirati slične “pogreške u prijenosu”, vrijedno je naglasiti, prema riječima Marcella Ciniya [22] i Isabelle Stengers [23], problematične aspekte problema. Međutim, ne postoji jedinstvena paradigma složenosti i to se mora snažno naglasiti. Svaka disciplina ima vlastitu tehničku definiciju pojma i čak bi bilo štetno pretvarati se da standardizira znanstvene jezike prema jedinstvenoj formalnoj i konceptualnoj shemi.

Strukturne promjene ovise o nizu rubnih uvjeta kao što su veličina posude u kojoj se tekućina nalazi, debljina tekućine, intenzitet zagrijavanja i unutarnja fluktuacija sustava; ali rubni uvjeti koji pogoduju strukturnoj promjeni nisu poznati. Ne samo da nismo u mogućnosti predvidjeti kada će se to dogoditi, već također ne možemo predvidjeti kako će se to dogoditi. Zapravo, ne možemo predvidjeti hoće li se uobičajeno cilindrično gibanje molekule odvijati u smjeru rotacije ili obrnuto [24].

“Panoramom znanosti do sredine ovog stoljeća dominira opća tendencija da se pretpostavi otkriće nužnih i univerzalnih zakona prirode i redukcionistička koncepcija kao znanstveni kriterij, koji se temelji na pretpostavci da se objašnjenje svojstava sustava sastoji od mnogih elementarnih jedinica u interakciji i uvijek se može pratiti do znanja o jednostavnim svojstvima tih jedinica.” Oba elementa proizlaze iz identifikacije fizike kao modela za sve druge discipline. No 1960-ih ovaj se krajolik počeo radikalno mijenjati. Umjesto pokušaja kombiniranja nekoliko složenih i nepravilnih fenomena identificiranjem uobičajenih jednostavnih i pravilnih elemenata koji bi činili njihovu bitnu strukturu, novi pristup naglašava upravo suprotno da strukturno identični sustavi mogu pokazivati “divlje” različito ponašanje.

S urbanističke disciplinarne točke gledišta, kaotično ponašanje sustava implicira neke relevantne posljedice. Rezimirajući opisano, moglo bi se zaključiti da budućnost još uvijek određuje prošlost. Ali u praksi su male neizvjesnosti uvelike pojačane. Ovo relativno novo znanje uči da je ponašanje sustava potpuno nepredvidljivo u budućnosti, unatoč određenom stupnju predvidljivosti u prisutnosti, na temelju ponašanja u

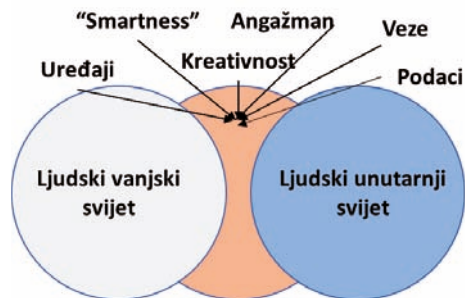
prošlosti. Stoga se sustav mora pomno pratiti, analizirati i promatrati odgovarajućim znanstvenim alatima. Ali postoji "red u kaosu": elegantni geometrijski oblici koji stvaraju nasumičnost u srcu kaotičnog ponašanja usporedivi su s kuharom koji miješa tortu. Otkriće kaosa stvorilo je novu paradigmu među znanstvenim modelima. S jedne strane, to uključuje postojanje novih fundamentalnih ograničenja u sposobnosti predviđanja; s druge strane, determinizam svojstven kaosu implicira da su mnoge slučajne pojave predvidljivije nego što se prije mislilo. Naizgled nasumične informacije prikupljene u prošlosti (i arhivirane jer su se smatrale prekomplikiranima) sada se mogu objasniti jednostavnim zakonima. Teorije kaosa dopuštaju otkrića reda u vrlo različitim sustavima, poput atmosfere, slavine i srca.

Oscilirajući odnosi su pojave u kojima se javlja složen mehanizam odnosa. Mehanizam stvara spontane varijacije nekih kemikalija u otopini. Pod odgovarajućim eksperimentalnim uvjetima, ovaj fenomen je vidljiv u obliku spektakularnih i naglih kromatskih promjena. Periodične varijacije u koncentraciji međuprodukata reakcije i katalizatora odgovaraju progresivnim varijacijama u geometrijskim konfiguracijama, oblicima i bojama. Ovo formiranje prostorno-vremenskih struktura je od velikog interesa, jer dovodi do pojave makroskopske samoorganizacije koja je rezultat mikroskopskih interakcija između organskih i anorganskih sastavnica sustava. Iz početnog stanja jednoličnosti i kaosa spontano se stvara red. Kroz kinetičke i difuzijske procese, interakcija između dijelova nužan je uvjet za stvaranje struktura organiziranih u prostoru i vremenu. Razumije se da se oscilacije mogu promatrati zbog otvorenog sustava reaktanata uz stalnu izmjenu energije i tvari s vanjskim. Pod tim uvjetima, sustav se može dovesti i držati izvan termodinamičke ravnoteže, tj. u dinamičkom, promjenjivom i nehomogenom stanju. Istraživanja u području kemije oscilirajućih reakcija nude daljnje polje promatranja u usporedbi s onim dijelom tradicionalne mehaničke kemije, koja proučava metode geometrijskog rasporeda i formalne organizacije atoma i molekula prisutnih u prirodi. Nasuprot tome, nova fizika pokušava proučavati složenost biološke evolucije sustava podložnih nelinearnim i stoga složenim pravilima (npr. kaos oscilirajućih reakcija). Na taj način fizikalna kemija čini prve korake prema razumijevanju živih sustava počevši od proučavanja fenomena koji manifestiraju složena i samoorganizirajuća ponašanja. Drugim riječima, evolucijska fizikalna kemija proučava fenomene u kojima se uočava pojava novina, u kojima se red generira iz kaosa, kako bi pokušalo razumjeti život i njegovu sposobnost samoorganiziranja.

3. Rezultati

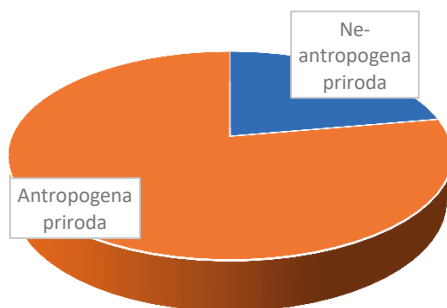
Promjena paradigme u ljudskom mišljenju i ponašanju mora biti odgovor na globalno kolektivno postojanje i pozive povezane sa 17 UN-ovih ciljeva održivog razvoja [25]. Može se temeljiti na proširivanju postojećih teorija iz različitih područja, razvi-

jenih za razumijevanje bioloških sustava i živih sustava, na nova područja proučavanja društvenih i urbanih sustava unošenjem novih elemenata u tumačenje njihove funkcije. Jedna od najvažnijih inicijativa od 2018. je projekt Globalni pakt za okoliš [26], s dva uvedena temeljna prava: pravo na okoliš i pravo na zdrav okoliš. S druge strane, ova dva prava ne bi smjela biti u suprotnosti s ljudskom kvalitetom života. Potraga za novim savezom između čovjeka i prirode zahtijeva novu viziju ljudskih sustava i njihovog odnosa prema okolišu. Važna vizija održivosti u bliskoj budućnosti osigurava jednake mogućnosti sadašnjih i budućih generacija. Bilo bi potpuno neprikladno zanemariti kreativnu snagu prirode u razvijanju koncepta “ljudske dinamičke stvarnosti” našom čistom izolacijom u čahuri koja mehanički odgovara našem ekskluzivnom modelu. Umjesto toga, naša se filozofija temelji na životu u skladu s prirodom i njezinim zakonima: ljudski vanjski svijet u interakciji je s čovjekovim unutarnjim svijetom putem urođene sustavne kreativnosti (Slika 4).



Slika 4: Urođena kreativnost sustava osigurava potrebnu točku taljenja između ljudskog vanjskog svijeta i ljudskog unutarnjeg svijeta

Čovjek je sastavni dio prirode, stoga djeluje u skladu s tim: odlučuje hoće li se složiti sa zakonima prirode i djeluje u zaštiti prirodnih ciklusa. Nadalje, vanjski svijet čovjeka je antropogene (A) i ne-antropogene (N-A) prirode, kao što je prikazano na Slici 5. Antropogena priroda ovisi o gore spomenutoj “Kvaliteti života”, koju Svjetska zdravstvena organizacija definira kao “percepciju pojedinca o svom položaju u životu u kontekstu kulture i sustava vrijednosti u kojima živi te u odnosu na svoje ciljeve, očekivanja, standarde i brige”. Nadalje, jedno od najvažnijih područja ljudskog interesa je kvaliteta života povezana sa zdravljem (HRQL), definirana kao zdravstveni aspekt kvalitete života koji se fokusira na razinu sposobnosti ljudi, svakodnevno funkcioniranje i sposobnost življenja ispunjenog života. Bolest, ozljeda, oštećenje, percepcija zdravlja i zdravstvena njega i tretmani su sve primjeri koji utječu na HRQL. Model kvalitete života mora integrirati objektivne i subjektivne pokazatelje.



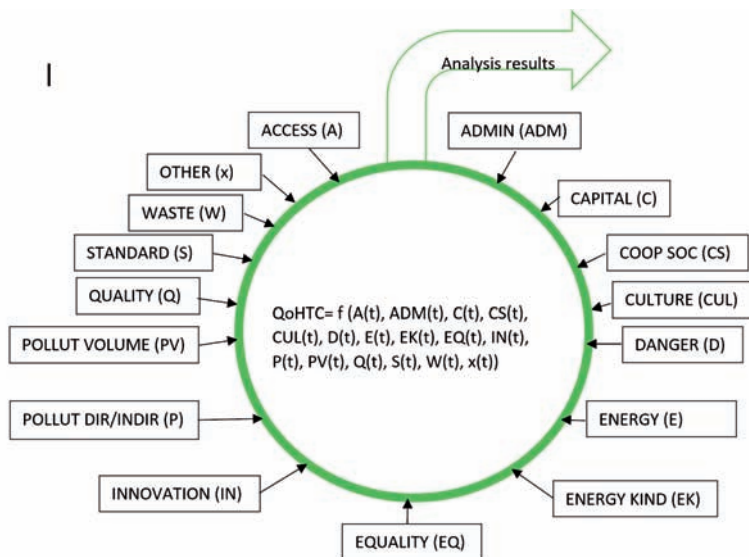
Slika 5: Percipirana upotreba zemljišta u urbanim područjima

Neantropogena (N-A) priroda sastoji se od tehnologija koje koristi čovjek. Pitanja i odluka o tehnologiji trebala bi ležati u aktivnoj “zelenoj” interakciji s AS-om. To znači da primijenjene tehnologije unapređuju temeljne ciljeve dotične teritorijalne kulture. Također, to znači smanjeno “loše” uplitanje u prirodu i istovremeno “veće” zadovoljenje ljudskih vitalnih potreba. Konačno, to znači da se ljudska modifikacija prirode može izvesti u kontroliranoj i “win-win” mjeri interferencije i pozitivne interakcije AS-NAS. Pitanja koja rezultiraju funkcijom mjerenja smetnji AS-NAS (QoHTC) su sljedeća:

1. Koji su materijali i alati lako dostupni, lokalno ili regionalno? (*ACCESS*)
2. Upravne stvari? (*ADMIN*)
3. Financijska pitanja/kapital? (*CAPITAL*)
4. Jača li suradnju i sklad s drugima? (*COOP SOC*)
5. Je li tehnologija kulturološki ispitana? (*CULTURE*)
6. Je li opasno za zdravlje? (*DANGER*)
7. Koliko energije zahtijeva tehnika? (*ENERGY*)
8. Kakvu vrstu energije? (*ENERGY KIND*)
9. Promicanje jednakosti? (*EQUALITY*)
10. Koliko je značajno za inventivnost radnika? (*INNOVATION*)
11. Onečišćenje izravno/neizravno? (*DIRECT/INDIRECT POLLUTION*)

12. Količina onečišćenja? (*POLLUTION VOLUME*)
13. Kakva je tehnička kvaliteta? (*QUALITY*)
14. Je li tehnologija podvrgnuta ocjenjivanju u normizaciji? (*STANDARD*)
15. Kolika je količina otpada? (*WASTE*)
16. Drugi utjecaji? (*X*)

Stoga je pripremljen popis pitanja kao osnova za funkciju mjerenja smetnji AS-NAS, koja nosi naziv “*Quality of Human Technology Code*” (QoHTC). Slika 6. prikazuje 16 varijabli i QoHTC kao funkciju 16 varijabli. Sve varijable u Tablici 1 imaju vrijednosti od “0” do “1”. Stoga, QoHTC, kao mjera interakcije AS-NAS također ima vrijednost između “0” i “1”. Njegova vrijednost je “0” bez suživota i “1” za savršeni suživot.



Slika 6: Kodeks kvalitete ljudske tehnologije

AS-NAS koegzistiraju u svakom slučaju (pod konstruktivnim i destruktivnim uvjetima), ali najveća učinkovitost i najveća održivost postižu se ako koegzistiraju u zelenoj ravnoteži ljudske dinamičke stvarnosti (HDR) razvijanjem maksimuma kon-

struktivne energije, i, na istovremeno, minimumu destruktivne energije. Ovo je sličan fenomen konstruktivnoj interferenciji elektromagnetskih valova, gdje savršena koegzistencija mjere interakcije AS-NAS ima vrijednost "1". S druge strane, HDR ima minimalnu vrijednost (tj. nulu), kada je destruktivna interferencija najveća. U tom slučaju, interakcija AS-NAS ima vrijednost "0".

Sve komponente HDR-a su živi organizmi. Dakle, HDR je novi živi identitet na drugoj razini dinamičnog prirodnog postojanja koji diše, hrani se i komunicira, te kao takav pronalazi novu ravnotežu s prirodom, u savezu s postojećim kaosom. Kaos nastaje kao posljedica stalno rastuće entropije ($\rho\gamma\omega\nu$, grč. rad) i $\tau\rho\acute{o}\pi\omicron\varsigma$ (grč. smjer, promjena) i dobro poznate mogućnosti ireverzibilnosti procesa definirane i objašnjene Drugim zakonom termodinamike (SLT). Ondje entropija opisuje smjer u kojem se sustav može razvijati i kvantificira stanje uređenosti sustava i to se može koristiti za kvantificiranje korisnog rada koji se može izvući iz sustava. Nakon prikaza teorijskog pristupa, dajući pogled na sistemski pristup, kompleksnost i kaos, slijedi empirijski pristup s nekoliko primjera. Načelo se može sažeti u rečenici "Najbolja moguća budućnost mora biti izgrađena iz prošlih ljudskih iskustava", za pametna naselja (pametn grad i pametno selo).

4. Rasprava

Pojam pametnog grada neminovno zahtijeva uvođenje pojma pametnog sela. Doista, kako se uopće može razmišljati o pametnom gradu, a da se pritom ne misli i na blisko povezana pametna sela? Bilo je ugodno iznenađenje saznati da pojam pametnog sela već postoji. Čini se da je ovaj koncept skovan i razvijen u Indiji, a njegovo podrijetlo seže u pothvate Mahatme Gandhija xx "Sarvodaya", socijalna filozofija koja znači "najbolje za sve", bila je vrlo važna za opsežnu samodostatnost i decentralizirani industrijski život u pola milijuna indijskih sela.

Već smo usvojili prevladavajući naziv grada i njegove izvedenice poput građanin, građanstvo, što pokazuje u najmanju ruku nebrigu za ulogu sela ili seljaka u svakodnevnom životu bilo kojeg grada. Čini se da je podcijenjena nužnost povezivanja gradova i sela. Naime, teško je povući jasnu granicu između pojmova grada i sela, jer se i gradovi i sela mijenjaju u vremenu. Zato danas postoje gradovi poput Greenwich Villagea (koji je davno progutao New York) u SAD-u i Dugog Sela koje je progutao grad Zagreb u Hrvatskoj. Pojam pameti pametnih gradova i pametnih sela razmatra se u vrlo širokom smislu, puno širem od tehničkog ili tehnološkog.

4.1 Lanac ishrane za pametni grad kao živi organizam

Društvena kohezija iznimno je važna za dobrobit i zdravlje grada ili sela. Svaki grad i svako selo su kao živi organizam. Kako je svaki čovjek živi organizam, tako je i svaka obitelj, selo, svaki grad, narod, država, regija, kao i cijelo čovječanstvo. Na svakom od ovih koraka organizam postaje sve složeniji. Funkcioniranje određenog grada ili sela bilo gdje na Zemlji ovisi o ogromnom broju čimbenika: o kvaliteti kuća, škola i stupnju obrazovanja, o prometu, proizvodnji hrane, opskrbi energijom, kvaliteti zraka i vode, brizi o zagađenju, povezanosti s drugim selima i gradovima, o organizaciji prometa, o zelenim i rekreacijskim površinama, dječjim vrtićima, o socijalnoj povezanosti njihovih stanovnika (bez obzira na rasu, društveni status ili prihod), o bolnicama, poduzećima, zapošljavanju. Gdje pokopati pokojnika? Kako pripremiti grad ili selo ako nedostaje hrane, vode, kako ga pripremiti protiv potresa, bolesti, poplava, požara, tornada, tsunamija, snježnih lavina, erupcija lave, klizišta, protiv kriminala? Ili protiv ratova, koje Bože sačuvaj! I naznačeni problemi se pojavljuju. Često su udarali bez kucanja na vrata, ponekad s katastrofalnim posljedicama. Pod navedenim zelenim površinama gradova ne podrazumijevamo samo horizontalne zelene površine, poput parkova, već i vertikalne zelene površine umetnute duž vanjskih zidova zgrada, kako bi se stvorila ugodna mikroklima na ulicama i trgovima. Stabilnost zgrada, u cilju podnošenja mogućih potresa, ovisi između ostalog o pravilnoj uporabi elastoplastičnih elemenata koji se koriste u procesu gradnje.

4.2 Obrasci pametnih gradova

Svaki grad ili, gledano s neba, sastavljen je od tipičnih popločavanja i šara, u pravilu također vrlo zanimljivih i složenih, ponekad čak i kaotičnih, uklopljenih u svoje šire okruženje. Ove pločice i uzorci mogu se mijenjati s vremenom, čak i znatno tijekom nečijeg života. A svako selo ili grad prepoznatljiv je po tipičnom popločavanju i šarama unutar određenog razdoblja, pogotovo kada ga promatramo iz aviona ili pomoću drona. Pločice i uzorci mogu biti dopadljivi, otkrivajući određene estetske vrijednosti, čak i ljepotu, no teško ih je precizno definirati. Tu su naravno i neugodne pločice i šare, obično rezultat teških uvjeta ili vrlo niske razine planiranja. Ili ponekad čak i namjerno sastavljen kao takav. Naravno, treba imati na umu da se pojmovi ljepote i ružnoće ne mogu objektivno definirati, te ih treba uzeti s oprezom, jer njihovo značenje može varirati od osobe do osobe.

4.3 Zvuk i svjetlo kao sastojci pametnog grada

Svaki grad ili selo posjeduje neke posebne nematerijalne vrijednosti, koje ga mogu karakterizirati još jasnije od optičkih pločica i šara. Na primjer, svaki grad i selo imaju svoju glazbu. Također, svako vrijeme (razdoblje) ima svoju glazbu (što je stara

hrvatska poslovice: svako doba ima svoj zvek). Ima svoje tipične zvukove: bilo crkveno zvono, ili pjevanje koje se čuje iz sinagoge ili iz džamije, ili iz hrama. Zatim su tu zvukovi tržnica, prometa itd. Gradovi i sela nisu samo pločice i uzorci, oni su također kombinacije boja i svjetla. Ovom se aspektu posvećuje sve više pozornosti, osobito u večernjim satima. Veliki gradski objekti ponekad su oživljeni raznim dinamičnim efektima boja. Ovdje je bitan element pravilna ravnoteža, jer današnja tehnologija nudi mogućnosti koje dugoročno mogu biti destruktivne za oči, uši i ostala osjetila. Zvuk i svjetlo prepoznati su kao važni dijelovi suvremene arhitekture. Planirani gradovi i sela uključuju znanost i tehnologiju s jedne strane, kao i umjetnost s druge strane. Što se tiče prisutnosti svjetla kao dekorativnog elementa u arhitekturi, mogu se vidjeti doista impresivne zgrade i palače kao da lebde iznad površine.

5. Zaključak

Konačni predmet istraživanja je bilo koje naselje, ili teritorij/zemlja/grad/selo urođen u ljudsku dinamičnu stvarnost. Stoga je naša percepcija da sustav diše, hrani se, preuzima vlastiti identitet i komunicira. Rad predstavlja naše pokušaje da pronađemo nove odnose u savezništvu u vezi s kaosom, da ga analiziramo i prikazemo moguće izlaze iz njega. Dinamičnost teme ogleđa se i u papirnatom obliku. Sastoji se od dva dijela, međusobno protočnog karaktera. Prvi dio rada sadrži načela “naprijed”, koja se ogleđaju u transdisciplinarnom pristupu, prirodi, sustavnom pristupu, održivosti, energiji, složenosti i kaosu, s proširivošću na društvene i urbane sustave predstavljanjem teorija evolucijske termodinamike, fizikalne kemije i ekologije okoliša. Drugi dio slijedi “obrnute” principe, s različitim primjerima kao mogućim rješenjima. Ideja je izgraditi “najbolju moguću zelenu budućnost antropogenog i neantropogenog suživota”. Stoga je fokus bio usmjeren na uvođenje novog koncepta homogenih koegzistirajućih antropogenih i neantropogenih svjetova. Oba svijeta stvaraju jedinstveni sustav ljudske dinamičke stvarnosti kao novi identitet prirodnog postojanja i kao takav, novi živi organizam. HDR pronalazi novu ravnotežu s prirodom, u savezu s postojećim kaosom.

Projekt Globalni pakt za okoliš uveo je dva temeljna prava: pravo na okoliš i pravo na zdrav okoliš. S druge strane, ova dva prava ne bi smjela biti u suprotnosti s ljudskom kvalitetom života. Stoga smo uveli Ljudsku dinamičku stvarnost, kao koherentnu varijablu, koja sve to objedinjuje. Oba AS-NAS uvijek koegzistiraju, pod konstruktivnim i destruktivnim uvjetima. Naš koncept je da se najveća učinkovitost i održivost postižu ako je koegzistencija pod “zelenom ravnotežom” HDR-a. U savršenoj ravnoteži razvija se maksimum konstruktivne energije i minimum destruktivne energije. Shvaćamo ga kao sličan fenomen konstruktivnoj i destruktivnoj interferenciji elektromagnetskih valova, pri čemu se savršena koegzistencija AS-NAS interakcije postiže s vrijednošću “1”. S druge strane, HDR ima minimalnu vrijednost (tj. nulu),

kada je destruktivna interferencija najveća. Stoga je uveden novi parametar koji opisuje koegzistenciju: “*Quality of Human Technology Code, QoHTC*”, koji se također može nazvati “*Quality of Human Dynamic Reality, QoHDR*”.

6. Literatura

- [1] Višković, A., Franki, V., Jevtić, D.: Artificial intelligence as a facilitator of the energy transition, *2022 45th Jubilee International Convention on Information, Communication and Electronic Technology, MIPRO 2022 - Proceedings*, **2022**, 494–499
- [2] Franki, V., Višković, A.: Multi-criteria decision support: A case study of Southeast Europe power systems, *Utilities Policy* **73**, (2021) 101286, doi:/10.1016/j.jup.2021.101286
- [3] Næss, A.: Ecology, Community and Lifestyle: Outline of an Ecosophy, Translated by D. Rothenberg. Cambridge: *Cambridge University Press*, United Kingdom, 1989.
- [4] Smart cities. European Commission. Dostupan na: https://ec.europa.eu/info/eu-regional-and-urban-development/topics/cities-and-urban-development/city-initiatives/smart-cities_en (pristupljeno 2024-02-14)
- [5] König, H. J., Kiffner, C., Kramer-Schadt, S., Fürst, C., Keuling, O., T. Ford, A.: Human–wildlife coexistence in a changing world, *Conservation Biology* **34** (2020) 4, 786–794, doi: 10.1111/cobi.13513
- [6] Capra, F.: The web of life: A new scientific understanding of living systems. New York: *Anchor Books Doubleday*, New York, USA, 1996.
- [7] Višković, A., Franki, V., Bašić-Šiško, A.: City-Level Transition to Low-Carbon Economy, *Energies*, **15** (2022) 5, 1737, doi: 10.3390/en15051737
- [8] Piaget, J.: The epistemology of interdisciplinary relationships. In Centre for Educational Research and Innovation (CERI), *Interdisciplinarity: Problems of teaching and research in universities* (pp. 127–139). Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, France, 1972.
- [9] Hierarchy of the sciences, Wikipedia. Dostupno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Hierarchy_of_the_sciences (pristupljeno 2024-02-14)
- [10] Daly, H., Farley, J.: *Ecological Economics, Principles and Applications*, Island Press, Washington, USA, 2004.
- [11] Franki, V., Majnarić, D., Višković, A.: A Comprehensive Review of Artificial Intelligence (AI) Companies in the Power Sector, *Energies*, **16** (2023.) 3, 1077, doi: 10.3390/en16031077
- [12] Bateson, G. *Steps to an Ecology of Mind: Collected Essays in Anthropology, Psychiatry, Evolution, and Epistemology*, 1st ed.; University of Chicago, Chicago Press, Chicago, USA, 2000.
- [13] Heisenberg, W., Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik, *Zeitschrift für Physik* (in German) **1927.**, *43* (3–4), 172–198.

- [14] Kuhn, T. *The Structure of Scientific Revolutions*, The University of Chicago, Chicago Press, Chicago, USA, 1962.
- [15] Aristotle, *Metaphysics* 8.6 =1045a
- [16] von Bertalanffy, L. *General System Theory: Foundations, Development, Applications*, George Braziller, New York, USA, 1968.
- [17] Lucretius, T.C.; Trevelyan, R. C. (ed.). *De rerum natura*. Cambridge: Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1937.
- [18] European Platform on Life Cycle Assessment. Dostupno na: <https://eplca.jrc.ec.europa.eu> (pristupljeno 2024-02-14)
- [19] Odum, H.T., 1988. Self-organization, transformity and information. *Science* **1988**, 242, 1132-1139.
- [20] Višković, A., Franki, V., *Coal Based Electricity Generation in South East Europe: A Case Study for Croatia*. International Journal of Energy Economics and Policy **5**, 2015., 206-230
- [21] Morin E., *La sfida della complessità. Le défi de la complexité*, Le Lettere, Firenze, Italy, 2011.
- [22] Cini, M., *Un paradiso perduto*, Feltrinelli, Milano, Italy, 1994.
- [23] Prigogine, I.; Stengers, I., *Order out of chaos: Man's new dialogue with nature*, 1st ed; Random House Publishing Group, New York City, USA, 2018.
- [24] Nicolis, G.; Prigogine, I., *Exploring Complexity: An Introduction*, 1st ed.; St. Martin's Press; New York, USA, 1989.
- [25] Sustainable Development Goals Progress Chart 2021, United Nations. Dostupno na: <https://unstats.un.org/sdgs/report/2021/progress-chart-2021.pdf> (pristupljeno 2024-02-14)
- [26] Global Pact for the Environment project, 2018. Dostupno na: <https://globalpactenvironment.org/en/> (pristupljeno 2024-02-14)
- [27] Rolland, R. (Ed. Saldaña, A.) *Mahatma Gandhi*, Paperback – Large Print, CreateSpace Independent Publishing Platform, Scotts Valley, California, USA, 2017.

Cirkularna održivost i razvoj u području kartonske ambalaže

Zdenka Bolanča¹, Ivana Bolanča Mirković², Goran Medek³

¹Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Kačićeva 48, 10000 Zagreb

²Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, Getaldićeva 2, 10000 Zagreb

³Lana- Karlovačka tiskara d.o.o., Banija 147, 47000 Karlovac

Sažetak: U radu se prikazuju rezultati istraživanja stabilnosti ofsetnih otisaka sa separacijom magenta bojila. U tisku se koriste bojila s različitim udjelom prirodno obnovljive sirovine, a usporedbe radi i konvencionalno bojilo na osnovi mineralnog ulja. Tiskovne podloge su: ekološko prihvatljiv karton iz grupacije GC2 i karton s određenim sadržajem zelenih algi iz laguna Jadranskog mora. Otisci su načinjeni u realnim uvjetima na petobojnom ofsetnom stroju Roland 705. Tiskovna podloga kao i sve serije otisaka izložene su zračenju kroz prozorsko staklo određenom dinamikom. Rezultati istraživanja pokazuju smanjenje spektralne refleksije R457 kartona s algama za 17,9% manje u odnosu na karton GC2 nakon izlaganja 7 dana zračenju kroz prozorsko staklo. Daljnjim izlaganjem taj se postotak smanjuje. U radu se prikazuju utvrđene promjene u CIE $L^*a^*b^*$ prostoru boja za otiske, te ΔE vrijednosti u funkciji kemijskog sastava boja i tiskovne podloge, te uvjeta izlaganja uzoraka zračenju kroz prozorsko staklo.

Ključne riječi: cirkularna održivost, ambalaža, grafički materijali, kolorimetrija, stabilnost otisaka

1. Uvod

Kružno gospodarstvo općenito, pa tako i u području kartonske ambalaže doprinosi smanjenju resursa i otpada, potrošnje energije i zatvaranju kružnih tokova materijala i energije [1-3]. Linearni pristup rezultirao je iscrpljivanjem sirovina i viškom otpada i nije rezultirao ponovnom ravnotežom ulaza i izlaza unutar sustava [4,5]. Obrnuta logistika proizvoda na kraju životnog vijeka značajni je segment za primjenu u kružnom gospodarstvu [6]. Melo i koautori studiraju obrnutu logistiku i integraciju u postavke održivog dizajna, razmatraju protokol sustavnog pregleda i predlažu tri okvira za integraciju, te proširuju perspektivu [7].

U posljednje vrijeme radi globalne problematike, nedostataka resursa, klimatskih promjena i drugo, u Evropi je porastao interes za prijelaz na kružno gospodarstvo [8-10]. Eko inovacija prepoznata je kao ključni element u prevođenju linearnog u kružnu proizvodnju i potrošnju [11].

Estetski privlačna ambalaža uz postulate održivosti zahtjeva znanstveni pristup uz veliku dozu preciznosti i vizije. Pakiranje se smatra važnim alatom u marketinškom miks. Ambalaža može poslužiti općenito kao promocijsko sredstvo, pa i u domeni zaštite okoliša. Modeli i alati generativno su vezani za ideje i dizajn, a uključuju integraciju ekološke problematike i vezani su za ranu fazu kreacije proizvoda. Za procjena održivosti i LCA ambalaže odgovorne su kasnije faze u kreaciji proizvoda [12]. Procjenjuje se da se do 80% utjecaja na kvalitetu okoliša može očekivati od proizvodnje ambalaže [13]. Za izradu kružne ambalaže sve počinje dizajnom. Tada je potrebno uzeti u obzir specifikacije materijala, veličinu, težinu i sve ostale elemente do primjene, uključujući opskrbbni lanac i ponovnu upotrebu. Sharmaiz i koautori daju pregled i analizu novih alata za dizajn [14]. Osim toga uključili su dva aspekta održivosti kategorizirane kao alati za djelomični dizajn održivog proizvoda (P-SPD). Liu i koautori utvrđuju područja od interesa u procesu dizajna ambalažnog proizvoda: odabir i razvoj materijala, inovacije procesa dizajna i razvoj alata za validaciju dizajna [15]. Fazu konceptualnog dizajna stavljaju u kontekst: razmatranja višekratne ambalaže, minimalizacije upotrebe više materijala, praćenja čimbenika povezanih s logistikom, preporuka dizajna pojedinačnih i odvojenih komponenti tzv. modularni dizajn-komponente se mogu odvojiti i razvrstati tijekom reciklaže.

Hu i koautori predlažu da okvir dizajna kružne ambalaže sadrži čimbenike: odabir materijala, strategiju dizajna s konceptualnim dizajnom, validaciju dizajna i ocjenu cirkularnosti [16]. U literaturi se mogu naći izazovi u području kružne ambalaže, a odnose se na reciklirane materijale [17]. Escurseks i koautori zaključili su na osnovu svojih istraživanja, da se ambalaža i dalje većinom izrađuje iz neobnovljivih materijala [18]. Neki proizvodni procesi, kao što su aditivna proizvodnja i 3D ispis mogli bi pomoći u optimizaciji volumena i oblika ambalaže, te potaknuti istraživanja obnovljivih materijala za proizvodnju ambalaže. Ibrahim i koautori diskutiraju karakteristike materijala za proizvodnju ambalaže [19]. Na temelju istraživanja zaključuju da je održivu ambalažu moguće proizvesti korištenjem materijala na biološkoj osnovi.

Alge kao sirovina za izradu papira i kartona su inovativno rješenje ekoloških pitanja koja se odnose na krčenje šuma i globalno zatopljenje. Mukherie i koautori navode prednosti i nedostatke algi za izradu papira [20]. S obzirom na nizak sadržaj spojeva sličnih ligninu, celuloza algi može djelomično zamijeniti drvenu celulozu u proizvodnji papira, a sam postupak dobivanja sirovima ekološki je povoljniji. Marala i koautori su načinili papir koji ima karakteristike slične konvencionalnom papiru korištenjem zelene alge *Ulva sp.* i 50% vlakana mekanog drveta [21]. Baghel i koautori istražuju sadržaj celuloze dobiven od: zelene, crvene i smeđe alge [22]. Utvrdili su različitu količinu celuloze u rasponu od 9% do 34%. Zelena alga imala je najveći

udio celuloze. Zaključili su da su svojstva proizvoda od algi usporediva s proizvodima od drveta. Mardiyati i koautori oblikovali su papir različitih gramatura koristeći mikrokristalnu i nanokristalnu celulozu pripremljenu ekstrakcijom celuloze iz alge *Cladophora* i impregnirali epoksidnom smolom [23]. Zabočnicke i koautori navode da je biomasa algi ekološki prihvatljiva u odnosu na smanjenje emisije stakleničkih plinova i pročišćavanje otpadnih voda [24].

Istraživana je uporaba ofsetnih otisaka na kartonu od zelene alge *Ulva sp.* iz laguna Jadranskog mora i FSC vlakana [25-27]. U tisku su korištene boje s različitim udjelom obnovljive sirovine a neke serije otisaka su lakirane s različitim vrstama laka, koji se primjenjuju u proizvodnji ambalaže. Oporaba svih serija otisaka rađena je našom metodom u tri faze, uz trošak manje kemikalija, bez korištenja uređaja za odvajanje frakcija pomoću sita i bez flotacije. Na laboratorijskom uređaju formirani su listovi iz oporabljenih vlakana zadovoljavajuće kvalitete.

Cilj ovog rada je utvrditi stabilnost otisaka na kartonskoj ambalaži obzirom na činjenicu da se atraktivna početna kvaliteta otisaka i boja s vremenom pod određenim uvjetima može promijeniti, što utječe na njenu tržišnost. Prikazuju se rezultati istraživanja postojanosti separacija magenta ofsetnih bojila s različitim udjelima prirodno obnovljive sirovine na kartonskoj tiskovnoj podlozi. Podloga je ekološki pogodan karton koji spada u grupaciju GC2 i alternativna podloga koja sadrži zelenu algu *Ulva sp.* iz laguna Jadranskog mora i FSC vlakna. Sve serije otisaka izložene su zračenju kroz prozorsko staklo u zatvorenom prostoru u toplom dijelu godine, dinamikom 7, 14, 28, 56 i 112 dana. Sunčeva svjetlost filtrira se kroz prozorsko staklo. Prikaz rezultata obuhvaća svjetlinu tiskovnih podloga, mjereći faktor spektralne refleksije R_{457} . Utvrđuju se promjene prostora boja CIE $L^*a^*b^*$, te odstupanje ΔE u funkciji stabilnosti otisaka, uzimajući u obzir: utjecaj formulacije boja i sastav tiskovne podloge. U diskusiju rezultata uključuje se mehanizam degradacije otisaka s magenta bojilom s obzirom na kemijski sastav, azo-kromofore i hidrazo tautomerni oblik.

2. Eksperimentalno

2.1 Materijali

Korištene su dvije tiskovne podloge. Karton Kromopak-Količevo, Slovenija ima oznaku K1 i pripada GC2 skupini ekološki prihvatljivog kartona. Sastav kartona po slojevima je kako slijedi: prednja strana kartona je troslojni pigmentni premaz, slijedi izbjeljena kemijska pulpa s neotisnutim PIW, treći sloj je mehanička pulpa, zatim se ponavlja sloj koji slijedi, a to je izbjeljena kemijska pulpa s neotisnutim PIW, završava s pigmentnim premazom na stražnjem dijelu podloge [28]. Sastav kartona je 60% djevičanskih vlakana, 30% PIW i 10% pigmentnog premaza. Prema specifikaciji proizvođača, Kromopak je sjajan, ima impresivan rub off i visoki stupanj svjetline kartona.

Druga tiskovna podloga je karton Shiro Alga Carta-Favin, Italija s 10% zelene alge *Ulva sp.* uglavnom rigida i lactuca, a ostatak je FSC celuloza drveta [29]. Ova tiskovna podloga je jednoslojna, a oznaka je K2. Shiro Alga Carta karton sadrži alge *Ulva sp.* iz obalnih područja sjevernog Jadrana. Alge su vidljive na površini kartona, pa tako daju jedinstven prirodni izgled grafičkim proizvodima u ovom slučaju ambalaže. Spomenute alge nastaju eutrofikacijom u morskoj vodi uslijed onečišćenja industrijskim, komunalnim i poljoprivrednim otpadom. Ove alge ugrožavaju ravnotežu morskog ekosustava, pa je njihovo uklanjanje još jedna ekološka podobnost. Alge sakupljene u laguni se isperu vodom, osuše i obrađuju u mlinu do veličine čestica manjih od 500 μm [29]. Pri proizvodnji papira poštuju se načela kružnog gospodarstva i uključuju koncepti održivosti i inovacija.

U ovom radu su korišteni otisci u ofsetnoj tehnici tiska sa separacijom magenta bojila. Bojilo oznake B1 je biljnog porijekla i ne sadrži mineralna ulja. Ono sadrži 78-82% prirodnih obnovljivih sirovina [31]. Bojilo ne sadrži teške metale, pa ni kobalt koji se inače koristi kao sredstvo za sušenje otisaka. Nije prikladno za tisak ambalaže za prehrambene proizvode bez funkcionalne barijere. Bojilo označeno s B2 na biljnoj je osnovi i ne sadrži mineralna ulja. Udio obnovljive sirovine je < 70% [32]. Pigmenti ne sadrže teške metale. Proces sušenja temelji se na penetraciji i u velikoj mjeri oksidaciji. Bojilo je povoljno za visoku produktivnost u području ofsetnog tiska na arke. Bojilo označeno s B3 je na osnovi mineralnog ulja. Proizvedeno je na osnovi ISO standarda 2846-1 i ISO 12647-2 [33]. Ne sadrži teške metale i katalizatore za sušenje na osnovi kobalta.

2.2 Metode

2.2.1 Tisak uzoraka

Otisci su izrađeni na peteroboju ofsetnom tiskarskom stroju na arke s jedinicom za lakiranje Roland 705, Manroland Sheetfed, GmbH [34]. Na takvim se strojevima tiska najzahtjevnija kartonska ambalaža. Sada se najčešće koristi tiskovna forma za ofsetni tisak monometalna aluminijska ploča. Za tisak je izrađena tiskovna forma 350x500 mm koja sadrži standardne CMYK RGB stepenaste klinove u rasponu od 10-100% RTV, fini raster u niskim i visokim tonskim vrijednostima, dvije ilustracije u boji, tekstualne pozitivne i negativne mikroelemente s klinovima za određivanje sivila i standardni klin s 378 polja.

2.2.2 Izlaganje otisaka sunčevom zračenju kroz prozorsko staklo

Izlaganje otisaka sunčevom zračenju kroz prozorsko staklo u zatvorenom prostoru učinjeno je u skladu sa standardom ISO 877-2:2009 [35]. Za otisak na ambalaži bitna je otpornost na svjetlo i vremenske uvjete [36]. Promjena vizualnog doživljaja otiska,

izgleda i kvalitete tiskovne podloge može ovisiti o geografskoj širini, nadmorskoj visini, klimatskoj zoni izloženosti uzorka, vlažnosti zraka, oblačnosti i sunčevoj insolaciji. Položaj mjernog mjesta je: 4500 29' 34" N, 150 33' 31" E, nadmorska visina 112 MNV, klima je kontinentalna. Meteorološki podaci uključuju temperaturu zraka, relativnu vlažnost zraka i trajanje sijanja sunca, a dobiveni su od DHMZ za citiranu lokaciju.

2.2.3. Mjerenje svjetline uzoraka

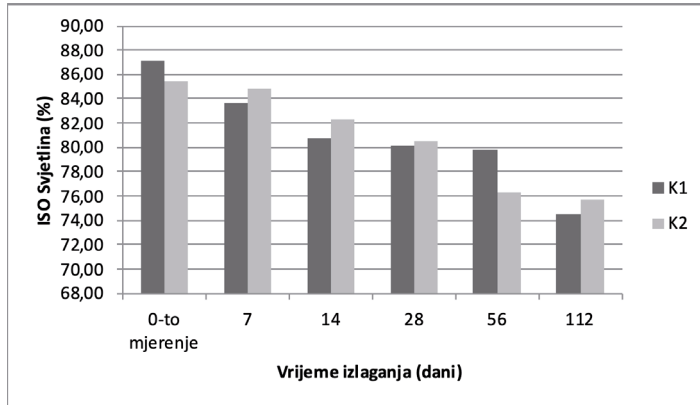
Svjetlina uzoraka se prikazuje faktorom refleksije R457 koristeći ISO standardnu metodu [37]. Određuje se omjer između svjetla reflektiranog s uzorka papira pri točno određenim kutom i svjetla koje je pri identičnim uvjetima mjerenja reflektirano s potpuno bijelog materijala. Dva reflektirana intenziteta se uspoređuju. Instrument se kalibrira na poznatu bijelu referentnu vrijednost, a izmjerena vrijednost uzorka očitava se kao faktor refleksije. Mjerenje optičkih karakteristika kartona izvedeno je s Techidyne Color Touch spektrofotometrom, koji je posebno dizajniran za industriju pulpe i papira [38].

2.2.3. Kolorimetrija i mjerenje boja

Norma HRN, EN ISO/CIE 116664-4: 2019 specificira metodu izračunavanja koordinata prostora boja CIE 1976 $L^*a^*b^*$, uključujući korelacije kromatičnosti, tona i zasićenosti boje [39]. Kako bi percepcija boja bila ne dvosmislena definiran je standardni promatrač i izvor svjetlosti D50 (5000 K). Standardno promatranje može biti pod kutom od 10° ili 2° . Promatranje pod kutom od 2° definirano je za grafičku tehnologiju. Kolorimetrijski opis boja pomoću CIE $L^* a^*b^*$ sustava i citiranog standarda korištena je u ovom radu. Za mjerenje je upotrijebljen spektrofotometar X-Rite DTP 20 [40]. Veza korisnika i uređaja ostvarena je pomoću aplikacije ColorShop 2.6.

3. Rezultati i diskusija rezultata

Ambalaža je značajan alat u marketinškoj strategiji. Ona ima moć poticanja interesa i privlačenja pažnje i zato je ona glavno marketinško sredstvo. Dobro osmišljen dizajn, kvalitetan tisak i atraktivne boje doprinose ostvarenju marketinških ciljeva. Međutim, kvaliteta otiska izlaganjem svjetlosti kroz vrijeme, može smanjiti atraktivnost proizvoda. Doprinos toj problematici su istraživanja koja slijede, a odnose se na izlaganje kartona i otisaka u kontroliranim uvjetima kroz prozorsko staklo. Prozorsko staklo prozirno je 90% za UVA zrake (dugovalno zračenje 400 nm -315 nm, energija zračenja je 3.10-3.94 eV).

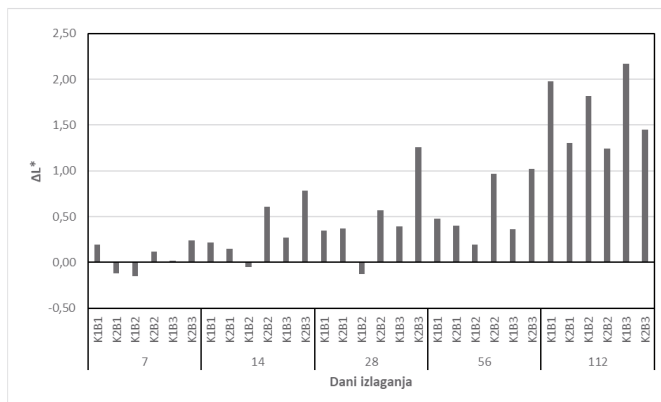


Slika 1: ISO svjetlina kartona K1 i kartona K2 izloženih zračenju kroz prozorsko staklo dinamikom 7, 14, 28, 56 i 112 dana

Općenito bi se moglo reći da je kod oba uzorka prepoznatljiv trend smanjenja ISO svjetline s vremenom izlaganja. Smanjenje ISO svjetline na kartonu K1 iz grupacije GC2 u odnosu na neizlagani uzorak je kako slijedi: 3,46 % 7 dana, 6,38% 14 dana, 7,21% 28 dana, 12,12% 56 dana i 12,56% 121 dan. Karton K2 s algom nešto manje je podložan utjecaju izlaganja. Rezultati smanjenja ISO svjetline u odnosu na neizlagani karton iznose: 0,62% 7 dana, 3,20% 14 dana, 4,98% 28 dana, 9,16% 56 dana i 9,76 % 122 dana. Jedan dio svjetlosti u kontaktu s kartonom zrcalno reflektira, a ostatak prodire u njegovu strukturu. Zrake svjetlosti se reflektiraju od tvari, sastojaka podloge, ali se mogu u vlaknima apsorbirati ili lomiti u drugom smjeru. Difuzno reflektirana zraka svjetlosti dolazi na površinu kartona.

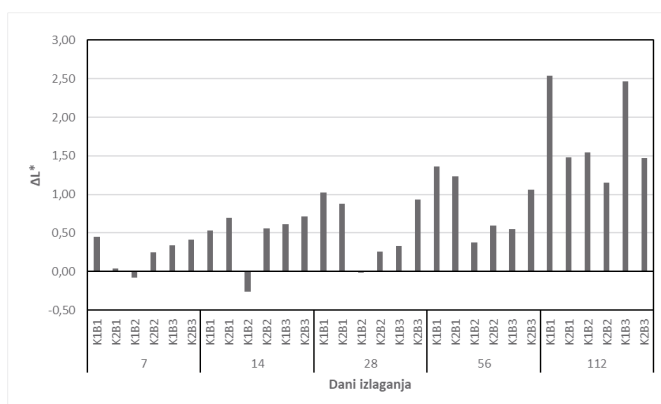
Za izlaganje kartona i prikazane rezultate su odgovorni egzogeni ali i endogeni. Poznat je prirodni proces žućenja papira vremenom, pod utjecajem vlage, temperature ili sunčevog zračenja. Endogeni čimbenici mogu biti sirovine korištene u proizvodnji kartona. Za K1 je poznato da je troslojno premazan s gornje strane i jednoslojno s donje, što treba uzeti u obzir kod valorizacije rezultata.

Ključna istraživanja u pogledu postojanosti, trajnosti i kvalitete otisaka su interakcija bojila i tiskovne podloge. Ovisno o složenosti kemijske strukture mogući su različiti načini interakcija, a ne treba ni zapostaviti energiju vezivanja. U nastavku slijede kolorimetrijska obilježja podloga/bojilo uključujući 100%, 70% i 50% raster tonske vrijednosti. Svaka boja može biti opisana s CIE $L^*a^*b^*$ vrijednostima. Obzirom da je L^* bitna varijabla u CIE sustavu, provodi se rasprava unutar istraženog sustava. U ovom radu ΔL^* predstavlja promjenu svjetline između ne izloženih otisaka i onih izloženih zračenju kroz prozorsko staklo prema određenoj dinamici. Za valorizaciju rezultata bitno je naglasiti da pozitivna ΔL^* vrijednost znači da je izlagani otisak svjetliji od onog ne izlaganog.



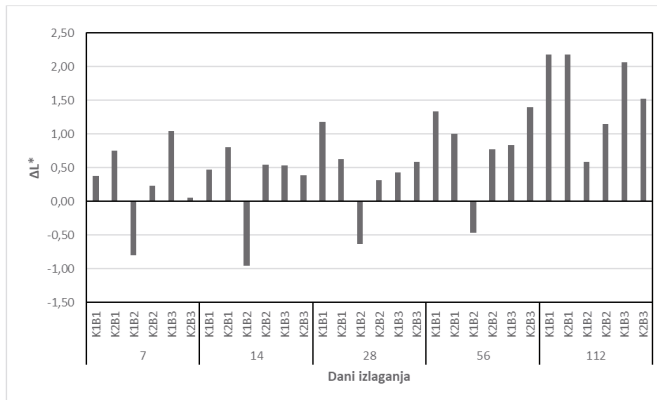
Slika 2: ΔL^* za otiske s magenta bojiлом i 100% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

Otisci sa 100% RTV vrijednosti, s bojilima B1, B2 i B3 na kartonima K1 i K2 izlaganjem zračenju kroz prozorsko staklo većinom imaju pozitivni ΔL^* što znači da postaju svjetliji u odnosu na ne izlagani otisak (Slika 2). Otisak K1B2 izlagan 7 dana ima $\Delta L^* -0,15$, izlagan 14 dana $\Delta L^* -0,05$, izlagan 28 dana $\Delta L^* -0,13$, što znači da su oni tamniji od ne izlaganih otiska. Negativni $\Delta L^* -0,19$ ima i otisak K1B1 izlagan 7 dana. Kod svih otisaka iz serije se zapaža da povećanjem vremena izlaganja se povećava ΔL^* . Najmanji pozitivni ΔL^* od 0,02 u ovoj seriji utvrđen je za sedmodnevno izlaganje otisaka na ekološko povoljnom GC2 kartonu s bojiлом na osnovi mineralnog ulja. Taj otisak u ovoj seriji postiže najveći $\Delta L^* 2,17$ za izlaganje 112 dana. Najmanje pozitivno povećanje u ovoj seriji je ΔL^* od 1,24, a utvrđeno je za izlaganje od 112 dana otiska na podlozi od alge u kombinaciji s bojiлом na biljnoj osnovi sa < 70% obnovljive sirovine.



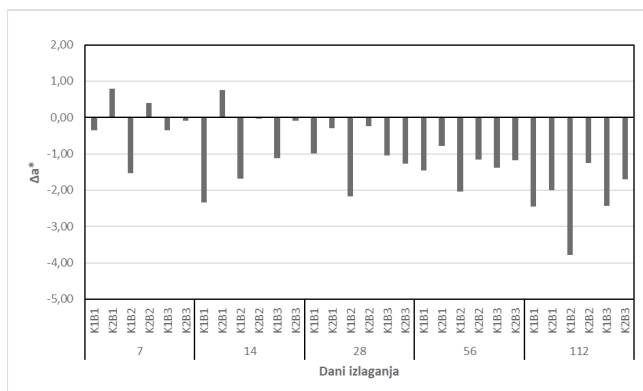
Slika 3: ΔL^* za otiske s magenta bojiлом i 70% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

Usporedbom rezultata ΔL^* serije sa 70% RTV u odnosu na seriju sa 100% RTV dolazi do povećanja ΔL^* za izlaganje 112 dana kod otisaka kako slijedi: 0,56 K1B1, 0,30 K1B3 i 0,14 K2B1 (Slika 3). U ovoj seriji se za otisak K1B2 kod izlaganja 7, 14 i 28 dana utvrđuju negativne ΔL^* vrijednosti, kao i za otisak sa 100% RTV, samo što su ovdje vrijednosti veće za: 0,07 K1B2, 0,30 K1B3 i 0,14 K2B1. Kod svih ostalih otisaka iz te serije ΔL^* za izlaganje 112 dana ima manje vrijednosti. Otisci izlagani 112 dana na tiskovnoj podlozi s algama imaju manji ΔL^* u odnosu na karton K1 iz grupacije GC2 uz ostale iste uvjete: 1,10 B1, 0,39 B2 i 1,41 B3. Istraživanje utjecaja perioda izlaganja otisaka 7 dana prema 112 dana u odnosu na ΔL^* pokazuje manje razlike kada su otisci načinjeni na kartonu K2 s algama u odnosu na drugu podlogu ekološki prihvatljiv karton iz grupacije GC2 označen K1: 2,09 K1B1, 1,62 K1B2, 2,13 K1B3 1,40 K2 B1, 0,90 K2B2 i 0,65 K2B3.



Slika 4: ΔL^* za otiske s magenta bojom i 50% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

U ovoj seriji otisaka kao i u onoj sa 70% RTV sve vrijednosti ΔL^* su pozitivne izuzev za otisak K1B2 (Slika 4). Razlika je u tome što u seriji s 50% RTV negativni ΔL^* utvrđen je za rezultate kod izlaganja uzorka 7, 14 i 28 dana i tada prelazi u pozitivne vrijednosti, dok kod serije s 50% RTV negativne vrijednosti su u cijelom mjernom području: K1B2: -0,80 7 dana, -0,96 14 dana, 0,63 28 dana, -0,47 56 dana i 0,59 112 dana. Najveće povećanje ΔL^* u seriji otisaka s 50% RTV s obzirom na period izlaganja od 7 dana i 112 dana ima otisak K1B1 s vrijednošću 1,80, a najmanji K2B2 0,9.



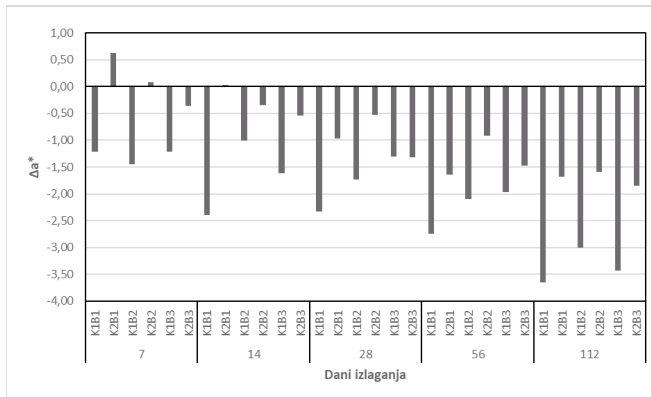
Slika 5: Δa^* za otiske s magenta bojom i 100% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

Kako je već spomenuto prema CIE definiranom prostoru boja, pozitivna a os usmjerena je u pravcu crvenog stimulusa, a os negativna usmjerena je u pravcu zelenog stimulusa. Centar kromatskih osi je akromatičan, a pomicanjem od centra raste kromatičnost boje.

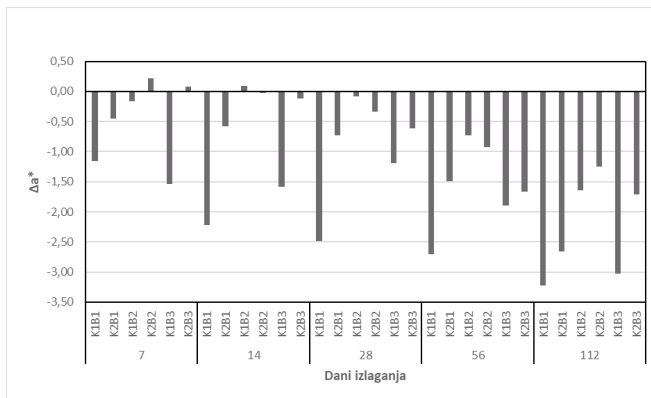
Otisci magente sa 100% RTV imaju negativne Δa^* vrijednosti za uzorke: K1B1, K1B2, K1B3, K2B3, izlagane kroz prozorsko staklo 7, 14, 28, 56 i 112, što znači da su u području zelenog stimulusa (Slika 5). Neki otisci na podlozi s algom imaju pozitivan Δa^* : K2B1 izlagan 7 dana 0,79, izlagan 14 dana Δa^* 0,75, K2B2 izlagan 7 dana, K2B2 izlagan 7 dana Δa^* 0,39, pa se otisci nalaze u području crvenog stimulusa.

Daljnijim izlaganjem Δa^* poprima negativne vrijednosti. Povećanjem perioda izlaganja otisaka zračenju kroz prozorsko staklo povećava se Δa^* . Otisak K1B2 nakon 112 dana izlaganja ima Δa^* $-3,79$, te je najviše udaljen od sjecišta osi, tako da u ovoj seriji otisak ima veću kromatičnost. Otisci na podlozi s algama nakon izlaganja 112 dana imaju manji Δa^* u usporedbi s onima na kartonu koji spada u grupaciju GC2. Najveća je razlika u kombinaciji boje B2 s podlogom K1 $-3,79$ u odnosu na podlogu K2-1. Najmanju $-\Delta a^*$ ima otisak izlagan 14 dana na podlozi od alge s bojom B2 i to Δa^* je $-0,03$, što znači da se približava akromatičnom području.

Otisci magente sa 70% RTV izlagani 7, 14, 28, 56 i 112 dana zračenju kroz prozorsko staklo u većini slučajeva imaju negativnu Δa^* vrijednost (Slika 6). Izuzetak su isto kao i kod otisaka s 100% RTV otisci K2B1 sa Δa^* 0,62 izlagan 7 dana i izlagan 14 dana s Δa^* 0,03, te K2B2 izlagan 7 dana s Δa^* 0,08. Općenito, otisci sa 70% RTV imaju veću Δa^* nakon izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo u odnosu na one sa 100% RTV, što upućuje na njihovu veću kromatičnost. Kod otisaka na kartonu CG2 u odnosu na karton s algom ta razlika za neke odabrane primjere je kako slijedi: Δa^* $-0,35$ K1B1 100% RTV i Δa^* $-1,22$ K1B1 70% RTV, izlaganje u oba slučaja 7 dana, Δa^* $-0,09$ K2B3 100% RTV i Δa^* $-0,36$ K2B3 70% RTV.



Slika 6: Δa^* za otiske s magenta bojilima i 70% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

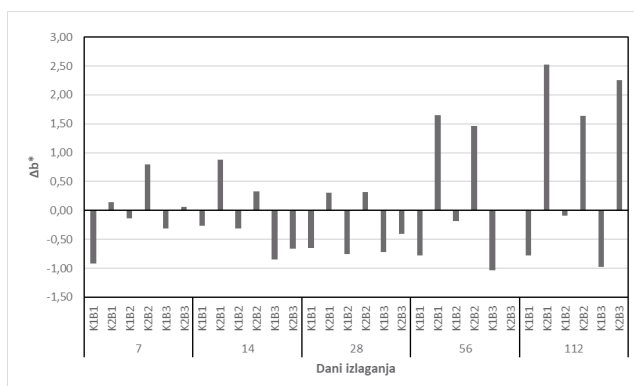


Slika 7: Δa^* za otiske s magenta bojilima i 50% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

Otisci magenta bojila s 50% RTV imaju negativan Δa^* pri izlaganju 7, 14, 28, 56 i 112 dana, izuzev otisaka: K1B2 izlaganog 14 dana (Δa^* 0,09) na podlozi od kartona iz grupacije CG2 (Slika 7). Na kartonu K2 s algom vrijednost Δa^* je pozitivan za otisak K2B2 (Δa^* 0,22) izlagan 7 dana, a za otisak K2B3 (Δa^* 0,08) izlagan 7 dana. Najveća ovisnost Δa^* o vremenu izlaganja utvrđena je za otiske: K2B1 (Δa^* 0,45) izlaganje 7 dana i izlaganje i 112 dana (Δa^* 3,23).

Otisak K1B2 je specifičan u odnosu na kinetiku procesa: $-\Delta a^*$ se povećava za izlaganje 14 dana Δa^* $-1,06$ u odnosu na sedmodnevno, da bi nakon toga daljim izlaganjem varijacije bile relativno male Δa^* za otiske s magenta bojilima i 50% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo, 28 dana $-2,41$, 56 dana $-2,70$ i 112 dana $-2,66$. Kod drugih otisaka u ovoj seriji to nije bio slučaj.

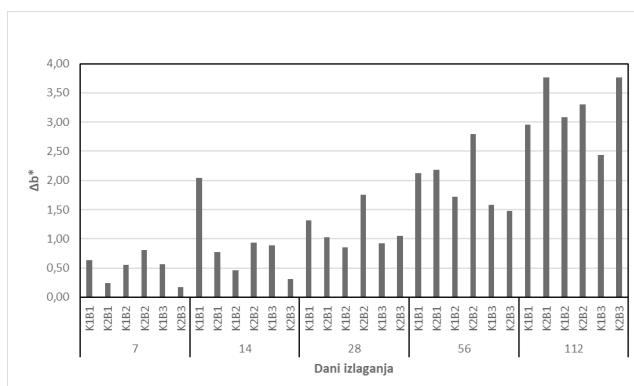
Jedna od kromatskih osi definiranih u CIE L*a* b* prostoru boja je b kromatska os. Ona ima orijentaciju žuto-plavo. Pozitivna b os je u pravcu žutog stimulusa, a negativna b os usmjerena je u pravcu plavog stimulusa. Vrijednost Δb^* je razlika izlaganog otiska umanjenog za vrijednost ne izlaganog.



Slika 8: Δb^* za otiske s magenta bojilima i 100% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

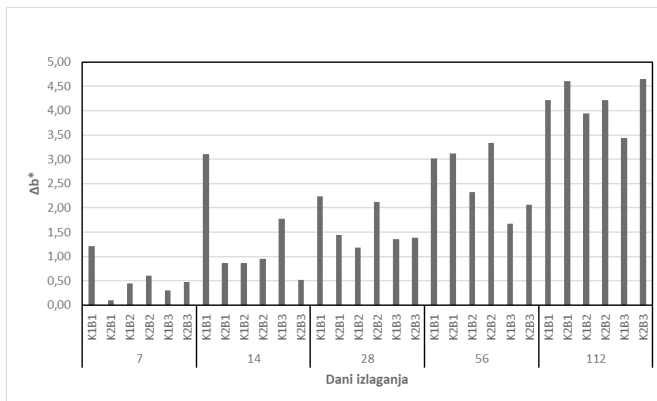
Uzorci na kartonu K1 koji spada u grupaciju GC2, nakon izlaganja 7, 14, 28, 56 i 112 dana imaju negativne Δb^* vrijednosti, pa se nalaze u području plavog stimulusa, za razliku od uzoraka na kartonu s algama koji većinom imaju pozitivan Δb^* i nalaze se u području žutog stimulusa (Slika 8). To se odnosi na uzorke: K2B3 izlagan 14 dana (Δb^* 0,66) i izlagan 28 dana (Δb^* -0,41).

U ovoj seriji otisaka manje je izražen pravilni tok vrijednosti.



Slika 9: Δb^* za otiske s magenta bojilima i 70% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

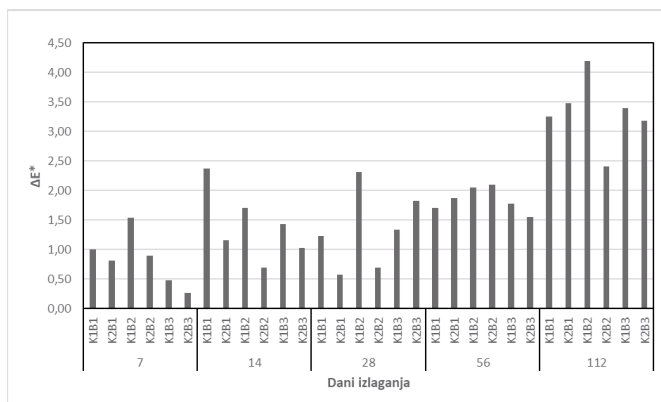
Svi otisci u ovoj seriji s magenta bojilima i 70% RTV imaju pozitivnu Δb^* vrijednost (Slika 9). Povećavanjem dana izlaganja povećava se Δb^* . Otisci na podlozi s algom imaju veće razlike u odnosu na izlaganje 112 dana i 7 dana kako slijedi: Δb^* 3,52 K2B1, Δb^* 2,49 K2B12, Δb^* 3,59 K2B3, Δb^* 2,36 K1B1, 2,53 Δb^* K1B2, 1,87 Δb^* K1B3. Najveći Δb^* je utvrđen; za otisak K2B3 izlaganog 112 dana podlozi s algama (Δb^* 3,69 K2B3). Najmanji Δb^* je izmjeren za uzorak K2B3 na papiru od alge izlagan 7 dana (Δb^* 0,17), što znači da ima manju kromatičnost u odnosu na druge.



Slika 10: Δb^* za otiske s magenta bojilima i 50% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

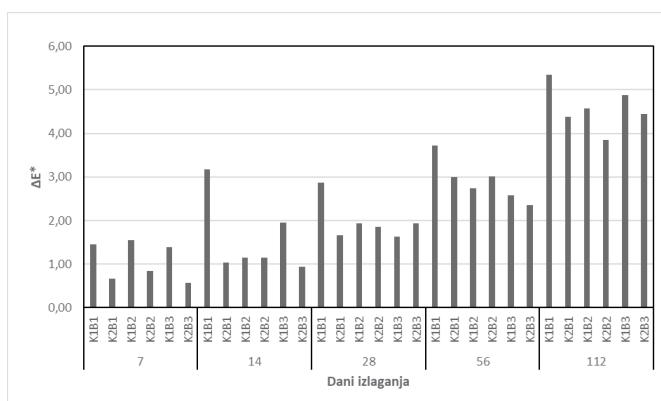
Svi otisci s magenta bojilima 50% RTV imaju pozitivne Δb^* vrijednosti što znači da su u području žutog stimulusa (Slika 10). Veći broj uzoraka imaju veću Δb^* vrijednost u odnosu na otiske sa 70% RTV. Razlika Δb^* kod otisaka s 50% RTV u odnosu na one sa 70% RTV za izloženost 7 dana veća je za: 0,15 K1B1, 0,31 K2B3, a za izlaganje 112 dana veća je za: 0,70 K1B1, 1,30 K1B2, 1,0 K1B3, 0,84 K2B1, 0,91 K2B2 i 1,06 K2B3. Najveći Δb^* utvrđen je za podlogu K1 iz grupacije GC2 kartona za otisak K1B2 Δb^* 4,60 za izlaganje 112 dana i otisak na kartonu K2 Δb^* 4,65.

Razlika boja ΔE^* je značajna za grafičku reprodukciju, jer uspoređuje dva tona. Ona daje informaciju o kvaliteti reprodukcije i odnosi se na devijaciju reprodukcije u odnosu na original. U ovim istraživanjima ΔE^* predstavlja razliku između izlaganih otisaka i onih ne izlaganih utjecaju zračenja kroz prozorsko staklo.



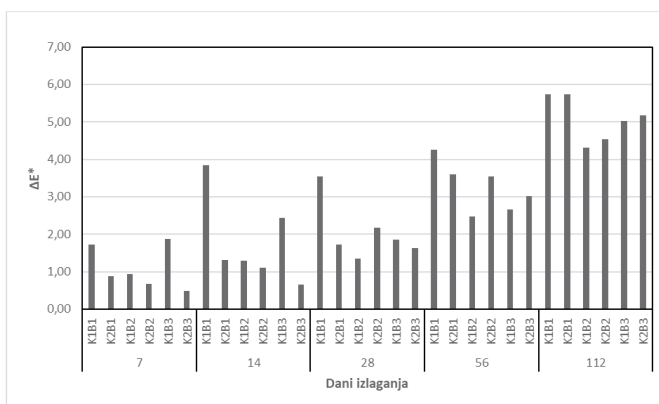
Slika 11: ΔE^* za otiske s magenta bojilima i 100% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

Percipirana razlika u boji manja od $\Delta E^* = 2$ ne primjećuje se golim okom, a razlike $\Delta E^* = 4$ većini ljudi su prihvatljive [41]. U ovoj seriji uzoraka ima šest otisaka na kartonu K2 s ΔE^* manjih od 1 kako slijedi: 0,81 ΔE^* K2B1 izlagan 7 dana, 0,57 ΔE^* K2B1 izlagan 28 dana, 0,90 ΔE^* K2B2 izlagan 7 dana, 0,70 ΔE^* K2B2 izlagan 14 dana, 0,70 ΔE^* K2B2 izlagan 28 dana, 0,27 ΔE^* K2B3 izlagan 7 dana, i jedan otisak na kartonu K1 iz grupacije GC2 i to 0,48 ΔE^* K1B3 izlagan 7 dana (Slika 11). Između ΔE^* 1 i 2 nalaze se 8 uzoraka na kartonu K1 iz grupacije GC2 i 4 uzorka na kartonu K2 s algom. Najveći ΔE^* od 4,20 je utvrđen za uzorak K1B2 izlagan 112 dana. Rezultati pokazuju da je magenta bojilo B2 na biljnoj osnovi s udjelom obnovljive sirovine < 70% stabilnije u odnosu na B1 i B3.



Slika 12: ΔE^* za otiske s magenta bojilima i 70% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

U ovoj seriji uzorci su pokazali manju stabilnost izlaganjem kroz prozorsko staklo u odnosu na seriju sa 100% RTV vrijednosti. Utvrđeno je da nema ni jednog uzorka s ΔE^* vrijednosti manjom od $\Delta E^* = 1$ otisnutog na K1 podlozi iz grupacije GC2 kartona (Slika 12). Međutim na otiscima na kartonu K2 s algom dokazana su 4 otiska u toj klasi veličina: 0,67 ΔE^* K2B1 izlagan 7 dana, 0,85 ΔE^* K2B2 izlagan 7 dana, 0,57 ΔE^* K2B3 izlagan 7 dana i 0,94 ΔE^* K2B1 izlagan 14 dana. Otisaka s ΔE^* 1-2 ima na K1 podlozi ukupno 6: 1,55 ΔE^* K1B2 izlagan 7 dana, 1,14 ΔE^* K1B2 izlagan 14 dana, 1,93 ΔE^* K1B2 izlagan 28 dana, 1,39 ΔE^* K1B3 izlagan 7 dana, 1,95 ΔE^* K1B3 izlagan 14 dana i 1,63 ΔE^* K1B3 izlagan 28 dana, a otisci na K2 podlozi su slijedeći: 1,04 ΔE^* K2B1 izlagan 14 dana, 1,66 ΔE^* izlagan 28 dana, 1,14 ΔE^* K2B2 izlagano 14 dana, 1,85 ΔE^* K2B2 izlagano 28 dana, 1,93 ΔE^* K2B3 izlagano 28 dana. Većina uzoraka izlaganih 112 dana imaju ΔE^* između 4 i 5.



Slika 13: ΔE^* za otiske s magenta bojilima i 50% RTV vrijednosti na K1 i K2 kartonu u ovisnosti o dinamici izlaganja zračenju kroz prozorsko staklo

Izlaganjem otisaka s magenta bojama na podlozi K1 i K2 i 50% RTV kroz prozorsko staklo utvrđeno je da 5 otisaka ima ΔE manje od 1 i 9 otisaka manje od 2, pa se kolorimetrijska razlika ne primjećuje golim okom. Razlike u boji odnosno ΔE^* manje od 1 imaju otisci kako slijedi: 0,93 ΔE^* K1B2 izlagano 7 dana, 0,88 ΔE^* K2B1 izlagano 7 dana, 0,68 ΔE^* K2B2 izlagano 7 dana, 0,49 ΔE^* K2B9 izlagano 7 dana. Uzorci s ΔE manjim od 2 su slijedeći: 1,72 ΔE^* K1B1 izlagano 7 dana, 1,29 ΔE^* K1B2 izlagano 14 dana, 1,34 ΔE^* K1B2 izlagano 28 dana, 1,88 ΔE^* K1B3 izlagano 7 dana, 1,85 ΔE^* K1B3 izlagano 28 dana, 1,31 ΔE^* K2B1 izlagano 14 dana, 1,73 ΔE^* K1B2 izlagano 28 dana, 1,10 ΔE^* K2B2 izlagano 14 dana i 1,62 ΔE^* K2B3 izlagano 28 dana.

Samo u ovoj seriji uzoraka u okvirima istraživanja izmjerene su ΔE^* vrijednosti veće od 5 i to za otiske: K1B1, K1B3, K2B1 i K2B3 i to za izlaganje od 112 dana.

Magenta bojilo ima azo-kromofore ($-N=N-$) i hidrazo tautomerni oblik ($=N-NH-$). Kada je otisak sa separacijom magenta bojila izložen svjetlu, postoji sklonost prema oksidacijskoj i fotokemijskoj degradaciji [43].

4. Zaključak

Tržišni uspjeh proizvoda određen je dizajnom ambalaže, prezentacijom i marketingom. Tiskarsko bojilo kao element sudjeluje u životnom ciklusu tog proizvoda vizualizacijom kreativne ideje dizajnera, na selektivni način komunicira s kupcem, pa i utječe na odluku o kupnji. Značajno je da tiskarsko bojilo u dijelu životnog ciklusa koji se odnosi na tržišni miks treba komunicirati kako bi se stvorila pozitivna odluka o kupovini. Ona mora zadovoljiti niz specifičnih uvjeta, uključujući transport, skladištenje i zatvaranje kružnog toka materijala i energije.

Ključno u ovim istraživanjima je u domeni kvalitete, stabilnosti i trajnosti otisaka, promatrajući kroz interakciju bojilo/tiskovna podloga. Razlog tome je složena kemijska struktura i mogući različiti načini međudjelova.

U zatvorenim prostorima, gdje se svjetlost filtrira kroz staklo prozora, spektar vidljive svjetlosti sadrži valne duljine veće od 340 nm, što uzrokuje izravnu fotolizu celuloze. Dolazi do stvaranja reaktivne vrste i to predstavlja glavni izvor svjetlosno inducirane degradacije celuloze. ISO svjetlina podloge K1 iz grupacije GC2 kartona smanjuje se u uvjetima eksperimenta u intervalu 3,46% do 12,56%. ISO svjetlina K2 s algom se smanjuje u istim uvjetima u intervalu 0,62% – 9,76%. Uočeno je da karton K2 s algom u fazi skladištenja povećava ISO svjetlinu što bi moglo biti u odnosu na klorofil iz algi.

U eksperimentalnim uvjetima veća stabilnost otisaka dobivena je uglavnom na podlozi s algom. Razlog možda može biti velika upojnost kartona K2. To svojstvo bi moglo omogućiti bojilu dublje prodiranje u strukturu kartona i time ga zaštititi od utjecaja zračenja.

U uvjetima eksperimenta zapažena je nešto veća stabilnost otisaka s bojiлом B2, koje je na biljnoj osnovi i sadrži > 70% obnovljive sirovine. Na vidljive promjene u boji može se ograničeno djelovati prilikom formulacije bojila, u procesu nanošenja na tiskovnu podlogu i rukovanjem s otisnutim ambalažnim proizvodom.

Za grafičku tehnologiju je značajan doživljaj tonaliteta, koji je definiran s određenim karakteristikama rastera. Istraživanja obuhvaćaju otiske 100%, 70% i 50% RTV. Intenzitet doživljaja tonaliteta ovisiti će o interakciji podloge s rasterom i bojila s rasterom u uvjetima eksperimenta.

Rezultati istraživanja mogu se primijeniti u procesu dizajna ambalažnog proizvoda, pripremi novih formulacija bojila i tiskovnih podloga i zatvaranju kružnih tokova grafičkih materijala.

5. Literatura

- [1] Geissdoefer, M., Savaget, P., Bocken, N.M.P, Hultnik, G.J.: The circular economy new sustainability paradigm? *Journal of Cleaner Production*, **143** (2017) 753-768, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.04.159
- [2] Kirchherr, J., Reike D., Hekkert, M.: Conceptualize the circular economy: An analysis of 114 definitions, *Resources, Conservation and Recycling*, **127** (2017) 221-232, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.09.005
- [3] Kalmykova, Y., Sadagopan, K.B., Rosado, L.: Circular economy: From review theories and practices to the development of implementation tools, *Resources, Conservation and Recycling*, **135** (2018) 190-201
- [4] Försterling, G., Orth, R., Gellert, B.: Transition to a circular economy in Europe through business models: barriers, drivers, and policy-making, *Sustainability*, **15** (2023) 10, 8212 doi: 10.3390/su15108212
- [5] Herrero-Luna, S., Ferer- Serrano, M., Lotorre-Martinez M.P.: Circular economy and innovation: A systematic review, *Central European Business Review*, **11** (2022) 1, 65-84, doi: 10.18267/j.cebr.275
- [6] Mallick, P.K., Salinger, K.B., Pigosso, D.C.A., Aloone, T.C.: Closing the loop: Establishing reverse logistics for a circular economy: Systematic review, *Journal of Environmental Management*, **228** (2023) 117017, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.117017
- [7] Melo, A.C.S., Braga, A.E., Leite, C.D.P.: Frameworks for reverse logistic and sustainable design integration under a sustainability perspective: A systematic literature review, *Research in Engineering Design*, **32** (2021) 225-243, doi: 10.1007/s00163-020-00351-8
- [8] Voicu, D., Madalina, D.: The state of the research on circular economy in the European Union: A bibliometric review, *Cleaner Waste Systems*, **7** (2024) 100127, doi: 10.1016/j.elwas.2023.100127
- [9] European Commission Action Plan, Circular economy 2023c, <https://environment.ec.europa.eu/en/strategy/circular-economy-action-plan>, pristupljeno: 2024-02-15
- [10] Silverio, A.C., Ferreira, J., Fernandes, P.O., Dabić, M., How does the circular economy work in the industry? Strategies, opportunities and trends, *Journal of Cleaner Production*, **412** (2023) 137312
- [11] Sumain, S., Gupta, S., Assad, Y., Wang, Y., Bhattacharya, S.: Eco-innovation for environment and waste prevention, *Journal of Business Research*, **122** (2021) 627-639
- [12] Civancik-Uslu, D., Puig, P., Voig, S.: Improving the production chain with LCA and eco-design: Application to cosmetic packaging, *Resources, Conservation and Recycling*, **151** (2019) 104475, doi: 10.1016/j.resconrec.2019.104475

- [13] Ahmad, S., Wong, K.Y., Tseng, M.L., Wong, W.F.: Sustainable products design and development: A review tools, applications and research prospects, *Resources, Conservation and Recycling*, **132** (2018) 49-61, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.01.020
- [14] Shamraiz, A., Kann, Y.W., Ming, L.T., Wai, P.W.: Sustainable products design and development: A review of tools, application and research prospects, *Resources, Conservation and Recycling*, **132** (2018) 49-61, doi: 10.1016/j.resconres.2018.01.020
- [15] Liu, Z.W., Zhu, Z., Ye, S.: Design framework for circular packaging (DfCP): design knowledge, Challenger and opportunities, *Circular Economy and Sustainability*, **3** (2023) 2109-2105
- [16] Zhu, Z., Liu, W., Batista, L.: Sustainable design for the circular economy, *Sustainable Production and Consumption*, **32** (2022) 817-832, doi: 10.1016/j.spc.2022.06.005
- [17] Korhone J., Honkasalo, A., Seppälä, J.: Circular economy: the concept and its limitation, *Ecological Economics*, **143** (2017) 37-46, doi: 101016/j.ecolecon.2017.06.041
- [18] Escursells, S., Liorach-Massana, P., Roncero, M., Sustainability in e-commerce packaging: A review, *Journal of Cleaner Production*, **20** (2021) 280, 124314, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124314
- [19] Ibrahim., D., Herman, Y., Sadiku, E.R., Ndamboki, J.M., Kupolati, W.K., Jamiru, T., Eze, A.A., Snyman J.: Need for sustainable packaging: A review, *Polymers*, **14** (2022) 20, 4430, doi: 10.3390/polim.14204430
- [20] Mukherjee, P., Keshri J. P.: Present status and development of algal pulp for handmade paper and technology, *Advances in Plants & Agriculture Research*, **8** (2018) 1, 10-18, doi: 10.15406/apar.2018.08.00284
- [21] Moral, A., Aguado, R., Castello, R., Tijero, A.: Potential use of green alga *Ulva* sp for paper-making, *BioResources*, **14** (2019) 3, 6851-6862
- [22] Baghel, R.S., Reddy, C.R.K., Ravindra, P.S.: Seaweed- based cellulose: Applications and future perspectives, *Carbohydrate Polymers*, **267** (2021) 118241, doi: 10.1016/j.carpol.2021.118241
- [23] Mardiyati, Y., Fauza, A.N., Steven, S., Rachman, O.A., Dirgantara, T., Hariyanto, A.: High-performance *Cladophora* algae based paper for honeycomb core in sandwich-structured composite: preparation and characterizations, *Polymers*, **15** (2023) 6, 1359, doi: 10.3390/polym.15061359
- [24] Zabochnicka, M., Krzywonos, M., Romowowska-Duda, S., Szufa, A., Darkalt, M.: Algal biomass utilization toward circular economy, *Life*, **12** (2022) 10, 1480, doi: 10.3390/life12101480
- [25] Bolanča Mirković, I., Medek, G., Bolanča, Z., Cardboard packaging from algae for environmental sustainability, Book of proceedings, 4th International symposium of Environmental Management-Towards Circular Economy, Katančić, Z., Koprivanec, N., Lončarić, B., Božić, A., Kušić, M., Hrnjak-Murgić, Z., (eds.) Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, (2016) 100-105
- [26] Bolanča Mirković, Ivana; Bolanča, Zdenka; Medek, Goran, Recovery of cellulose fibers by processing prints with innovative inks on a printing substrate with *Ulva* sp, 1st European

- GREEN Conference, Mirna Habuda-Stanić (ur.), Osijek, International Association of Environmental Scientists and Professionals (IAESP), 2023, str. 288-289.
- [27] Bolanča, Z., Medek, G., Bolanča Mirković, I., Material recovering from offset prints on paper with alternative fibers, in Jubilee Annual 2017-2018 of the Croatian Academy of the Engineering, Andročec, V., (Ed.) Croatian Academy of Engineering, Zagreb, (2018) 205-216, ISSN 1332-3482
- [28] Technical specification Kromopak Code No 12172, www.antalisto.com/medias/pdf, pristupljeno: 2024-01-11
- [29] Favini, Shiro Alga Carta, www.favini.com/gs/fine-papers/features-applications, Technical Datasheet, pristupljeno: 2024-01-11
- [30] Favini, Paper from our Ecosystem, www.favini.com, pristupljeno: 2024-01-11
- [31] Technical data sheet, SunLit™ Sun Chemical, www.sunchemicals.com.pl/Diamond/SunlitDiamond.pdf, pristupljeno: 2024-01-24
- [32] Technical data sheet, SunLit® Express, www.sunchemicals.com.pl/Express.pdf, pristupljeno: 2024-01-24
- [33] A Material Safety Data Sheet, www.totalgraphics.co.uk/sunlitskf-technical-information.pdf, pristupljeno: 2024-01-24
- [34] Technical datasheet Machine ROLAND 705, www.rolandsheetfed.com/en-GB/documentspdf, pristupljeno: 2024-01-24
- [35] ISO 877-2:2009 Window glass-filtered solar radiation-Method B, Geneva International Organization for Standardization, 2008, pristupljeno: 2024-01-24
- [36] Sthore, S., Kock, HJ., Light-fastness and weather resistance in packaging printing, <https://yumpu.com>, pristupljeno: 2024-01-22
- [37] ISO 2470-1(2016), Paper, board, and pulps: Measurement of diffuse blue reflectance factor. Indoor daylight conditions (ISO Brightness) <https://www.iso.org/standard/69090.html>, pristupljeno: 2024-01-24
- [38] Technidyne Color Touch 2 spectrophotometer, <https://amlinstruments.co.uk/color-touch-2-technidyne>, pristupljeno: 2024-01-24
- [39] HRN, EN, / ISO/CIE 11664-4:2019, Colorimetry-Part 4: CIE 1976 L*a*b*colour space, <https://repozitorij.hzn.hr/norm/CIE+11664-4+2019>, pristupljeno: 2024-01-24
- [40] X Rite DTP 20 Pulse Spectrophotometer <https://www.xrite.com>, Preuzeto: 24.01. 2024
- [41] Parac-Osterman, Đ., *Osnove boje i sustavi vrednovanja, Drugo izdanje*, Tekstilno-tehnološki fakultet, ISBN 9789537105112, Zagreb, 2013
- [42] Sharma, A., *Understanding Color Management Second Edition*, Wiley, ISBN 978-1-119-22363-4, New York, 2018
- [43] Nicolaous, C., Chemical and Physical Characterization of High-Performance Pigments In Faulkner, BE., Schwartz R. (eds) *High-Performance Pigments*, Wiley Verlag, 2009, Weinheim, ISBN: 9783527314058

Dosezi primjene kružnog gospodarstva u uporabi resursa urbanog vodnog sustava

Jure Margeta¹

¹Sveučilište u Splitu, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, Matice Hrvatske 15, 21000 Split

***Sažetak:** Rastući ekološki problemi, zajedno s nestašicom vode i hrane, te energetsom krizom nalažu da se svi raspoloživi resursi u urbanom vodnom sustavu (UVS) oporabe primjenom koncepta kružnog gospodarstva. Kruženje vode i drugih resursa UVS-a se već dugo prakticira posebno u individualnim i manjim sustavima. Međutim, primjena u većim UVS/gradovima je još uvijek nedovoljna zbog niza prepreka i nerazumijevanja iako je EU politika poticajna. Kružno gospodarstvo ima pozitivni utjecaj na ostvarenje lokalnih i globalnih ciljeva održivosti, ali je uspješna primjena složena zbog brojnih zapreka, tehnoloških, ekonomskih i društvenih. Zato je nužno primijeniti lokalno održivi koncept uvažavajući specifični prirodni, društveni, ekonomski i tehnološki okvir i njihove međudnose. Najveći problem je procjena kumulativnog utjecaja na održivost, to jest odnosa ekonomskih i ekoloških vrijednosti i troškova. U radu se raspravlja o potencijalima UVS-a kao lokalnog resursa hranjivih tvari, vode i energije, te se razmatra mogući pristup izbora lokalno održivog koncepta uporabe.*

***Ključne riječi:** urbani vodni sustav, kružno gospodarstvo, održivost, kumulativni utjecaj*

1. Uvod

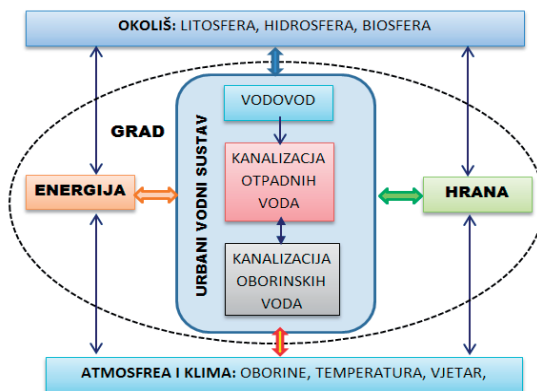
Projekcije pokazuju da će do 2050. godine dvije trećine svjetskog stanovništva živjeti u urbanim područjima, stvarajući veliku potražnju za pouzdanim i održivim urbanim vodnim sustavom (UVS) [1]. Hrvatska u tome neće biti izuzetak. Izazovi povezani s opskrbom vodom, hranom i energijom u urbanim područjima imaju širok raspon učinaka koji se širi kroz društvo, gospodarstvo i okoliš. Gradovi imaju veliku ulogu u nacionalnim ekonomijama, a istovremeno su veliki potrošač zemljišta, vode, hrane i energije, te niza drugih dobara i time izvor najvećih lokalnih i globalnih promjena u prirodnom okolišu (urbanizacija, klima, biološka raznolikost, sječa šuma, onečišćenje, itd.). Zauzimaju mali prostor na kojem koncentriraju imovinu i ljude. Imaju

specifičnu dinamiku aktivnosti i življenja, to jest “ubrani metabolizam”, značajno suprotnu u odnosu na prirodni okoliš. Ta suprotnost, zajedno s klimatskim izazovima, sve više ugrožava održivost gradova, te uzrokuje velike probleme u opskrbi vodom, hranom i energijom kao i sigurnosti od prirodnih katastrofa. Urbanizacija i klimatske promjene mijenjaju režim otjecanja voda u riječnom sustavu i gradu, što stalno povećava rizik od poplava i suša. Gradovi, to jest domaćinstva, promet, industrija i ostala privreda, glavni su uzrok onečišćenja okoliša. Zbog ispuštanja nepročišćene otpadne vode, incidentnog izlivanja kanalizacije, otjecanja onečišćenih oborinskih voda, nekontroliranog odlaganja otpada i ispuštanjem stakleničkih i drugih plinova, dolazi do pogoršanja kvalitete zraka, kakvoće voda, rasta temperature i smanjenja biološke raznolikosti okoliša. Takvo stanje uzrokuje posljedice za ljude i gospodarstvo, ugrožava održivost i negativno utječe na zdravlje ljudi i prirode.

U novije doba UVS je sve više pod utjecajem promjenjive raspoloživosti resursa i potreba (sredstava za život), te ekstremnih vremenskih stanja i ugroza koje se zbog klimatskih promjena i urbanizacije prostora povećavaju. Prirodne katastrofe donose previše ili nedovoljno vode, te oštećuju vodnu infrastrukturu, ugrožavaju opskrbu vodom, hranom i energijom. Zato je potrebno provesti sveobuhvatnu prilagodbu i jačanje otpornosti kojom će se ostvariti održivost življenja u gradovima i sigurnost prirodnog okoliša. Odgovor na prijetnje se realizira kroz provedbu politike kružnog gospodarstva i klimatske neutralnosti čime se doprinosi ostvarenju globalnih ciljeva održivosti [1]. Kružno gospodarstvo stvara planski okvir za redefiniranje rasta i razvoj gospodarstva kroz obnavljanje i regeneriranje resursa, donoseći tako dobrobit društvu, okolišu i ekonomiji [2]. Principi kružnog gospodarstva nude priliku za rješavanje problema održivosti UVS-a i urbane sredine, jer podržavaju sustavnu transformaciju načina pružanja vodno-komunalnih usluga kroz jedan više održiv, poticajan i učinkovit način. Time pomažu u prevladavanju izazova proizašlih iz sve većeg nedostatka resursa u odnosu na rastuću potražnju, te smanjenja sigurnosti okoliša. Kruženjem, to jest vraćanjem u ciklus ponovne uporabe resursa, smanjuju se potrebe, stvara dodatna vrijednost prirodnih resursa i podržava održivost ekosustava, te razvoj novih gospodarskih aktivnosti i zapošljavanje [2]. Isto tako, smanjuje se ulaz/dobava resursa što jača sigurnost opskrbe u slučaju poremećaja u opskrbnim lancima, ublažava vremenska varijabilnost dobave i smanjuje ranjivost UVS-ova, posebno u turističkim područjima s izrazito sezonskim potrebama, te istovremeno ublažava utjecaj klimatskih varijabilnosti na raspoloživost resursa. Koristi su brojne ali se ne ostvaruju bez značajnih ulaganja. Održivost u urbanim sredinama ima i svoju cijenu koju stanovnici trebaju platiti.

Primjena kružnog gospodarstva zahtjeva multidisciplinarni i sustavan pristup, koji uvažava lokane i regionalne potrebe, te značajke podneblja. Nužno je otpornost implementirati u kružnu strategiju kao odgovor na neizvjesne šokove i stresore, klimatske i ne klimatske, kao što su promjene u potražnji, korištenje zemljišta, ekstremne vremenske prilike, demografija i epidemije, a sve kako bi se izbjegli neželjeni učinci

prekida pružanja osnovnih komunalnih usluga. Zato infrastrukturni sustavi trebaju moći predvidjeti, apsorbirati, prilagoditi se i brzo oporaviti kako bi nastavili s pružanjem usluga.



Slika 1: UVS, okoliš i egzistencijalni resursi

Moderni pristup u upravljanju procesima vezanim uz ulaz, transformaciju/potrošnju i izlaz resursa podrazumijeva integraciju resursa i infrastrukture, te upravljanje procesima kruženja unutar urbane sredine kao i urbane sredine i okoliša, Slika 1. Veća varijabilnost potreba, ograničenost resursa i onečišćenje zahtijevaju viši stupanj kruženja resursa i kontrolu procesa čije ponašanje ima karakter slučajnosti, promjenjivosti i nepredvidivosti. Posljedice su ekološke, ekonomske i društvene. Sve treba biti dugoročno održivo u neizvjesnoj klimatskoj i društveno-ekonomskoj budućnosti. Nužna je provedba kruženja resursa UVS-a unutar urbanog kao i prirodnog sustava.

Politički, normativni i stručni okvir za uporabu resursa UVS-a je definiran i zastupljen na svim političkim razinama, od UN-a, EU, nacionalnih država do lokalnih zajednica. Na raspolaganju su brojne smjernice, knjige, priručnici, obrazovni materijal svih oblika i namjene, znanstveni radovi i slično, jer su upravljanje UVS-om, uporaba i obnova resursa nužni za ostvarenje ciljeva održivosti definiranih u UN-ovoj Agendi 2030 [1], europskom zelenom planu [3] i Planu za resursno učinkovitu Europu. UVS doprinosi ostvarenju UN-ovih ciljeva održivosti: 2 smanjiti glad, 3 zdravlje i blagostanje, 6 čista voda i sanitarni uvjeti, 7 pristupačna energija iz čistih izvora, 11 održivi gradovi i zajednice, 13 zaštita klime, 14 očuvanje vodnog svijeta. Nadalje, Uredbom o taksonomiji utvrđuje se šest klimatskih i ekoloških ciljeva od kojih bar jedan treba ostvariti da bi se ekonomija proglasila ekološki održivom [4]. To su: 1. Ublažavanje klimatskih promjena; 2. Prilagodba na klimatske promjene; 3. Održivo korištenje i zaštita vodnih i morskih resursa; 4. Prelazak na kružno gospodarstvo;

5. Sprečavanje i kontrola onečišćenja; 6. Zdrav ekosustav. Aktivnosti upravljanja UVS-om, a posebno aktivnosti uporabe resursa, izravno ili neizravno, imaju potencijal koji pridonosi ostvarenju navedenih ciljeva. To je vrlo važni segment sigurnosne politike zemalja i zajednica u sve složenijim globalnim izazovima koji proizlaze iz ubrzanog rasta stanovništva, te posljedica uzrokovanih klimatskim promjenama na nedostatak osnovnih sredstava za život.

Da bi se postigla održivost življenja i sigurnost okoliša, UVS sustavi su se stalno unaprjeđivali. Naglasak je na razvoju i primjeni integralnog koncepta UVS-a koji ima za cilj maksimalno iskoristiti vode koje teku u sustavu [5,6]. To je takozvani koncept “*one water*” u kojem se daje jednaka važnost svim vodama [7]. Zatim se održivost grada nastoji ojačati razvojem pametnih UVS koji su infrastrukturni element pametnih gradova. Cilj je ostvariti održivu vodoopskrbu kroz recikliranje korištene vode i korištenje oborinskih voda, smanjiti količine otpadnih voda i primijeniti pročišćavanje voda i tako smanjiti onečišćenje okoliša i voda primjenom zelenih rješenja, te smanjiti količine oborinskih voda i onečišćenje kroz recikliranje površinskih i oborinskih voda te primjenu zelenih sustava odvodnje [8]. Uz to, jačanje održivosti se potiče integriranjem primjene kružnog gospodarstva sa sličnim infrastrukturnim sustavima, kao što je to sustav zbrinjavanja krutog otpada, elektroopskrbe, itd. Sve se radi da bi se ostvario održivi UVS kao ključna infrastruktura za podršku življenja u modernim naseljima [9]. Nastoji se istovremeno povećati recikliranje resursa i učinkovitost UVS-a. Kao prioritet se naglašava uporaba resursa iz sustava odvodnje i pročišćavanja komunalnih otpadnih voda, jer uporaba otpadnih voda ima najveći utjecaj na jačanje opskrbe vodom, hranom i energijom te na smanjenje onečišćenja okoliša i ispuštanja stakleničkih plinova [10].

U ovom radu se diskutira raspoloživost sredstava za život koje UVS pruža, specifičnosti procesa i mogućnosti uporabe u vodoopskrbnom sustavu, sustavu odvodnje i pročišćavanja otpadnih voda i odvodnje oborinskih voda. Razmatraju se teoretski i praktični dosezi primjene Kružnog gospodarstva, te potrebna metodologija donošenja odluka i alati za odabir lokalno prihvatljive politike upravljanja UVS-om, a koja integrira relevantne bliske europske politike upravljanja hranom, vodom i energetskim resursima.

2. Razvoj uporabe resursa urbanog vodnog sustava

Urbani vodni sustav se sastoji od tri osnovne infrastrukturne cjeline: vodovoda, kanalizacije otpadnih voda i pročišćavanja, te kanalizacije oborinskih voda, Slika 1. Ove cjeline su hijerarhijski ustrojene kretanjem energije i mase vode i tvari kroz UVS i međusobno su povezane u jedinstveni urbani vodni ciklus koji je ulazom i izlazom prekogranično povezan s vodnim resursima podneblja grada [6]. Vodovod ima funkciju opskrbe ljudi i grada pitkom vodom koju zahvaća u vodnim resursima.

Zahvaćena voda se obrađuje da bi zadovoljila standard vode za piće. Nakon korištenja pitka voda postaje otpadna voda koja otječe u kanalizaciju otpadnih voda i s njom do uređaja za pročišćavanje gdje se pročišćava i nakon tog ispušta u vodne resurse. To je stalni, ali vremenski promjenjivi jednosmjerni tok vode iz prirodnih vodnih resursa u grad i natrag iz grada u vodne resurse. Tok je u direktnoj funkciji s režimom/dinamikom potrošnje vode u gradu. Kretanje vode je kontrolirano jer se sustavom upravlja. Kontrolira se količina i kakvoća vode, te energija vode u sustavu. Energija je nužna da bi se voda mogla transportirati od zahvata do postrojenja za obradu vode za piće, pogon postrojenja, te dalje do potrošača, te nakon korištenja za sakupljanje i transport otpadnih voda do uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, pogon uređaja i potom za ispuštanje vode u vodne resurse. Visinske razlike kao i udaljenosti između zahvata i korisnika vode su velike te je nužna električna energija za rad sustava. Gravitacijski transport vode se odvija uglavnom u jednom dijelu kanalizacijske mreže otpadnih voda. Međutim, zbog potreba objedinjavanja svih otpadnih voda na uređaju za pročišćavanje, potrebna je primjena crpnih stanica i time potrošnja električne energije. Pogon postrojenja za obradu vode za piće kao i uređaja za pročišćavanje otpadnih voda zahtjeva korištenje energije. Zato su vodovod i kanalizacija otpadnih voda veliki potrošači električne energije. Bez električne energije moderni sustavi ne mogu funkcionirati i nisu pogonski održivi.

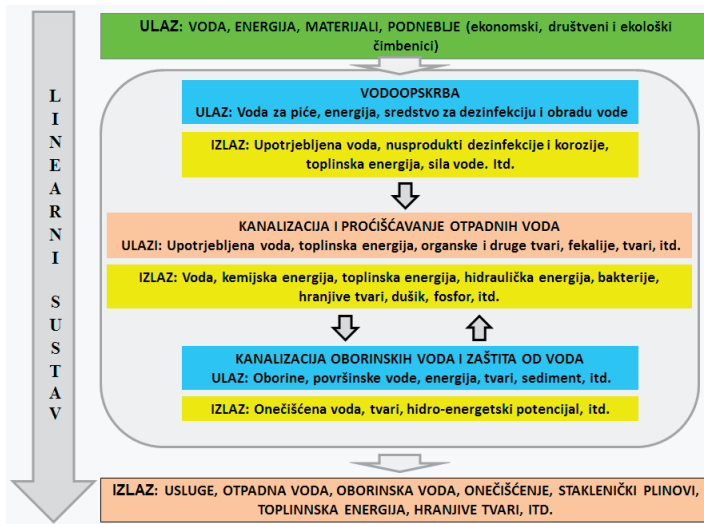
Kanalizacija oborinskih voda također ima jednosmjerno kretanje vode. Ulaz u sustav je kiša koja pada na površinu grada i pripadajuće šire slivno područje s kojeg voda dotječe u grad. Nastale površinske vode otječu površinom grada do slivnika koji hvataju vode i ispuštaju ih u kanalski sustav odvodnje oborinskih voda koji ih odvodi do ispusta u vodne resurse. Otjecanje se javlja samo kad padaju oborine. Zato je proces otjecanja povremen (stohastičan) i uglavnom nekontroliran, a određuje ga intenzitet oborina, slivna površina, te gravitacijska potencijalna energija sustava odvodnje. Radi objedinjavanja voda ponegdje je potrebno izgraditi sabirne bazene i crpne stanice. Oborinska kanalizacija također ima uređaje za pročišćavanje sakupljenih voda. To su najčešće lokalni/mrežni mastolovi i pjeskolovi, recimo na parkiralištima, te retencijski bazeni različite izvedbe i namjene (s pročišćavanjem ili bez njega) [11]. Oborinska kanalizacija u pravilu nije veliki potrošač električne energije jer otjecanje traje relativno kratko, samo kad pada kiša.

Sustav odvodnje urbanih voda može biti mješovit, razdjelni ili polurazdjelni. U mješovitom sustavu otpadne i oborinske vode se odvede istim kanalima. To su stari kanalizacijski sustavi koji su jednostavni i jeftini za gradnju ako se ispuštanje otpadnih voda ne kontrolira. Sustav nije prikladan za oporabu resursa prvenstveno zbog promjenjivog režima voda (sušni, kišni) i zbog nepostojanja uređaja za pročišćavanje otpadnih voda. Kad su se uvjeti za ispuštanje otpadnih voda postrojili u uporabu je došao razdjelni sustav kanalizacije. To je sustav s odvojenim sakupljanjem i odvođenjem otpadnih i oborinskih voda koji ima podvarijante kroz izvedbu polu-razdjelnih sustava različite složenosti. U polu-razdjelnom sustavu dio oborinskih voda odvodi

se zajedno s otpadnim vodama (prve najzagađenije oborinske vode) na uređaj za pročišćavanje otpadnih voda. Zato je ovaj tip kanalizacije prikladniji za uporabu resursa. U starim i većim urbanim sredinama kao rezultat dugotrajnog razvoja u pravilu postoji više tipova odvodnje urbanih voda.

Zastupljenost pojedinog tipa kanalizacije u urbanoj sredini značajno određuje režim urbanih voda i time raspoloživost resursa što utječe na primjenu kružnog gospodarstva. Da bi se zaštitio okoliš i ostvarili uvjeti za primjenu kružnog gospodarstva, odnosno uporabu resursa, EU je Direktivom za otpadne vode propisala da svi kanalizacijski sustavi moraju biti razdjelni. Zbog toga se svi mješoviti sustavi postepeno preoblikuju u razdjelni.

UVS je tipični primjer ulaz-izlaz sustava, Slika 2. To je otvoreni sustav u kojem se resursi niske entropijske veličine kroz kretanje i uporabu u urbanom metabolizmu transformiraju u onečišćene resurse visoke entropijske vrijednosti koji negativno utječu na okoliš i ljude. Rast entropije se povećava kretanjem vode od ulaza prema izlazu. Oporabom resursa i ponovnim korištenjem vode rast entropije sustava se smanjuje što jača održivost sustava i grada. Inače UVS ima funkciju smanjenja nereda kojeg čovjek stvara u okolišu.



Slika 2: Ulaz – izlaz sustav

Glavni resursi UVS-a su voda, hranjive tvari (dušik, fosfor), kemijska energija, termalna energija, hidraulička energija, te različite tvari ovisno o sastavu otpadnih voda. Količina i sastav varira u vremenu i prostoru, a ovisi o značajkama podneblja, grada

i aktivnostima koje se odvijaju u gradu i UVS-u. Aktivnosti u gradovima, to jest korišteni resursi su se mijenjali tijekom povijesti, od osnovnih egzistencijalnih (voda, hrana, energija) do sve složenijih koje je industrijski razvoj i primjena novih tehnologija donosila. Time se mijenjao sastav i količine otpadnih i oborinskih voda, te uporaba. Zato problem koji se obrađuje nije nov, javljao se i rješavao kroz ljudsku povijest, u svim civilizacijama u kojima su postojale urbane sredine/gradovi.

Oporaba i obnova resursa u seoskim, pretežito poljoprivrednim sredinama, koje su uglavnom generirale organski otpad nastao od življenja i rada, oduvijek se provodi i sastavni je dio seoske kulture življenja i rada. Organski otpad iz domaćinstva se radi zajedničke prerade i korištenja integrirao s organskim otpadom od uzgoja domaćih životinja i ratarstva. Sve što se jednom proizvelo i koristilo ponovo se vraća u ciklus korištenja u domaćinstvu, stočarstvu, povrtlarstvu, voćarstvu ili ratarstvu. Primjenjivali su se različiti oblici, postupci i tehnologije kruženja otpadnih voda i organskih tvari ovisno o značajkama podneblja i potrebama. Vrlo malo organskog ali i drugog otpada se bacalo. To jačalo održivost domaćinstva i farme [12].

Većom koncentracijom ljudi različitog zanimanja, tradicionalna praksa individualne uporabe resursa biva sve teže izvediva, te postepeno postaje uslužna djelatnost koja se organizira na razini grada. Usluge sakupljanja i odvoženja produkata življenja se naplaćuju kao i prodaja prerađenih i iskoristivih resursa. U moderno doba, od 1900., nastaju sve veći gradovi koji troše veće količine vode, hrane i drugih resursa čime se stvaraju sve veće količine otpadnih voda i onečišćenje tla, zraka i voda. Zbog toga je sve manje lokalno dostupnih kvalitetnih resursa što dovodi do razvoja komunalne infrastrukture i službi koje se brinu o vodoopskrbi, čistoći grada i zbrinjavanju svih otpadnih tvari nastalih u gradu (krutih, tekućih i plinovitih). Tako se postepeno oblikuju urbani vodni sustavi koji opskrbljuju stanovništvo vodom, te najčešće zajednički sakuplja i odvodi otpadne i oborinske vode (mješoviti sustav odvodnja) izvan grada gdje se ispuštaju u vodne resurse, uglavnom bez pročišćavanja. U mješovitim sustavima uporaba resursa se rijetko provodila. Jedino se ponovno koristio kruti otpad ako se odvojeno zbrinjavao. Prije XX. stoljeća broj stanovnika u gradovima nije bio velik, a sredstava za život je uglavnom bilo dovoljno, tako da nije bilo većeg interesa ni potrebe za uporabom resursa iz urbanog vodnog sustava. U novije doba stanje se ubrzano mijenja jer su potrebe sve veće, a raspoloživih resursa je sve manje i nalaze se sve dalje, dok je onečišćenje okoliša sve veće, te ugrožava zdravlje ljudi i okoliš [13]. Stalne svakodnevne potrebe sredstava za život u velikim gradovima su velike (vode 150 l/stan/dan, energije 12 kw/stan/dan, hrane 1,85 kg/stan/dan), lanci opskrbe sve složeniji, a raspoloživost prirodnih resursa sve manja i sve udaljenija, tako da je rizik opstanka sve više ugrožen. Primjena kružnog gospodarstva stoga postaje sve važnija. Potrebno je kontrolirano i pravilno organizirati uporabu kako bi se spriječili zdravstveni i sigurnosni problemi koji bi ugrozili življenje u gradovima i šire u društvu. Preduvjet je dobro poznavanje raspoloživosti i značajki resursa/sredstava za život koje generira UVS. To su resursi koji su stalno na dohvat ruke u samoj

urbanoj sredini spremni za korištenje uz odgovarajuću preradu i obradu. Ne ovise o opskrbnim lancima i drugim problemima dobave, pa su stoga pouzdani u svim situacijama. Stoga je vrlo važno problem rješavati sustavno i cjelovito uz uključivanje svih dionika.

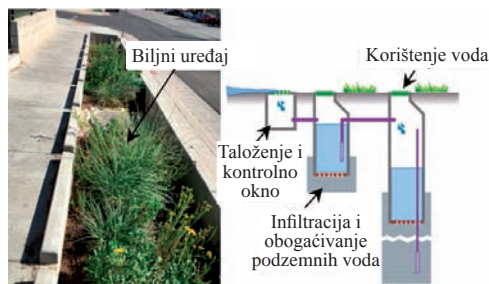
3. Resursi urbanog vodnog sustava

3.1 Oborinska kanalizacija

Oborinska kanalizacija sakuplja, odvodi, pročišćava i ispušta oborinske vode u vodne resurse. Otjecanje ima povremeni karakter i javlja se u periodu oborina. Površinsko otjecanje ispire nečistoće s površine grada tako da su vode onečišćene raznim tvarima. To se posebno odnosi na početnu fazu otjecanja. Veličina otjecanja u odnosu na veličinu oborina je direktno u funkciji koeficijenta otjecanja pa time gustoća stanovanja indirektno određuje volumen otjecanja. Otjecanje je poplavna prijetnja ljudima, imovini i funkcioniranju grada. Nepredvidivi ulaz proizvodi nepredvidivi izlaz pa se otjecanje nastoji regulirati izvedbom retencija i spremnika.

Zadržana vode je potencijalni resurs vode za različite namjene (tehnološka voda, zaštita od požara, hlađenje, navodnjavanje, itd.) pa čak i za vodoopskrbu (Singapur), Slika 3 [14].

Vrijednost ove vode je u funkciji veličine suša na razmatranom području. Već dugo se koristi u mnogim zemljama, razvijenim (SAD-u, Australija, itd.), a posebno manje razvijenim (Indija itd.). Najveća prepreka širem korištenju je nedostatak regulatornog okvira i neizvjesnost u tretmanu voda. Uz to, zadržana/spremljena voda je mogući izvor hidroenergije. Potencijal ovisi o gravitacijskoj potencijalnoj energiji spremnika.



Slika 3: Elementi i procesi uporabe oborinskih voda

Upravljanje oborinskim vodama urbanih sredina je važna aktivnost u jačanju otpornosti urbanih sredina na klimatske promjene. Klimatske promjene donose veće oborine i veću varijabilnost za koje postojeći sustavi nisu dimenzionirani. Zato je kontrolirana infiltracija oborinskih voda u podzemne vode, hvatanje i spremanje oborinskih voda u naselju, ali i voda okoliša s područja iznad naselja, koje inače prijete naselju, prihvatljivo rješenje. Integralna rješenja zaštite od oborinskih voda i korištenja su obećavajući koncept koji se sve više primjenjuje u mnogim naseljima. To se posebno odnosi na naselja koja imaju mješovite sustave odvodnje voda jer se zadržavanjem oborinske vode izvan mješovitog sustava odvodnje sprječava nekontrolirano prelijevanje onečišćenih voda.

Kao odgovor na klimatske promjene i poremećaje u hidrološkom sustavu sve se više naglašava zeleni koncept odvodnje i pročišćavanja koji vraća vode u lokalni hidrološki ciklus čime se jačaju i štite vodni resursi, održivost okoliša i čovjeka, Slika 3. Primjena zelenih/plavih rješenja smanjuje rast entropije sustava jer ga integrira s procesima u okolišu. Siva/građevinska rješenja nisu prilagodljiva promjenama u okolišu i za razliku od zelenih ne mogu se prilagođavati promjenama klime te su ograničenog vijeka trajanja i kapaciteta.

3.2 Kanalizacija otpadnih voda

Otpadne vode se sastoje od oko 99 % vode, a ostalih 1 % čine krutine, otopljene i druge tvari, mikroorganizmi, hranjive tvari, teški metali i mikro-zagađivači. Prije ispuštanja ili korištenja trebaju se pročišćavati. Za to se primjenjuje nekoliko faza koje se oslanjaju na kombinaciju fizičkih, kemijskih i bioloških procesa koji daju kvalitetu efluenta koja zadovoljava potrebe namjene i upotrebe, to jest primjenjuje se pročišćavanje "prikladno za namjenu". Veliki broj tehnologija se može primijeniti, tako da je izbor najbolje kombinacije težak zadatak [5, 15, 16]. Za komunalne otpadne vode kao resurs vrijedi:

- Ponovna uporaba vode je održivo i učinkovito rješenje za mnoge namjene;
- Kanalizacijski mulj, ili jednostavno mulj, kao polu kruti materijal koji nastaje kao nusproizvod tijekom biološke obrade je vrijedan izvor hranjivih tvari, dušika i fosfora, preostalih iz fekalija, otpada hrane i drugih organskih tvari u otpadnoj vodi;
- Otpadne vode sadrže energiju kao kemijsku, toplinsku i hidrauličku, a najčešće se oporabljuje kemijska energija u obliku bioplina.

Komunalne otpadne vode kao resurs vode, hranjive tvari i bioenergije se već dugo koriste tako da su prednosti i nedostaci dobro poznati [16]. To je očekivano jer prema propisima koji su već dulje u primjeni otpadnu vodu treba pročititi, a nastali mulj treba stabilizirati. Najveću i tradicionalnu primjenu ima korištenje pročišćenih voda za navodnjavanje. Oporaba energije potaknuta klimatskim promjenama je novija

praksa nastala zbog potrebe smanjenja ispuštanja stakleničkih plinova i proizvodnje obnovljive energije.

Otpadne vode sadrže organske i anorganske molekule, a egzotermne reakcije tih sastojaka rezultirat će oslobađanjem kemijske energije sadržane u molekulama. Najveći dio energije sadržan je u organskim spojevima koji se mjere kao KPK ili BPK. Neke anorganske tvari kao amonijak također sadrže kemijsku energiju. Kemijska energija se pretvara u energiju biomase koja se transformira u bioplin, tekuće ili kruto gorivo. Bioplin je najvažniji obnovljivi izvor energije koji se već dugo dobiva na komunalnim uređajima za pročišćavanje otpadnih voda. Organska tvar iz mulja se anaerobnim procesom pretvara u plin koji sadrži više od 60 % metana. Proizlazi da se iz sirove otpadne vode može dobiti oko 1,5 kWh/m³ ako je KPK između 250 i 1000 mg KPK/l [17]. Proizvedeni plin se može lako spremiti, transportirati i koristiti po potrebi za proizvodnju topline i snage.

Temperatura otpadne vode u sustavu otjecanja je između 10 i 25 °C. Energija u obliku topline može se povratiti iz otpadnih voda različitim tehnologijama (izmjenjivač topline, dizalica topline) koje su jednostavne, provjerene i ekološki prihvatljive. Toplinska energija se može koristiti za izravno grijanje/hlađenje domova, poljoprivrednih staklenika, i drugo. Termalna energija bi mogla dati 5,8 kWh/m³ za pad temperature otpadnih voda od 5 °C. U sve većoj energetskej krizi ovaj oblik uporabe otpadnih voda postaje sve više isplativ na lokalnoj razini. Uz to izgaranjem metana značajno se smanjuje ispuštanje stakleničkih plinova.

Otpadne vode mogu sadržavati i hidrauličku potencijalnu energiju u obliku visinske razlike ulaza i izlaza, to jest veličine tlaka između ulaza i izlaza, te brzinske visine (kinetička energija). Zbog značajki otpadnih voda i činjenice da je sustav gravitacijski a ne tlačni korištenje je ograničeno samo na specijalne situacije, recimo kod membranskih procesa, ili u slučajevima spuštanje sustava odvodnje duboko ispod grada radi lakšeg transporta. Spuštanje vode je hidro-energetski potencijal koji se u pravilu koristi (Čikago, Singapur i drugi veliki gradovi).

Proizvedenu energiju je najisplativije koristiti lokalno na samom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda ili je integrirati s lokanom energetskej mrežom grada. U sušnim područjima prioritet je korištenje vode. U stvarnosti, lokalne sredine u skladu s potrebama i značajkama okoliša određuju lokalno izvedivu hijerarhiju korištenja pročišćenih voda. Stanovništvo i drugi dionici nemaju isti pogled na uporabu otpadnih voda tako da se kod izbora koncepta moraju razmatrati teme: (i) *Ekonomija i slijed vrijednosti*: Troškovi obrade, količina resursa, kvaliteta resursa, tržišna vrijednost i konkurentnost, korištenje i primjena, distribucija i transport; (ii) *Okoliš i zdravlje*: Ispuštanje, zdravstveni rizik; (iii) *Društvo i politika*: Prihvatanje i podrška, politika i propisi.

Tablica 1: Načelna hijerarhija vrijednosti uporabe otpadnih voda

Vrijednost	Namjena i učinci
Oporaba pitke vode	Voda za piće.
Voda za industriju	Voda za proizvodne potrebe; Manje korištenje vode iz okoliša.
Oporaba energije i ugljični krediti	Smanjenje unutrašnji potreba za energijom; Kompenzacija emisije ugljika.
Interna proizvodnja, hrana za ribe, riba ili bio-gorivo	Proizvodnja sirovina, proteina i etanola.
Oporaba hranjivih i organskih tvari	Povećanje prinosa; Izbjegavanje eutrofikacije; Poboljšanje tla.
Korištenje za navodnjavanje	Povećanje prinosa; Izbjegavanje zahvaćanja vode; Pouzdanost opskrbe; Obnavljanje podzemnih voda.
Sigurno odlaganje i zaštita okoliša	Održivost voda; Jačanje ekoloških procesa i tokova vode; Javno zdravstvo.

Troškovi uporabe i složenost procesa uglavnom prate hijerarhiju, te su najveći za uporabu pitke vode (Tablica 1), a koristi, mjerljive i nemjerljive, bi trebale biti veće od troškova. Poznato je da stanovništvo kao i investitor nemaju isti pogled u odnosu na uporabu otpadnih voda jer su brojne zapreke koje utječu na primjenu (ekonomske, kulturološke, itd.). Investitori imaju ekonomske interese koji određuju isplativost ulaganja. Zbog toga se javnim poticajima nastoji potaknuti poslovne subjekte na uporabu. U sredinama u kojima povremeno ili trajno nedostaje vode, hrane i energije uporaba nema alternative. Oporaba i ponovno korištenje pročišćenih otpadnih voda ima značajan utjecaj na smanjenje entropije grda i okoliša, to jest dolazi do smanjenje nereda kojeg otpadne vode stvaraju u gradu i okolišu, te se stoga sve više koristi.

3.3 Vodovod

Vodovod je sustav građevina, uređaja i instalacija namijenjen opskrbi vodom stambenih naselja, industrije, a dijelom i poljoprivrede. Njime se vode zahvaćaju u vodnim resursima, potom pročišćavaju, dovode do mjesta potrošnje i raspodjeljuju korisnicima sustava. Vodovodi su energetske intenzivni sustavi u kojima se značajne količine energije troše i gube kao rezultat velike promjenjivosti protoka tijekom dana i tijekom godine unutar fiksne konfiguracije sustava. Zato bi u vodoopskrbnom sustavu uslijed viška tlaka vode i visinskih razlika unutar vodovodnih cijevi, mogao postojati značajan hidroenergetski potencijal za proizvodnju električne energije. Višak energije tlaka vode se inače eliminira ventilima za kontrolu tlaka i prekidnim komorama. Umjesto eliminacije, višak se može iskoristiti ugradnjom mikro hidro-energetskih

sustava koji ne ometaju funkcioniranje vodovoda. Primjenjuju se različita rješenja koja smanjuju tlak vode, proizvode zelenu energiju i istovremeno doprinose smanjenju gubitka energije, ispuštanja stakleničkih plinova te gubitaka vode u sustavu koji je u funkciji veličine tlaka [18]. Kao unutrašnji izvor energije značajno doprinosi sigurnosti opskrbe vodom. Zato se isplativost energetskeg iskorištavanja sagledava šire, uvažavajući sve efekte, a ne samo ekonomske i tehnološke. Načelne prednosti obnovljive energije pomoću hidroenergije su:

- Proizvodnja energije iz postojećeg procesa otjecanja;
- Smanjuje utjecaj na okoliš;
- Turbina kao uređaj za regulaciju protoka;
- Zamjenjuje funkciju ventila za smanjenje tlaka;
- Visoka učinkovitost i pouzdanost.

Primjenjuje se u svim dijelovima sustava: Prijenos vode iz jednog rezervoara u drugi; Transport pitke vode; Transport sirove vode do postrojenja za obradu vode; Obrada vode. Općenito, električni potencijal je ekvivalent hidrauličkoj sili. U svim ovim, kao i drugim namjenama, gdje postoji hidroenergetski potencijal (energija tlaka, kinetička energija ili gravitacijska potencijalna energija) načelno je moguće pretvoriti hidroenergetski potencijal u mehaničku energiju koja se koristi za proizvodnju električne energije.

Oporaba energije iz vodovoda ima veliku potencijalnu vrijednost u turističkim područjima čije korištenje sustava je sezonsko, tako da sustav u većem dijelu godine ima malu protočnost i visoki tlak vode pogodan za energetske oporabu. Ako se vodovod bazira na jeftinim resursima vode i ima visoku gravitacijsku potencijalnu energiju, tada se u zimskom kišnom periodu godine može namjenski koristiti za proizvodnje zelene energije. Brojne su alternative korištenja koje uvijek treba sustavno i cjelovito sagledati [19].

3.4 Umrežavanje radi oporabe urbanih resursa

Dugoročna vizija u ostvarenju održivih sustava je stvoriti totalni urbani sustav. To znači sve relevantne sustave tretirati zajedno, te potpunije umrežiti u novi cjelovitiji sustav za podršku održivosti građana i ekonomije u klimatski i resursno neizvjesnoj budućnosti. Time se jača sigurnost rada sustava. Korištenje energije unutar samog UVS-a je povoljno na samom uređaju za pročišćavanje otpadnih voda, ali nije praktično u sustavu odvodnje zbog raštrkanosti objekata. Zato se oporabljena energija iz UVS-a u pravilu povezuje s energetske mrežom grada, pa se energija razmjenjuje uz odgovarajuću naknadu. Time se minimiziraju gubici energije i jača sigurnost korištenjem više izvora/dobavnih pravaca. Plinski spremnici koji se u pravilu grade na UVS-u se mogu koristiti i kao spremnici energije za urbani sustav, što je posebno

korisno u opskrbi zasnovanoj na povremenim izvorima zelene energije (solari, vjetar). Za iste namjene mogu se koristiti i spremnici za vodu u kojima se energija vode skladišti [20].

Postoji više hijerarhija i opcija umrežavanja/integracije vanjskih i unutrašnjih izvora energije kojima se jača otpornosti a sustav racionalizira. Recimo, kuhinjski otpad, kao i drugi biološki otpad, se mogu zbrinjavati zajedno sa sustavom otpadnih voda [21]. Integracija može biti potpuna, odmah na mjestu nastajanja (domaćinstvu), ili naknadna na uređaju za obradu organskog mokrog otpada zajedno s otpadnim vodama ili kompostani. To je koncept koji se već dugo koristi (USA). Cilj je razdvojiti lako razgrađivi mokri organski otpad od suhog kako bi se spriječili negativni efekti spremanja, prikupljanja i transporta mokrog organskog otpada. Kuhinjski otpad se u domaćinstvu upušta u kanalizaciju otpadnih voda koja ga transportira zajedno s otpadnim vodama, obrađuje i oporabljuje. Suhi otpad se tako lakše sprema, sakuplja a na kraju se može povezati na kompostani sa stabiliziranim muljem s uređaja otpadnih voda.

Ovim prikazom nisu iscrpljene sve moguće sheme integracije u cilju stvaranja totalnog urbanog sustava. Iako korisne, još uvijek se rijetko primjenjuju. Najveći problem je vlasništvo, podjela nadležnosti, raspodjela troškova i dobiti, kadrovi, itd. Neizvjesna klimatska budućnost, nedovoljna raspoloživost resursa i sve veće potrebe će vjerojatno promijeniti interes. Već sada bi se značajne koristi mogle ostvariti u turističkim područjima sa sezonskim turizmom u kojima je zimi infrastruktura neiskorištena, a ljeti preopterećena. Implementacijom kružnog gospodarstva na UVS ta neracionalnost i varijabilnost bi se značajno ublažila jer bi unutrašnja oporabljena energija i vode umanjile potrebu za vanjskim uvozom, i time smanjile kratkotrajno korištene instaliranih ljetnih vršnih kapaciteta u transportnom i opskrbnom lancu. Koristi su brojene jer se jača tehnološka stabilnost, kvaliteta usluga, smanjuju troškovi i ranjivost sustava.

Integracija uporabe resursa iz UVS-a i drugih komunalnih infrastrukturnih sustava zahtjeva odgovarajuće upravljanje. Potpuna i pouzdana opskrba UVS-a obnovljivim resursima zahtjeva implementaciju lokalne pametne mreže za određeni resurs ili grupu resursa. Mreža bi trebala integrirati sve lokalne urbane resurse ili samo neke, recimo zelenu energiju temeljenu na suncu kako bi se postigla sigurna i po mogućnosti puna opskrba UVS električnom energijom. Jedna od karakteristika ovakvog sustava je redundancija, budući da UVS ima više od jednog načina dobivanja energije. Time bi se napravio značajan korak prema održivoj opskrbi UVS energijom. A budući da je UVS u biti krvotok svakog naselja, ovo bi bio značajan korak prema održivom životu u urbanim zajednicama.

Međutim, pametna mreža mora imati integrirane napredne tehnologije: integraciju obnovljivih i distribucijskih sustava, vizualizaciju i kontrole u stvarnom vremenu te pohranu energije i energetske elektroniku [22]. Za očekivati je da će se održivost gradova u budućnosti temeljiti na sličnim rješenjima.

4. Održivost i dosezi primjene kružnog gospodarstva u UVS

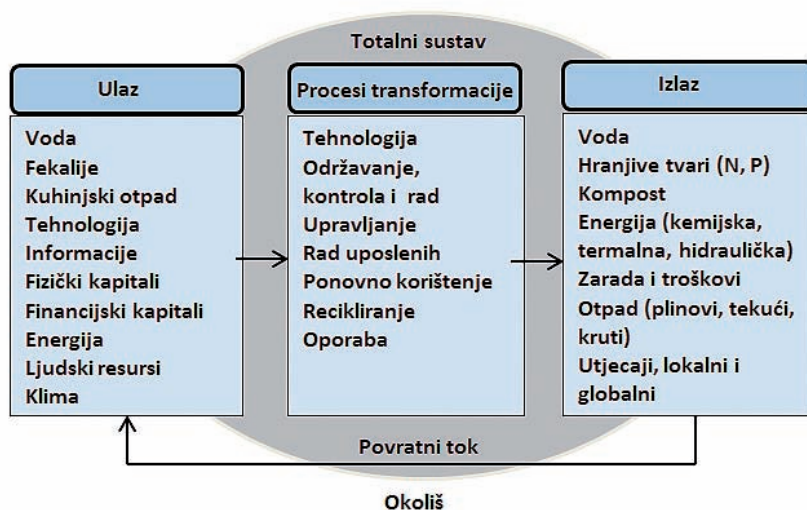
Primjena kružnog gospodarstva u UVS-u je sve više obaveza koja se mora provoditi u zemljama EU. To je koncept koji je sastavni dio šire politike održivog razvoja i jačanja sigurnosti. Primijenjeni koncept kruženja mora biti prije svega lokalno, pa zatim regionalno održiv ekonomski, ekološki, društveno i tehnološki da bi bio koristan. Zato je izbor prihvatljivog koncepta složen zadatak. Važno je ne pogriješiti te realizirati fleksibilan i lokalno održiv koncept. Cilj je na izlazu povećati koncentraciju korisnih resursa i sustav šire povezati s okolišem. Zato se koristi sistemski pristup. To je pristup koji integrira sve varijable koje utječu na organizacijsko funkcioniranje UVS-a i uporabe resursa. Totalni sistemski pristup smatra da je opskrbeni lanac jedan entitet koji se sastoji od međuovisnih ili međusobno povezanih podsustava, svaki sa svojim zasebnim ciljevima, ali koji integrira aktivnosti svakog segmenta kako bi optimizirao strateške ciljeve održivosti cijelog sustava. Sustavni pristup temelji se na generalizaciji da je sve međusobno povezano i međuovisno. Totalni sustav se sastoji od povezanih i ovisnih elemenata koji u interakciji čine jedinstvenu cjelinu. To je jednostavno skup ili kombinacija stvari, dijelova i procesa koji tvore složenu cjelinu.

Odabir prihvatljive tehnologije i upravljanja na temelju “*input-output*” (ulaz-izlaz) modeliranja koji uvažava konceptualni okvir *hijerarhije otpada* [23]. *Hijerarhija otpada rangira opcije* i pojednostavnjuje proces vrednovanja, a *Ulaz-izlaz model/alat* određuje ukupni utjecaj (bilancu) transformacije resursa (organskih tvari i vode) u nove resurse. Model određuje tok resursa među komponentama totalnog sustava. Na kraju je na pojednostavljen način nužno pokazati dosege odabranog koncepta kruženja u ostvarenju ciljeva održivosti. Procjena održivosti temelji se na *holističkom pristupu* koji pretvara ekonomske, ekološke, socijalne i tehničke pokazatelje u *kompozitni indeks održivosti*.

Održivost podrazumijeva da je rast entropije sustava prihvatljiv. To u suštini znači da je razlika između ulaznih i izlaznih/oporabljanih resursa minimalna, to jest da su gubici vode, mase i energije u sustavu i procesu kruženja minimalni. Znači da treba odabrati koncept koji najbolje odgovara lokalnom/regionalnom podneblju u odnosu na tehnologiju i utjecaj kruženja na okoliš, te ekonomiju (trošak, prihodi). Analiza entropije se svodi na analizu bilance resursa u životnom ciklusu sustava. To je *ulaz-izlaz* metodologija koja se tradicionalno koristi u analizi urbanog kao i UVS metabolizma, Slika 4. Bilanca resursa ali i troškova jasno oslikava dosege primijenjenog koncepta kruženja tako da sudionici u donošenju odluka mogu jasno vidjeti što se može oporabiti i uz koju cijenu. Svi troškovi i utjecaji nisu numerički mjerljivi tako da se prednosti i nedostaci moraju sagledavati uz primjenu prihvatljivog višekriterijskog odlučivanja koji uvažava i preferencije dionika [24].

Rezultati bilance su ključni i objektivni indikatori ovog postupka jer jasno oslikavaju rast entropije. Traži se lokalno prihvatljiv kompromis između gubitka resursa/

smanjenja entropije i učinkovitosti jer je gubitak vode, hrane i energije mjera rasta entropije i smanjenja održivosti. Ne postoji jedan koncept ili rješenje za sve sustave. Puno je različitih čimbenika koje treba uzeti u razmatranje kod odlučivanja.



Slika 4: Ulaz-izlaz metoda

Nužno je optimizirati unutrašnje i vanjsko kruženje, unutrašnje unutar sustava i grada te vanjsko prekogranično kroz prirodne procese u okolišu. Oba kruženja moraju biti izbalansirana u svrhu jačanja održivosti. Time se ostvaruje širi pristup izboru koncepta kruženja koji integrira tehnologije ali i podneblje u jedan širi sustav jačanja lokalne održivosti vezane uz življenje i sigurnost okoliša. Želi se ostvariti sigurnost egzistencije okoliša bez koje nema sigurnosti egzistencije čovjeka.

Što je dobro a što manje dobro za sigurnost okoliša u suštini određuje hijerarhija otpada; Spriječiti > Ponovno korištenje > Recikliranje > Oporaba > Odlaganje [23]. Hijerarhija otpada je koncept kojim se pojednostavljeno dokazuje doprinos određenih rješenja zbrinjavanja otpada jačanju održivosti okoliša. Korištenjem koncepta *Hijerarhije otpada* cijeli se proces pojednostavnjuje, jer hijerarhija definira prioritete s obzirom na dobrobit i sigurnost za okoliš. Ostvariv skup opcija na određenoj razini hijerarhije se rangira uzimajući u obzir primarne i sekundarne utjecaje primjenom *višekriterijske analize* [24].

Sukladno politici kružnog gospodarstva *pozitivnim se smatraju rješenja koja pretvaraju otpad u resurs koji se ponovno uvodi u gospodarstvo/potrošnju*, a negativnima rješenja koja to ne rade.

Mjerenje veličine ostvarenja održivosti bazira se na korištenju *kompozitnog indeksa* (KI) [25]. To su metode matematičke agregacije skupa pokazatelja koji sažimaju karakteristike održivosti sustava i podržavaju donositelje odluka u donošenju političkih zaključaka. Sve se mora odvijati u stalnoj konzultaciji s dionicima, bez čije podrške projekt neće uspjeti.

5. Diskusija i zaključak

Iako je korisnost primjene kružnog gospodarstva neupitna ipak valja biti oprezan kod realizacije kako se u ime globalnih ciljeva ne bi realiziralo rješenje koje je lokalno neodrživo. Time nitko ne dobiva osim isporučioća opreme i izvođača. Narušena sigurnost u osiguravanju sredstava za život nije ista u svim zemljama niti regijama tako da potreba za primjenom kružnog gospodarstva nije svugdje ista. Nije ista u cjelini niti u odnosu na pojedini resurs (vodu, hranu, energiju). To se posebno odnosi na Hrvatsku. Veliki gradovi (Zagreb, Split, Rijeka, Osijek, Velika Gorica, Varaždin) imaju potrebu prije svega uporabiti energiju jer je to najjednostavnije i najjeftinije kada postoji uređaj drugog ili trećeg stupnja pročišćavanja otpadnih voda i proces stabilizacije mulja. To vrijedi i za sve druge sredine kod kojih su količine otpadnih voda veće od 10000 ES. Korištenje hranjivih tvari iz organskog mulja je još uvijek za naše uvjete problematično prvenstveno zbog troškova i nedostatka tržišta. U Hrvatskoj je mnogo neobrađenih površina i organskog materijala koji je zbog prirodnog porijekla i sastava povoljniji za kompostiranje i tržište od mulja s uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, posebno u velikim gradovima s industrijom, velikim prometom i zagađenjem zraka i mješovitim sustavom odvodnje u kojima je mulj lošije kakvoće.

Glavni kandidati za primjenu kružnog gospodarstva u Hrvatskoj su turistička područja, posebno otoci. To su krška područja siromašna vodom, hranom i energijom. Sezonski turizam generira izrazito velike varijabilnosti potreba za vodom, hranom i energijom i time veliku varijabilnost utjecaja na okoliš kroz kontrolirane i nekontrolirane izlaze UVS-a. Potrebe su najveće kada su prirodni vodni resursi najsiromašniji i ranjivi. Zbog fiksnih dimenzija infrastrukture UVS-a prilagođenih vršnim potrebama u krakom vremenskom periodu, vršni dan 2. tjedna u kolovozu na kraju planskog perioda, sustav je u najvećem periodu godine u cijelom životnom vijeku neiskorišten i stvara velike gubitke energije i vode. Zbog slabe protočnosti ubrzano propada a kvaliteta vode se smanjuje. Kažemo da ima veliki rast entropije. Zato je primjena kruženja resursa vrlo korisna. Naime, raspoloživi kapacitet kruženja prati trend rasta potreba u godini i tijekom životnog ciklusa infrastrukture, te tako značajno umanjuje rast vanjske (prekogranične) dobave resursa vode, hranjivih tvari i energije. Dinamičkim zatvaranjem i kruženjem održivost kao i sigurnost rada sustava i življenja se jača [26]. Umrežavanjem s resursno srodnim sustavima koji imaju iste varijabilnosti korištenja održivost i isplativost primjene kružnog gospodarstva se povećava. To je

put ka smanjenju entropije sustava i biznisa, to jest jačanja konkurentnosti kroz manje troškove i jačanje sigurnosti okoliša [27]. Može se zaključiti:

- *Oporaba resursa je obaveza* koja proizlazi iz Europskog Zelenog plana i drugih politika EU i RH, a projekti se mogu realizirati iz zajedničkih sredstava EU;
- *Gradovi bi trebali implementirati principe kružnog gospodarstva*, te time pretvoriti visoko-entropijski urbanu otpadnu tvar i vode u nisko-entropijske resurse i proizvode koji smanjuju upotrebu za primarnim resursima, te tako štititi okoliš;
- *Zelena rješenja* bi trebala biti prioritet jer se lako prilagođavaju nepredvidivim varijabilnostima ulaza, dugo traju i sama se obnavljaju, to jest, dugoročno su održiva u varijabilnim klimatskim i društvenim podnebljima [26].

Motivacija za primjenu je jasno definirana politika i zakonski okvir (UN i EU), rastuće potrebe za prirodnim resursima i klimatski rizici, onečišćenje okoliša i gubitak biološke raznolikosti, neizvjesna klimatska budućnost i opskrba resursima, rast cijena resursa i komunalnih usluga, itd. [28]. Kružno gospodarstvo ublažava utjecaj klimatskih varijabilnosti, te osigurava razvoj novih gospodarskih aktivnosti i zapošljavanje. Kružna rješenja su (*rezervni*) sustav za sve *incidentne situacije* vezane uz prekide u opskrbnim lancima vode, hrane i energije, posebno u turističkim područjima koja su vrlo ranjiva na ovakve pojave. Međutim izazovi i prepreke su još uvijek brojene a mogu se sažeti u sljedeće:

- *Izbor prihvatljivog koncepta*: nedovoljno lokalno dostupnih podataka, brze promjene okvira za rješavanje problema (klima, društvo, stanje), brojne tehnologije i rješenja, kadrovi, mjerljivi i nemjerljivi utjecaji na okoliš, široki prostorni i vremenski obuhvat, društvo i ekonomija, postizanje konsenzusa svih dionika, itd.;
- *Ekonomija i slijed vrijednosti*: troškovi obrade, količina resursa, kvaliteta resursa, tržišna vrijednost i konkurentnost, korištenje i primjena, distribucija i transport;
- *Okoliš i zdravlje*: ispuštanja u okoliš (staklenički plinovi i štetne tvari), zdravstveni rizici za uposlenike i korisnike, dugoročni utjecaji, itd.;
- *Društvo i politika*: Prihvaćanje i podrška, politika i propisi, prepreke pri realizaciji, motivacija lokalnih dionika, itd.

Važno je znati da održivost kružnog sustava nije zagarantirana sama po sebi, tako da se mora pažljivo i sveobuhvatno planirati i realizirati.

6. Literatura

- [1] UN: United Nation's 2030 Agenda for Sustainable Development, *Dostupan na* <https://unstats.un.org/sdgs/report/2020/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2020>. *Pristupljeno*: 2023-05-15

- [2] European Commission: A New Circular Economy Action Plan. For a Cleaner and More Competitive Europe. COM(2020) 98 final, Brussels, 11.3.2020. *Dostupan na*: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=COM%3A2020%3A98%3AFIN>. *Pristupljeno*: 2023-05-16
- [3] European Commission: Europski zeleni plan, Document 52019DC0640, Bruxelles, 11.12.2019. COM(2019) 640 final, *Dostupan na* <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R0852&from=EN> *Pristupljeno*: 2023-05-11
- [4] EU: Taxonomy Regulation, REGULATION (EU) 2020/852, *Dostupan na* <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R0852&from=EN> *Pristupljeno*: 2023-05-14
- [5] Ghimire, U., Sarpong, G., Gnaneswar, V.: Gude, Transitioning Wastewater Treatment Plants toward Circular Economy and Energy Sustainability, *ACS Omega*, **6** (2021) 11794-11803
- [6] Mohammadkhani, M., Masnavi, M.R., Rezaei Hariri, M.T., Mirmoghtadaee, M.: Integrated Urban Water Management (IUWM) Framework Codification in Architectural and Urban Design: The Case of Hashtgerd, Young Cities Project, *Space Ontology International Journal*, **9** (2020) 4, 29-41, doi: 10.22094/soij.2020.680028
- [7] Dezfooli, D., Bolson, J., Arabi, M., Sukop, M.C., Wiersema, I., Millonig, S.: A Qualitative Approach to Understand Transitions toward One Water in Urban Areas across North America, *Water*, **15** (2023) 2499, doi: 10.3390/w15142499
- [8] Kissler, J., Wirth, M., De Gusseme, B. i druga 23 autora: A review of nature-based solutions for resource recovery in cities, *Blue-Green Systems*, **2** (2020) 1, 138-172, doi: 10.2166/bgs.2020.930
- [9] O'Connor, T., Rodrigo, D., Cannan, A.: Total Water Management, the New Paradigm for Urban Water Systems. Presented at EWRI/ASCE World Environmental & Water Resources Congress 2010, *Challenges of Change*, Providence, RI, May 16 - 20, 2010, ISBN (print): 9780784411148, doi: 10.1061/9780784411148
- [10] Newell, P.J., Ramaswami, A.: Urban food–energy–water systems: past, current, and future research trajectories, *Environmental Research Letters*, **15** (2020) 050201, doi: 10.1088/1748-9326/ab7419
- [11] Margeta, J.: *Oborinske i otpadne vode: teret onečišćenja, mjere zaštite*, Sveučilište u Splitu, Građevinsko-arhitektonski fakultet, Split, 2007.
- [12] Almenar, J.B., Elliot, T., Rugani, B., Philippe, B., Gutierrez, T.N., Sonnemann, G., Geneletti, D.: Nexus between nature-based solutions, ecosystem services, and urban challenges. *Land Use Policy*, **100** (2021) 104898, doi: 10.1016/j.landusepol.2020.104898
- [13] Water Europa, Technology and Innovation, Towards a zero-pollution strategy for contaminants of emerging concern in urban water cycle, *Dostupan na* https://watereurope.eu/wp-content/uploads/White-Paper-Zero-Pollution_online.pdf
- [14] Luthy, G.L., Sharvelle, S., Dillon, P.: Urban Stormwater to Enhance Water Supply, *Environmental Science & Technology*, **53** (2019) 5534-5542, doi: 10.1021/acs.est.8b05913

- [15] Abbasi, T., Tauseef, S., Abbasi, S. A.: Anaerobic digestion for global warming control and energy generation – An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16** (2012) 3228–3242, doi: 10.1016/j.rser.2012.02.046
- [16] Zan, F., Iqbal, A., Lu, X., Wu, X., Chen, G.: ‘Food waste-Wastewater-Energy/Resource’ Nexus: Integrating food waste management with wastewater treatment towards urban sustainability. *Water Research*, **211** (2020) 118089, doi: 10.1016/j.watres.2022.118089
- [17] European Investment Bank 10/2022 : *Wastewater as a resource*, Published by the European Investment Bank, doi:10.2867/31206
- [18] European Small Hydropower Association: *Energy Recovery in Existing Infrastructure with Small Hydropower Plants: Multipurpose Schemes-Overview and Examples*, ESHA 2010./ Downloads/5365-2010_Mhyllab_ESHA_%20Energy%20recovery%20in%20existing%20infrastructures%20with%20small%20hydropower%20plants.pdf
- [19] Kucukaly, S.: Water supply lines as a source of small hydropower in Turkey: A Case study in Edremit, *World Renewable Energy Congress*, Sweden, 2011. doi: 10.3384/ecp110571400
- [20] Margeta J., Đurin, B.: Innovative approach for achieving of sustainable urban water supply system by using of solar photovoltaic energy, *Ingenieria e Investigación* **37** (2017) 1, 58-67, doi: 10.15446/ing.investig.v37n1.57983
- [21] Margeta, J.: Procjena indeksa održivosti korištenjea kanalizacije za upravljanje otpadom hrane, *Hrvatske vode*, **29** (2021) 115, 23-32
- [22] Panganiban, E.B., Padre, R.J., Baguio, M.A., Francisco, O.B., Balderama, O.F.: An Urban Water Infrastructure Management System Design with Storm Water Intervention for Smart Cities, *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, **13** (2022) 4, 306-313, doi: 10.14569/IJACSA.20220130436
- [23] European Commission: Waste Framework Directive 2008/98/EC, *Dostupan na* <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098>
- [24] Stojčić, M., Zavadskas, E., Pamučar, D., Stević, Ž., Mardani, A.: Application of MCDM methods in sustainability engineering: A literature review 2008–2018. *Symmetry*, **11** (2019) 350, doi: 10.3390/sym11030350.
- [25] OECD: *Handbook on Constructing Composite Indicators; Methodology and user guide*. 2008. *Dostupan na* <https://www.oecd.org/sdd/42495745.pdf>.
- [26] Tsatsou, A., Frantzeskaki, N., Malamis, S.: Nature-based solutions for circular urban water systems: A scoping literature review and a proposal for urban design and planning, *Journal of Cleaner Production*, **394** (2023) 136325, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.136325
- [27] Williams, J.: Circular cities: challenges to implementing looping actions, *Sustainability* **11** (2019) 2, 423, doi: 10.3390/su11020423
- [28] Muliera, H., van de Vena, P., Kirchen, P.: Circularity in the Urban Water-Energy-Nutrients-Food nexus. *Energy Nexus*, **7** (2022) 100081, doi: 10.1016/j.nexus.2022.100081

Preliminarne pretpostavke za kružnu ekonomiju u praksi

Jasmina Ranilović¹, Tanja Cvetković¹, Stela Jokić²

¹Podravka d.d., Ante Starčevića 32, 48000 Koprivnica

²Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Franje Kuhača 18, 31000 Osijek

Sažetak: *Kružna ekonomija je prilika da Europa do 2050. postane klimatski neutralan kontinent. U EU se baca ili odbacuje oko 20% sve proizvedene hrane, čija vrijednost se kreće oko 143 milijarde eura. Primjena kružne ekonomije zahtijeva dobru analizu pretpostavki za recikliranje, ponovnu upotrebu ili obnovu duž lanca opskrbe, u cilju smanjenja otpada. Početna analiza u industrijskoj preradi hrane najčešće počinje provedbom istraživačko-razvojnih aktivnosti (TRL 2-4), radi dokaza mogućnosti iskorištenja otpada ili nusproizvoda za novu ili alternativnu primjenu, što vremenski može trajati od 1-5 godina (faza "sirovog" prototipa). Ukoliko su rezultati pozitivni, slijede faze eksperimentalnog razvoja (TRL 5-8) kojom se definiira završni prototip i komercijalizacija (TRL-9). Te aktivnosti mogu potrajati narednih 3-10 godina. U radu su prikazani rezultati istraživačko-razvojne faze na konkretnom primjeru iz industrijske prerade prehrambenih proizvoda.*

Ključne riječi: *nusproizvodi voća i povrća, kružna ekonomija, senzorska kvaliteta, potrošač*

1. Uvod

Linearan ekonomski model (uzmi-napravi-baci) nije održiv, jer su prirodni resursi značajno iscrpljeni, a bioraznolikost zbog masovne proizvodnje monokultura, ugrožena. Kružna ekonomija je suprotan model, model zatvorene petlje, koji kroz dijeljenje, recikliranje, ponovnu uporabu, popravak, obnavljanje materijala i proizvoda koliko god dulje je moguće, odgovara na izazov nedostatka resursa i nastanka otpada (model u kojem svi dobivaju engl. win-win apporach) [1]. Prema Izvještaju Svjetskog gospodarskog foruma iz 2021., globalna potrošnja materijala (biomasa, fosilna goriva, metali, minerali) će se udvostručiti do 2050. [2]. Biljna biomasa najčešće uključuje ostatke od poljoprivredno-prehrambene proizvodnje i šumske ostatke, a

životinjska biomasa životinjski otpad i ostatke [3]. Biomasa može biti važan izvor energije i materijala u 21. stoljeću, ali se njezina namjena mora analizirati kontekstualno. Sjemenke, kora, kožica, ljuska, komina i peteljke su najčešća biljna biomasa voća i povrća koja nastaje od poljoprivrednog uzgoja, prerade, distribucije do konzumacije. Nusproizvodi voća i povrća imaju u pravilu visok udio dijetalnih vlakana, npr. leguminoze od 65-85%, sjemenke rajčice 34%, sjemenke paprike 38- 42%%, komina rajčice oko 46%, brašno sjemenki paprike 40-60% [4,5,6,7]. Osim nutritivne vrijednosti, dijetalna vlakna imaju višestruko važan tehnološki učinak u hrani npr. zadržavanje vode, stabilizacija hrane s visokim udjelom masti, emulgiranje, stvaranje gelova, zgušnjavanje, zamjena masti te općenito utječu na teksturu i senzorska svojstva hrane [8]. Literaturno je dokazano da nusproizvodi voća i povrća imaju antioksidativnu, antimikrobnu, antifungalnu, antikancerogenu i antidijabetičku aktivnost te utječu na snižavanje kolesterola, zbog visokog udjela bioaktivnih molekula (polifenoli, karotenoidi, enzimi, mono i poli nezasićene masne kiseline itd.) [6]. Aplikacija brašna kožice rajčice u sladoledu imala je funkciju prirodne boje, ali i antioksidativno djelovanje, dok je njezin udio od 1 do 5% bio organoleptički najprihvatljiviji [9]. Dodatak komine rajčice u koncentraciji od 6% u pšenični kruh, pokazao je najveću organoleptičku prihvatljivost i dobra fizikalno-kemijska svojstva kruha, a dodatak liofilizirane komine rajčice u pripravljanju džema, utjecao je na povećanje udjela dijetalnih vlakana i mogućnost stavljanja prehrambene tvrdnje "izvor dijetalnih vlakana" [10,11]. Dodatak brašna sjemenki grožđa, šipka, lubenice u pekarske proizvode, tjesteninu od durum (engl. pasta) ili mekše pšenice (engl. noodles), palačinke i kolača sa svrhom povećanja antioksidativne aktivnosti, kvalitete i udjela proteina, također su bili vrlo prihvaćeni od strane potrošača [5]. Proučavane su različite metode ekstrakcije bioaktivnih komponenata iz nusproizvoda pretežito na laboratorijskoj, rijetko na pilot skali, radi njihove primjene kao aditiva i prirodnih boja u prehrambenim proizvodima (npr. izolacija β -karotena ultrazvučnom ekstrakcijom, organskim otapalima). Dokazano je da upotreba enzima bromelina ekstrahiranog iz ananasa olakšava probavu hrane i omekšava goveđe meso, a on dokazano postoji i u pulpi, peteljki, kori i jezgri ananasa. Enzim lipaza također ima široku primjenu kao prehrambeni aditiv, a može biti ekstrahiran i iz nusproizvoda pogače masline, sjemenki i kore manga ili iz industrijskog otpada iz proizvodnje palminog ulja. Studije su pokazale da bioflavonoid hesperidin kojim obiluje citrusno voće može pomoći kod od upalnih procesa, osteoporoze i koštano skeletnih upala, oksidativnog stresa, prevencije kardiovaskularnih bolesti, protiv djelovanja mikroba i toksina, a novije studije potvrđuju, da hesperidin izoliran iz kore citrusa, može pomoći i u borbi protiv SARS-CoCV-2 virusa [12,13]. U preliminarnim istraživanjima kroz dvije sezone berbe paprike (*Capsicum annum* L.) sorti Podravka i Slavonka, utvrđeno je da su sjemenke, sjemenka loža, hladno prešano ulje sjemenki paprike i pogača zaostala nakon prešanja sjemenki, nutritivno vrijedan materijal i funkcionalan sastojak [7, 14].

Iz rezultata prikazanih akademskih radova većinom na laboratorijskoj razini, može se zaključiti da postoji velik potencijal za primjenu nusproizvoda voća i povrća kao

novog sastojka ili proizvoda u prehrambenoj, farmaceutskoj pa i kozmetičkoj industriji. Lau i suradnici zaključuju da njihova nova primjena u prehrambenoj industriji može biti dobra alternativa za jeftine funkcionalne proizvode [6]. U tradicionalnoj prehrambenoj industriji, da bi se napravio snažniji zaokret prema kružnoj ekonomiji, nakon utvrđivanja potencijala nusproizvoda kao novog sastojka, potrebno je napraviti ekonomsku računicu. Haas i suradnici, tvrde da recikliranje biomase nije ekonomski isplativo, međutim, drugačijim praksama u iskorištavanju zemlje i vode, te primjenom zaštitnih sredstava može se doprinijeti manjoj emisiji CO₂ [15]. Kao važne strategije i doprinos kružnosti ističu smanjenje nastanka prehrambenog otpada od žetve do konzumacije (oko 20-30% hrane se baci u tom lancu), promjenu prehrambenih navika u smjeru biljne prehrane i kaskadno iskorištavanje nusproizvoda. U svom preglednom radu iz 2022. o financijskom aspektu kružne ekonomije, de Souza Mello Gonçalves i suradnici zaključuju kako još uvijek nema dovoljno radova iz prakse koji bi se bavili tim aspektom kružne ekonomije, ali ističu da su se prema dosad objavljenim radovima, kao najveće prepreke istakle: visoka početna ulaganja i veličina poslovanja, kompleksna struktura poslovanja, veća izloženost riziku osobito za mikro i male kompanije [1]. Nove tehnologije 4. industrijske revolucije poput umjetne inteligencije, pametnih senzora i robota, pružaju velike mogućnosti za povećavanje produktivnosti poljoprivredne proizvodnje, optimizaciju prerade i smanjenja otpada, što nesumnjivo može ubrzati zelenu i digitalnu transformaciju prehrambenih sustava prema kružnosti [16].

Dosadašnji rezultati upućuju da bi svaka kompanija trebala imati vlastiti pristup kružnoj ekonomiji, jer to diktira veličina poslovanja, stanje tehnološke opremljenosti, lanac opskrbe i analiza rizika. Ključno je postavljanje dugoročnih strateških ciljeva kružnosti, s održivim ekonomskim i ekološkim indikatorima.

Rajčice i paprike uzgojene u Hrvatskoj, s obzirom na klimatske čimbenike, sortno porijeklo i njihovu namjenu (industrijska prerada), predstavljaju specifičnost, a nusproizvodi koji nastaju u njihovoj preradi, su za sada otpad i trošak. Cilj ovog rada je, pokazati rezultate vezane uz istraživačko razvojnu fazu analize nusproizvoda rajčice i paprike koji realno nastaju u procesu prerade, postupke njihove obrade i aplikaciju na različitim prehrambenim proizvodima, promatrano s aspekta funkcionalne primjene i prihvatljivosti u potrošača.

2. Materijal i metode

2.1 Paprika

Paprika (*Capsicum annuum* L.) sorti Podravka i Slavonka za potrebe analiza (i prerade), uzgojena je na području sjeverozapadne, kontinentalne Hrvatske. U industrijskoj preradi paprike (ajvar, konzervirana paprika), koristi se filet (meso) ploda paprike,

dok su iskoristivi nusproizvodi (sjeme, sjemena loža) otpad. Rezultati prikazani u ovom radu u vezi s nusproizvodima paprike nastali su u istraživačkom projektu Podravka d.d. "Razvoj inovativnih proizvoda od nusproizvoda tijekom prerade povrća KK.01.2.1.02.0069", sufinanciranom u programu "Konkurentnost i kohezija 2014.-2020." iz strukturnih i investicijskih fondova EU. Metodologija i analize na nusproizvodima paprike opisani su u prethodnim radovima [7, 14, 17]. Razvoj novih funkcionalnih sastojaka od nusproizvoda paprike, razvoj novih prehrambenih proizvoda s novim funkcionalnim sastojcima i senzorska ispitivanja prikazana u ovom radu, napravljeni su u laboratorijima za istraživanje i razvoj Podravke d.d. (Koprivnica, Hrvatska).

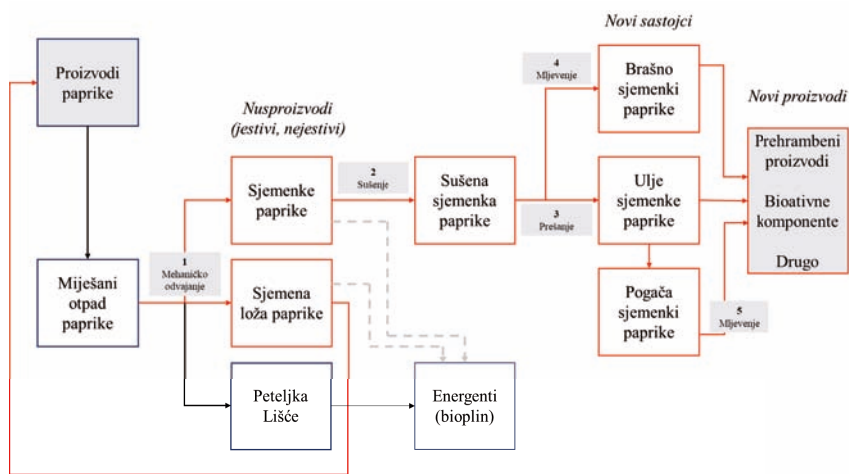
2.2 Rajčica

Komina rajčice za analize opisane u ovom radu, nastala je od rajčica uzgojenih na području Istre. Ona je sušena na tri načina, od čega: dva na zraku i u industrijskoj vakuum sušnici, a komina je nastala kao nusproizvod industrijske prerade rajčice. Ti postupci sušenja provedeni su od strane laboratorija za istraživanje i razvoj Podravka d.d.. Treći postupak sušenja komine bio je postupak liofilizacije, a proveden je na laboratorijskom uređaju (ALPHA 1-4 LSC (Martin Christ GmbH, Njemačka)), od komine nastale od ručno pasiranih svježih rajčica na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu Osijek. Svi postupci sušenja i analize napravljeni su tijekom 2017. Liofilizirani uzorci komine rajčice i uzorci sušeni u vakuumu dodatno su smrznuti na temperaturu od -18°C i čuvani 9,5 mjeseci, pa su i nakon tog perioda napravljene analize, izvršene u vanjskom laboratoriju. Razvoj novih proizvoda s brašnom liofilizirane komine rajčice s dodacima (kukuruzni ekstrudirani flips) za potrebe senzorskog testiranja i ispitivanja drugih fizikalnih svojstava proizvoda, napravljeni su na Prehrambeno-tehnološkom fakultetu Osijek, 2017., dok je senzorsko ispitivanje s potrošačima napravljeno u Podravka d.d.

3. Rezultati i diskusija

Na Slici 1 prikazani su mogući putevi sprečavanja nastanka biološkog otpada, izdvajanjem jestivih nusproizvoda u industrijskoj preradi paprike, za novu upotrebu ili energetske uporabe. Oko 20% ploda paprike u preradi, jestivi nusproizvodi su sjemenke paprike (2-3%) i sjemena loža (9-13%), a nejestivi dio peteljka (2-3%). Uz navedene nusproizvode zdravog ploda paprike, suhi listovi, zeleni i truli plodovi, te drugi otpad anorganskog porijekla, zajedno predstavljaju otpadnu biomasu organsko-anorganskog porijekla, koju proizvođač tj. onaj koji otpad stvara, mora zbrinuti prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom [18]. Obrada nusproizvoda za daljnju upotrebu, povezana je s medijem u koji se želi aplicirati, te može imati više faza in-

dustrijske obrade npr. četiri faze za dobivanje brašna sjemenki paprike i ulja sjemenki paprike i čak pet faza, ako se želi iskoristiti i brašno pogače sjemenki paprike zaostale nakon hladnog prešanja (Slika 1). Obrada svakako utječe na cijenu nove sirovine, te može, ali i ne mora biti usporediva s komercijalnim ekvivalentom. No ipak, vjerojatnije je da će biti skuplja, nego jeftinija, što tvrde Lau i suradnici [6].



Slika 1: Dijagram odvajanja i prerade nusproizvoda paprike

Brašno sjemenki paprike sorti Podravka i Slavonka prosječno ima oko 42% dijetalnih vlakana, 27% ulja, 17% proteina, 3% ugljikohidrata, 154 mg/100g ukupnih polifenola [7]. Dominira gorak okus i okus na ljusku kikirikija (interni podaci; nisu ovdje prikazani). U obradi sjemenke paprike radi dobivanja ulja (korak 3 na Slici 1), hladno prešanje je bila bolja metoda za čuvanje vitamina E, dok su svi ostali parametri bili podjednaki u usporedbi dviju metoda (hladno prešanje, ekstrakcija superkritičnim CO₂) [7]. U ulju sjemenki paprike sorti Podravke i Slavonke postupkom prešanja, utvrđen je najviši udio linolne masne kiseline (C18:2) te se kretao od 75,37% za sortu Podravka do 77,69% za sortu Slavonka. Statistički značajna razlika utvrđena je u količini vitamina E njegovog izomera, γ -tokoferola. U hladno prešanom ulju sorte Podravka utvrđeno je 80,1 mg/100g, u sorti Slavonka 65,3 mg/100 g, što je bilo značajno više od ulja dobivenog ekstrakcijom CO₂ (16,0 mg/100 g za ulje sorte Slavonka i 44,7 mg/100 g za ulje sorte Podravka). Udio ukupnih polifenola utvrđen je u količini od 149,9 mg/100 g u ulju sjemenki paprike sorta Slavonka, a 158,2 mg/100 g u ulju sjemenki paprike sorta Podravka [7]. Ulje sjemenki paprike je narančaste boje, blagog okusa i mirisa na crvenu papriku, s notom sirovih orašastih plodova, karakteristične konzistencije ulja, dok je gorčina jedva primjetna od strane senzorskih

eksperata. Nakon hladnog postupka prešanja sjemenki, ostaje novi nusproizvod, a to je pogača. U pogači zaostaje oko 9% ulja, što ukazuje da taj postupak iako bolji za očuvanje bioaktivnih komponenata (vitamin E) u ulju, nije najefikasniji [19]. Međutim, zaostalo ulje se može skoro u potpunosti izdvojiti ekstrakcijom superkritičnim CO₂ (na udio manji od 0,5%). Samljevena pogača u brašno, ima izražen okus gorčine i ljuške kikirikija, baš kao i brašno sjemenki paprike, što je vjerojatno povezano s količinom dijetalnih vlakana (54%), ali i zaostalim uljem, u čijem sastavu ima polifenola, što je prije dokazano) (Slika 2).



Slika 2: Senzorski profil brašna pogače paprike; trenirani senzorski panel

U Tablici 1 prikazani su rezultati mjerenja nekih nutrijenata u brašnu komine rajčice osušene na tri različita načina (na zraku, u vakuumu i liofilizacijom). Brašno komine rajčice sušene liofilizacijom, ima najvišu nutritivnu kvalitetu po udjelu pigmenta likopena (63 mg/100 g), mononatrijevog glutaminata (1520 mg/100 g) i po antioksidativnom potencijalu (1728 AU). Iz rezultata je vidljivo, da se nakon 9,5 mjeseci čuvanja komine rajčice osušene i u vakuumu i liofilizacijom na temperaturi od -18 °C, količina bioaktivnih komponenata, osobito snaga antioksidativnog potencijala smanjila, u odnosu na početne količine (uzorke osušene odmah po nastanku komine).

Tablica 1: Nutritivna kvaliteta komine rajčice sušene različitim postupcima

Parametar	Jedinica	Brašno komine rajčice (sušena na zraku)	Brašno komine rajčice (sušena u vakuumu)	Brašno komine rajčice (sušena liofilizacijom)
Likopen	mg/100 g	1,1 - 14,5	36,7 - 9*	63 - 4,2*
Dijetalna vlakna	g/100 g	19,4 - 63,9	47 - 59,5*	38 - 56*
Proteini	g/100 g	2,7 - 6,7	13,4 - 16,1*	12,6 - 15,2*
Mononatrijev glutaminat	mg/100 g	/	290 - 78*	1520 - 86*
Antioksidativni potencijal	AU	/	159 - 130*	1728 - 133*

*uzorak je analiziran nakon 9,5 mjeseci čuvanja na temperaturi -18 °C

U Tablici 2 prikazani su rezultati aplikacije novih sastojaka na različitim prehrambenim matriksima. Dodatak brašna pogače paprike (zaostale nakon hladnog prešanja) u tekuću juhu od bundeve od samo 1%, značajno je utjecao na gorčinu, naknadni okus, veću gustoću i tamniju boju u usporedbi sa standardnom juhom ($p < 0,05$). Dodatak hladno prešanog ulja sjemenki paprike u koncentracijama 5-7% kao potpuna zamjena suncokretovom ulju u povrtnom namazu, povrtnom umaku, humusu i salati od mahunarki bio je vrlo prihvatljiva okusna senzacija u potrošača. Hladno prešano ulje sjemenki paprike s dodatkom raznih prirodnih začina (čili, češnjak, limunska trava, metvica), najbolje je ocijenjen novi proizvod od strane potrošača, te uz senzorsku prihvatljivost, može nositi čak dvije prehrambene i zdravstvene tvrdnje, zbog udjela vitamina E i linolne kiseline [17]. Aplikacija brašna liofilizirane komine rajčice u kukuruzni flips utječe na smanjenje ekspanzijskog omjera, lomljivost, tvrdoću i promjenu boje [20]. Ali, dodatak brašna u koncentraciji od 10% kukuruznom flipsu i uz različite druge komponente za poboljšanje arome (ljuskice kvasca, čili, dimljena paprika, pogača buče, pogača lana), bili su vrlo prihvatljivi potrošačima (Tablica 2).

Ukoliko proizvod u svom sastavu ima sastojke ili je u cijelosti napravljen od nusproizvoda, osim okusa, prehrambene i zdravstvene tvrdnje na deklaraciji povećavaju njegovu dodatnu korist za potrošače koji brinu o zdravlju. A činjenica da je proizvod napravljen od nusproizvoda, dodatno bi mogla biti motiv za kupovinu takve hrane (engl. upcycled foods), osobito od strane ekološki osvještenih potrošača. Važno je istaknuti da u cijenu proizvoda, osim troška sirovine, ulazi i trošak ambalaže, te drugi režijski troškovi proizvodnje i rada, što treba uzeti u obzir kod održivog ekološkog dizajna novih proizvoda. Funkcionalna hrana ili sastojak s ili od nusproizvoda, prilika je za ostvarivanje socijalnog, društvenog i financijskog utjecaja, međutim potrebno je postaviti jasne indikatore uspješnosti [21,22]. Neki autori predlažu princip industrijske simbioze, koja počiva na povezanosti s drugim industrijama, kao ključ za ekološku industriju i prihvaćanje načela kružne ekonomije [24,24,25].

Tablica 2: Aplikacija obrađenih nusproizvoda paprike i rajčice iz industrijske prerade, u laboratorijskim i kulinarskim prehranbenim prototipovima

Novi sastojci	Aplikacija	Udio nusproizvoda	Funkcija u proizvodu	Prehrambena tvrdnja	Zdravstvena tvrdnja	Senzorska ocjena	Broj potrošača
Brašno pogače paprike (nakon izdvajanja ulja)	Tekuća krem juha od bundeve	Cca 1%	Poboljšanje teksture i senzorskih svojstava	/	/	Statistički se značajno više osjetila gorčina, naknadni okus, veća gustoća i tamnija boja u odnosu na standardnu juhu od bundeve ($p < 0,05$)	16 (trenirani senzorski eksperti)
Brašno pogače paprike (nakon izdvajanja ulja)	Povrtni namaz	Do 5%	Poboljšanje teksture i senzorskih svojstava	/	/	Statistički se značajno više osjetila gorčina, promijenila konzistencija, izgled i sjaj površine u odnosu na standardni umak ($p < 0,05$)	12 (trenirani senzorski eksperti)
Ulje sjemenki paprike	Povrtni umak	5-7%	Poboljšanje teksture i senzorskih svojstava	“Prirodan izvor dijetalnih vlakana” (samo povrtni namaz)	/	Visoko poželjan (7,4) ²	60 [17]
Ulje sjemenki paprike	Začinsko ulje od sjemenki paprike sa čilijem i češnjakom, limunskom travom i metvicom	100%	Senzorska svojstva	1. “prirodni izvor vitamina E”, 2. “prirodni izvor linolne masne kiseline”	1. “vitamin E doprinosi zaštiti stanica od oksidativnog stresa”, 2. “linolna masna kiselina doprinosi održavanju normalnih razina kolesterola u krvi”	Visoko poželjan (začinsko ulje sjem. paprike s metvicom i aromom limun. trave 7,5, a s čilijem i češnjakom 7,4) ²	50

Tablica 2: Aplikacija obradenih nusproizvoda paprike i rajčice iz industrijske prerade, u laboratorijskim i kulinarskim prehrambenim prototipovima (nastavak)

Novi sastojci	Aplikacija	Udio nus-proizvoda	Funkcija u proizvodu	Prehrambena tvrdnja	Zdravstvena tvrdnja	Senzorska ocjena	Broj potrošača
Ulje sjemenki paprike	Hummus1	5%	Poboljšanje teksture i senzorskih svojstava	/	/	Vrlo prihvatljiv (3,89) ³	20 [17]
Ulje sjemenki paprike	Salata od mahunarki1	5%	Poboljšanje senzorskih svojstava	/	/	Vrlo prihvatljiv (4,23) ³	20 [17]
Brašno liofilizirane komine rajčice	Kukuruzni ekstrudirani flaps s dodatkom brašna komine rajčice i aromama	10* - 15%**	Poboljšanje senzorskih svojstava	/	/	Prihvatljiv (4,7) ⁴	62

¹ Kulinarski prototip;² Hedonistička skala prihvatljivosti 1 – 9 (najbolje);³ na Likert skali 1 – 5 (najbolje);⁴ na Likert skali 1 – 7 (najbolje); * 10% dodane komine rajčice uz dodatak ljuskica kvasca, čilija, dimljene paprike, pogača buče, pogača lana; ** 15% dodane komine rajčice bez aroma

4. Zaključak

U radu su prikazani rezultati istraživačko-razvojne faze vezane uz obradu, karakterizaciju i aplikaciju nusproizvoda nastalih u industrijskoj obradi paprike i rajčice (TRL 3-4). Rezultati su pokazali da su nusproizvodi paprike i rajčice vrlo vrijedna sirovina za primjenu u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Međutim iako su kao nusproizvodi slični po svom nutritivnom profilu, u sastavu bioaktivnih komponenata nisu, što uvjetuje njihovu aplikaciju, jer utječe na senzorska i funkcionalna svojstva te cijenu. Za komercijalizaciju takvih proizvoda, potrebne su investicije u tehnologiju, barem u prvoj (inicijalnoj) fazi izolacije i sušenja, nakon čega se nove sirovine iz sekundarnog izvora mogu čuvati, ali ne u duljem periodu, jer se gubi njihova izvorna, prirodna kvaliteta. Ulaganje u investicije nužno je izmjeriti u kontekstu veličine poslovanja, smanjenja troškova zbrinjavanja otpada koje postaje nova sirovina i prilika za prihod. Ishodi ove preliminarnе studije, mogu se koristiti za utvrđivanje financijskih i nefinancijskih indikatora, važnih za novi, ekološki dizajn proizvoda.

Procjenjuje se na osnovi ovog primjera, da je za transformaciju tradicionalne, velike prehrambene industrije iz linearnog na kružni model poslovanja, potrebno od 5 do 15 godina, što uključuje preliminarna ispitivanja, investicije i prilagodbu, sve do pozitivnih financijskih benefita. Nova znanja i kompetencije ljudi nužna su za umrežavanje dionika u industrijskoj simbiozi, za što je potrebna otvorenost vodstva i dugoročna posvećenost ciljevima. Za jači zamah u postizanju europskih zelenih ciljeva, državni poticaji će biti od velikog značaja za sve poslovne subjekte, bez obzira na njihovu veličinu. Neke prilike za hrvatsko gospodarstvo biti će otvorene u 2024., kroz "Poziv za jačanje strateških partnerstava za inovacije u procesu industrijske tranzicije", u sklopu integriranog teritorijalnog programa 2021.-2027. iz Europskog fonda za regionalni razvoj. Za istinsku transformaciju prema načelima kružne ekonomije, potreban je doprinos i drugih dionika osim industrije, osobito potrošača kao krajnjeg korisnika u prehrambenom lancu, koji svojim izborom hrane biljnog porijekla i smanjenjem nastanka prehrambenog otpada, može biti ključ uspjeha.

5. Literatura

- [1] de Souza Mello Gonçalves, B.; Flávio Leonel de Carvalho, F.C., de Camargo Fiorini, P.: Circular Economy and Financial Aspects: A Systematic Review of the Literature, *Sustainability*, **14** (2022) 3023, doi: 10.3390/su14053023
- [2] World Economic Forum, The Circularity GAP report 2021., Dostupno na <https://www.circularity-gap.world/2021> *Pristupljeno*: 2024-03-20
- [3] Capareda, S.C.: Biomass as Energy Source, *Introduction to biomass energy conversion, second edition*, CRC Press Taylor & Francis Group, ISBN: 978-1-032-27833-9 (hbk), (2023), str. 1-32

- [4] Fuentes, E.; Carle, R.; Astudillo, L.; Guzmán, L.; Gutiérrez, M.; Carrasco G, Palomo, I.: Antioxidant and antiplatelet activities in extracts from green and fully ripe tomato fruits (*Solanum lycopersicum*) and pomace from industrial tomato processing, *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, **2013** (2013) 867578, doi: 10.1155/2013/867578
- [5] Del Rio Osorio, L.L.; Flórez-López, E.; Grande-Tovar, D.: The Potential of Selected Agri-Food Loss and Waste to Contribute to a Circular Economy: Application in the Food, Cosmetic and Pharmaceutical Industries, *Molecules*, **25** (2021) 5151, doi: 10.3390/molecules26020515
- [6] Lau, J.Q.; Redzwan Sabran, M.; Shafie, S.R.: Utilization of Vegetable and Fruit By-products as Functional Ingredient and Food, *Frontiers in Nutrition*, **8** (2021) 661693, doi: 10.3389/fnut.2021.661693
- [7] Cvetković, T.; Ranilović, J.; Gajari, D.; Tomić-Obrdaj, H.; Šubarić, D.; Moslavac, T.; Cikoš, A.M.; Jokić, S.: Podravka and Slavonka Varieties of Pepper Seeds (*Capsicum annum* L.) as a New Source of Highly Nutritional Edible Oil, *Foods*, **9** (2020) 9, 1262, doi: 10.3390/foods9091262
- [8] O'Shea, N.; Arendt, E. K., & Gallagher, E.: Dietary fibre and phytochemical characteristics of fruit and vegetable by-products and their recent applications as novel ingredients in food products, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **16** (2012) 1-10, doi: 10.1016/j.ifset.2012.06.002
- [9] Rizk, E.M.; El-Kady, A.T.; El-Bialy, A.R.: Characterization of carotenoids (lyco-red) extracted from tomato peels and its uses as natural colorants and antioxidants of ice cream, *Annals of Agricultural Sciences*, **59** (2014) 53-61, doi: 10.1016/j.aos.2014.06.008
- [10] Nour, V.; Ionica, M.E.; Trandafir, I.: Bread enriched in lycopene and other bioactive compounds by addition of dry tomato waste, *Journal of Food Science and Technology*, **52** (2015) 12, 8260-8267, doi: 10.1007/s13197-015-1934-9
- [11] Belović, M.; Torbica, A.; Pajić-Lijaković, I.; Matilović, J.: Development of low calorie jams with increased content of natural dietary fibre made from tomato pomace, *Food Chemistry*, **237** (2017) 1226-1233, doi: 10.1016/j.foodchem.2017.06.045
- [12] Gadhvi, K.; Vyas, S.; Karetha, K.: Peelings of citrus fruits as a precious resource of phytochemical and vital bioactive medicines during Covid: 19 periods, *International Journal of Botany Studies*, **5** (2020) 342-344
- [13] Haggag, Y.A.; El-Ashmawy, N.E.; Okasha, K.M.: Is hesperidin essential for prophylaxis and treatment of COVID-19 Infection? *Medical Hypotheses*, **144** (2020) 109957, doi: 10.1016/j.mehy.2020.109957
- [14] Cvetković, T.; Ranilović, J.; Jokić, S.: Quality of Pepper Seed By-Products: A Review, *Foods*, **11** (2022) 5, 748, doi: 10.3390/foods11050748
- [15] Haas, W.; Krausmann, F.; Wiedenhofer, D.; Heinz, M.: How Circular is the Global Economy?: An Assessment of Material Flows, Waste Production, and Recycling in the European Union and the World in 2005, *Journal of Industrial Ecology*, **19** (2015) 5, 765-777, doi: 10.1111/jiec.12244

- [16] Hassoun, A.; Cropotova, J., Trif, M., Rusu, A. V., Bobis, O., Nayik, G. A., Jagdale, Y. D., 1467 Saeed, F., Afzaal, M., Mostashari, P., Khaneghah, A. M., Rgenstein, J. M.: Consumer acceptance of new food trends resulting from the fourth industrial revolution technologies: A narrative review of literature and future, *Frontiers in Nutrition*, **9** (2022) 972154, doi: 10.3389/fnut.2022.972154 1471
- [17] Cvetković, T.: Dobivanje i karakterizacija ulja sjemenki hrvatskih sorti paprike *Capsicum annuum* L. te njegova primjena u prehrambenoj industriji i gastronomiji. Doktorski rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Sveučilište J. J. Strossmayera Osijek (2023)
- [18] Zakon o održivom gospodarenju otpadom, Narodne novine 94/13, 73/17, 14/19, 98/19
- [19] Kušević, T.: Proizvodnja ulja iz sjemenki paprike dvostupanjskom ekstrakcijom. Diplomski rad, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Sveučilište J. J. Strossmayera Osijek (2022)
- [20] Jozinović, A., Cvetković, T., Ranilović, J., Vađunec Bajrić, I., Nedić Tiban, N., Ačkar, Đ., Babić, J., Šubarić, D.: Properties of directly expanded corn snack products enriched with lyophilized tomato pomace, *Book of abstract 10th international congress and 12th croatian congress of cereal technologists Brašno-kruh '19.*, Grafika d.o.o., Osijek, ISSN: 1848-2554, (2019)
- [21] Goyal, S.; Chauhan, S., Mishra, P.: Circular Economy Research: A Bibliometric Analysis (2000–2019) and Future Research Insights, *Journal of Cleaner Production*, **287** (2021) 125011, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125011
- [22] Sassanelli, C.; Rosa, P., Rocca, R., Terzi, S.: Circular Economy Performance Assessment Methods: A Systematic Literature Review, *Journal of Cleaner Production*, **229** (2019) 440-453, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.019
- [23] Saavedra, Y.M.B.; Iritani, D.R., Pavan, A.L.R., Ometto, A.R.: Theoretical Contribution of Industrial Ecology to Circular Economy, *Journal of Cleaner Production*, **170** (2018) 1514-1522, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.260
- [24] Chertow, M.R.: Industrial Symbiosis: Literature and Taxonomy, *Annual Review of Environment and Resources*, **25** (2000) 313–337, doi: 10.1146/annurev.energy.25.1.313
- [25] Trianni, A.; Cagno, E.: Dealing with Barriers to Energy Efficiency and SMEs: Some Empirical Evidences, *Energy*, **37** (2012) 494–504, doi: 10.1016/j.energy.2011.11.005

Zaštitni potencijal biopolimerne tekstilne strukture kitozan-poliester u otpuštanju čestica u procesu pranja

Tanja Pušić¹, Marko Liplin¹, Tea Bušac¹, Branka Vojnović¹,
Julija Volmajer Valh², Mirjana Čurlin³

¹Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb

²Univerza v Mariboru Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija

³Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak: U radu je istražena modifikacija poliesterske tkanine u alkalnoj hidrolizi i obradom kitozonom u svrhu procjene učinka obrada na sastav otpadne vode od procesa pranja. Obradi kitozonom prethodila je alkalna hidroliza u dvije varijacije, bez i uz dodatak kationskog tenzida kao promotora. Na svim poliesterskim tkaninama prije i nakon cikličkog pranja standardnim deterđentom na 60 °C provedene su analize vlačnih svojstava i kvalitativni test na kitozan. Otpadne vode od procesa pranja analizirane su kroz parametre: pH, vodljivost, mutnoću, ukupnu čvrstu tvar, ukupnu otopljenu tvar, ukupnu suspendiranu tvar i kemijsku potrošnju kisika. Nakon vakuumske filtracije dobiveni filtarski kolač je karakteriziran mikroskopski uparenim s infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom. Dokazano je da je alkalna hidroliza poliesterske tkanine neophodna za naslojavanje kitozana, a dodatak promotora nije potreban. Dobiveni rezultati potvrdili su složenost promatranog sustava i potrebu provedbe brojnih metoda karakterizacije poliesterske tkanine i otpadne vode od procesa pranja kako bi se kvantificiralo otpuštanje fragmenata s poliesterske tkanine.

Ključne riječi: kitozan, poliesterska tkanina, alkalna hidroliza, pranje

1. Uvod

Jedan od globalnih problema u posljednjem desetljeću je prisutnost čestica mikroplastike u okolišu (efluentni, zrak, tlo, stijene), a prema istraživanjima procijenjeno je da oko 30% ovih čestica dospjeva u okoliš kroz proces pranja poliesterskih tekstilija [1,2]. Čestice mikroplastike zbog svog oblika i boje su privlačne kao hrana za

ribe. Procjene ukazuju da približno 30 % riba u svom tkivu sadrži određenu količinu mikroplastike, a identificirana je u školjkašima, npr. u kamenicama i dagnjama [1]. Dodatni problem javlja se radi taloženja štetnih i toksičnih tvari, teških metala, pesticida, bojila, tinte i različitih ugljikovodika na površinu čestica mikroplastike [2,3].

Tendencija otpuštanja ovih čestica ovisi o svojstvima tekstilija, te fazama tehnološkog i uporabnog ciklusa. Da bi se smanjio udio otpuštenih fragmenata potrebno je raditi na prevenciji, a jedan od mogućih rješenja za smanjenje otpuštanja iz sintetskih tekstilija je njihova obrada funkcionalnim sredstvima. Kitozan je prirodni, višenamjenski polisaharid, koji se zbog svojih iznimnih bioloških i fizikalno-kemijskih svojstava koristi u različitim područjima, kao što su medicina, biomedicina, farmacija, kozmetička, tekstilna, kemijska i papirna industrija, te u poljoprivredi [4-6]. Stupanj kojim je kitozan deacetiliran određuje njegovu topivost i biorazgradivost, što je usko povezano sa stupnjem kristalizacije. Što je viši stupanj deacetiliranja to je veća kristalnost kitozana, veća biokompatibilnost, bolja interakcija između tekstilnog materijala i kitozana [7,8].

Obradom tekstilnih materijala kitozanom povećava se prekidna sila i otpornost na deformacije, mogućnost kvašenja i hidrofilitnost, poboljšavaju se antimikrobna svojstva, te smanjuje nabijanje statičkim elektricitetom [8]. S obzirom na djelomičnu kompatibilnost biopolimera kitozana sa sintetskim polimerom poliestera, potrebno je provesti modifikaciju poliesterske tkanine koja se može smatrati pripremnom fazom za prijanjanje raznih tvari [9-12].

U ovom radu je istražena modifikacija poliesterske tkanine u alkalnoj hidrolizi i kroz naslojavanje kitozana u svrhu procjene učinka obrada na sastav otpadne vode od procesa pranja. Obradi kitozanom prethodila je alkalna hidroliza u dvije varijacije, bez i uz dodatak kationskog tenzida kao promotora. Proces pranja standardne poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije proveden je standardnim deterdžentom kroz 10 ciklusa pri 60 °C. Prisutnost kitozana na poliesterskim tkaninama dokazana je pomoću reduktivnog bojila, a dodatno su analizirana vlačna svojstva poliesterskih tkanina prije i nakon modifikacije, te uzastopnih ciklusa procesa pranja.

Prikupljene otpadne vode od procesa pranja svih analiziranih tkanina nakon 1. do 5. i 6. do 10. ciklusa karakterizirane su kroz parametre: vrijednost pH, vodljivost, mutnoću, ukupnu čvrstu tvar, ukupnu otopljenu tvar, ukupnu suspendiranu tvar i kemijsku potrošnju kisika. Nakon vakuumske filtracije dobiveni filterski kolač analiziran je mikroskopom uparenim s infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Materijal

Istraživanja su provedena na standardnoj poliesterskoj tkanini, dobavljača *Center for Test Materials*, CFT, Nizozemska, otkane u platno vezu, površinske mase 156 g/m², gustoće u smjeru osnove 27,7 niti/cm i u smjeru potke 20 niti/cm, finoće osnovinih niti 30,4 tex i potkinih niti 31,9 tex.

2.2 Postupci

Standardna poliesterska tkanina modificirana je kroz obrade alkalnom hidrolizom i biopolimerom kitozanom. Uzorci standardne poliesterske tkanine dimenzija 30 x 50 cm izrezani su pomoću ultrazvučnog rezača Ultrasonic TTS400, Sonowave, Legnano MI, Italija.

Alkalna hidroliza

Alkalna obrada (AH) uzoraka poliesterske tkanine provedena je u 2 % otopini natrijevog hidroksida, Ivero d.o.o., Zagreb, Hrvatska i u 2 % otopini natrijevog hidroksida uz dodatak sredstva BarquatTM50 (3 g/L), QuatChem, Engleska. Primijenjeno sredstvo BarquatTM50 po sastavu je benzalkonijev klorid koji ima zadatak promotora u procesu alkalne hidrolize poliesterske tkanine. Nakon provedenog postupka hidrolize u navedenim varijacijama pri temperaturi 98 °C u trajanju 30 minuta u laboratorijskom uređaju Polymat, Mathis, Švicarska, uzorak je dva puta ispran vrućom vodom i dva puta hladnom tvrdom vodom, te osušen na zraku.

Obrada poliesterske tkanine biopolimerom kitozanom

Za obradu poliesterskih tkanina korišten je kitozan, 85 % deacetiliran (LMW, mala molekulska masa) Aldrich ® Chitosane, Merck KGaA, Darmstadt od kojeg je priređena otopina (0,5 %) kojoj je vrijednost pH 3,6 podešena kloridnom kiselinom, Ivero d.o.o., Zagreb, Hrvatska. Stabiliziranom otopinom kitozana [13] uslijedila je obrada poliesterskih tkanina: neobrađene, alkalno hidrolizirane, alkalno hidrolizirane uz dodatak promotora postupkom impregniranja na fularu rasteznog sušionika Benz, Benz, Švicarska uz pritisak 12,5 kg/cm. Nakon impregnacije, tkanina je osušena na 90 °C u vremenu 40 s i termokondenzirana pri 130 °C tijekom 20 s.

Proces pranja

Sve poliesterske tkanine oprane su prema normi HRN EN ISO 6330 (postupak 2A) [14] korištenjem standardnog deterdženta ECE A (1,25 g/L) pri 60 °C uz omjer kupe-

lji 1:7 kroz 10 ciklusa u laboratorijskom uređaju Rotawash, Atlas SDL, USA. Nakon procesa pranja u vodovodnoj vodi uslijedio je postupak ispiranja kroz 4 ciklusa uz omjer kupelji 1:8. Otpadne vode od procesa pranja i ispiranja prikupljene su kako bi se analizirao stupanj opterećenja. Korištenjem filtra od staklenih vlakana provedena je i vakuumska filtracija, nakon čega je uslijedila analiza filtarskog kolača.

Oznake uzoraka standardne poliesterske tkanine prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1: Oznake uzoraka standardne poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije, te procesa pranja

Oznaka	Standardna poliesterska tkanina		
N	Neobrađena	CH-N	Kitozanom obrađene
AH	Alkalno hidrolizirana	CH-AH	
AH_K	Alkalno hidrolizirana s dodatkom kationskog tenzida kao promotora	CH-AH_K	
-10	Standardne poliesterske tkanine nakon 10 ciklusa pranja		
Oznaka	Otpadna voda		
-5	Prikupljena od 1. do 5. ciklusa procesa pranja poliesterskih tkanina		
-10	Prikupljena od 6. do 10. ciklusa procesa pranja poliesterskih tkanina		

2.3 Metode

Identifikacija biopolimerne strukture

Kvalitativni test bojilom proveden je u svrhu dokazivanja prisutnosti kitozana na poliesterskim tkaninama korištenjem reduktivnog bojila Remazol Red RB 133% (*C.I. Reactive Red 2*), DyStar, Njemačka [13]. Nakon pregleda uzoraka digitalnim mikroskopom DinoLite digital microscope, Premier IDCP B.V., Almere, Nizozemska snimljeni su mikrografi uz dva povećanja, 50 x i 230 x.

Ispitivanje vlačnih svojstava

Prekidna sila i istežanje poliesterskih tkanina u smjeru osnove analizirana je prema normi HRN EN ISO 13934/1: Tekstilije - Vlačna svojstva plošnih tekstilija - 1. dio: Određivanje maksimalne sile i istežanja pri maksimalnoj sili metodom trake.

Analiza otpadne vode

Fizikalno-kemijska svojstva otpadne vode od procesa pranja prikupljene nakon 1-5 i 6-10 ciklusa praćena su određivanjem vrijednosti pH, vodljivosti [15], mutnoće [16],

ukupne čvrste tvari (TS), ukupne otopljene tvari (TDS) i ukupne suspendirane tvari (TSS). Parametri TS, TSS i TDS određeni su primjenom internih metoda. Vodljivost je mjerena konduktometrom CG 853, a pH pomoću pH metra CG 842, oba od tvrtke Schott, Mainz, Njemačka. Mutnoća efluenata određena je turbidimetrom, Hach TL2350, Manchester, UK.

Čestična tvar iz otpadne vode izolirana je postupkom vakuumske filtracije, pri čemu su korištena dva tipa filtra, oba nabavljena iz tvrtke Merck d.o.o., Zagreb, Hrvatska. Većina uzoraka odijeljena je filtrom od staklenih vlakana, GF (veličina pora 0,7 μm), a odabrani uzorci otpadne vode filtrom od poliviniliden fluorida, PVDF veličine pora 0,1 μm .


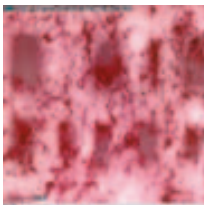


Filterski kolač je analiziran primjenom FTIR PerkinElmer Spectrum 3 sa Spotlight 200i mikroskopom (PerkinElmer, USA). Nakon što se učvrsti filter, pomoću upravljačke palice i programske podrške snimi se slika veličine 2000 x 2000 μm , a potom pokrene FTIR kako bi se analizirao i odredio sastav čestica na filtru.

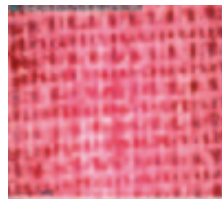




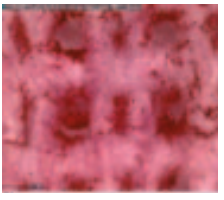


3. Rezultati i rasprava

3.1 Karakterizacija poliesterskih tkanina

Reduktivno bojilo, Remazol Red RB namijenjeno je za identifikaciju kitozana. Crveno obojenje kitozanom obrađenih poliesterskih tkanina (neobrađene, alkalno hidrolizirane i alkalno hidrolizirane uz promotor) prije i nakon 10 ciklusa pranja potvrđuje da je ovaj biopolimer naslojen, Tablica 2.

Tablica 2: Mikroskopske slike površine PES tkanina – identifikacija kitozana uz povećanje 50 i 230x

50x	230x	50x	230x
			
CH-N		CH-N-10	

50x	230x	50x	230x
			
CH-AH		CH-AH-10	
			
CH-AH_K		CH-AH_K-10	

Uočavaju se razlike u intenzitetu i ujednačenosti crvenog obojenja uzoraka prikazanih u Tablici 2. Slike potvrđuju da alkalna hidroliza poboljšava kompatibilnost tako modificirane poliesterske tkanine s biopolimerom kitozanom. Najbolji učinak postignut je na kitozanom obrađenom alkalno hidroliziranom uzorku poliesterske tkanine (CH-AH). Mikrografi kitozanom obrađenih tkanina (neobrađene, alkalno hidrolizirane i alkalno hidrolizirane uz promotor) nakon 10 ciklusa pranja, potvrđuju razlike u odnosu na istu skupinu uzoraka prije procesa pranja. Kitozanom obrađena standardna poliesterska tkanina nakon 10 ciklusa pranja (CH-N-10) je nebojena, što potvrđuje gubitak kitozana u procesu pranja, odnosno slabu stabilnost biopolimera kitozana na ovim uzorcima. Pristunost kitozana na površini kitozanom obrađenih alkalno hidroliziranih poliesterskih tkanina nakon 10 ciklusa pranja (CH-AH-10 i CH-AH_K-10) potvrđuje crveno obojenje ovih uzoraka. Dodatno, mikrografi ovih uzoraka pokazuju bolju ujednačenost obojenja opranih uzoraka, te manje razlike između CH-AH-10 i CH-AH_K-10. Ovime je potvrđena neophodnost provedbe alkalne hidrolize kao pripreme procesne faze ove standardne poliesterske tkanine.

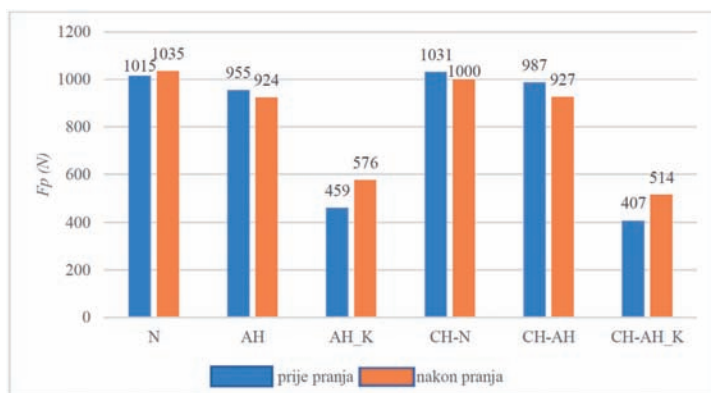
Vlačna svojstva tekstilnih materijala važna su strukturalna značajka, koju je važno pratiti radi procjene svrsishodnosti procesa modifikacije. U skladu s tim u ovom istraživanju su mjerenjem prekidne sile (F_p) i prekidnog istezanja (ϵ) analizirana vlačna svojstva svih uzoraka poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije, te 10 ciklusa procesa pranja, Tablica 3 i Slika 1.

Tablica 3: Prosječne vrijednosti prekidne sile i prekidnog istezanja PES tkanina prije i nakon modifikacije alkalnom hidrolizom i kitozonom

Uzorak	F_p (N)	ε (%)	Uzorak	F_p (N)	ε (%)
N	1015	18,660	N-10	1035	21,35
AH	955	18,240	AH-10	924	20,35
AH_K	459	11,370	AH_K-10	576	13,50
CH-N	1031	19,320	CH-N-10	1000	20,75
CH-AH	987	19,530	CH-AH-10	927	19,35
CH-AH_K	407	11,880	CH-AH_K-10	514	13,34

Neobrađena poliesterska tkanina ima prekidnu silu 1015 N, što upućuje na dobru integriranost polimerne strukture. Alkalnom hidrolizom ove tkanine smanjuje se prekidna sila, a stopa pada ovisi o postupku provedbe alkalne hidrolize. Dodatak promotora utječe na veliki pad prekidne sile ovog uzorka (AH_K). Naslojavanje kitozana na poliesterske tkanine (N i AH) povećava vlačna svojstva ovih tkanina (CH-N i CH-AH). Narušena vlačna svojstva alkalno hidroliziranog uzorka uz dodatak promotora (AH_K) nisu poboljšana nakon naslojavanja kitozana na ovaj uzorak (CH-AH_K), već su dodatno smanjena. Ovako visoki gubitak vlačnih svojstava upućuje na potrebu optimiranja postupka kroz smanjenje koncentracije promotora. Povećanje vrijednosti prekidne sile uzorka (CH-AH_K) nakon procesa pranja može se djelomično pripisati i boljoj pokrivenosti površine kitozonom naslojene tkanine, što je potvrđeno jednočijišnjim obojenjem ovog uzorka, Tablica 3.

Utjecaj procesa pranja na promjenu prekidne sile poliesterskih tkanina prije i nakon modifikacije, te 10 ciklusa procesa pranja prikazuje Slika 1.

**Slika 1:** Grafički prikaz prosječnih vrijednosti prekidnih sila u ovisnosti o stupnju modifikacije poliesterske tkanine prije i nakon 10 ciklusa pranja

Razlike u prekidnoj sili opranih poliesterskih tkanina kroz 10 ciklusa u odnosu na određene skupine prije pranja prikazane u Tablici 3 i Slici 1 pokazuju promjene vlačnih svojstava pojedinih uzoraka tkanina.

Prema vrijednostima prekidne sile vidljivo je smanjenje vlačnih svojstava 10 puta opranih uzoraka tkanina (AH, CH-N, CH-AH), dok su vlačna svojstva uzoraka poliesterskih tkanina (N, AH_K, CH-AH_K) nakon 10 ciklusa pranja poboljšana.

3.2 Karakterizacija otpadne vode prije i nakon filtracije

Analize parametara otpadne vode prikupljene nakon 5 i 10 ciklusa pranja, te filter-skog kolača nakon filtracije provedena je s ciljem kvantificiranja utjecaja obrade ki-tozonom poliesterskih tkanina na stupanj opterećenja otpadnih voda od pranja.

U Tablici 4 su dati parametri karakterizacije standardnog deterdženta ECE A primije-njenog u koncentraciji 1,25 g/L.

Tablica 4: Karakterizacija radne koncentracije standardnog deterdženta

Otopina deterdženta	pH	κ ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	Mutnoća (NTU)	KPK ($\text{mg O}_2/\text{L}$)
	8,1	647	1,38	179

Vrijednosti parametara karakterizacije radne otopine standardnog deterdženta u Tablici 4 pokazuju očekivan alkalitet kao i vodljivost zbog korištene vodovodne vode visoke tvrdoće, nisku vrijednost mutnoće zbog razrjeđenja kao i vrijednost KPK.

U Tablici 5 prikazani su skupni rezultati analize otpadne vode prikupljene od 1-5 ciklusa pranja, a u Tablici 6 prikupljene od 6-10 ciklusa pranja svih analiziranih tkanina (N, CH-N, AH, CH-AH, AH_K, CH-AH_K).

Tablica 5: Skupna tablica analiziranih parametara otpadne vode nakon 5 i 10 ciklusa pranja poliesterskih tkanina

Parametar	N	AH	AH_K	CH-N	CH-AH	CH-AH_K
TSS-5 (mg/L)	85,33	79,33	99,11	105,00	71,00	638,33*
TSS-10 (mg/L)	85,33	87,00	98,61	97,00	113,00	681,33*
TS-5 (mg/L)	659,00	623,33	630,67	656,33	609,33	683,33
TS-10 (mg/L)	586,33	643,67	674,00	662,33	643,67	681,33

Parametar	N	AH	AH_K	CH-N	CH-AH	CH-AH_K
TDS-5 (mg/L)	545,24	365,71	523,81	546,00	491,91	114,00
TDS-10 (mg/L)	513,33	553,81	538,57	557,00	560,95	115,46
pH-5	8,15	8,18	7,99	8,06	7,94	7,97
pH-10	7,91	7,99	7,98	8,02	8,01	7,99
κ -5 ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	761,0	756,00	763,67	756,00	763,67	794,00
κ -10 ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	753,00	786,33	793,33	768,33	793,33	782,33
NTU-5	48,33	56,60	73,70	56,60	35,82	42,57
NTU-10	37,43	46,97	85,13	69,00	53,93	72,20
KPK-5 (mg O ₂ /L)	210,33	172,67	122,00	210,33	174,63	137,13
KPK-10 (mg O ₂ /L)	155,27	269,50	188,50	190,61	248,38	233,75

**moguća eksperimentalna pogreška*

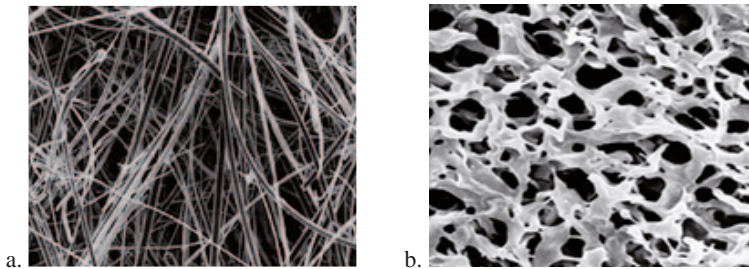
Iz vrijednosti analiziranih parametara kompozitnog uzorka otpadne vode prikupljene nakon 5 i 10 ciklusa pranja u Tablici 5 vidljivo je da broj ciklusa pranja utječe na TS, TDS, TSS, pH, mutnoću i KPK, pri čemu su vrijednosti nekih parametara viši ili niži u uzorku otpadne vode prikupljene od 6. do 10. ciklusa u odnosu na uzorak otpadne vode prikupljene od 1. do 5. ciklusa. Zamjetan je i utjecaj obrade poliesterskih tkanina kitozanom na sastav otpadne vode. Broj uzastopnih ciklusa pranja uzoraka poliesterske tkanine (AH, AH_K, CH-N, CH-AH) povećava vrijednosti TS, dok ih kod uzorka (N) snižava. TSS (AH, CH-AH) je povećan s brojem ciklusa pranja, smanjen kod (CH-N), a podjednak kod uzorka (AH_K). Porast TDS vrijednosti s brojem ciklusa pranja zabilježen je kod svih uzoraka izuzev uzorka (N). Posebno visoke razlike između 5. i 10. ciklusa dobivene su kod uzoraka otpadne vode od procesa pranja poliesterske tkanine uz alkalnu hidrolizu (AH, CH-AH). Vrijednosti KPK uzorka otpadne vode ovise o vrsti uzorka i broju ciklusa pranja. Smanjenje kemijskog opterećenja (KPK) otpadne vode nakon 5 ciklusa procesa pranja vidljivo je kod modificiranih uzoraka (AK, AH_K, CH-AH, CH-AH_K), što nije slučaj s vrijednostima nakon 6 do 10 ciklusa pranja.

Utjecaj broja ciklusa pranja modificiranih uzoraka djeluje na povećanje KPK vrijednosti (AH, AH_K, CH-AH, CH-AH_K) u odnosu na (N, CH-N) gdje otpadna voda nakon 5 ciklusa ima više vrijednosti nego modificirane. Ovaj odnos potvrđuje prethodno utvrđeno otpuštanje kitozana s uzorka (CH-N) u procesu pranja, a što je potvrdila identifikacija prisutnosti kitozana bojom RR.

Na temelju ovih usporedbi vidljivo je da modifikacije poliesterske tkanine alkalnom hidrolizom i kitozanom utječu na sastav otpadne vode nakon procesa pranja (TDS, TSS). Vrijednosti mutnoće (NTU) uzoraka otpadne vode nakon procesa pranja kitozanom obrađenih tkanina (CH-N, CH-AH, CH-AH_K) povećava se s brojem ciklusa

pranja. Unutar analiziranih uzoraka poliesterske tkanine posebno se izdvajaju alkalno hidroliziran uzorak uz promotor (AH_K) i kitozanom obrađen alkalno hidroliziran uzorak uz promotor (CH-AH_K).

S obzirom na utvrđene razlike parametara, gdje mutnoća i TSS upućuju na sadržaj dispergiranih i fino suspendiranih čestica u uzorcima otpadne vode, a koji mogu potjecati od fragmenata otpuštenih s površine poliesterskih tkanina u procesu pranja i neotopljenih sastojaka deterdženta, analiziran je filtarski kolač, koji je dobiven nakon filtracije. U pokusima su korišteni uglavnom filtri od staklenih vlakana, GF [17], čija je mikrostruktura prikazana na Slici 2a. Filtar od poliviniliden fluorida, PVDF povoljnije mikrostrukture [18], korišten je za odabrane uzorke otpadne vode od procesa pranja, Slika 2b.

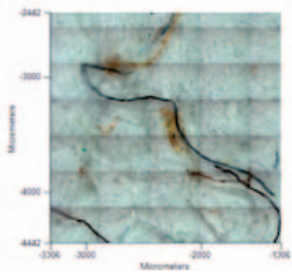
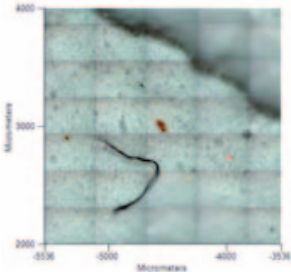
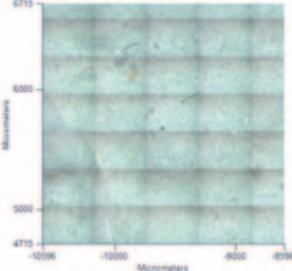
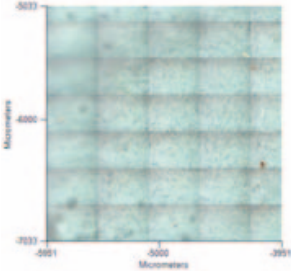
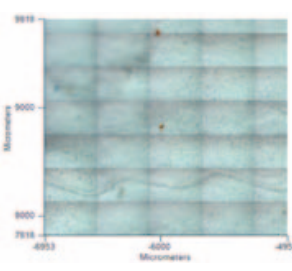
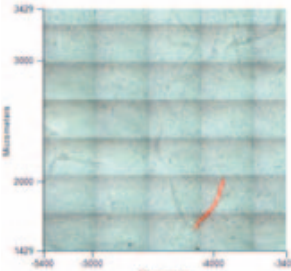


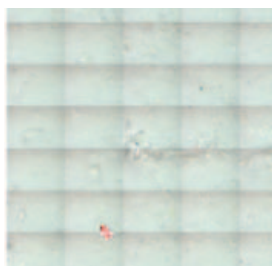
Slika 2: Mikrostrukture filtara: a. GF; b. PVDF

U Tablici 6 prikazani su GF filtri s filtarskim kolačem od N, CH-N, AH, CH-AH, AH_K, CH-AH_K. Sve prikazane mikroskopske slike (2000 x 2000 μm) su mutne, a razlog tome je neravnomjerna površina GF filtra radi njegove strukture. Na površini se uočavaju formacije koje mogu potjecati iz okoline (nepoznati izvori kontaminacije). Neovisno o smetnjama, površina filtra od kitozanom obrađenih uzoraka (CH) ima veći stupanj pokrivenosti, što se može pripisati otpuštenim česticama kitozana s površine poliesterskih tkanina kroz 10 ciklusa pranja.

Zbog smetnji tijekom mikroskopske analize i nemogućnosti dobivanja čistih slika, što je uvjetovano strukturom filtra od staklenih vlakana (GF) primijenjen je poliviniliden fluoridni filter (PVDF). U Tablici 7 prikazane su mikroskopske slike filtarskog kolača koji je dobiven filtriranjem otpadne vode nakon provedenih 10 ciklusa pranja neobrađene poliesterske tkanine (N-10) i kitozanom obrađene poliesterske tkanine (CH-N-10).

Tablica 6: Mikroskopske slike GF filtra uzoraka nakon 10 ciklusa pranja

Mikroskopska slika	Mikroskopska slika
	
N-10	CH-N-10
	
AH-10	CH-AH-10
	
AH_K-10	CH-AH_K-10



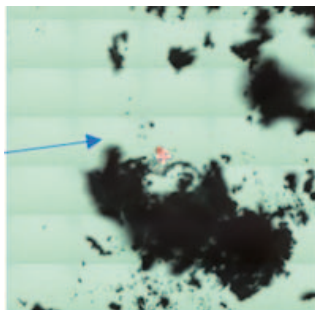
a. N-10



b. CH-N-10

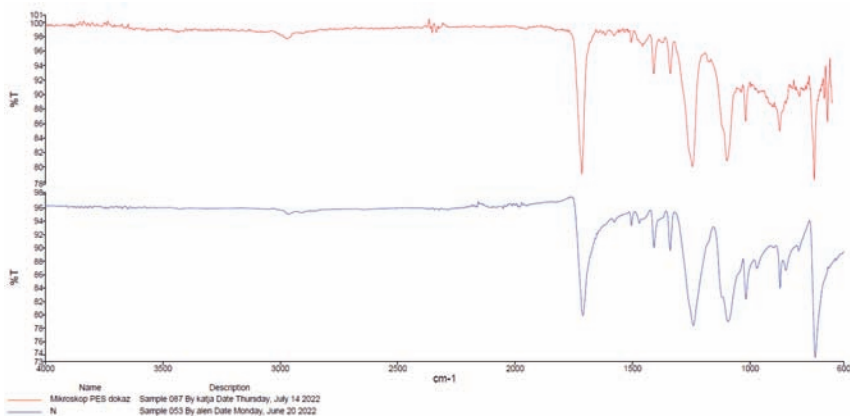
Slika 3: Mikroskopske slike PVDF filtra s filtarskim kolačem: a. uzorak N-10; b. uzorak CH-N-10

Vidljivo je bolje razlučivanje površine i vidljivost pojedinih fragmenata filtarskog kolača uzoraka N-10 i CH-N-10, Slika 3. Uzorak filtarskog kolača (N-10) sastrugan je i položen na predmetno stakalce, kako bi se nakon mikroskopske analize, Slika 4, mogla napraviti FTIR analiza uzorka, Slika 5.



Slika 4: Mikroskopske slike PVDF filtra sa sastruganim filtarskim kolačem (N-10)

Kemijski sastav izolata na PVDF filtru (označeno na slici) potvrđen je usporedbom njegove FTIR vrpce i FTIR vrpce standardne poliesterske tkanine, Slika 5.



Slika 5: Usporedba FTIR vrpce standardne poliesterske tkanine (N) i izolata s filtra (N-10)

Spektri na Slici 5 pokazuju identičnost FTIR vrpce standardne poliesterske tkanine (N) i fragmenta filtarskog kolača (N-10), što dokazuje da su u procesu pranja otpušteni fragmenti s poliesterske tkanine. Ovaj nalaz potvrđuje primjenjivost mikroskopske analize uparene s FTIR-om u identifikaciji kemijskog sastava otpuštenih fragmenata u procesu pranja.

4. Zaključak

Provedeno istraživanje obuhvaća dvije cjeline, prvu koja se odnosi na svojstva poliesterske tkanine prije i nakon modifikacije alkalnom hidrolizom i kitozonom i drugu u kojoj se analizira kompozitni sastav otpadne vode nakon procesa pranja, od 1. do 5. ciklusa (5) i od 6. do 10. (10) ciklusa te pripadajućih filtarskih kolača.

Bojilom Remazol Red RB potvrđeno je da je biopolimer kitozan naslojen na standardnu poliestersku tkaninu, pri čemu se intenzitet i ujednačenost obojenja između pojedinih uzoraka razlikuje, a najbolji učinak je postignut na biopolimernoj tekstilnoj strukturi kitozan-alkalno hidroliziranoj poliesterskoj tkanini (CH-AH). Neobojenost kitozonom obrađene standardne poliesterske tkanina nakon 10 ciklusa pranja (CH-N-10) potvrđuje slabu postojanost na pranje ove biopolimerne kitozan-poliester tekstilne strukture. Kitozonom obrađene alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine nakon 10 ciklusa pranja (CH-AH-10 i CH-AH_K-10) su i dalje obojene, što potvrđuje pristunost kitozana na površini opranih tkanina. Dodatno, mikrografi su pokazali bolju ujednačenost obojenja opranih uzoraka, te manje razlike između CH-AH-10 i CH-AH_K-10. Ovakvo stanje upućuje na dobru stabilnost i postojanost obrade kitozonom na pranje i potvrdu neophodnosti provedbe alkalne hidrolize kao pripreme procesne faze ove standardne poliesterske tkanine.

Vlačna svojstva kitozonom obrađene poliesterske tkanine (CH-N) i kitozonom obrađene alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine (CH-AH) ukazuju na očuvan integritet poliesterske tkanine. Vlačna svojstva alkalno hidrolizirane tkanine uz dodatak promotora (AH_K) u odnosu na alkalno hidroliziranu su smanjena, a stopa pada upućuje na oštećenje tkanine. Naknadna obrada kitozonom nije dostatno ojačala ovu strukturu (CH-AH_K). Povećanje prekidne sile uzorka (CH-AH_K) u pranju može se djelomično pripisati i jednoličnijoj pokrivenosti površine kitozonom naslojene tkanine, što je potvrđeno jednoličnijim obojenjem ovog uzorka.

Na temelju dobivenih pokazatelja stupnja opterećenja otpadne vode nakon procesa pranja analiziranih poliesterskih tkanina može se zaključiti da ih alkalno hidrolizirana poliesterska tkanina (AH) više kemijski opterećuje u odnosu na N i CH-N. Alkalno hidrolizirana poliesterska tkanina uz dodatak promotora (AH_K) više kemijski opterećuje vodu od procesa pranja u odnosu na AH. Kemijski stupanj opterećenja otpadne vode od kitozonom obrađene alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine (CH-AH) i kitozonom obrađene alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine uz promotor (CH-AH_K) je veći u odnosu na AH i AH_K, što potvrđuje činjenicu da se kitozan postepeno otpušta. Utjecaj kitozana na povećanje KPK otpadne vode od procesa pranja važno je sagledati kroz prirodu ovog biopolimera koji će se kroz kraće vrijeme razgraditi.

Veći stupanj pokrivenosti površine filtra od staklenih vlakana (GF) uzoraka obrađenih kitozonom (CH) može se pripisati česticama kitozana otpuštenim s površine

poliesterskih tkanina u procesu pranja, a ne fragmentima poliesterske tkanine. Rezultati potvrđuju da kitozan naslojen na alkalno hidrolizirane poliesterske tkanine može zaštititi tkaninu i smanjiti otpuštanje fragmenata s poliesterske tkanine u procesu pranja.

Identičnost FTIR vrpce standardne poliesterske tkanine (N) i filtarskog kolača s izolatom (N-10) potvrdila je da se u procesu pranja otpuštaju poliesterski fragmenti. Mikroskopska metoda uparena s FTIR-om ima bolji potencijal identifikacije kemijskog sastava otpuštenih čestica u odnosu na ostale primijenjene fizikalno-kemijske metode, a koje su unatoč tome važne u karakterizaciji ovako složenog sustava.

Zahvala

Ovaj rad je u potpunosti poduprla Hrvatska zaklada za znanost u sklopu projekta HrZZ-IP-2020-02-7575, Procjena otpuštanja čestica mikroplastike iz poliesterskih tekstilija u procesu pranja (InWaShed-MP).

5. Literatura

- [1] De Falco, F., Cocc, M.C., Avella, M.: Thompson R.C.: Microfiber release to water, via laundering, and to air, via everyday use: a comparison between polyester clothing with different textile parameters, *Environmental Science Technology*, 54 (2020) 6, 3288-3296, doi: 10.1021/acs.est.9b06892. Epub 2020 Mar 9.
- [2] Šaravanja, A., Pušić, T., Dekanić, T.: Microplastics in Wastewater by Washing Polyester Fabrics. *Materials*, 15 (2022) 2683, doi: 10.3390/ma15072683
- [3] Horton, A., Walton, A., Spurgeon, D. J., Lahive, E., Svendsen, C.: Microplastics in freshwater and terrestrial environments, *Science of the Total Environment*, 586 (2017) 127-141, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.01.190
- [4] Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., Crini, G.: Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agri-culture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry, *Environmental Chemistry Letters*, 17 (2019) 1667-1692, doi: 10.1007/s10311-019-00904-x
- [5] Del Valle, L., Diaz, A., Puiggali, J.: Hydrogels for Biomedical Applications: Cellulose, Chitosan, and Protein/Peptide Derivatives, *Gels*, 3 (2017) 217, doi: 10.3390/gels3030027
- [6] Luo, X., Yao, M. Y., Li, L.: Application of chitosan in the form of textile: production and sourcing, *Textile Research Journal*, 92 (2022) 3522–3533, doi: 10.1177/004051752211080
- [7] Croisier, F., Jerome, C.: Chitosan-based biomaterials for tissue engineering, *European Polymer Journal*, 49 (2013) 4, 780-792, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2012.12.009

- [8] Palacios-Mateo, C., van der Meer, Y., Seide, G.: Analysis of the polyester clothing value chain to identify key intervention points for sustainability, *Environmental Sciences Europe*, 33 (2021) 2, 1-25, doi: 10.1186/s12302-020-00447-x
- [9] Kaurin, T., Pušić, T., Čurlin, M.: Biopolymer Textile Structure of Chitosan with Polyester, *Polymers*, 14 (2022) 3088, doi: 10.3390/polym14153088
- [10] Čorak, I., Tarbuk, A., Đorđević, D., Višić, K., Botteri, L.: Sustainable Alkaline Hydrolysis of Polyester Fabric at Low Temperature, *Materials*, 15 (2022) 1530, doi: 10.3390/ma15041530
- [11] Mitić, J., Amin, G., Kodrić, M., Šmelcerović, M., Đorđević, D.: Polyester fibres structure modification using some organic solutions, *Tekstil*, 65 (2016) 5-6, 190-195
- [12] Najafi, H., Hajilari, M., Gashti, M. P.: Effect of Chitin Biopolymer on Dye-ing Polyester/Cotton Fabrics with Disperse/Reactive Dyes, *Journal of Applied Sciences*, 21 (2008) 8, 3945-3950, doi: 10.3923/jas.2008.3945.3950
- [13] Pušić, T., Kaurin, T., Liplin, M., Budimir, A., Čurlin, M., Grgić, K., Sutlović, A., Volmajer Valh, J.: The Stability of the Chitosan Coating on Polyester Fabric in the Washing Process, *Tekstilec*, 66 (2023) 2, 85-104, doi: 10.14502/tekstilec.66.2023010
- [14] HRN EN ISO 6330:2003: Tekstil - Postupci pranja i sušenja u kućanstvu za ispitivanje tekstila
- [15] HRN EN 27888:2008- Kakvoća vode - Određivanje električne vodljivosti
- [16] HRN EN ISO 7027-1: Kvaliteta vode -- Određivanje mutnoće -- 1. dio: Kvantitativne metode
- [17] Glass Fiber Membrane Filter, 0.7 μm Pore Size, Dostupan na <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/mm/ap4004705>, Pristupljeno 2023-11-13
- [18] Durapore® Membrane Filters, Dostupan na https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Durapore-Membrane-Filter-0.1m,MM_NF-VVLP02500, Pristupljeno 2023-11-13

Utjecaj digitalnog prototipiranja odjeće na održivost modne industrije i zaštitu okoliša

Slavenka Petrak¹, Maja Mahnić Naglič¹ i Dubravko Rogale¹

¹Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za odjevnu tehnologiju, Prilaz baruna Filipovića 28a, Zagreb

Sažetak: Modna industrija je u samom vrhu industrija čije djelovanje ima negativan utjecaj na okoliš. Prekomjerna proizvodnja odjeće, kao jedna od glavnih karakteristika modne industrije 21. stoljeća, zahtijeva veliki broj resursa kao što su energija, voda, materijali i kemikalije. Posljedično, stvara značajan otisak na okoliš i onečišćenje otpadom. Tekstilni otpad uglavnom završava na odlagalištima, a stope recikliranja su preniske. U radu su analizirane mogućnosti koje digitalne tehnologije i digitalno prototipiranje odjeće može pružiti u kontekstu doprinosa održivoj modnoj industriji. Opisan je proces razvoja digitalnog odjevnog predmeta, s aspekta inženjerskog projektiranja prototipa modela, digitalizacije tekstilnih materijala i računalne analize deformacija koje se javljaju na simuliranim tekstilnim materijalima, tijekom analize prototipa na digitalnom modelu tijela. Na primjerima razvijenih digitalnih odjevnih predmeta analizirana su mehanička svojstva tekstilnih materijala i njihov utjecaj na pristalost modela te prilagodbu krojnih dijelova. Analizirane su prednosti digitalnog prototipiranja novih modela u kolekcijama s aspekta unaprjeđenja poslovnog procesa, te s obzirom na smanjenje utroška materijala i energenata koji proizlaze iz tradicionalnog procesa izrade realnih probnih uzoraka. Završno su istaknuti novi razvojni pravci i utjecaji koje digitalna odjeća ima na sve segmente opskrbnog lanca modne industrije.

Cljučne riječi: modna industrija, digitalizacija, razvoj odjeće, digitalni prototip, održivost, zaštita okoliša

1. Uvod

Tekstilna i modna industrija imaju nažalost negativan utjecaj na okoliš zbog više razloga. Proizvodnja tekstilnih materijala zahtijeva veliku potrošnju energenata kao što su voda, struja, goriva te sirovine za proizvodnju, a u tehnološkim procesima proizvodnje koriste se kemikalije kao što su različita bojila, otapala i sredstava za

izbjeljivanje te druge obrade tekstila, koje završavaju u otpadnim vodama i tlu, kada se ispuštaju u okoliš [1,2]. U proizvodnji odjeće generiraju se velike količine tekstilnog otpada koji dijelom nastaje u tehnološkom procesu krojenja, a u najvećoj mjeri u procesu razvoja probnih uzoraka modela [3]. U tehnološkim procesima proizvodnje tekstila i odjeće, ali i u fazama transporta proizvoda također dolazi do emisije stakleničkih plinova te posljedično do zagađenja zraka. Prekomjerna proizvodnja tekstila i odjeće, kao i prekomjerna potrošnja, posebice u posljednjem desetljeću, utjecala je na značajan rast negativnog utjecaja ove industrijske grane na okoliš na globalnoj razini [4]. Još uvijek se vrlo mali postotak tekstilnog industrijskog otpada i iskorištene odjeće reciklira, koji prema statistikama iznosi svega oko 12 % na globalnoj razini [5], a većina tekstilnog otpada završava na odlagalištima u slabije razvijenim zemljama i u značajnoj mjeri utječe na zagađenje okoliša te prouzrokuje štetu u eko-sustavima. Ovo su samo neki od razloga zašto tekstilna i odjevna industrija imaju negativan utjecaj na okoliš. Međutim, postoji sve veći interes i napor da se smanji negativan utjecaj ove industrije putem inovacija u proizvodnji, recikliranju te održivim praksama i novim poslovnim modelima [6,7].

Naime, u kontekstu navedene problematike, klimatskih promjena kojima svjedočimo i potrebe za transformacijom industrijske proizvodnje, posebice prerađivačkih industrija u održive eko-sustave, ulažu se veliki naponi na svjetskoj razini od strane vlada vodećih svjetskih država, brojnih asocijacija i regulatornih tijela, udruženja za zaštitu okoliša, kao i istaknutih pojedinaca. Održivost u modnoj industriji postala je vrlo važna tema i u Europskoj uniji, što je rezultiralo donošenjem nekoliko ključnih direktiva i inicijativa. Neke od važnijih europskih direktiva koje imaju utjecaj na održivost modne industrije uključuju: Direktivu o ekološkom dizajnu (EuP direktiva), Direktivu o plastici jednokratne uporabe, Okvir za održivost tekstila, Direktivu o pravima potrošača, Direktivu o kemikalijama REACH, Strategiju za cirkularnu ekonomiju i Europski zeleni plan. Kroz sve navedene direktive, propisuju se zahtjevi čija primjena bi trebala postupno dovesti do transformacije tekstilne i modne industrije u kontekstu stvaranja održive industrijske grane koja će se temeljiti na implementaciji ekološki prihvatljivih tehnoloških procesa, razvoja i proizvodnje biorazgradivih materijala i proizvoda, primjene energenata koji ne zagađuju okoliš i smanjenja ukupne proizvodnje tekstila i odjeće. Fokus je na implementaciji inovacija, digitalnoj transformaciji i uvođenju inovativnih poslovnih modela, kako bi se osigurala konkurentnost, smanjili troškovi i povećala učinkovitost [8-10].

Digitalna transformacija u procesu dizajna i razvoja novih modela odjeće igra pri tom značajnu ulogu, s obzirom da ima potencijal za smanjenje svih troškova, a najviše tekstilnih materijala i energenata koji proizlaze iz tradicionalnog procesa razvoja većeg broja realnih probnih uzoraka, tijekom razvoja svakog novog modela za serijsku proizvodnju odjeće [11,12]. U tom smislu, razvoj i implementacija specijaliziranih digitalnih sustava za dizajn i razvoj digitalnih prototipova modela otvara mogućnost za potpunu digitalizaciju ovog segmenta pripreme proizvodnje odjeće, ali i za uvo-

đenje održivih poslovnih modela ne samo u proizvodnji, već i u promociji i prodaji odjeće sa značajno smanjenim troškovima i negativnim utjecajem na okoliš [13,14]. U nastavku rada opisan je proces razvoja digitalne odjeće temeljen na istraživanju i definiranju svih potrebnih parametara, po segmentima inženjerskog projektiranja prototipa modela.

2. Razvoj prototipova odjeće u modnoj industriji i utjecaj na okoliš

U tradicionalnoj modnoj industriji, prije nego što se započne serijska proizvodnja bilo kojeg odjevnog predmeta, njegov razvoj prolazi dug i složen put, počevši od izrade fizičkih uzoraka. Proces odobravanja uzoraka uključuje tjedne potrebne za dostavu te razmjenu informacija između brendova i tvrtki kooperanata u različitim zemljama, pri čemu nastaje veliki broj uzoraka s greškama koji završavaju na odlagalištima i pridonose zagađenju velikih razmjera. Proces razvoja novih modela odjeće u modnoj industriji obuhvaća niz postupaka koje je potrebno provesti kako bi se razvio finalni uzorak modela, kao osnova za serijsku proizvodnju odjeće. Proces započinje dizajniranjem i razvojem skica novih modela, sukladno aktualnim modnim trendovima ili zahtjevima kupca za kojeg se modeli razvijaju. U ovom procesu dizajneri razvijaju svoje ideje uz primjenu konvencionalnih 2D CAD programa ili specijaliziranih CAD sustava namijenjenih dizajniranju uzoraka tekstilnih materijala i modela odjevnih predmeta [15]. Pri dizajniranju novih modela, idejna rješenja se razvijaju u skladu s odabranom paletom tekstilnih materijala koji se prethodno nabavljaju od proizvođača tekstilnih materijala. Dalje se pripremaju tehnički crteži modela koji precizno prikazuju svaki element i detalj na odjevnom predmetu, uključujući dimenzije, oblike i detalje konstrukcije kroja te tehničke specifikacije osnovnih i pomoćnih tekstilnih materijala te pribora od kojih će se model izraditi, kao i popratne detaljne opise, što u konačnici čini tehnički paket [10]. Primjenom specijaliziranih konvencionalnih 2D CAD sustava razvijaju se krojevi za nove modele odjeće te se izrađuje probni uzorak modela iz predviđenih materijala. Uloga probnog uzorka je da se na njemu procijeni dizajn modela, primjerenost odabranog materijala, ispita pristalost kroja, funkcionalnost modela, provjere i definiraju svi detalji, materijali i pribor koji se ugrađuju u model, definiraju sredstva rada i tehnološke operacije u procesu izrade odjevnog predmeta. Ovakav tradicionalan način razvoja novih modela odjeće u industriji najčešće podrazumijeva izradu nekoliko probnih uzoraka, dok se ne provedu sve analize i dorade uzorka te se pripremi finalni prototip modela prema kojem se dalje izvodi gradiranje niza veličina i priprema se za serijsku proizvodnju. Opisani način razvoja uzoraka iziskuje puno vremena za razvoj novih modela odjeće, kao i troškova koji proizlaze iz cijene utrošenih materijala, ljudskog rada, energenata te troškova transporta, s obzirom da se uzorci vrlo često rade u tvrtkama partnerima u različitim zemljama. Zbog prostorne udaljenosti i niskog stupnja digitalizacije u

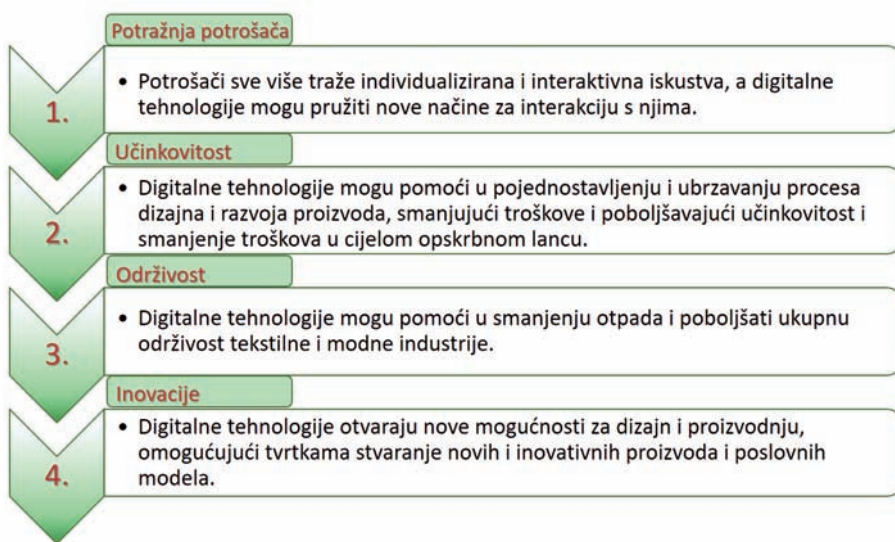
industriji, otežana je i komunikacija između svih uključenih dionika, zbog čega se uzorci višekratno doručuju i šalju ponovo naručitelju, što otežava učinkovitost poslovanja. U cijelom procesu stvara se vrlo velika količina uzoraka koji u konačnici trebaju biti zbrinuti, što predstavlja ekološki nepovoljan učinak, kao i potrošnja velikih količina uglavnom štetnih fosilnih goriva tijekom transporta [2,4]. Ovo je posebno značajan problem za velike proizvođače odjeće koji posluju u različitim zemljama s velikim brojem partnera, a na godišnjoj razini proizvode i više od deset kolekcija s vrlo velikom paletom odjevnih predmeta u kolekcijama.

3. Digitalna transformacija modnog dizajna i održivog razvoja prototipova modela odjeće

Digitalna transformacija tekstilne i modne industrije postupno se provodi već više od tri desetljeća, pri čemu su se kontinuirano razvijali i implementirali CAD/CAM sustavi u procese pripreme proizvodnje, kao i same proizvodnje tekstila i odjeće [16]. Međutim, cjelovita digitalna transformacija i intenzivan razvoj digitalnih alata i platformi u fokusu je posljednjih godina, pri čemu je razdoblje pandemije Covid-19 značajno utjecalo na ubrzanje tog procesa, ali i sve šira implementacija umjetne inteligencije u razvoj novih digitalnih sustava i platformi [17]. CAD sustavi za dizajn i konstrukcijsku pripremu proizvodnje odjeće koji su se razvijali i postupno implementirali u industriju kroz prethodna tri desetljeća, posljednjih godina su nadograđeni na značajno višu razinu u kontekstu digitalnog dizajna i razvoj digitalnih 3D prototipova odjeće, ne samo za potrebe uzorkovanja novih modela, već i puno šire, s mogućnosti korištenja digitalnih modela u cijelom opskrbnom lancu modne industrije, ali i u virtualnim okruženjima uz primjenu tehnologija proširene stvarnosti [10,18,19]. Ovom trendu razvoja i značajno povećanog interesa za digitalizaciju od strane proizvođača doprinijele su i brojne direktive koje sve više propisuju smjernice i aktivnosti za transformaciju tekstilne i modne industrije u održive, zelene industrije, kako bi se usporio i smanjio negativan utjecaj koji proizvodnja tekstila i odjeće ima na okoliš, a pri tom povećala učinkovitost i konkurentnost poslovanja, uz istovremeno smanjivanje troškova. Premda još uvijek ne postoji konsenzus o stvarnom doprinosu digitalnih tehnologija transformaciji industrija u potpuno održive sustave, neosporan je pozitivan učinak koji se ostvaruje u segmentu dizajna i razvoja digitalnih prototipova odjeće, kao i postupnog preoblikovanje opskrbnih lanaca u održive sustave [20]. Dodatno, globalno nepovoljna epidemiološka situacija u posljednje tri godine, kao i potrebe mladih generacija, korisnika društvenih mreža i digitalnih platformi doprinijele su razvoju digitalne odjeće posljednjih godina, pri čemu ona dobiva sve veći značaj i nije više ograničena samo na razvoj i implementaciju CAD (engl. *Computer Aided Design*) sustava u procesima dizajna i razvoja odjeće te CAM (engl. *Computer Aided Manufacturing*) sustava u procesima proizvodnje odjeće, već se proteže kroz sve segmente modnog poslovanja, od upravljanja životnim ciklusom

proizvoda do razvoja novih poslovnih modela, koji promiču održivost za povezivanje virtualne i proširene stvarnosti s modom, kako bi se poboljšalo iskustvo potrošača putem pametnih rješenja [21].

Digitalne tehnologije tako postaju neizostavan alat u procesima brzog razvoja novih kolekcija odjeće, ali otvaraju i mogućnost za nove oblike održivog razvoja modela odjeće prema zahtjevima kupaca te razvoj potpuno novih modela digitalne promocije i prodaje modnih proizvoda [22,23]. Najvažniji pokretači ubrzane digitalizacije koja se posljednjih godina odvija u modnoj industriji prikazani su na Slici 1. Osim za potrebe modne i odjevne industrije, digitalna odjeća sve više se razvija i predmet je istraživanja u području rastuće *gaming* industrije [24], kao i drugih kreativnih industrija. Time se za područje računalnog projektiranja i razvoja digitalnih modela odjeće otvara novi pravac budućih istraživanja u interdisciplinarnom području, u kojem odjevno inženjerstvo do sada nije bilo zastupljeno, a za koje se procjenjuje da može postići značajan doprinos, poglavito u kontekstu digitalizacije i održive mode [10].



Slika 1: Glavni pokretači digitalizacije u tekstilnoj i modnoj industriji

3.1 Pozitivni aspekti razvoja digitalnih prototipova modela odjeće

Digitalne i tehnološke inovacije značajno mijenjaju pristup modnom dizajnu, od konvencionalnog izraza modnog dizajnera preko 2D crteža modnih proizvoda, preko procesa koji kombinira dizajn i paralelni razvoj novih ideja i proizvoda korištenjem digitalnih tehnologija i specijaliziranih CAD sustava, do digitalne komunikacije s poslovnim partnerima te prezentacije i prodaje digitalnog ili stvarnog modnog proizvo-

da kupcima putem računalnih platformi [25]. To je vrlo složen proces, koji zahtijeva primjenu novih znanja i vještina, ali koji omogućuje podizanje modne industrije na puno višu tehnološku razinu. Rezultat ovog procesa koji objedinjuje kreativni segment razvoja dizajna i inženjerskog projektiranja 3D modela je digitalni blizanac, odnosno virtualni model proizvoda, Slika 2.

Digitalna transformacija ima ključnu ulogu u procesu dizajna i razvoja novih modela odjeće iz više razloga:

- 3D dizajn odjevnog predmeta kao rezultat sustavnog kombiniranja digitalnih alata omogućuje ubrzanje procesa dizajna, brži i precizniji proces digitalnog prototipiranja umjesto izrade nekoliko stvarnih probnih uzoraka, pri čemu se štede resursi, smanjuju troškovi te smanjuje negativan utjecaj na okoliš. Ušteda vremena omogućuje i brže reagiranje na promjene na tržištu i potražnji.
- Digitalno modeliranje i 3D simulacija omogućuju projektiranje realističnih modela odjeće s jasnim prikazom forme modela, kroja, svih detalja i tekstura materijala. 3D simulacija modela također omogućuje procjenu prikladnosti odabira različitih tekstilnih materijala u ovisnosti o željenoj formi modela i potrebnoj funkcionalnosti.
- Analiza ponašanja tekstilnih materijala u dinamičkim uvjetima na animiranim modelima tijela omogućuje predviđanje funkcionalnosti određenog modela u dinamičkim uvjetima nošenja, što je posebno važno za uniforme i drugu odjeću specijalnih namjena.
- Digitalni prototipovi modela odjeće mogu se za razliku od tradicionalnih fizičkih prototipova lako dijeliti i razmjenjivati između članova razvojnih timova koji su često prostorno dislocirani, čime se olakšava i ubrzava komunikacija, prilagodbe modela i razmjena informacija, što utječe na smanjenje troškova proizvodnje i ubrzava razvojni proces.
- Individualizacija modela odjeće značajno je olakšana i ubrzana, pri čemu potencijalni kupac može sudjelovati u procesu razvoja individualno prilagođenog modela odjevnog predmeta u kontekstu prilagodbe dizajna i dimenzija odjevnog predmeta. CAD sustavi za razvoj digitalnih modela odjeće omogućuju povezivanje s 3D skenerima tijela, kao i sve većim brojem aplikacija za skeniranje i mjerenje tijela pomoću pametnih telefona. Time se ujedno smanjuje i količina otpada, s obzirom da se proizvodnja odvija za ciljanog kupca.
- Povezanost i komunikacija u opskrbnom lancu između svih dionika se značajno olakšava i ubrzava, uključujući dizajnere, razvojne inženjere, proizvođače, dobavljače materijala i trgovce. To poboljšava transparentnost, praćenje i upravljanje kvalitetom te omogućuje brže reagiranje na promjene u potražnji i trendovima.

Kroz sve ove aspekte, digitalna transformacija donosi efikasnost, inovacije i održivost u proces dizajna i razvoja novih modela odjeće, prilagođavajući se potrebama suvremenog tržišta i kupaca.



Slika 2: Dizajn i razvoj digitalnog modnog proizvoda kao digitalnog blizanca – virtualna kopija fizičkog proizvoda

3.2 Digitalizacija tekstilnih materijala

Tekstilni materijali imaju značajan utjecaj na 3D simulaciju odjeće, jer određuju kako će se odjevni predmet ponašati i izgledati u digitalnom okruženju. Kompleksno ponašanje i deformabilnost različitih tekstilnih materijala u prostoru te pod djelovanjem vanjskih sila, predmet su znanstvenih istraživanja više od tri desetljeća, tijekom kojih su razvijene različite metode i tehnologije koje omogućuju dovoljno, ali ne i potpuno realističnu simulaciju ponašanja tekstilnih materijala [26]. Kako bi se digitalnom odjevnom predmetu dodijelila prirodna fizikalna svojstva koja su karakteristična za simulaciju tekstilnih materijala u 3D programima CAD sustava, koristi se fizička simulacija kao element simulacije virtualnog okruženja. Time se simulira ponašanje tijekom sudara, tj. kontakta između 3D modela tijela i tekstilnog materijala dodijeljenog krojnim dijelovima digitalne odjeće, kao i ponašanje između slojeva tekstilnog materijala [27]. Algoritmi programa također uzimaju u obzir zadana fizikalna i mehanička svojstva simuliranog tekstilnog materijala, koja su prethodno određena mjerenjem na specijaliziranim sustavima za objektivno vrednovanje tekstilnih materijala, kao što su FAST (engl. *Fabric Assurance by Simple Testing*) i KES (engl. *Kawabata*

Evaluation System) [28] mjerni sustavi, ali i neki noviji, razvijeni posebno za mjerenje svojstava tekstilnih materijala za potrebe simulacije u pojedinom CAD sustavu.

Inovativne tehnologije i sustavi za digitalizaciju tekstila temelje se na primjeni umjetne inteligencije. Nakon skeniranja stvarnog uzorka tkanine, sustav koji se temelji na tehnologiji strojnog učenja, analizira digitalnu sliku tkanine sloj po sloj i zatim vrlo brzo generira 3D slojeve tkanine koji se mogu pohraniti kao (U3M ili Zfab) format datoteke, prikladne za primjenu na CAD sustavima za razvoj i 3D simulaciju odjevnog predmeta, kao što je Clo 3D, Optitex, Browzwear i drugi, pri čemu se postiže vrlo realistično ponašanje digitalnih tkanina unutar CAD sustava. Osim 3D digitalnog uzorka tekstilnog materijala, neki od sustava omogućuju i generiranje metapodataka koji uključuju specifikaciju materijala i njegovih fizikalno-mehaničkih svojstava, cijene, zalihe kod proizvođača i sl. Također je omogućeno i generiranje podataka o porijeklu te o utjecaju pojedinih materijala na okoliš, omogućujući dizajnerima i razvojnim inženjerima donošenje odluka o odabiru ekološki prihvatljivih materijala. U ovom području ističu se Frontier.cool Inc., SEDDI Textura te Style 3D, koji su razvili sustave za digitalizaciju tekstila temeljene na umjetnoj inteligenciji i digitalne platforme na kojima korisnici mogu preuzimati digitalne tekstilne materijale iz baze, ali i koristiti mogućnosti digitalizacije za odabrane uzorke stvarnih materijala [10].



4. Metodologija razvoja digitalnog 3D prototipa modela

U okviru eksperimentalnog dijela rada opisan je proces istraživanja parametara potrebnih za razvoj digitalnih odjevnih predmeta na primjeru muškog odijela, s aspekta inženjerskog projektiranja prototipa modela, digitalizacije tekstilnih materijala i računalne analize deformacija koje se javljaju na simuliranim tekstilnim materijalima, tijekom analize prototipa na digitalnom modelu tijela.

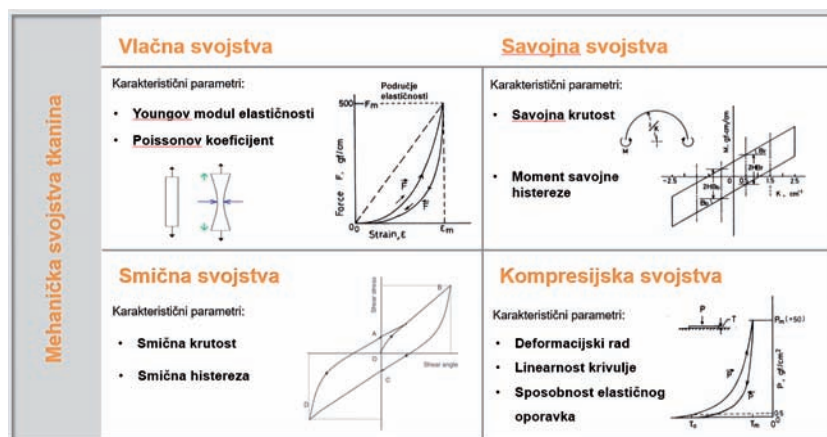
4.1 Uzorci tkanina za ispitivanje

Za ispitivanje su prema subjektivnom doživljaju opipa odabrane 2 različite tkanine, primjerene za izradu gornje odjeće. Odabrane tkanine razlikuju se prema sirovinskom sastavu, vezu te plošnoj masi, kao i mehaničkim svojstvima. Provedeno je objektivno vrednovanje vrijednosti parametara fizikalnih i mehaničkih svojstava za odabrane tkanine, primjenom sustava *Kawabata Evaluation System* (KES) [28], što je prikazano u Tablici 1. Odabrane su dvije tkanine kako bi se kroz proces 3D simulacije i analize pristalosti modela u konačnici odabrala tkanina za koju će biti utvrđena bolja pristalost i funkcionalnost modela.

Tablica 1: Struktura odabranih tkanina prema sirovinskom sastavu, vezu, plošnoj masi i vrijednostima parametara mehaničkih svojstava tkanina utvrđene KES sustavom

Oznaka tkanine	Sirovinski sastav	Tip tkanine	Plošna masa [g/m ²]	Debljina [mm]	Istezanje [%]		Savojna krutost [cNcm]		Smična krutost [cN/cm [°]]
					E100-1	E100-2	B-1	B-2	
M1	63% poliester 23% viskoza 4% elastan	Keper 2/1 	286,1	0,900	21,54	22,05	0,0297	0,0240	0,61
M2	100 % vuna	Platno 1/1 	161,8	0,439	3,02	9,58	0,0324	0,0161	0,73

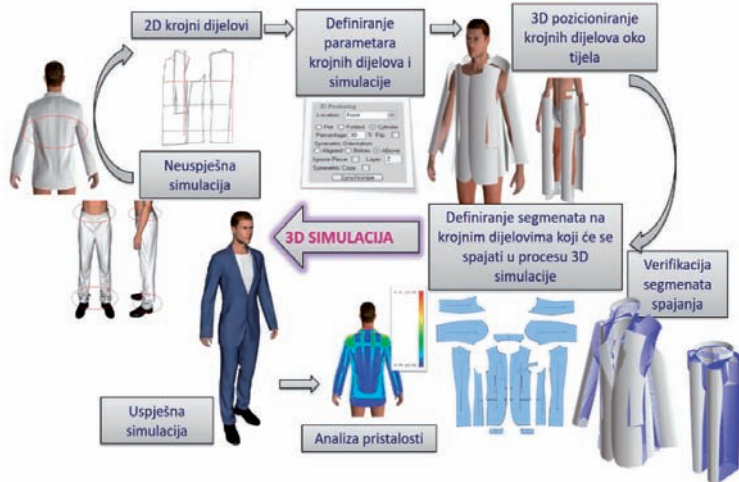
Fizikalno modeliranje ponašanja tekstilnih materijala u razvoju i 3D simulaciji digitalnog prototipa modela odjevnog predmeta odnosi se na simulaciju fizičkih svojstava tkanine, kako bi se postigao realističan izgled i ponašanje odjevnog predmeta u virtualnom okruženju. Ovaj proces uključuje razvoj matematičkih modela i algoritama koji opisuju ponašanje tkanine pod različitim uvjetima, poput savijanja, istezanja, oblikovanja nabora, pregiba, željenog volumena i sl. Razvijeni modeli ponašanja tekstilnih materijala integrirani su u programe CAD sustava za razvoj i 3D simulaciju modela odjeće, kako bi se omogućilo ispitivanje i analiza primjerenosti odabira pojedinog tekstilnog materijala za određeni odjevni predmet, prije izrade stvarnog uzorka modela. Svojstva tekstilnih materijala koja značajno utječu na oblikovanje digitalnog prototipa modela u CAD sustavu prikazana su na Slici 3.

**Slika 3:** Parametri mehaničkih svojstava tkanina koji utječu na 3D simulaciju digitalnog modela odjevnog predmeta

4.2 Proces razvoja digitalnog prototipa modela odjevnog predmeta

Razvoj digitalnog prototipa modela odjevnog predmeta temelji se na primjeni napredne tehnologije za konceptualizaciju, dizajn, sustavno organizirane postupke razvoja segmenata digitalnog prototipa uz istovremeno paralelno istraživanje i analizu parametara simulacije te provedbu analiza i vrednovanja zadanih parametara na razvijenom prototipu. Proces se odvija u virtualnom, kolaborativnom okruženju koje omogućuje interakciju članova razvojnog tima te pruža ekološki prihvatljivu i troškovno učinkovitu alternativu kroz digitalizaciju materijala, stvaranje digitalnih kolekcija koje ujedno postaju digitalna imovina tvrtke. Digitalne kolekcije odjeće predstavljaju točne realistične digitalne blizance fizičkih odjevnih predmeta u različitim bojama, veličinama i stilovima, uklanjajući povezane troškove, otpad, a ujedno eliminiraju vremenska kašnjenja koja predstavljaju veliki problem kod tradicionalnog uzorkovanja.


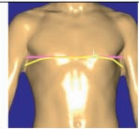
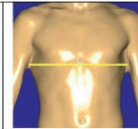
Razvoj digitalnog prototipa modela može se prikazati kao kompleksan procesni krug 3D simulacije modela odjevnog predmeta, koji obuhvaća cjelovito računalno 2D/3D projektiranje novog modela odjevnog predmeta, Slika 4.



Slika 4: Procesni krug razvoja digitalnog prototipa modela odjevnog predmeta

Za svaki novi model odjevnog predmeta krojni dijelovi se konstruiraju i modeliraju u 2D programu CAD sustava za razvoj krojeva i digitalnih prototipova. Za istraživanje u ovom radu korišten je CAD sustav Optitex. Alternativno se krojni dijelovi mogu importirati ili snimiti digitalizacijom i prema potrebi korigirati te dodatno modelirati. Kontinuiranim korištenjem programa stvara se sve veća baza krojnih dijelova, pri čemu se konstrukcijska priprema novih modela značajno ubrzava, jer se za nove

kolekcije vrlo često koriste i dodatno modeliraju krojevi iz prethodnih kolekcija. Preciznost pri konstrukciji i modeliranju krojeva je vrlo važna, jer točno i precizno konstruiran i modeliran kroj u velikoj mjeri doprinosi kvaliteti odjevnog predmeta i zadovoljavajućoj pristalosti modela na tijelu. Sustavnim kombiniranjem digitalnih alata i funkcija konstruirani su krojni dijelovi za model muškog odijela prema individualnim mjerama tijela. U tom smislu izvedeno je 3D skeniranje ispitanika te su utvrđene sve potrebne antropometrijske mjere na tijelu [29]. Dio utvrđenih mjera prikazan je na Slici 5. Na temelju utvrđenih mjera izvedena je prilagodba tjelesnih mjera i držanja tijela parametarskog modela tijela unutar CAD sustava, a dodatno je u sustav importiran i 3D skenirani model tijela. Vizualizacija modela tijela prilagođenog u mjerama određenoj odjevnoj veličini ili individualnim mjerama u velikoj mjeri može olakšati i promišljanje o dizajnu modela odjeće primjerene za određeni stas i uzrast tijela, a također i promišljanje o prilagodbi konstrukcije krojeva te potrebi za specijalnim vrstama gradiranja krojeva. Model tijela predstavlja tzv. kolizijski objekt s kojim će modelirani krojni dijelovi biti u interakciji.

Naziv tjelesne mjere			Iznos [cm]	
			Tjelesna visina	182,8
Opseg grudni			101,2	
Opseg ispod grudni			99,7	
Opseg struka			79,9	
Opseg struka na pojasnici			83,3	
Opseg bokova			103,8	
Visina struka			42,1	
Visina bokova			61,6	
Visina pojasnice			106,7	
Duljina koraka			82,3	
Duljina lijeve ruke			12,7	
Širina lijevog ramena			13,8	
Kut lijevog ramena			24,2°	
Kut desnog ramena			23,6°	
Duljina lijeve ruke			65,8	
Duljina desne ruke			66,9	
Opseg lijevog koljena			38,6	
Opseg desnog koljena			38,2	
Opseg lijevog lista			38,2	
Opseg desnog lista			38,6	

Slika 5: Antropometrijsko mjerenje skeniranog 3D modela tijela

Time su stvorene pretpostavke za 3D simulaciju, odnosno prevođenje 2D krojnih dijelova iz vektorskog oblika u deformabilne 3D površine, prema definiranim parametrima krojnih dijelova i parametrima simulacije. U tom smislu, izvedena je analiza segmenata spajanja te definirani postupci povezivanja segmenata u ovisnosti o njihovoj duljini, poziciji na krojnom dijelu, potrebi formiranja nabora ili ušitaka te ostalih

konstrukcijskih parametara. Definirani su parametri krojnih dijelova, pri čemu je za svaki krojni dio definiran postotni udio koji određuje cilindričnost krojnog dijela prije izvođenja simulacije, pravilno pozicioniranje u odnosu na model tijela, sloj u odnosu na tijelo te rezoluciju poligonalne mreže, ovisno o intenzitetu deformacije koja se želi postići tijekom simulacije na pojedinom dijelu modela. Nadalje, uvedeni su parametri za tkanine, odnosno prethodno utvrđene vrijednosti mehaničkih svojstava tkanina za koje se želi ispitati pristalost digitalnog modela. Dodatno, tijekom simulacije odjeće definira se i sila gravitacije, kako bi se postiglo nalijeganje i padanje krojnih dijelova oko i duž tijela.

U suvremenim 3D CAD sustavima za modeliranje, simulaciju i animaciju objekata, tekstilni materijali se definiraju kao dinamički objekti koji uzajamno djeluju s različitim vanjskim silama, npr. sudar, vjetar, gravitacija, turbulencija itd. Različite konfiguracije računala, kao i različiti programi koji omogućuju 3D modeliranje, simulaciju i/ili animaciju modela, koriste različite načine modeliranja i simulacije tkanina. Kada se određeni 3D model, koji predstavlja virtualnu tkaninu ili odjevni predmet, podijeli na veliki broj malih područja (segmenata ili poligona), on postaje fleksibilan i deformabilan u virtualnom 3D prostoru. Posljedično, ostvaruje se realističan prikaz digitalnog modela odjavnog predmeta nakon izvedene simulacije. Iako postoje različite vrste površina u računalnoj grafici te različite fizikalno temeljene tehnike modeliranja tkanine, mrežna, poligonalna struktura površina krojnih dijelova pokazala se kao najbolji odabir za simulaciju složenih oblika odjeće, poglavito kada je potrebno simulirati nabore na odjevnom predmetu. Primjenom algoritma koji se temelji na triangulaciji, definira se razina podjela na poligone unutar mreže, ovisno o potrebi za intenzitetom deformacije površine [30]. Za svaki vrh poligona unutar mreže moguće je pohraniti sve potrebne podatke za izvođenje simulacije (brzina, položaj, sile, itd.). Analizom krojnih dijelova za model muškog odijela i potrebom za intenzitetom deformacije odnosno ukrućivanja pojedinog krojnog dijela tijekom 3D simulacije, utvrđene su vrijednosti veličina poligona za pojedine krojne dijelove. Fizikalni pristup modeliranju ponašanja tekstilnog materijala uzima u obzir i karakteristike tekstilnih materijala koje su prethodno utvrđene objektivnim vrednovanjem.

Nakon definiranja svih potrebnih parametara izvedene su simulacije muškog odijela na parametarskom i 3D skeniranom modelu tijela za svaku od analiziranih tkanina. Parametarski model tijela u tom smislu predstavlja potpuno simetričan model tijela prilagođen mjerama ispitanika, a 3D skenirani model tijela koji nije u potpunosti simetričan predstavlja potpuno vjernu repliku stvarnog tijela. Izvedba simulacije na svakom od navedenih modela ima svoje prednosti i nedostatke, zbog čega izvođenje simulacija na oba modela može biti korisno u provođenju analiza i vrednovanja pristalosti digitalnog prototipa modela, kako bi se ocijenili svi relevantni parametri i prema potrebi provele potrebne korekcije prije izrade realnog uzorka modela. Uspješnost 3D simulacije prototipa modela ovisi o sustavno provedenom definiranju parametara simulacije i parametara krojnih dijelova.

4.3 Aplikacija boja, tekstura i detalja na digitalnom prototipu modela

U završnoj fazi vizualizacije simuliranog odjevnog predmeta, sa svrhom realističnog prikaza virtualnog prototipa modela, na krojne dijelove se apliciraju boje i uzorci materijala, različite teksture s vidljivim vezom tkanine ili teksture materijala te ukrasni šavovi i detalji, prema potrebi. S aspekta dizajna odjeće potrebno je ocijeniti usklađenost apliciranih boja ili tekstura ovisno o dizajnu modela te o modnim trendovima. Također, ukoliko se razvija model prema individualnim mjerama za poznatog kupca, potrebno je boje i uzorke prilagoditi prema konstituciji tijela, dobi osobe i želji kupca. Na razvijeni model muškog odijela aplicirane su teksture tkanina za koje je bilo provedeno objektivno vrednovanje mehaničkih svojstava.

4.4 Analiza pristalosti digitalnog prototipa modela

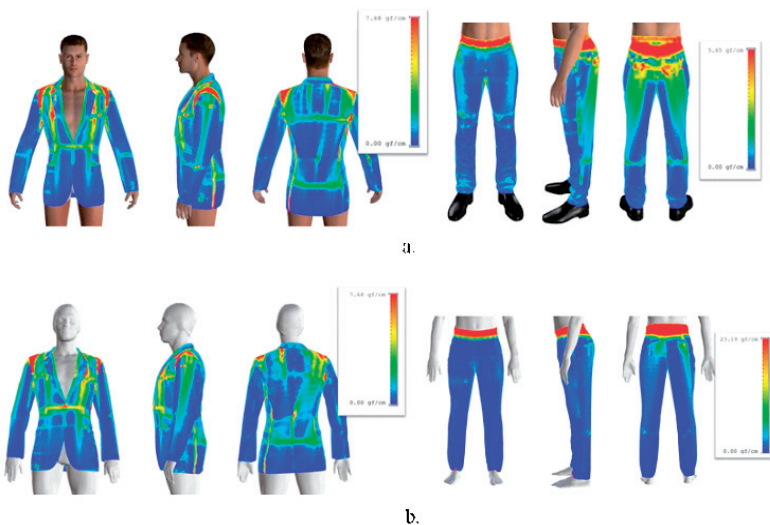
Vizualizacijom izgleda digitalnog 3D prototipa modela nakon izvedene simulacije i aplikacije boja, tekstura i detalja modela postiže se realističan prikaz dizajna modela, koji u značajnoj mjeri može olakšati komunikaciju i suradnju između dizajnera i članova razvojnog tima. Međutim, sama vizualizacija nije dostatna u kontekstu procjene funkcionalnosti modela. Potrebno je provesti dodatna mjerenja na digitalnom prototipu kako bi se na temelju utvrđenih vrijednosti kontrolnih mjera utvrdilo da li prototip zadovoljava u kontekstu potrebnih iznosa komocije na karakterističnim opsezima tijela. U tom smislu, izvedeno je mjerenje i utvrđivanje vrijednosti komocije na sakou na poziciji opsega grudi, struka i bokova te na hlačama na poziciji opsega struka, bokova i koljena, Slika 6. Mogućnost presijecanja modela poprečnim ravninama omogućuje istovremeno utvrđivanje mjere opsega na tijelu i na digitalnom prototipu modela. Na taj način, komocija se vrlo jednostavno i vrlo precizno može odrediti na bilo kojoj poziciji na modelu.



Slika 6: Mjerenje i analiza komocije na digitalnim prototipovima modela

Verifikacija pristalosti sakoa i hlača izvedena je mjerenjem na parametarskom modelu tijela i na 3D skeniranom modelu. Naime, parametarski model tijela kao pot-

puno simetričan model olakšava izvođenje 3D simulacije, međutim, s obzirom da ima ograničen broj mjera koje se mogu prilagoditi, ipak nije u potpunosti precizno prilagođen tijelu ispitanika. U tom smislu, analiza provedena dodatno na 3D skeniranom modelu tijela doprinosi preciznijoj ocjeni pristalosti modela. Provedenim kontrolnim mjerenjem na oba modela tijela utvrđene su vrijednosti komocije koje su bile predviđene konstrukcijom kroja. S obzirom da su simulacije prototipa modela tijela izvedene uz primjenu vrijednosti mehaničkih svojstava za dvije analizirane tkanine, dalje je izvedena dodatna analiza pristalosti razvijenih digitalnih prototipova modela mjerenjem i analizom napreznja simuliranih tkanina na digitalnim prototipovima modela, Slika 7.



Slika 7: Računalna analiza napreznja tkanine na prototipovima modela: a. na prilagođenom parametarskom modelu tijela; b. na 3D skeniranom modelu tijela

Mogućnost analize napreznja i istežanja simuliranog tekstilnog materijala, odnosno deformacije na tkanini do koje dolazi uslijed djelovanja sila na simulirani tekstilni materijal, od velikog je značaja za konačnu ocjenu pristalosti prototipa modela [31]. To je posebno važno kada se radi o modelima odjevnih predmeta koji su dizajnirani i konstruirani na način da imaju užu formu i bolje prate liniju tijela, kao što je i prikazani model muškog odijela. Kod takvih modela posebno do izražaja dolazi pravilan odabir tekstilnih materijala, koji će osigurati postizanje željene forme modela, ali istovremeno osigurati i potrebnu pokretljivost i udobnost tijekom nošenja. Analiza se provodi mjerenjem iznosa napreznja po karakterističnim zonama na modelu pri čemu se iznos napreznja materijala na određenoj poziciji očitava prema kontrolnoj skali, na temelju vrijednosti zadanih mehaničkih svojstava za simulirani tekstilni materijal. Pri tome je posebno važna pravilna interpretacija očitanih vrijednosti u zona-

ma koje su označene crvenom bojom, s obzirom da te vrijednosti sugeriraju premlu komociju modela, pogotovo ako su utvrđene na mjerama karakterističnih glavnih opsega na tijelu. U tom slučaju provode se potrebne korekcije krojnih dijelova ili eventualno odabir drugog tekstilnog materijala koji ima potrebnu elastičnost, ukoliko je potrebno postići užu formu modela i pri tom osigurati neometanu pokretljivost tijekom nošenja. Za razvijeni digitalni prototip modela muškog odijela utvrđeno je primjereno naprezanje tekstilnog materijala oznake M1 iz Tablice 1. Kao što je vidljivo na Slici 7, distribucija zona koje sugeriraju pojačano naprezanje materijala za tkaninu oznake M1 prisutna je u gornjem ramenom dijelu, međutim s obzirom da se na tom dijelu radi o nalijeganju modela na pozicije ramena, te da tkanina prema sirovinskom sastavu sadrži 4% elastanskog vlakna, odabir tkanine oznake M1 može se ocijeniti kao prihvatljiv. Analiza prototipa modela sakoa uz odabir svojstava tkanine oznake M2 pokazala je pojačano naprezanje tekstilnog materijala na više zona na modelu. S obzirom da je tkanina oznake M2 prema sirovinskom sastavu izrađena od 100 % vunenog vlakna, odabir ove tkanine mogao bi biti primjereniji za model sakoa s malo većom komocijom modela.

Analogno provedenoj analizi naprezanja tekstilnog materijala na primjeru sakoa, provedena je analiza i na modelu muških hlača za obje tkanine. Na Slici 7 prikazana je distribucija naprezanja po zonama na modelu na primjeru tkanine M2, pri čemu je utvrđeno pojačano naprezanje u području struka. S obzirom da se također radi o malo užem modelu hlača, i za njih je dodatnom analizom utvrđena bolja pristalost mjerenjem naprezanja na modelu uz primjenu vrijednosti mehaničkih svojstava za tkaninu oznake M1.

5. Digitalni prototip modela muškog odijela

Nakon svih provedenih analiza i izvedenih korekcija krojnih dijelova za model muškog odijela, potvrđen je konačni kroj modela, prema kojem bi se u industrijskim uvjetima dalje pristupilo izradi realnog prototipa modela, za konačnu potvrdu modela prije serijske proizvodnje. Za razvijeni kroj modela dalje se također može provesti gradiranje za potreban raspon odjevnih veličina, pri čemu se za svaku veličinu također može provesti analiza pristalosti računalnih prototipova prije izrade stvarnih modela. Na taj način se u značajnoj mjeri štedi vrijeme, smanjuju troškovi i značajno smanjuje utrošak materijala i energenata, a time ujedno i količina otpada, što s aspekta održivosti donosi brojne prednosti u odnosu na tradicionalan način izrade probnih uzoraka modela. Razvijen digitalni prototip modela muškog odijela prikazan je na Slici 8, pri čemu su izvedene varijacije boja i tekstura, što u konačnici može biti definirano u skladu sa zahtjevima kupca. Osim za potrebe razvoja modela za industrijske potrebe, prikazani digitalni model može imati svoju puno širu primjenu u svim segmentima opskrbnog lanca u modnoj industriji, kao što je digitalna promocija i prodaja odjeće preko platformi koje omogućuju sudjelovanje kupaca u procesu prilagodbe dizaj-

na i naručivanju odjeće izrađene prema individualnim mjerama. Najnoviji trendovi razvoja usmjereni su na razvoj i prodaju digitalne odjeće, koja se može koristiti na različitim digitalnim platformama za odijevanje digitalnih avatara modela, pri čemu se razvijeni prototipovi modela za potrebe industrijskog razvoja odjeće mogu konvertirati u formate zapisa primjerene za korištenje u drugim virtualnim okruženjima i dodatno nadograditi u vrlo kreativne modele s obzirom da u virtualnom okruženju digitalni model ne mora nužno zadovoljiti sve kriterije za funkcionalnosti kao realni modeli [32]. Na taj način modni brendovi postupno stvaraju svoju digitalnu imovinu, uvode nove poslovne modele i otvaraju nova tržišta koja su u najvećoj mjeri usmjerena na mlađe populacije, korisnike različitih društvenih mreža i digitalnih platformi.



Slika 8: 3D prototipovi modela muškog odijela uz varijaciju boja i tekstura tekstilnog materijala

6. Zaključak

S intenzivnim razvojem i postupnom implementacijom inovativnih digitalnih tehnologija u modnu industriju, ova tradicionalno usmjerena industrijska grana postupno doživljava svoju transformaciju, što se posebno ogleda u procesima digitalizacije procesa dizajna i razvoja modnih proizvoda, ali i ostalih segmenta opskrbnog lanca. Potreba za unaprjeđenjem segmenta razvoja novih modela odjeće sve više je u fokusu, s obzirom na značajne uštede koje digitalizacija donosi u razvoj prototipova modela, ali i smanjenje negativnog utjecaja modne industrije na onečišćenje okoliša. Rezultati znanstvenih istraživanja i sve veća primjena umjetne inteligencije, rezultirali su proteklih godina brojnim inovacijama i tehnološkim rješenjima za modnu industriju, pri čemu su nove generacije digitalnih sustava, tehnologija i platformi omogućile da se modna industrija transformira na puno višu tehnološku razinu i nakon dugog niza godina zaostajanja za ostalim industrijama u kontekstu digitalizacije i automatizacije proizvodnih procesa, uvede nove poslovne modele i digitalizirane procese. Razvoj

digitalnih prototipova modela odjeće donosi brojne prednosti i otvara mogućnosti puno šire primjene, što u konačnici vodi i do novih učinkovitih modela poslovanja za modne brendove te novih tržišta. Međutim, ovaj proces zahtijeva i značajan zaokret u obrazovanju i osposobljavanju stručnjaka na puno višoj razini digitalnih vještina za rad sa specijaliziranim alatima uz istovremeno povezivanje sa strukovnim znanjima i vještinama. Novi sustavi za razvoj odjeće sve više se proširuju i nadograđuju s tehnologijama proširene i virtualne stvarnosti, intenzivno se razvijaju sustavi za digitalizaciju tekstilnih materijala temeljeni na umjetnoj inteligenciji i dubokom strojnom učenju, a postupna transformacija Interneta u Metaverzum kao paralelnom virtualnom svijetu, postupno dovodi do sve većeg broja različitih digitalnih platformi za različita područja djelatnosti. Sve to dovodi do sve većeg interesa i potrebe za razvojem digitalne odjeće, koja će u budućnosti imati puno veći značaj i primjenu u odnosu na razvoj prototipova u industriji. Ujedno, time se stvaraju pretpostavke da se djelomično uspori proizvodnja prevelikih količina odjeće koja u konačnici završava na odlagalištima, poglavito s obzirom na potrebe mladih generacija usmjerenih na društvene mreže i digitalne sustave, a sve više i na digitalnu odjeću koju mogu koristiti na različitim platformama.

7. Literatura

- [1] Singh, J., Bansal, S.: The impact of the fashion industry on the climate and ecology, *World Journal of Advanced Research and Reviews*, **21** (2024) 1, 210-215, doi: 10.30574/wjarr.2024.21.1.2610
- [2] Niinimäki, K., Peters, G., Dahlbo, H., Perry, P., Rissanen, T., Gwilt, A.: The environmental price of fast fashion, *Nature Reviews Earth & Environment*, **1** (2020) 4, 89-200, doi: 10.1038/s43017-020-0039-9
- [3] Kim, E., Fiore, A.M., Payne, A., Kim, H.: *Fashion Trends, 2nd ed.*, Bloomsbury Visual Arts, ISBN: 978-1350099012, New York, (2021)
- [4] Zekri, H. B.: Globalization and the fast fashion phenomenon: the impact upon labors, environment and the consumer behavior, *MAS Journal of Applied Sciences*, **6** (2021) 3, 651–660, doi: 10.52520/masjaps.102
- [5] Zahira, M. S., Alfakihuddin, M. L., Anwari, J. A., Hadi, J.M., Chutzpah Kuntadi, S., Lim, J., Kholik, F. N.: Textile Waste Recycling: A need for a stringent paradigm shift, *Journal of Multidisciplinary Issues*, **10** (2023) 6, doi: 10.1177/24723444231188342
- [6] Casciani, D., Chkanikova, O., Pal, R.: Exploring the nature of digital transformation in the fashion industry: opportunities for supply chains, business models, and sustainability-oriented innovations. *Sustainability: Science, Practice and Policy*, **18** (2022) 1, 773-795, doi: 10.1080/15487733.2022.2125640

- [7] Akhtar, W.H., Watanabe, C., Neittaanmäki, P.: A new perspective on the textile and apparel industry in the digital transformation era, *Textiles*, **2** (2022) 4, 633-656, doi: 10.3390/textiles2040037
- [8] Von der Assen, L.: Digitalization as a Provider of Sustainability? - The Role and Acceptance of Digital Technologies in Fashion Stores. *Sustainability*, **15** (2023) 4621, doi: 10.3390/su15054621
- [9] Alexander, B., Rutter, C.: Towards transformation: digitalization, sustainability and customer experience, *The Journal of Design, Creative Process & the Fashion Industry*, **14** (2022) 3, 319-328, doi: 10.1080/17569370.2022.2129468
- [10] Petrak, S.: Digital fashion innovation and sustainability, *RIM 2023, Electronic proceedings of 14th International Scientific Conference on Manufacturing Engineering DEVELOPMENT AND MODERNIZATION OF MANUFACTURING*, Hodžić, A., Hodžić, D., Islamović, F., Crnkčić, A. (Ed.), 280-289, ISSN: 2566-3283, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, September 2023, University of Bihać, Faculty of Technical Engineering, Bihać, (2023)
- [11] Sayem, A. S. M. (Ed.): *Digital Fashion Innovations Advances in Design, Simulation, and Industry*, CRC Press, ISBN: 978-1-032-20729-2, Boca Raton (2023)
- [12] Yezhova, O.: Computer-Aided Designing and Manufacturing of Fashion Goods, u *Innovations in Science: the Challenges of Our Time*, Dei, M., Rudenko, O., Tsekhmister, Y., Lunov, V. (Ed.), Accent Graphics Communications & Publishing, ISBN: 978-1-77192-422-1, Ontario, Canada, (2018), 525-534
- [13] Ranjan, R., Pandey, R., Kumar, V.: Integration of CAD technology for fast and customized production of apparels. *Psychology and Education*, **57** (2020) 9, 4639-4645, doi: 10.17762/pae.v57i9.1817
- [14] Pellicelli, M.: *The Digital Transformation of Supply Chain Management*, Elsevier, ISBN: 0323855326, Amsterdam, The Netherlands, (2022)
- [15] Rudrajeet, P., Jayarathne, A.: Digitalisation in the Textile and Clothing Industry, u *The Digital Supply Chain*, MacCarthy, B. L., Ivanov, D. (Ed.), Elsevier, ISBN: 9780323916141, Amsterdam, The Netherlands, (2022), 255-271
- [16] Petrak, S., Glavica, B., Geršak, J., Mahnić, M., Rogale, D., Ujević, D.: Garments Prototype Development Using an Innovative Computer Technology, *Book of Proceedings of the 5th International Textile, Clothing and Design Conference – Magic World of Textiles*, Dragčević Z. (Ed.), 488-493, ISSN 1847-7275, Dubrovnik, Croatia, October 2010, University of Zagreb Faculty of Textile Technology, (2010)
- [17] Arania, F., Putri, I. M., Saifuddin, M.: The Impact of Covid-19 on Textile and Fashion Industries: The Economic Perspective, *Journal of Marketing Innovation*, **1** (2022) 2, 01-14, doi: 10.35313/jmi.v2i1.18
- [18] Arribas, V., Alfaro, J. A.: 3D technology in fashion: from concept to consumer, *Journal of Fashion Marketing and Management*, **22** (2018) 2, 240-251, doi: 10.1108/JFMM-10-2017-0114

- [19] Bertola, P., Teunissen, J.: Fashion 4.0. Innovating fashion industry through digital transformation, *Research Journal of Textile and Apparel*, **22** (2018) 4, 352-369, doi: 10.1108/RJTA-03-2018-0023
- [20] Wiegand, T., Wynn, M.: Sustainability, the Circular Economy and Digitalisation in the German Textile and Clothing Industry. *Sustainability*, **15** (2023) 11, 9111, doi: 10.3390/su15119111
- [21] Choi, C.: 3D dynamic fashion design development using digital technology and its potential in online platforms, *Fashion and Textiles*, **9** (2022) 1-28, doi: 10.1186/s40691-021-00286-1
- [22] Silva, E. S., Hassani, H., Madsen, D. Ø., Gee, L.: Googling Fashion: Forecasting Fashion Consumer Behaviour Using Google Trends, *Social Sciences*, **8** (2019) 4, 111, doi: 10.3390/socsci8040111
- [23] Grilec, A., Petrak, S., Mahnić Naglič, M.: Consumer Perception of 3D Body Scanning While Online Shopping for Clothing, *WASET International Journal of Humanities and Social Sciences*, **13** (2019) 7, 1025-1030
- [24] Noris, A., Sabatini, N., Cantoni, L.: Fashion Games, Fashion in Games and Gamification in Fashion. A First Map. Human-Computer Interaction, in *Computer Science*, Springer, ISBN: 978-3-031-35601-8, Germany, (2023), 477-491
- [25] 2023 3D LOOK, *Dostupno na*: <https://3dlook.me/content-hub/virtual-fitting-room-for-e-commerce/>, *Pristupljeno*: 2024-03-07
- [26] Kuijpers, S., LuibleBär, C. Gong H.: *The measurement of fabric properties for virtual simulation - a critical review*, The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., The University of Manchester, ISBN: 978-1-5044-6497-0, Manchester, (2020)
- [27] Petrak, S., Brlobašić Šajatović, B., Mihaljević, I.: Digitalne tehnologije u kontekstu održivog modnog dizajna i razvoja odjeće, *Zbornik radova 15. znanstveno-stručnog savjetovanja Tekstilna znanost i gospodarstvo, Održiva moda, tekstil i zelene tehnologije u kontekstu kružnog gospodarstva*, Vujasinović, E., Dekanić, T. (ur.), 15-20, ISSN: 2975-5956, Zagreb, siječanj 2023., Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, (2023)
- [28] Geršak, J.: *Objektivno vrednovanje plošnih tekstilija i odjeće*, Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, ISBN: 978-953-7105-42-6, Zagreb, (2013)
- [29] Petrak, S., Mahnić Naglič, M.: Dynamic Anthropometry – Defining a Protocols for Automatic Body Measurement, *Tekstilec*, **60** (2017) 4, 254-262, doi: 10.14502/Tekstilec2017.60.254-262
- [30] Petrak, S., Mahnić Naglič, M., Rogale, D. Geršak, J.: Analysis of Polygonal Computer Model Parameters and Influence on Fabric Drape Simulation, *Materials*, **14** (2021) 996-1944, doi: 10.3390/ma14216259
- [31] Jhanji, Y.: Computer-aided design—garment designing and patternmaking, in *Automation in Garment Manufacturing*, Woodhead Publishing, ISBN: 008101211X, Cambridge, United Kingdom, (2018), 253-290
- [32] Boardman, cR., Henninger, C. E., Zhu, A.: Augmented Reality and Virtual Reality: New Drivers for Fashion Retail? in *Technology-Driven Sustainability*, Palgrave Macmillan, Cham, ISBN: 978-3-030-15483-7, London, UK, (2020), 155-172

Kvantifikacija rizika od prirodnih katastrofa u analizi životnog ciklusa građevina na obalnim područjima

Željana Nikolić¹, Toni Kekez¹

¹Sveučilište u Splitu, Fakultet građevinarstva, arhitekture i geodezije, Matice hrvatske 15, 21000 Split

***Sažetak** Prilikom analize životnog ciklusa građevina nužno je uzeti u obzir i potencijalno djelovanje prirodnih katastrofa, koje mogu značajno utjecati na vrijednost građevina, troškove održavanja kao i na troškove sanacije mogućih šteta. Područje Grada Kaštela izloženo je potencijalnom djelovanju različitih prirodnih katastrofa uslijed guste naseljenosti na priobalnom području te blagom nagibu terena i niskoj obali. Ovakva područja često su karakterizirana učestalim djelovanjem morskih valova i podizanja morske razine uslijed različitih oceanografskih i klimatskih uvjeta. Također, zbog svoje guste naseljenosti i velikog broja povijesnih građevina, ali i zbog izražene potresne opasnosti, ovakva područja prepoznata su i kao visokorizična na djelovanje potresa. Primjenom pristupa predloženog u ovom radu omogućuje se monetarna kvantifikacija rizika od prirodnih katastrofa, kako bi se rezultati implementirali u analizu životnog ciklusa građevina u skladu s načelima kružne ekonomije.*

***Cljučne riječi:** Procjena rizika, potres, poplava, analiza životnog ciklusa*

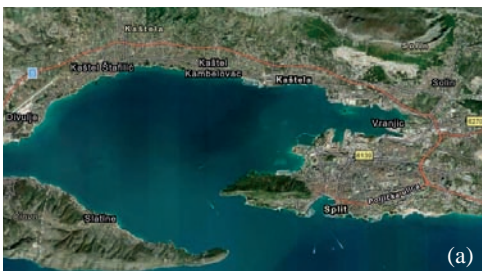
1. Uvod

Obalna urbana područja mediteranskog podneblja, pa tako i jadranske obale, izložena su potencijalnom djelovanju različitih prirodnih opasnosti. Cijela jadranska obala nalazi se u području umjerenog do visokog potresnog rizika zbog izražene potresne opasnosti, guste naseljenosti i velikog broja starih zgrada s nedovoljnom potresnom otpornošću, među kojima su i stoljećima stare građevine velike povijesne, kulturne i arhitektonske važnosti. S druge strane, zbog nepovoljnih klimatskih utjecaja dolazi do plavljenja obale uslijed podizanja razine mora, što je posebno izraženo na izgrađenim područjima s niskim obalama i blagim nagibom terena.

S ciljem podizanja otpornosti i sigurnosti građana i društva u cjelini potrebno je razviti mehanizme i metodologije sprječavanja, upravljanja i prevladavanja ovakvih rizika na razini pojedinačnih zgrada, naselja, lokalnoj razini gradova i šire. Ovakve metodologije bi pomogle gradskim, županijskim i državnim institucijama da učinkovito upravljaju procesima vezanim za opasnosti, što uključuje kapitalizaciju postojećeg znanja u području upravljanja različitim opasnostima, definiranje mogućih scenarija i detaljnu analizu teritorijalnih ranjivosti, utvrđivanje prioriteta i poduzimanje mjera za sanaciju i povećanje otpornosti ugroženih zgrada i područja.

Planiranje i implementacija mjera za smanjenje rizika od djelovanja prirodnih katastrofa nužno je kako bi se smanjili potencijalni negativni utjecaji tijekom životnog ciklusa pojedine građevine. Međutim, mjere povećanja otpornosti građevina na djelovanje prirodnih katastrofa ovise i o njihovoj ekonomskoj isplativosti. Analiza životnog ciklusa građevine (engl. *Life-Cycle Assessment*) temelji se na ekonomskim procjenama mogućih troškova, kako bi se osigurala održivost tijekom cijelog životnog ciklusa građevine [1]. Prilikom analize troškova, najveći dio se odnosi na visinu početne investicije [2] dok se potencijalni utjecaj prirodnih katastrofa i pripadajući troškovi uglavnom zanemaruju. Stoga je tijekom analiza životnog ciklusa građevina nužno implementirati i troškove povezane sa štetama od potencijalnog djelovanja prirodnih katastrofa u analizu životnog ciklusa pojedine građevine kako bi se u cijelosti procijenili pripadajući troškovi [3].

Budući da se na području Kaštela nalazi veliki broj povijesnih i drugih postojećih građevina, u ovom radu predlaže se pristup kojim se omogućuje ekonomska kvantifikacija rizika od prirodnih katastrofa, kako bi se rezultati mogli implementirati u analize troškova tijekom životnog ciklusa građevina. Grad Kaštela smješten je na hrvatskoj obali Jadranskog mora (Slika 1) te je gradsko područje često izloženo poplavama u priobalnom dijelu zbog djelovanja olujnih uspora i površinskih valova, što često rezultira značajnim oštećenjima obale. Nadalje, na temelju projekcija klimatskih promjena očekuje se porast srednje razine mora, povećavajući potencijalne posljedice i štete na obali. Osim toga, ovo je područje izloženo velikom potresnom riziku zbog guste naseljenosti i velikog broja povijesnih građevina, što može dovesti do velikih materijalnih šteta i ljudskih žrtava tijekom potresa.



Slika 1: Grad Kaštela: (a) geografski položaj u Kaštelanskom zaljevu; (b) povijesni centar Kaštel Kambelovca

Rizik od djelovanja prirodnih katastrofa temelju se na vrednovanju vjerojatnosti pojave prirodne katastrofe koja se potencijalno može dogoditi na određenom području i rezultirajućih posljedica ili štete:

$$Rizik = Vjerojatnost\ pojave \cdot Posljedica$$

Prilikom procjene rizika od djelovanja prirodnih katastrofa nužno je obuhvatiti višestruko djelovanje različitih pojava, kako bi se donositeljima odluka omogućio cjeloviti pregled i efikasno planiranje [4]. Na području Grada Kaštela, prepoznati su potencijalni rizici od djelovanja potresa i obalnih poplava. Međutim, s obzirom da ove pojave nisu u prirodnoj korelaciji, u ovom radu predložen je pristup kojim se omogućuje jedinstvena kvantifikacija rizika. Pristup se temelji na procjeni očekivane godišnje štete kao koncepta za modeliranje rizika, kojim je moguće ekonomski kvantificirati rizik na razini jedne ili više građevina za bilo koju prirodnu katastrofu. Ovaj metodološki pristup pokazao se učinkovitim [5] jer omogućuje praktičnu usporedbu bitno različitih prirodnih pojava.

U nastavku je demonstriran pristup za pojedinačnu procjenu opasnosti uslijed pojave potresa i poplava te procjenu ranjivosti i šteta na izloženim građevinama na razini pojedine zgrade. Ovaj pristup služi kao temelj za kombiniranu procjenu kroz ekonomsku kvantifikaciju rizika, a sve u svrhu implementacije rezultata procjene rizika u analizu životnog ciklusa građevina na ugroženom području.

2. Metodologija

2.1 Potresni rizik

Potresni rizik može se procijeniti vrednovanjem potencijalnih šteta koje proizlaze iz odabranih potresnih događaja, a temelji se na evaluaciji potresne opasnosti područja i potresne ranjivosti zgrada. U Republici Hrvatskoj definirane su mape potresne opasnosti za povratna razdoblja od 95, 225 i 475 godina, prema kojima potresna opasnost izražena vršnim ubrzanjem tla na lokaciji Grada Kaštela iznosi 0,113 g, 0,161 g, odnosno 0,223 g, gdje je g gravitacijsko ubrzanje. Potresna ranjivost može se procijeniti metodom indeksa potresne ranjivosti. U ovome radu primijenjena je metoda izračuna indeksa potresne ranjivosti izvedena iz talijanskog GNDT pristupa [6, 7], s nekim izmjenama koje su rezultat specifičnih karakteristika zgrada i građevinskih materijala tipičnih za istraživano područje.

Metoda indeksa potresne ranjivosti sastoji se u izračunavanja indeksa ranjivosti zgrade na osnovu 11 parametara [6, 7]. Glavni parametri vrednuju vrstu i organizaciju konstrukcijskog sustava, njegovu kvalitetu, posmičnu otpornost u dva međusobno

okomita smjera, položaj zgrade i temelje, izvedbu stropnih konstrukcija, tlocrtnu i visinsku pravilnost, najveću udaljenost između zidova, tipologiju i težinu krova, prisutnost nekonstrukcijskih elemenata i stanje očuvanosti. Svakom parametru dodjeljuje se ocjena od "A", koja odgovara optimalnom stanju, do "D", koja znači loše stanje. Svako od navedenih ocjena dodjeljuje se numerički rezultat. Za vrednovanje utjecaja pojedinih parametara na ukupni indeks ranjivosti koriste se težinski koeficijenti koji uzimaju u obzir relativnu važnost svakog parametra. Indeks ranjivosti I_V izračunava se u obliku:

$$I_V = \sum_i s_{vi} w_i$$

gdje su s_{vi} numerički rezultati za svaku klasu, a w_i težina svakog parametra. Najveća vrijednost indeksa I_V iznosi 438,75. Zatim se indeks normalizira u rasponu 0–100%. Nizak indeks znači da konstrukcija nije osobito ranjiva i ima visoku potresnu otpornost, dok visoki indeks pokazuje da je konstrukcija ranjiva i ima nisku potresnu otpornost.

U ovom radu, analizira se potresna ranjivost zgrada u području Kaštel Kambelovca (Slika 1). Naselje se sastoji se od stare povijesne jezgre sa zgradama građenima između 15. i 19. stoljeća i dijelova izvan jezgre sagrađenima od početka 20. stoljeća do danas (Slika 3). Zgrade u povijesnoj jezgri (Slika 2) izvedene su od kamenih blokova s mortom u sljubnicama, debljine zidova između 45 i 75 cm. Međukatne konstrukcije i krovovi se uglavnom sastoje od drvenih greda i drvene podne obloge koje su pri rekonstrukcijama mjestimično zamijenjene armirano-betonskim pločama.



Slika 2: Tipične zgrade u povijesnoj jezgri Kaštel Kambelovca

Izvan povijesne jezgre zgrade su uglavnom izvedene kao zidane konstrukcije od betonskih ili blokova od opeke, s ili bez AB horizontalnih i vertikalnih serklaža ovisno o vremenu izgradnje i važećim tehničkim propisima (Slika 3).



Slika 3: Zgrade izvan povijesne jezgre Kaštel Kambelovca

Za analizirano područje koje obuhvaća više od 400 zgrada izračunati su indeksi potresne ranjivosti [8] i prikazani na mapi (Slika 4). Najmanji indeks ranjivosti, jednak 2,6, ima dvokatnica pravilnog tlocrta i visine, izrađena kao zidana konstrukcija s horizontalnim i vertikalnim AB serklažima i krutim međukatnim pločama, projektirano prema hrvatskoj normi HRN EN 1998-1:2011 [9]. Najveći indeks ranjivosti, jednak 76,9, dobiven je za Kulu Cambi, kamenu zidanu građevinu iz 15. stoljeća.

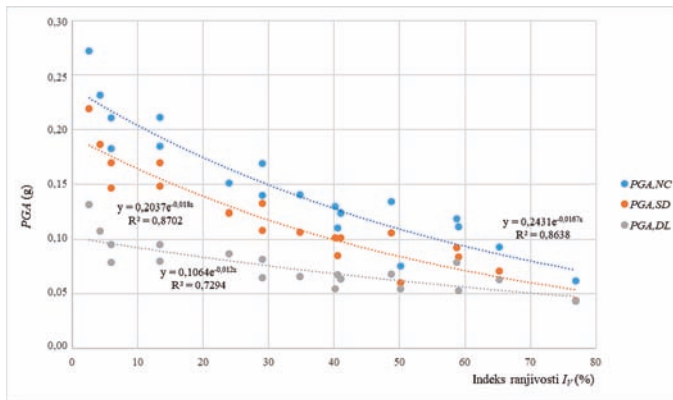


Slika 4: Mapa indeksa ranjivosti

Potencijalne štete za zgrade vrednuju se pomoću indeksa oštećenja koji se u ovom radu određuje iz krivulja potresne ranjivosti zgrada dobivenih kombinirajući indekse potresne ranjivosti i nelinearnu statičku metodu postupnog guranja [8]. Nelinearna statička metoda postupnog guranja [8-10] koristi se za procjenu potresnog ponašanja i kapaciteta zgrade za tri granična stanja koja se izračunavaju iz krivulje kapaciteta prema HRN EN 1998-3:2011 [10]: (1) blizu rušenja (engl. *near collapse*, *NC*) za najveći pomak; (2) značajno oštećenje (engl. *significant damage*, *SD*) za $\frac{3}{4}$ najvećeg pomaka; (3) ograničeno oštećenje (engl. *damage limitation*, *DL*) za pomak na granici popuštanja.

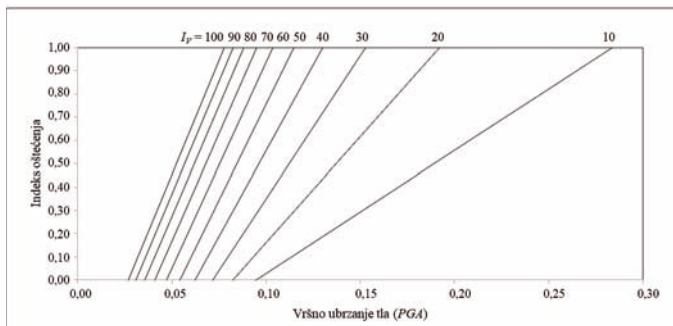
Nelinearna statička analiza provedena je pomoću računalnog programa TREMURI [11] za 10 kamenih zgrada u povijesnom centru i 8 tipova zidanih zgrada izvan povijesnog centra, tipičnih za konstrukcije izgrađene od betonskih ili šupljih blokova od

opeke nakon 1948. godine koje se mogu klasificirati prema razdoblju izgradnje [8]. Iz krivulja postupnog guranja zgrada određena su vršna ubrzanja koja odgovaraju graničnim stanjima ograničenog oštećenja, značajnog oštećenja i sloma (DL , SD i NC) za analizirani uzorak zgrada [8]. Koristeći izračunate indekse ranjivosti za cijelo područje i vršna ubrzanja dobivena za 18 tipičnih zgrada, uspostavljena je veza između indeksa ranjivosti I_V i vršnih ubrzanja PGA za tri granična stanja za sve zgrade na analiziranom području (Slika 5).



Slika 5: Veza između indeksa ranjivosti i vršnih ubrzanja: I_V - PGA_{DL} , I_V - PGA_{SD} and I_V - PGA_{NC} [8].

Temeljem izračunatih indeksa potresne ranjivosti i karakterističnih vršnih ubrzanja definirane su krivulje potresne ranjivosti (Slika 6) koje predstavljaju ovisnost indeksa oštećenja, indeksa potresne ranjivosti I_V i vršnog ubrzanja tla za analizirano područje [8].



Slika 6: Krivulje potresne ranjivosti za analizirano područje [8].

Prostorni raspored šteta prikazan je kartama indeksa oštećenja istraživanog područja za zadani intenzitet potresa. Odabrana su tri potresna scenarija koja odgovaraju povratnim razdobljima od 95, 225 i 475 godina i zahtijevanim vršnim ubrzanjima tla od 0,113 g, 0,161 g, odnosno 0,223 g. Indeksi oštećenja (engl. *damage index*) zgrada za različite scenarije prikazani su na Slici 7.



(a)



(b)

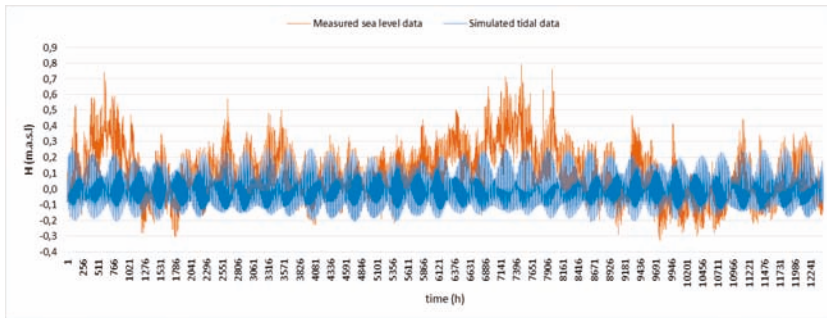


(c)

Slika 7: Mape indeksa oštećenja za povratna razdoblja: (a) $T = 95$ g; (b) $T = 225$ g; (c) $T = 475$ g

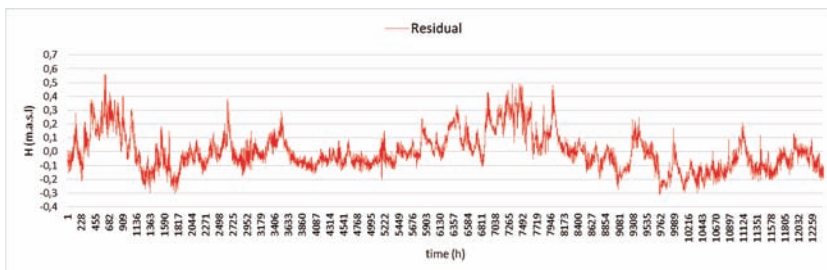
2.2 Poplavni rizik

Obalne poplave predstavljaju značajan problem na području Kaštela te se očekuje da s podizanjem razine mora uslijed klimatskih promjena može doći do daljnjeg pogoršanja. Do plavljenja obale dolazi kada razina mora prijeđe razinu obale te dođe do prelijevanja mora na kopno [12]. Razina mora je pod utjecajem različitih prirodnih mehanizama poput plime i oseke, varijacija atmosferskog tlaka, valova te ostalih djelovanja. Procjena rizika od plavljenja obale temelji se na procjeni ekstremnih razina mora koje uzrokuju plavljenje te izračunu ranjivosti potencijalno izloženih građevina.



Slika 8: Mjerena morska razina (smeđa linija) i simulirane razine plime i oseke (plava linija)

Ekstremne razine mora koje mogu uzrokovati plavljenje obale procijenjene su temeljem dostupnih podataka (Slika 8) s mareografa Instituta za oceanografiju i ribarstvo u Splitu. Na Slici 8 smeđom linijom prikazani su izmjereni podaci na mareografu dok su plavom linijom prikazani simulirani podaci o razinama plime i oseke. Razlika između izmjerenih i simuliranih podataka na Slici 8 predstavlja rezidualnu razinu mora prikazanu na Slici 9.



Slika 9: Rezidualni dio morske razine

Rezidualna razina mora pod utjecajem je ostalih prirodnih djelovanja koji osim pli-

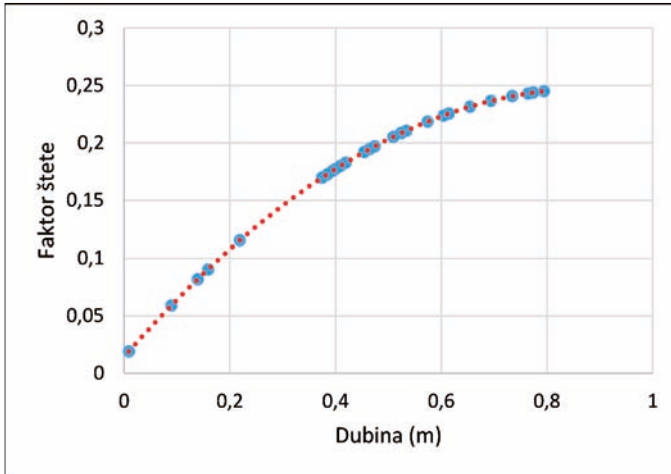
me i oseke, također imaju utjecaj na razinu mora, stoga je rezidualna razina mora opisana funkcijom gustoće vjerojatnosti. Ekstremne razine mora i povezani scenariji plavljenja obale određeni su temeljem podataka o maksimalnoj plimi u kombinaciji s ekstremnim rezidualnim razinama mora koje su izračunate iz funkcije gustoće vjerojatnosti. Odabrane vjerojatnosti pojave ekstremnih razina mora odnosno povratni periodi jednaki su 25, 100 i 250 godina.

Za predmetno područje Kaštel Kambelovca izrađen je digitalni model terena prostorne rezolucije 5x5 cm, koji je korišten za vizualizaciju podataka (Slika 10) i određivanje prostornog obuhvata poplave za pojedini simulirani scenarij. Najveći prostorni obuhvat poplave od tri odabrana scenarija odgovara scenariju za povratni period od 250 godina. Područja s najnižom obalom najviše su poplavljena, što se posebno odnosi na povijesnu jezgru gdje je visina obalne crte najniža.



Slika 10: Simulirani scenarij plavljenja obale u Kaštel Kambelovcu za 100-godišnji povratni period

Potencijalne štete na građevinama uslijed izloženosti poplavama procijenjene su temeljem krivulje odnosa poplavne dubine i odgovarajuće štete. Krivulja odnosa dubine i štete konstruirana je na temelju evaluacije niza parametara koji su ključni za nastajanje štete na građevini kada je izložena djelovanju poplave. Vrsta materijala od kojih je izgrađena građevina predstavlja ključni faktor u nastajanju štete na nosivoj konstrukciji građevine. Starost građevine i njeno opće stanje u pogledu održavanja također doprinose šteti te konačno, broj etaža građevine definira izloženu površinu, posebice ukoliko se građevina sastoji i od podrumске etaže. Veličine štete normalizirane su na skali 0-1, gdje 1 predstavlja apsolutnu štetu na građevini u iznosu od 1000 €/m². Konačna krivulja odnosa dubine i štete za područje Kaštel Kambelovca prikazana je na Slici 11.



Slika 11: Krivulja odnosa dubine plavljenja i faktora štete

3. Kvantifikacija rizika u analizi životnog ciklusa građevina

Pri analizama životnog ciklusa, donošenje odluka nužno je temeljiti na cjelovitoj i sveobuhvatnoj procjeni troškova tijekom cijelog životnog vijeka građevine što uključuje i kvantifikaciju rizika od prirodnih katastrofa. Budući da djelovanje potresa i poplava predstavlja dvije pojave koje nisu prirodno povezane, jedinstvena kvantifikacija rizika predstavlja poseban izazov. Stoga je predložen pristup modeliranju rizika koji omogućuje jedinstvenu procjenu rizika za obje pojave, a koji se temelji se na izračunu očekivane godišnje štete:

$$\text{Očekivana godišnja šteta (EAD)} = \int_0^1 \text{Oštećenje } D(p) dp$$

Izračun veličine očekivane godišnje štete temelji se na izračunu očekivane vrijednosti distribucije godišnje štete, konstruirane temeljem određenih vrijednosti šteta D za pojedine scenarije prirodnih katastrofa odgovarajuće vrijednosti pojave p [13]. Primjena ovog pristupa rezultira s novčanom vrijednosti očekivanog troška odnosno štete na godišnjoj razini, koja predstavlja osrednjenu vrijednost štete koja se može pojaviti tijekom određenog razdoblja životnog ciklusa građevine.

Za odabrane potresne scenarije odgovarajuće vjerojatnosti pojave odnosno povratnog razdoblja od 95, 225 i 475 godina, izvršena je procjena potencijalnih šteta na građevinama temeljem predstavljenih metodologija za procjenu oštećenja. Nadalje, za odabrane poplavne scenarije koji odgovaraju povratnim razdobljima od 25, 100 i 250 godina također su analizirane veličine novčanih šteta na pojedinim građevinama. Koristeći dobivene rezultate procjene šteta za obje prirodne katastrofe i odgovarajuće vjerojatnosti pojave, definirana su krivulje godišnje štete čije su očekivane vrijednosti godišnje štete za promatrano područje Kaštel Kambelovca prikazane u Tablici 1.

Tablica 1: Veličine očekivane godišnje štete za područje Kaštel Kambelovca izloženo potencijalnom djelovanju potresa i plavljenja obale

Prirodna katastrofa	Očekivana godišnja šteta (€/god)	€/god/građevina
Potres	263.000,00	6.262,00
Poplava	71.000,00	1.690,00

Iz rezultata prikazanih u Tablici 1 vidljivo je da je veličina očekivane godišnje štete za promatrano područje značajno veća za potres nego za poplavu. Razlog tome jest što potres kao prirodna pojava može prouzročiti značajno veću štetu na građevinama u usporedbi s poplavama. Djelovanje potresa na građevinu jednoliko je rasprostranjeno duž svih etaža, dok je štetno djelovanje poplava uglavnom ograničeno na prizemnu etažu te eventualno podrumске prostorije. Međutim, očekuje se da će klimatske promjene utjecati na dodatno podizanje razine mora te se očekuje da će posljedično utjecati na povećanje vrijednosti očekivane godišnje štete u budućnosti.

4. Zaključak

Analiza životnog ciklusa građevine temelji se na ekonomskim procjenama mogućih troškova. Sve dok se najveći dio troškova odnosi na visinu početne investicije postoji potencijalni utjecaj prirodnih katastrofa na veličinu ukupnih troškova. Stoga je tijekom analize životnog ciklusa građevine nužno implementirati i troškove povezane sa štetama od potencijalnog djelovanja prirodnih katastrofa kako bi se u cijelosti procijenili pripadajući troškovi. Procjena rizika predstavlja temelj za analizu potencijalnog štetnog utjecaja od djelovanja prirodnih katastrofa. Primjer Grada Kaštela demonstrira kako se na istom području prepoznalo potencijalno štetno djelovanje prirodno nepovezanih katastrofa. Stoga je razvijen pristup za jedinstvenu analizu rizika od potresa i poplava, koji je u konačnici rezultirao s prosječnom veličinom troškova koji mogu potencijalno nastati na godišnjoj razini, na razini pojedine zgrade ili naselja. Rezultati su pokazali da je veličina očekivane godišnje štete na promatranom području značajno veća za djelovanje potresa u usporedbi s poplavama. U konačnici, ovakvim pristupom omogućeno je kvantificiranje potencijalnog štetnog utjecaja prirodnih katastrofa u procjeni ukupnih troškova pri analizi životnog ciklusa građevine.

Zahvala

Istraživanje je financirano projektima Europske unije “STRategies for assessing climate change and natural hazards’ impact on urban ecosystems, increasing resilience to ENvironmental hazards, and promoting territorial GrowTH” – STRENGTH i “Preventing, Managing and Overcoming natural-hazards risks to mitiGATE econo-

mic and social impact” - PMO-GATE iz programa Interreg Italija-Hrvatska. Parcijalna financijska potpora dobivena je i projektom Hrvatske vlade i Europske unije iz Operativnog programa kompetitivnosti i kohezije (Projekt KK.01.1.1.02.0027).

5. Literatura

- [1] Hossain K.A., Gencturk B.: Life-Cycle Environmental Impact Assessment of Reinforced Concrete Buildings Subjected to Natural Hazards, *Journal of Architectural Engineering*, **22** (2014) 4, doi: 10.1061/(ASCE)AE.1943-5568.0000153
- [2] Noshadravan A., Miller T.R.; Gregory J.G.: A Lifecycle Cost Analysis of Residential Buildings Including Natural Hazard Risk, *Journal of Construction Engineering and Management*, **143** (2017) 7, doi: 10.1061/(ASCE)CO.1943-7862.0001286
- [3] Mahmoud M., Cheng G.: Framework for Lifecycle Cost Assessment of Steel Buildings under Seismic and Wind Hazards, *Journal of Structural Engineering*, **143** (2016) 3, doi: 10.1061/(ASCE)ST.1943-541X.0001663
- [4] Mladineo, N., Mladineo, M., Benvenuti, E., Kekez, T., Nikolić, Ž.: Methodology for the Assessment of Multi-Hazard Risk in Urban Homogenous Zones, *Applied Sciences*, **12** (2022) 12843, doi: 10.3390/app122412843
- [5] Wang, Q., Liu, K., Wang, M., Koks, E.E.: A River Flood and Earthquake Risk Assessment of Railway Assets along the Belt and Road, *International Journal of Disaster Risk Science*, **12** (2021) 553-567, doi: 10.1007/s13753-021-00358-2
- [6] GNDT-SSN: Scheda di Espozione e Vulnerabilita e di Rilevamento Danni di Primo e Secondo Livello (Murata e Cemento Armato), Rome, Italy, 1994
- [7] Nikolić, Ž., Runjić, L., Ostojić Škomrlj, N., Benvenuti, E.: Seismic Vulnerability Assessment of Historical Masonry Buildings in Croatian Coastal Area, *Applied Sciences*, **11** (2021) 5997, doi: 10.3390/app11135997
- [8] Nikolić, Ž., Benvenuti, E., Runjić, L.: Seismic Risk Assessment of Urban Areas by a Hybrid Empirical-Analytical Procedure Based on Peak Ground Acceleration, *Applied Sciences*, **12** (2022) 3585, doi: 10.3390/app12073585
- [9] HRN EN 1998-1:2011. *Eurocode 8: Design of Structures for Earthquake Resistance - Part 1: General Rules, Seismic Actions and Rules for Buildings*, Hrvatski zavod za norme, Zagreb, 2011
- [10] HRN EN 1998-3:2011: *Eurocode 8: Design of Structures for Earthquake Resistance - Part 3: Assessment and Retrofitting of Buildings*; Hrvatski zavod za norme, Zagreb, 2011
- [11] 3MURI Software, Professional version, S.T.A. DANA, Torino, 2019
- [12] Nikolić, Ž., Srzić, V., Lovrinović, I., Perković, T., Šolić, P., Kekez, T.: Coastal Flooding Assessment Induced by Barometric Pressure, Wind-Generated Waves and Tidal-Induced Oscillations: Kaštela Bay Real-Time Early Warning System Mobile Application, *Applied Sciences*, **12** (2022), 12776, doi: 10.3390/app122412776
- [13] Kekez, T., Andricevic, R., Knezic, S.: Flood Risk Modeling under Uncertainties: The Case Study of Croatia, *Water*, **14** (2022) 1585, doi: 10.3390/w14101585

Geodetski radovi u postupku sanacije rijeke Mure u Miklavcu

Mladen Zrinjski¹, Antonio Tupek¹, Željko Kontak²

¹Sveučilište u Zagrebu Geodetski fakultet, Kačićeva 26, 10000 Zagreb

²Stjepana Vukovića 4, 42000 Varaždin

Sažetak: *Za potrebe sanacije postojeće obaloutvrde desne obale rijeke Mure u mjestu Miklavac, u Hrvatskoj, obavljena je geodetska izmjera na osnovi koje je izrađen sanacijski projekt. Naglašena je važnost geodezije u projektiranju i gradnji hidrotehničkih objekata. Opisane su primijenjene metode geodetske izmjere i odgovarajući instrumentarij. Prikazana je geodetska situacija izmjerenog stanja s preklapom na digitalnom ortofotu te poprečni profili.*

Ključne riječi: *sanacijski projekt, geodetska situacija, digitalni ortofoto, poprečni profil, rijeka Mura*

1. Uvod

Rijeke su oduvijek bile u fokusu ljudskih aktivnosti. Važnost tih aktivnosti ogleda se u koristi koje se dobivaju od rijeka i u neophodnosti zaštite područja od poplava i erozije. Također, nužnost zaštite okoliša daje dodatnu težinu iz razloga što rijekama prolazi medij (voda) kojim se zagađenje može vrlo brzo prenijeti i proširiti na velika područja. Jednaka važnost daje se očuvanju prirodnih ljepota rijeka. Iz tih potreba proizlaze inženjerski zadaci koji pomažu u rješavanju problema [1].

Važnu ulogu u rješavanju inženjerskih zadataka ima geodezija. Geodezija je nezamjenjiva pri projektiranju, gradnji i upotrebi bilo kojeg građevinskog objekta. Zbog toga je nužno poznavanje točnosti koju je moguće postići geodetskim mjerenjima. Taj podatak, kombinirano sa spoznajama o mogućnostima geodetskih instrumenata i mjernih metoda, omogućit će inženjeru uspješan završetak projekta na najekonomičniji način i u najkraćem mogućem roku [2].

U ovome radu opisana je geodetska izmjera za potrebe izrade elaborata sanacije postojeće obaloutvrde desne obale rijeke Mure (stacionaža rkm 58) u mjestu Miklavec, u Međimurskoj županiji u Hrvatskoj.

2. Rijeka Mura

Rijeka Mura izvire u Austriji, u Hohe Tauern i svoj tok nastavlja preko Slovenije, Mađarske i Hrvatske. Njezina duljina je 465 km, a veličina sliva 14.304 km² preko Drave se pridružuje riječnom sustavu Dunav. Na svojem donjem toku u duljini od približno 100 km čini državnu granicu (35 km austrijsko-slovenska, 20 km hrvatsko-slovenska, 45 km hrvatsko-mađarska). Izvire iz više izvora, od kojih je najznačajniji Murursprung sa svojim protokom od 100 l/s, a koji se nalazi na nadmorskoj visini 1898 m. Primajući još nekoliko manjih izvora, potok se u blizini naselja St. Michel pretvara u jasno definiranu rijeku. Rijeka Mura tipična je rijeka Karpatskog bazena. Sposobna je vrlo brzo promijeniti svoje korito, teče na svom aluviju i u prošla dva i pol stoljeća doživjela je više regulacijskih razdoblja [3].

3. Regulacija rijeke Mure

Regulacija rijeke Mure može se podijeliti na tri velika razdoblja. Prvo razdoblje obuhvaća 16. i 17. stoljeće, za koje su karakteristični utjecaji koji štite lokalne interese. Tadašnji radovi održavanja odnosili su se samo na korito vodotoka, ali nisu osigurali zaštitu od poplava naselja. Njihova efikasnost bila je upitna, jer između dviju poplava samo su na manjoj dionici “napravili red” i već je naredna poplava odnijela, srušila ili zaobišla objekte izgrađene za stabilizaciju korita [3].

U drugom razdoblju (u vrijeme Austro-Ugarske Monarhije) slijede usklađeni radovi većeg opsega koji su imali za cilj osigurati plovidbu. U tom su razdoblju pokušali regulirati rijeku s prokopima i izgradnjom obrambenih nasipa, ali te intervencije nisu bile međusobno usklađene. Izrađen je idejni projekt regulacije rijeke Mure, ali do realizacije tih projekata nije došlo. Prilikom izvedbe prokopa izgrađeni su umjetni kanali manjih dimenzija i ostavili rijeci da sama oblikuje krajnji profil korita. S presječenim meandrom kasnije su upravljali kao s mrtvim rukavcem. S obzirom da su pojedini prokopi promijenili vlasničke odnose, tehničkim je radovima uvijek prethodila dugotrajna procedura usklađivanja s vlasnicima [3].

Danas se regulacijom rijeke Mure uglavnom štite naselja od poplava. Sustav obrane od poplava sastoji se od glavnoga murskog nasipa, nasipa Podturen i nasipa Sv. Martin. Uzvodno od Podturna do Čestijanca uglavnom je visoka desna obala rijeke Mure (osim područja kod Sv. Martina), pa nije potrebno sveobuhvatno štititi područje od velikih voda. Prije izgradnje obrambenog sustava za Muru, rijeka se izlivala već

kod Novakovca i Podturna te se po nižim terenima slijevala, plaveći plodne površine sve do Kotoribe. Vrlo često murska voda dotjecala je do kanala Bistrec – Rakovnica, a potom istim u Dravu. Obrana od poplava područja uz rijeku Muru na dionici nizvodno od Podturna riješena je izgradnjom nasipa. Izgradnjom nasipa poplavno je područje od 11.500 ha smanjeno na 3800 ha (područje između rijeke Mure i nasipa). Pored glavnih nasipa izgrađeni su usporni nasipi uz pritoke, od kojih je najznačajnija Trnava (izgrađeni su lijevi i desni usporni nasip duljine 3,3 km). Sustav za obranu od poplava čine još hidrotehnički zahvati na slivovima potoka te elementi tog sustava kao što su retencije i kanali [4].

4. Građevine za regulaciju rijeka

Regulacije prirodnih vodotoka skup su gradnji i mjera kojima se mijenjaju prirodne osobine na vodotoku i njegovu slivnom području radi: racionalnije upotrebe voda, efikasnije zaštite od štetnog djelovanja voda iz vodotoka i efikasnije zaštite vodotoka od zagađenja. Ovisno o namjeni regulacija, potrebno je u većoj ili manjoj mjeri utjecati na promjenu prirodnih osobina vodotoka i otuda proizlaze inženjerske zadaće. No u tome treba biti jako oprezan i nikako se ne smije zanemariti da su vodotoci dio prirode koja se ravna po svojim zakonitostima. Uspješnost rješavanja spomenutih inženjerskih zadataka vezana je uz stupanj razumijevanja prirode vodotoka. Nasilno rješavanje uvjetuje žestok odgovor, rezultira neracionalnim i skupim rješenjima [1].

Građevine za uređenje vodnog toka su skupe. Razlog je veliki obim radova i specifičnost uvjeta izvođenja. Stoga se traže jeftina tehnička rješenja i to u dva smjera. Prvo, koriste se prirodni materijali kojih ima u blizini zahvata, a kao drugo koriste se sposobnosti vodotoka da sam gradi svoje korito. To znači da će se manjim zahvatima tok vode usmjeriti tako da erodira dio korita koji se želi produbiti (ili proširiti), odnosno usporiti ćemo tok na onim mjestima gdje želimo da se korito zasipa vlastitim nanosom vodotoka.

Regulacijske su građevine s konstrukcijskog aspekta jednostavne, međutim odabir tipa, razmještaj u prostoru i njihovo oblikovanje spadaju u grupu složenih inženjerskih izazova. Regulacijske građevine treba razumjeti ne kao osamljene objekte, već kao dio vodotoka koji će u sustavu, s obzirom na nove uvjete, poprimiti drugačija obilježja. Na drugačiji će način teći voda, nanos će se kretati drugačije, a korito vodotoka poprimit će drugačiji oblik. Sve to treba imati na umu, stoga je primjerenim proračunima potrebno predvidjeti te promjene, kako bi krajnji učinak bio upravo onakav kakav želimo postići.

Regulacijske građevine treba koristiti kako bi se utjecalo na uzroke neželjenih stanja u koritu, a ne na saniranje posljedica toga stanja. Odabir tipa regulacijskih građevina koje će se koristiti za neki zahvat, prvenstveno ovisi o namjeni regulacija. Osnovne

namjene regulacija su povećanje erozije korita i njegovo produbljivanje, omogućavanje pronosa nanosa bez smetnji (pravilan pronos nanosa), smanjenje erozije i izazivanje taloženja na određenim mjestima, povećanje protočnosti korita i kombinacija prethodnih namjena.

Glavne regulacijske građevine su [1]:

- deponije (kamene naslage)
- obaloutvrde
- prave paralelne građevine
- regulacijska pera
- pregrade
- prokopi
- kanali
- nasipi.

5. Obavljeni geodetski i građevinski radovi

Za potrebe izrade sanacijskog projekta primijenjene su sljedeće metode geodetske izmjere:

- polarna metoda (tahimetrija)
- CROPOS (CROatian POSition System)
- akustične metode mjerenja dubina
- trigonometrijsko određivanje visinskih razlika.

U nastavku će biti opisani geodetski i građevinski radovi za potrebe izgradnje obaloutvrde u mjestu Miklavec u Medimurskoj županiji, u Hrvatskoj.

Na zahtjev investitora "Hrvatske vode" u kolovozu 2014. godine na desnoj obali rijeke Mure, stacionaža rkm 58+000, kod mjesta Miklavec izmjereno je pet poprečnih profila. Uz to je izmjerena obala od postojeće obnovljene obaloutvrde uzvodno do spruda u duljini od približno 200 m. Profili su numerirani od najuzvodnijeg PROF5 do krajnjega nizvodnog PROF1, s razmakom od približno 40 m. Mjerenja su obav-

Ijena jednofrekvencijskim echosonderom *Navitronic NS10* kojim se mjere dubine, GNSS RTK prijamnikom kojim se određuju koordinate s vezom na VPPS CROPOS-a u Hrvatskom državnom koordinatnom sustavu (HDKS) i geodetskom mjernom stanicom *Topcon GPT-7501*. Mjerenja su obavljena u svrhu izrade elaborata sanacije postojeće obaloutvrde s ciljem zaštite naselja Miklavec od približavanja desne obale rijeke Mure zbog erozivnog djelovanja vode.

Radovi na izgradnji obaloutvrde započinju raščišćavanjem lokacije izgradnje objekta. Prilikom raščišćavanja terena potrebno je posjeći i ukloniti žbunje i stabla na pokosu obale rijeke Mure na mjestu izgradnje obaloutvrde. Nakon raščišćavanja, teren se poravna te se izvodi geodetska i hidrografska izmjera profila korita i obale kao “nulti snimak”. Taj geodetski snimak (“nulti snimak”) služi kako bi se utvrdilo početno stanje obale i korita neposredno prije izgradnje objekta. Nakon provedbe “nultog snimka” potrebno je izvesti ucertavanje snimljenog stanja na projektirane elemente građevine te utvrditi razlike koje mogu nastati u potrebnim količinama materijala za izgradnju, do kojih može doći jer su od vremena projektiranja do vremena izgradnje moguće promjene u geometriji obale i korita na lokaciji izgradnje objekta.

Rijeka je prirodni tok vode, koji pod utjecajem gravitacije teče koritom što ga sama erodira i formira. Prirodno je za očekivati da tijekom vremena može doći do promjena u geometriji poprečnih profila na promatranom području uslijed erozijskog djelovanja vode. Rijeka uslijed svoga prirodnog toka svojim vučnim silama transportira riječni nanos duž svog korita. Riječni se nanos unutar korita prirodno deponira te uslijed djelovanja vučnih sila ponovno pomiče i deponira na drugim lokacijama. Slijedom mogućih morfoloških promjena u geometriji korita i obale rijeke Mure, nalaže se nužnim provesti snimak obale i korita neposredno prije izgradnje građevina.

Nakon provedbe “nultog snimka” te ucertavanja projektiranih elemenata na snimljene profile i analize količina, provodi se iskolčenje projektiranih elemenata objekta. Elaborat iskolčenja te iskolčenje građevine mora obaviti osoba ovlaštena za obavljanje poslova državne izmjere i katastra nekretnina (ovlašteni geodetski inženjer).

Važno je istaknuti da radovi na izgradnji obaloutvrde trebaju biti planirani za razdoblje godine kada se bilježe niski vodostaji rijeke Mure, kako radovi, strojevi i dijelovi sustava ne bi bili ugroženi pojavom visokih voda.

Kako bi se izgradili projektirani elementi konstrukcije obaloutvrde, potrebno je provesti iskop kojim se definira projektom predviđena geometrija podloge konstrukcije. Iskop se provodi bagerom s direktnim utovarom iskopanog materijala u kamion. Iskop materijala izvodit će se dijelom s kote visoke obale do dubine dosega ruke bagera, a dijelom s radnog platoa koji će biti definiran izgradnjom nožice obaloutvrde. Iskopani materijal se istovaruje na privremenu deponiju na obali rijeke. Taj materijal koristit će se za nasipanje na dijelovima poprečnih profila, u količinama u kojima je raspoloživ, kako bi se definirao projektirani oblik pokosa, a sve u skladu s nacrtima

poprečnih profila danim u projektu. Preostale potrebne količine materijala, ukoliko se ukaže potreba, dovest će se s pozajmišta.

Kamena nožica obaloutvrde od lomljenog kamena polaže se direktno na pripremljeno prirodno tlo unutar korita rijeke Mure. Radovi na izradi tog dijela obaloutvrde mogu se izvoditi ili strojno s plivajućeg pontona ili direktno s platoa postojećeg nasipa, ukoliko postoji vjerojatnost da se radovi izvode s obale izvedbom pristupne rampe na pokos buduće obaloutvrde.

Slojevi obaloutvrde rade se strojno bagerom, dijelom s radnog platoa, odnosno nožice obaloutvrde, a dijelom s kote visoke obale, sve zavisno o tehnološkim mogućnostima dosega ruke bagera odabranog izvođača radova. Za radove je potrebno birati stroj s većim dosegom ruke kako bi se radovi mogli lakše provoditi.

Sloj šljunka radi se u sloju debljine 30 cm krupnoće zrna od 0 do 60 mm. Krupnoća zrna šljunka ne smije biti manja kako ne bi došlo do ispiranja kroz oblogu. Šljunak se dovozi kamionom te se strojno uz pomoć bagera ugrađuje po pokosu obale uz potrebno lagano zbijanje i oblikovanje projektiranog pokosa.

Kamen se kamionom dovozi do lokacije ugradnje te se pomoću bagera razastire po pokosu obale. Zatim je tako razastrt kamen po pokosu obaloutvrde potrebno rolirati, odnosno ručno složiti i poravnati. Prilikom ručnog preslagivanja obloge koriste se ručni alati, čekići i nabijači kako bi se kamen mogao čim bolje nabiti i složiti.

Nakon završetka građevinskih radova izrađuje se geodetski snimak izvedenih radova s ucrtavanjem na projektirane elemente.

Geodetska izmjera gotovo cijelog područja, osim kanala, obavljena je GNSS RTK prijammikom *Topcon V*. Taj instrument koristi vezu na CROPOS te se primjenom VPPS-a (visoko precizni pozicijski servis) obavlja geodetska izmjera. Naselje Miklavac nalazi se u Međimurskoj županiji u 6. zoni Gauss-Krügerove projekcije. Time su definirani parametri transformacije i koordinatni sustav. Prilikom izmjere primijenjeno je kodiranje detalja radi brže izmjere i kasnije obrade podataka.

Polarna metoda primijenjena je za izmjeru kanala, jer na tom području nije bilo CROPOS signala zbog šumom zaraštenog terena. Geodetska izmjera kanala obavljena je geodetskom mjernom stanicom *Topcon GPT-7501*. Iz određenih koordinata stajališta instrumenta i orijentacije te izmjerenih veličina (kutovi i duljine) dobiveni su elementi potrebni za računanje koordinata detaljnih točaka kanala.

Poprečni profili na rijeci Muri izmjereni su integracijom jednofrekvencijskog ultrazvučnog dubinomjera *Navitronic NS10* i GNSS RTK prijammika *Topcon V*.

Prije izmjere bilo je potrebno instrumentarij montirati na čamac. Nakon toga upiše se u registrator GNSS RTK prijammika visina između dna sonde dubinomjera i dna

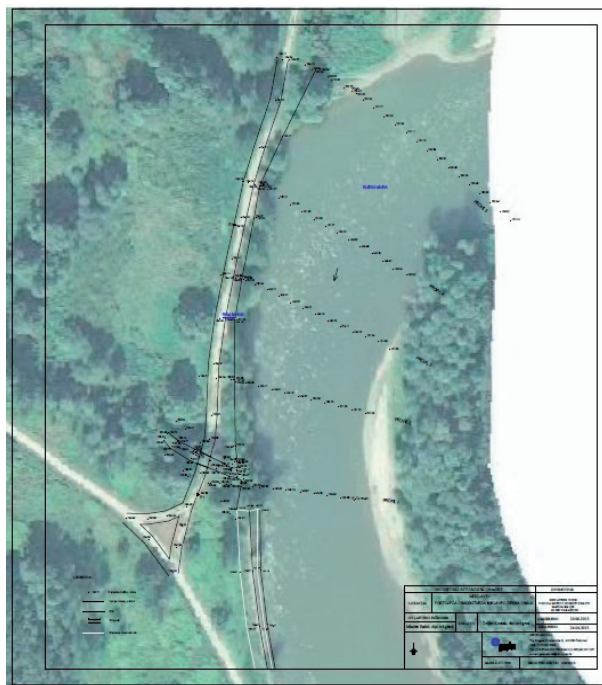
antene GNSS RTK prijavnika te se podesi jačina osjetljivosti i kontrast dubinomjera. Snimanje dna korita obavljeno je dubinomjerom montiranim na čamac s gustoćom mjerenih točaka od 1 do 5 m. Položaj čamca i koordinate točaka profila određeni su GNSS RTK prijavnikom *Topcon V*. Sustav satelitskog pozicioniranja i sustav ultrazvučnog mjerenja dubina povezuju se tako da se diskretnoj točki na kojoj je izmjerena dubina dodijeli pozicija dobivena metodom satelitskog pozicioniranja [5].

6. Obrada podataka mjerenja i prikaz rezultata

Za grafičku obradu podataka primijenjen je programski paket AutoCAD Map 3D. Postupak rada započinjemo tako da koordinate učitamo u AutoCAD te ih spajamo, ovisno o skici koju smo vodili na terenu. Podatci su tematski organizirani u slojeve (engl. *layers*). Ovisno o vrsti, podatak se dodjeljuje odgovarajućem sloju.

Kao konačan rezultat geodetske izmjere, izrađena je geodetska situacija izmjerenog stanja s preklopom na digitalnom ortofotu (DOF) u mjerilu 1:500 (Slika 1, [6]) te pet poprečnih profila u mjerilu 1:100/100.

Na Slici 2 prikazan je poprečni profil br. 1 [6], a na Slici 3 poprečni profil br. 3 [6].



Slika 1: Geodetska situacija s preklopom na digitalnom ortofotu [6]

Geodezija ima važnu ulogu u rješavanju inženjerskih zadataka. Nezamjenjiva je pri projektiranju, gradnji i upotrebi bilo kojeg građevinskog objekta, pa tako i hidrotehničkog objekta (obaloutvrde). Građevine za uređenje vodnog toka su skupe. Razlog tome je veliki obim radova i specifičnost uvjeta izvođenja. Zbog toga je važno objekt projektirati i izgraditi tako da zadovolji sve standarde ekološke i građevinske struke uz minimalne troškove, a geodezija u tome ima značajni doprinos.

8. Literatura

- [1] Kuspilić, N.: *Hidrotehničke građevine – 2 dio*, skripta, Građevinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2008
- [2] Pribičević, B., Medak, D.: *Geodezija u građevinarstvu*, Građevinski fakultet Sveučilišta u Rijeci, Zagreb, 2003
- [3] Toth, G., Engi, Z., Majdan, J., Fabian, S. A.: Historijsko-morfološka rekonstrukcija inundacije rijeke Mure, *Ekonomska i ekohistorija: časopis za gospodarsku povijest i povijest okoliša*, **9** (2013) 1, 28-34
- [4] Hrvatske vode: *Dovođenje murskog nasipa u funkcionalno stanje (km 22+594–25+912)*, elaborat zaštite okoliša, Hrvatske vode, Zagreb, 2012
- [5] Pribičević, B.: *Pomorska geodezija*, Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2005
- [6] Kontak, Ž.: *Geodetski radovi u postupku sanacije rijeke Mure u Miklavcu*, diplomski rad, Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2015

Optički i zaštitni učinak celuloznih supstrata obrađenih optičkim bjelilima

Kristina Šimić¹, Tanja Pušić¹, Ivo Soljačić¹, Tihana Dekanić¹

¹Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Sažetak: Optička bjelila su organski spojevi, najčešće derivati stilbena, kumarina, pirazolina ili benzoksazola, koji se primjenjuju u procesima oplemenjivanja i njege s ciljem povećanja stupnja bjeline tekstilija. Osim što doprinose bjelini tekstilija, optička bjelila povećavaju stupanj njihove zaštite od štetnog ultraljubičastog (UV) zračenja, koje tijekom duljeg izlaganja može izazvati alergije i potencijalno maligna oboljenja kože. Određeni tekstilni materijali mogu smanjiti ili blokirati UV zračenje, a stupanj postignute zaštite vrednuje se kroz UPF (engl. Ultraviolet Protection Factor). U ovom radu vrednovan je optički i zaštitni učinak celuloznih supstrata, filter papira i pamučne tkanine, prije i nakon obrade u otopinama optičkog bjelila stilbenske strukture, koje je primijenjeno u koncentracijama 0,08 %, 0,12 % i 0,25 % pri sobnoj temperaturi. Utjecaj navedenih koncentracija otopina optičkog bjelila na svojstva odabranih supstrata praćen je metodama spektrofotometrije i fluorimetrije kroz analizu spektralnih karakteristika, UPF celuloznih supstrata i relativni intenzitet fluorescencije.

Ključne riječi: optičko bjelilo, celulozni supstrat, stupanj bjeline, UPF

1. Uvod

Optička bjelila su bezbojni ili slabo obojeni organski spojevi, koja umjesto kromofora sadrže fluorescentni sustav te imaju minimalno sedam dvostrukih veza [1]. Poput bojila namijenjeni su za određene supstrate prema afinitetu [2]. Fluorescencija pripada skupini fotoluminiscencije; elektromagnetsko zračenje uzrokuje pojavu hladnog svjetla [3,4]. Pobuđeni fotoni pogađaju elektrone koji dobivaju energiju s kojom idu na višu razinu, a prilikom povratka na početnu razinu emitiraju luminiscentno zračenje tj. vidljivo svjetlo u plavom području. Ova pojava se odvija uz batokromni pomak koji se još zove i crveni pomak budući da nastaju veći apsorpcijski maksimumi [5,6].

Za postizanje maksimalne bjeline potrebno je primijeniti određene, optimalne, koncentracije optičkog bjelila. Doziranjem veće koncentracije od optimalne, bjelina pada te nastaje boja koja ide prema žutom ili zelenom tonu. Fluorescencija raste do određene koncentracije, a potom se počinje smanjivati. Glavni uzroci smanjenja bjeline upotrebom prevelikih koncentracija optičkog bjelila su djelomična apsorpcija vidljivog svjetla, povećana apsorpcija ljubičastog i plavog svjetla te remisija viška žutog i zelenog. Također uzrok može biti nakupljanje optičkog bjelila na materijalu, što za rezultat ima pomicanje spektra fluorescencije na veće valne duljine, a čime se dobiva žućkasta nijansa. Koncentracijsko gašenje fluorescencije može biti zbog statičkog vanjskog mehanizma gašenja uzrokovano stvaranjem dimernih oblika molekula koje ne mogu fluorescirati ili kinetičkog vanjskog mehanizam gašenja zbog toga što se energija pobuđivanja jednih molekula gubi u sudarima drugih molekula istovrsne tvari [3,4]. Osim što povećavaju bjelinu tekstilnim materijalima optička bjelila služe i za povećanje UV zaštite pamučnih tkanina i njegovih mješavina [7].

Ozonska rupa je pronađena iznad Antartika 1986 godine, dok se poslije pokazalo kako ozonske rupe mijenjaju položaj tijekom određenog perioda. U Europi je također uočeno oštećenje ozonskog sloja, te zabrinjava stanjivanje ozonskog sloja. S toga je dugotrajni boravak na Suncu bez primijenjene adekvatne zaštite štetan za zdravlje na način da se može smanjiti imunitet, također mogu porasti alergije, nastati opekline kože te se potencijalno mogu razviti maligna oboljenja kože [8]. Faktor zaštite od UV zračenja označava se kao UPF (engl. *Ultraviolet Protection Factor*) koji označava koliko je tekstilni materijal blokirao UV-A i UV-B zračenja. Instrumentalno se određuju zaštitna svojstva tekstila prema količini prolaznog UV zračenja (transmisije) kroz ispitivani uzorak. Prema standardu Australija/Novi Zeland, AS/NZS 4399:1996, UPF može biti od 0 do 1000, dok ocjene od 0 do 50+ označavaju zaštitno djelovanje tekstila. Smatra se da tekstil ima zaštitno djelovanje već kod UPF 15, a povećanjem ocjene povećava se i stupanj zaštite, pri čemu najveću sposobnost zaštite ima tekstil s ocjenom 50+ [9].

U ovom radu korišteno je optičko bjelilo stilbenski derivat, koncentracija 0,08 %, 0,12 % te 0,25 % na dva celulozna supstrata, te je praćeno njihovo djelovanje na optičke i zaštitne fenomene supstrata. Metode remisijske spektrofotometrije, fluorimetrije i UV/Vis spektrofotometrije korištene su za karakterizaciju odabranih supstrata (pamučne tkanine i filter papira) prije i nakon postupka iscrpljenja.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Materijali

U radu su korištena dva celulozna supstrata: standardna predbijeljena pamučna tkanina (T) i filter papir (F), oznake 3w. Tkanina je od dobavljača wfk - Cleaning Technology Institute, dok je proizvođač filter papira Filtrak.

Površinska masa pamučne tkanine od 100 % pamuka je 175,6 g/m², dok je površinska masa filter papira od 100 % celuloze 65 g/m². Vez tkanine je platno, a stupanj bjeline $W_{\text{CIE}} = 64,6$. Promjer filter papira je 7,5 cm dok mu je stupanj bjeline $W_{\text{CIE}} = 39,9$. Masa uzorka pamučne tkanine je 0,8 g, dok je masa uzorka filter papira 0,3 g. Gustoća niti tkanine za osnovu je 25 l/cm kao i za potku. Finoća pređe osnove i potke je 29,5 tex.

Odabrano optičko bjelilo stilbenski derivat, 4,4'-bis-(triazinilamino)stilben-2,2'-disulfonat je trgovački proizvod Tinopal DMS-X, od proizvođača Ciba. Molekulska masa odabranog optičkog bjelila je 924,93 g/mol [10].

Priredene su različite koncentracije otopine optičkog bjelila od 0,08 %, 0,12 % i 0,25 % u destiliranoj vodi.

2.2 Postupak

Odabrani celulozni supstrati, pamučna tkanina (T) i filter papir (F) uranjani su u 20 cm³ priredene otopine optičkog bjelila. Ukupno vrijeme kupanja uzoraka u Petrijevim zdjelicama je 30 minuta, poslije 15 minuta uzorci su okrenuti na drugu stranu. Nakon provedenog postupka iscrpljenja uzorci tkanine i filter papira su obješeni kako bi se iscijedili te osušeni na zraku. Uzorci celuloznih supstrata su nakon sušenja ispitivani metodama, remisijske spektrofotometrije, fluorimetrije i UV/Vis spektrofotometrije.

2.3 Metode

Mjerenja su izvršena na remisijskom spektrofotometru Spectraflash SF 600+ CT, tt. Datacolor. Osvjetljenje je bilo standardno D65, nagib 8°, otvor blende veličine 20 mm, a područje mjerenja 360-700 nm. Pomoću izmjerenih spektralnih karakteristika programski su dobiveni stupanj bjeline prema CIE (W_{CIE}), odstupanje u tonu (TD) te ton (TV) celuloznih supstrata prije i poslije obrade optičkim bjelilom.

Intenzitet fluorescencije celuloznog supstrata izmjeren je na fluorimetru F-7000, Hitachi. Mjerno područje je od 400 do 600 nm, brzina skeniranja 240 nm/min, a napajanje 250 V. Uzorci su stavljeni u komoru gdje sekundarno fluorescentno svjetlo pada na fotoćeliju ispred koje je smješten filter za apsorpciju primarnog UV zračenja. Rezultati su izraženi kroz relativni intenzitet fluorescencije (Φ_{rel}).

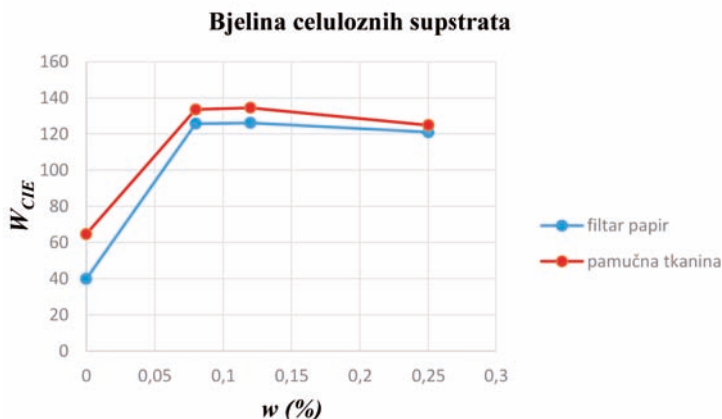
UPF vrijednosti izmjerene su na UV/Vis spektrofotometru, Cary50 Solascreen tvrtke Varian *in vitro* metodom, koji ima integriranu sferu. Izmjerene vrijednosti su u skladu sa standardom AS/NZS 4399 te označavaju koji stupanj zaštite ima materijal što je u ovom slučaju prilagođeno i za filter papir.

3. Rezultati i rasprava

Vrednovanje utjecaja koncentracije stilbenskog optičkog bjelila na celulozne supstrate praćeno je preko optičkih i zaštitnih učinaka celuloznih supstrata, mjerenjem vrijednosti stupnja bjeline, tona, odstupanja u tonu, relativnog intenziteta fluorescencije te vrijednosti UPF.

3.1 Spektralne karakteristike celuloznih supstrata

Utjecaj optičkog bjelila u koncentracijama od 0,08 %, 0,12 % i 0,25 % praćen je preko stupnja bjeline celuloznih supstrata, Slika 1 te odstupanja u tonu, Tablica 1.



Slika 1: Stupanj bjeline (W_{CIE}) celuloznih supstrata prije i nakon kupanja u otopinama optičkog bjelila

Stupnjevi bjeline celuloznih supstrata ovisno o koncentraciji optičkog bjelila imaju sličan tijek uz napomenu da su vrijednosti na Slici 1 za pamučnu tkaninu nešto veće u odnosu na filtar papir. Vrijednosti stupnjeva bjeline celuloznih supstrata obrađenih s 0,25 % optičkog bjelila su gotovo identične. Najveći stupanj bjeline imaju oba supstrata obrađena s 0,12 % optičkog bjelila, koji je za pamučnu tkaninu $W_{CIE} = 134,46$ dok je za filtar papir $W_{CIE} = 126,17$.

U Tablici 1 prikazane su promjene tona filter papira i pamučnih tkanina prije i nakon obrade gore navedenim koncentracijama optičkog bjelila.

Tablica 1: Promjena tona (TV, TD) pamučnih tkanina (T) i filter papira (F) obrađenih ili ne s različitim otopinama optičkog bjelila

Filter papir			Pamučna tkanina		
w (%)	TV	TD	w (%)	TV	TD
0	-0,5	R1	0	-0,1	-
0,08	-1,7	R2	0,08	0,6	G1
0,12	-1,5	R2	0,12	1,4	G1
0,25	2,6	G3	0,25	2,9	G3

Neobrađeni filter papir ima crveni ton (R1) koji se povećava na (R2) s povećanjem koncentracije optičkog bjelila 0,08 % i 0,12 %. Međutim, najveća koncentracija 0,25 % utječe na promjenu tona filter papira u zeleno (G3).

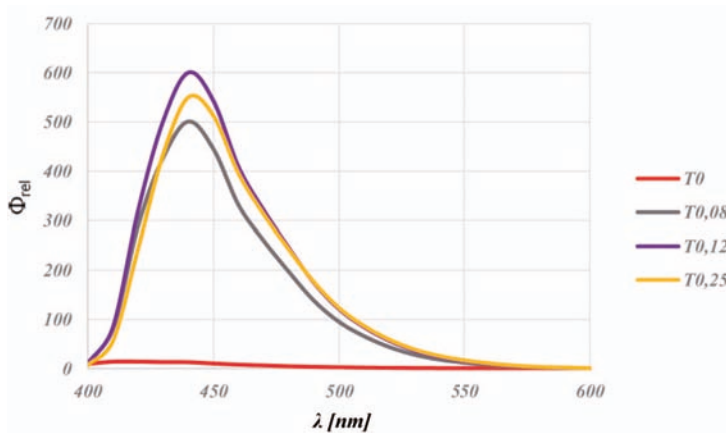
Pamučna tkanina ima zeleni ton (G1) nakon obrade s 0,08 % i 0,12 % optičkog bjelila, a nakon obrade s 0,25 % još zeleniji ton (G3). Obrada oba supstrata s 0,25 % optičkog bjelila ima isti utjecaj na stupanj bjeline i ton (G3), koji potječe od zelenkastog tona odabranog optičkog bjelila.

3.2 Relativni intenzitet fluorescencije

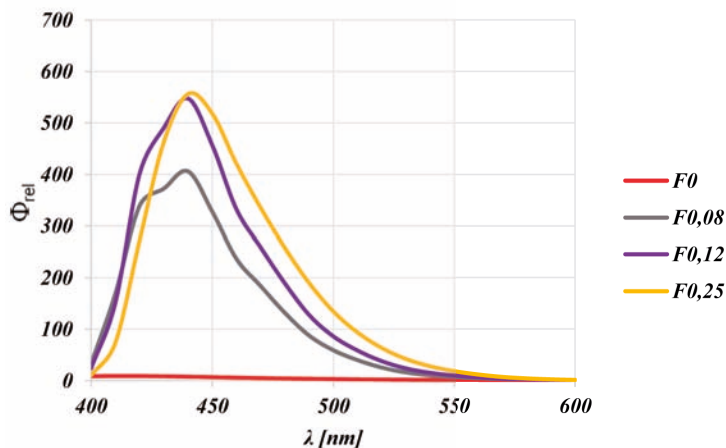
Slike 2 i 3 prikazuju krivulje relativnog intenziteta fluorescencije pamučne tkanine i filter papir obrađenih s 0,08 %, 0,12 % i 0,25 % optičkog bjelila.

Početna koncentracija optičkog bjelila 0,08 % naglo povećava relativni intenzitet fluorescencije pamučne tkanine, $\Phi_{rel} = 500$. Povećanjem koncentracije 0,12 %, relativni intenzitet fluorescencije se povećava za 100 jedinica ($\Phi_{rel} = 600$). Najveća koncentracija optičkog bjelila 0,25 % smanjuje relativni intenzitet fluorescencije na $\Phi_{rel} = 550$.

Relativni intenzitet fluorescencije obrađenog filter papira raste sporije s povećanjem koncentracije optičkog bjelila. Karakteristični pikovi krivulja za 0,12 % i 0,25 % optičkog bjelila gotovo se preklapaju, a maksimum je $\Phi_{rel} = 550$ za 0,25 % optičkog bjelila.



Slika 2: Relativni intenzitet fluorescencije pamučne tkanine prije i nakon obrade optičkim bjelilom



Slika 3: Relativni intenzitet fluorescencije filter papira prije i nakon obrade optičkim bjelilom

Usporedbom relativnih intenziteta fluorescencije pamučne tkanine, Slika 2, s onima od filter papira, Slika 3, uočava se viši relativni intenzitet fluorescencije za pamučnu tkaninu obrađenu s 0,08 % i 0,12 %, što se može pripisati razlikama u početnim stupnjevima bjeline ova dva supstrata.

3.3 UV zaštita

Utjecaj različitih koncentracija optičkog bjelila na UV zaštitna svojstva filter papira i pamučnih tkanina prikazan je u Tablici 2, gdje su navedene srednje vrijednosti UPF

i ocjena. Oba supstrata imaju izvrsnu zaštitu za sve navedene koncentracije optičkog bjelila. Pamučna tkanina ima malo nižu srednju vrijednost UPF za koncentraciju 0,08 % od filter papira ali i početna srednja vrijednost UPF tog supstrata je nešto manja. Početna ocjena pamučne tkanine bez optičkog bjelila je 10, dok je za filter papir 15.

Tablica 2: Ocjena UV zaštite za filter papir i pamučnu tkaninu bez ili s različitim koncentracijama optičkog bjelila

Filter papir			Pamučna tkanina		
w (%)	Srednja vrijednost UPF	Ocjena	w (%)	Srednja vrijednost UPF	Ocjena
0	21,394	15	0	11,124	10
0,08	1000,000	50+	0,08	891,712	50+
0,12	1000,000	50+	0,12	1000,000	50+
0,25	1000,000	50+	0,25	1000,000	50+

4. Zaključak

Utjecaj različite koncentracije optičkog bjelila na različite celulozne supstrate praćen je prema usporedbi optičkih i zaštitnih učinaka odabranih supstrata pamučne tkanine i filter papira, koji su, iako kemijski srodni, strukturalno različiti. Pamučna tkanina je izgrađena od dugih lanaca makromolekula celuloze za razliku od kraćih celuloznih lanaca filter papira. Ove različite strukturalne značajke utječu na njihovu dostupnost prilikom obrade optičkim bjelilom. Osim različite strukture različite su im početne vrijednosti stupnja bjelina i UPF-a. Stupanj bjeline pamučne tkanine veći je od stupnja bjeline filter papira, dok je UPF filter papira veći u odnosu na pamučnu tkaninu, što se može pripisati njegovoj kompaktnosti.

Koncentracije optičkog bjelila 0,08 % i 0,15 % povećavaju stupanj bjeline oba celulozna supstrata, dok koncentracija 0,25 % blago smanjuje njihov stupanj bjeline. Budući da je početna bjelina filter papira manja, manji je i stupanj bjeline od pamučne tkanine za sve koncentracije.

Relativni intenzitet fluorescencije oba supstrata se također povećava s povećanjem koncentracije optičkog bjelila. Samo koncentracija optičkog bjelila 0,25 % blago smanjuje relativni intenzitet fluorescencije pamučne tkanine.

Optička bjelila već pri maloj koncentraciji utječu na maksimalno povećanje UV zaštite pamučnih tkanina i filter papira.

Na temelju dobivenih rezultata potvrđene su optimalne koncentracije, 0,08 % i 0,15 % za postizanje povoljnih optičkih i zaštitnih učinaka, koji doprinose vizualnom doživljaju, sigurnosti i održivosti.

5. Literatura

- [1] Soljačić, I.: Preobraženje Kristovo u očima fizikalnog kemičara, *Obnovljeni život*, **52** (1997) 2, str. 151-159
- [2] Tiki, A.; Amin A., Kanwal A.: Chemistry of optical brighteners and uses in textile industries, *Pakistan Textile Journal*, **50** (2010) 7, str. 42-43
- [3] Soljačić, I.: O optičkim bjelilima, *Tekstil*, **21** (1972) 5, str. 377-398
- [4] Dekanić, T.: *Utjecaj fluorescentnih spojeva na svojstva pamučnih tekstilija u procesu pranja*, Doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, (2014)
- [5] Soljačić, I.; Grancarić, AM.: Ispitivanja efekata optičkih bjelila na tkaninama poliester/pamuk bijeljenjem vodikovim peroksidom, *Tekstil*, **24** (1975) 3, str. 173-182
- [6] Soljačić, I.; Katović, D., Grancarić, AM.: *Osnove oplemenjivanja tekstila: Pripremni procesi i strojevi za oplemenjivanje*, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb, (1992)
- [7] Saravanan, D.: UV Protection Textile Materials, *AUTEX Research Journal*, **7** (2007) 1, str. 53-62, doi: 10.1515/aut-2007-070106
- [8] Pezelj, E.; Tomljenović, A., Čunko, R.: Tekstil za zaštitu od Sunčeva zračenja, *Tekstil*, **53** (2004) 6, str. 301-316
- [9] Harrison, S L.; Downs, N.: Development of a Reproducible Rating System for Sun Protective Clothing That Incorporates Body Surface Coverage, *World Journal of Engineering and Technology*, **3** (2015) 3C, str. 208-214, doi: 10.4236/wjet.2015.33C031
- [10] Dekanić, T.; Pušić T., Soljačić I., Vojnović B., Valh J.: The Influence of Iron Ions on Optical Brighteners and Their Application to Cotton Fabrics, *Materials*, **14** (2021) 4995, str. 1-14, doi: 10.3390/ma14174995

Postojana obrada pamučne i pamuk/poliesterske tkanine s biopolimerom kitozana

Sandra Flinčec Grgac¹, Anita Tarbuk¹, Tihana Dekanić¹, Tea-Dora Biruš¹, Ana Palčić¹

¹Sveučilište u Zagrebu Tekstilno-tehnološki fakultet, Prilaz baruna Filipovića 28a, 10000 Zagreb

Sažetak: Kitozan je prirodni biopolimer koji ima dobru biokompatibilnost, bioapsorpciju, antiinfektivna, antibakterijska i hemostatska svojstva, ubrzava zacjeljivanje rana te se sve više koristi u antimikrobnoj obradi tekstila. Zbog sve većih zahtjeva za postojanošću antimikrobnih svojstava tijekom održavanja, istražuje se vezivanje kitozana na tekstil. Cilj istraživanja je postići postojanu obradu pamučne i pamuk/poliesterske tkanine, uz korištenje maleinske kiseline kao umreživača i natrijeva hipofosfit monohidrata kao katalizatora. U svrhu određivanja postojanosti obrade provedeno je 10 ciklusa održavanja prema ISO 6330:2021. Sposobnost umrežavanja kitozana s pamučnim i pamuk/poliesterskim tkaninama uz maleinsku kiselinu praćena je pomoću FTIR-ATR, prije i nakon obrade te nakon 3. i 10. ciklusa održavanja. Utvrđena je promjena mehaničkih svojstava prema ISO 13934-1:2013 i sposobnost upravljanja kapljevitom vlagom prema AATCC TM 197-2017. Maleinska kiselina se pokazala dobrim sredstvom za umrežavanje kitozana što je rezultiralo postojanom obradom.

Ključne riječi: pamuk, pamuk/poliester, kitozan, maleinska kiselina, FTIR-ATR

1. Uvod

Živimo u vremenu velikih zahtjeva vezanih uz racionalno, ekološko i ekonomsko upravljanje sirovinama, resursima i proizvodima jasno propisanih kroz strateške dokumente na globalnoj i nacionalnoj razini koji ukazuju na potrebu primjene modela kružnog gospodarstva [1]. Tekstilna industrija i znanstveno istraživački rad vezan uz proizvodnju i razvoj novih, višefunkcionalnih, ekološki i ekonomski prihvatljivih tekstilija prolazi također tranziciju s ciljem stvaranja proizvoda koji će zadovoljiti stroge zahtjeve i normative s jedne strane, postojanost traženih svojstava i zadovoljstvo korisnika s druge strane. Upravo iz navedenih razloga već dugi niz godina znanstvena istraživanja vezana uz predobradu i oplemenjivanje tekstilija usmjerena su na

primjenu tvari koje zadovoljavaju ekološka, ekonomska i održiva načela, a često su prirodnog porijekla. Zbog izvora iz kojeg se dobiva te svojih svojstava, biopolimer kitozana sve više se primjenjuje u postupcima predobrade i obrade tekstilija.

Kitozan je modificirani biopolimer koji se sastoji od D-glukozamina i N-acetil-D-glukozamina povezanih β -1,4-glikozidnom vezom, a dobiva se iz hitina procesom deacetilacije pri čemu se uklanjaju acetilne skupine iz hitina i dolazi do supstitucije reaktivnih amino skupina. Stupanj deacetilacije (engl. *degree of deacetylation*, DDA) određuje sadržaj slobodnih amino skupina u strukturi što utječe na kemijska i biološka svojstva kitozana [2, 3]. Glavni komercijalni izvori hitina su otpadni produkti morskih organizama poput egzoskeleta jastoga, rakova i škampa, no dobiva se i iz skeleta insekata te gljiva, a na tržištu se nalazi u obliku granula, listića i praha [4]. Odlikuje se dobrom biokompatibilnošću, bioapsorpcijom, te ima sposobnost zacjeljivanja rana, hemostatska, antiinfektivna, antibakterijska, netoksična i adsorpcijska svojstva.

Danas se kitozan sve više koristi za postizanje antimikrobnog djelovanja protiv širokog spektra mikroorganizama, pamučnih, poliesterskih i vunelih tekstilija [5, 6]. Antimikrobno djelovanje kitozana je temeljeno na nekoliko mehanizama. Neki od njih su: elektrostatska interakcija prilikom koje se kationske amino skupine kitozana vežu na anionske skupine mikroorganizama što dovodi do promjene permeabilnosti, čime se ometaju fiziološke aktivnosti bakterija što rezultira inhibicijom njihovog rasta [3], prodor kitozana kroz staničnu stijenku te sprečavanje sinteze proteina [7], taloženje na stanične membrane mikroorganizama čime se utječe na razmjenu hranjivih tvari, neprotonirane amino skupine kitozana mogu kelirati metalne ione na površini stanice što uzrokuje poremećaj rada stanične stijenke mikroorganizma [8]. Glavni nedostaci primjene kitozana kao antimikrobnog sredstva za tekstilije je ovisnost njegove aktivnosti o pH i temperaturi [6]. Kitozan pokazuje slabu topljivost pri pH-vrijednostima iznad 6,5 zbog gubitka kationske prirode [3, 9].

Njegovo svojstvo topljivosti je ispod pH-vrijednosti 5, te se za primjenu u oplemenjivanju tekstilija otapa najčešće u razrijeđenim slabim kiselinama kao što su octena, limunska, mliječna, mravlja, jantarna, jabučna, maleinska, 1,2,3,4-butantetrakarbonsilna i drugo [9 - 11] što predstavlja problem prilikom obrade celuloznih materijala kod kojih nerijetko uslijed uvjeta obrade dolazi do smanjenja mehaničkih svojstava. Također, kemijska modifikacija učinkovit je način poboljšanja topljivosti kitozana, te se mogu poboljšati fizikalno-kemijska svojstva. Kako bi se poboljšalo vezivanje kitozana na tekstilije često se primjenjuju različita sredstva za umrežavanje koja mogu doprinijeti postojanosti, ali i utjecati na željena svojstva zbog reakcije amino skupina sa sredstvom za umrežavanje. Iz tog razloga vrlo je važno izabrati najpovoljnije koncentracije sredstva za umrežavanje i samog kitozana. S ciljem postojane obrade tekstilija uz kitozan se koriste različiti umreživači (dimetilol dihidroksietilen urea (DMDHEU), smole s niskim sadržajem formaldehida, glutardialdehid (GA), 1,2,3,4-butantetrakarbonsilna kiselina (BTCA) i limunska kiselina (CA)) [9, 12-29].

U radu je istražena mogućnost primjene nižih koncentracija maleinske kiseline u odnosu na ranija istraživanja [9] s ciljem postojanog vezivanja kitozana na pamučnu i pamuk/poliester tkaninu te poboljšanja antimikrobne učinkovitosti. Utjecaj kiseline na vezanje kitozana ispitana je Fourierovom transformirajućom infracrvenom spektrofotometrijom nakon 3. i 10. ciklusa održavanja. Na uzorcima su također ispitana mehanička svojstva, antimikrobna svojstva i sposobnost prijenosa vlage.

2. Eksperimentalni dio

2.1 Materijal i obrade

Standardna pamučna tkanina (CO) i tkanina iz mješavine pamuk/poliester (CO_PES) za potrebe ovog istraživanja nabavljene su od tvrtke wfk-Testgewebe GmbH. Standardna pamučna tkanina tvrtke wfk (10A) definirana je u ISO 2267:1986 *Surface active agents – Evaluation of certain effects of laundering – Methods of preparation and use of unsoiled cotton control cloth*, dok je tkanina iz mješavine pamuk/poliester (20A) proizvedena tako da bi obje tkanine bile što sličnijih svojstava. Svojstva tkanina su sljedeća: CO – 100 % pamuk; CO_PES – 35 % pamuk, 65 % poliester; plošna masa 170 gm⁻²; platno vez; broj niti osnove/potke 27/27 cm⁻¹; finoća pređe 295 dtex.

Kitozan tvrtke Mathani Chitosan Pvt. Ltd. dobiven je donacijom tvrtke Tricomed SA. Molekulna masa kitozana je 80, stupanj deacetilacije 90, čestice promjera 0,5-1 μm. Maleinska kiselina (MA) tvrtke Scharlau, natrijevhipofosfit monohidrat (SHP) tvrtke Sigma-Aldrich i NF-9 (neionski tenzid s 9 etilenoksidnih skupina) tvrtke Kemo, korišteni su u ovom istraživanju. Priređena je kupelj koja sadrži 15 gl⁻¹ kitozana, 15 gl⁻¹ MA, 10 gl⁻¹ SHP i 2 gl⁻¹ NF-9. Tkanine su uronjene u kupelj u kojoj su odležavale 20 sati. Potom su obrađene u mikrovalnoj pećnici tvrtke Sharp, 5 min na 80 W, nakon čega je proveden postupak impregnacija-sušenje-kondenzacija uz efekt cijedenja, EC = 100 %. Kondukcijsko sušenje provedeno je na 100 °C kroz 2 min, a termokondenzacija na 150 °C kroz 3 min.

Potom je provedeno 10 ciklusa održavanja. Pranje je provedeno prema ISO 6330:2021 *Textiles – Domestic washing and drying procedures for textile testing* uz 20 g referentnog deterdženta Reference detergent 3 (ECE reference detergent 98) bez fosfata i bez optičkih bjelila tvrtke SDC Enterprises Ltd. Pranje je provedeno na 60 °C u stroju Wascator FOM71 CLS tvrtke Electrolux prema metodi 6N. Sušenje je provedeno u sušilici T5130LAB tvrtke Electrolux prema postupku F.

Svojstva tkanina su ispitana prije i poslije obrade, te nakon 3. i 10. ciklusa održavanja. Oznake i obrade navedene su u Tablici 1.

Tablica 1: Oznake i obrade tkanina iz pamuka i mješavine pamuk/poliestera

Oznaka	Obrada
CO	Standardna pamučna tkanina
CO_K1	Pamučna tkanina obrađena kitozanom
CO_K1_3W	Pamučna tkanina obrađena kitozanom nakon 3 ciklusa održavanja
CO_K1_10W	Pamučna tkanina obrađena kitozanom nakon 10 ciklusa održavanja
CO_PES	Tkanina iz mješavine pamuk/poliestera
CO_PES_K1	Tkanina iz mješavine pamuk/poliestera obrađena kitozanom
CO_PES_K1_3W	Tkanina iz mješavine pamuk/poliestera obrađena kitozanom nakon 3 ciklusa održavanja
CO_PES_K1_10W	Tkanina iz mješavine pamuk/poliestera nakon obrade kitozanom i provedenih 10 ciklusa održavanja

2.2 Metode

Karakterizacija površine i kemijskog sastava standardne pamučne tkanine (CO) i tkanine iz mješavine pamuk/poliestera (CO_PES) provedena je na Fourierovom transformacijskom infracrvenom spektrofotometru (FTIR, Spectrum 100, Perkin Elmer), ATR tehnikom. Izvedena su četiri skeniranja za svaki uzorak pri rezoluciji od 4 cm^{-1} između 4000 cm^{-1} i 380 cm^{-1} .

Prekidna sila (F [N]) i istežanje (ε [%]) određeni su prema HRN EN ISO 13934-1:2013 *Tekstil – Vlačna svojstva plošnog tekstila – 1. dio: Određivanje maksimalne sile i istežanja pri maksimalnoj sili metodom trake* na dinamometru Tensolab tvrtke Mesdan S.p.A. uz razmak među stezaljkama 100 mm, širinu uzorka 50 mm i predopterećenje od 2 N. Iz dobivenih vrijednosti sile prekida izračunato je mehaničko oštećenje prema ISO 4312:1989 *Surface active agents – Evaluation of laundering - Methods of analysis and tests for unsoiled cotton control cloth* gdje je U_m mehaničko oštećenje [%], F_0 sila prekida početne tkanine [N], F sila prekida obrađene i/ili oprane tkanine [N]:

$$U_m = \frac{F_0 - F}{F_0} \cdot 100 \text{ [%]}. \quad (1)$$

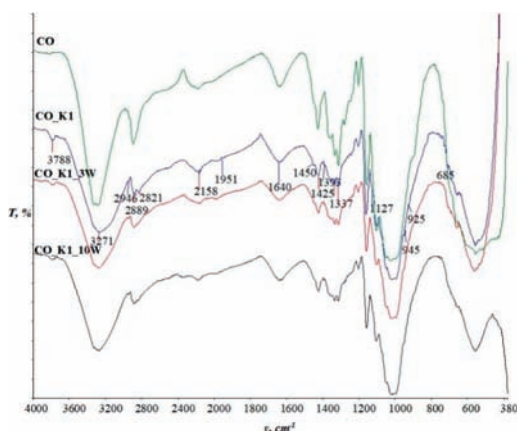
Ispitivanje antimikrobne učinkovitosti provedeno je na Nastavnom zavodu za javno zdravstvo dr. Andrija Štampar u skladu s ispitnom metodom AATCC TM 147-2016,

Antibacterial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method. Za ispitivanje antimikrobne učinkovitosti korišteni su sojevi Gram-pozitivne bakterije *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (*S. aureus*), Gram-negativne bakterije *Escherichia coli* ATCC 8739 (*E. coli*) i gljivice *Candida albicans* ATCC 10231 (*C. albicans*).

Ispitivanje sposobnosti upravljanja vlagom prema AATCC TM 195-2017 *Liquid Moisture Management Properties of Textile Fabrics* provedeno je na uređaju Moisture Management Tester M290 (MMT), tvrtke SDL Atlas pri čemu su dobivene sljedeće mjerne vrijednosti za gornju (engl. *Top surface*, T) - lice i donju (engl. *Bottom surface*, B) - naličje površinu tkanine: vrijeme vlaženja (engl. *Wetting Time*, WT [s]), prirast apsorpcije vlage (engl. *Absorption Rate*, AR [%s⁻¹]), maksimalni promjer vlaženja (engl. *Maximum Wetted Radius*, MWR [mm]), brzina razlijevanja (engl. *Spreading Speed*, SS [mms⁻¹]), indeks akumulativne sposobnosti jednosmjernog prijenosa (engl. *Accumulative One-way Transport Index*, R [%]) i ukupna sposobnost upravljanja (kapljevitom) vlagom (engl. *Overall (liquid) Moisture Management Capability*, OMMC).

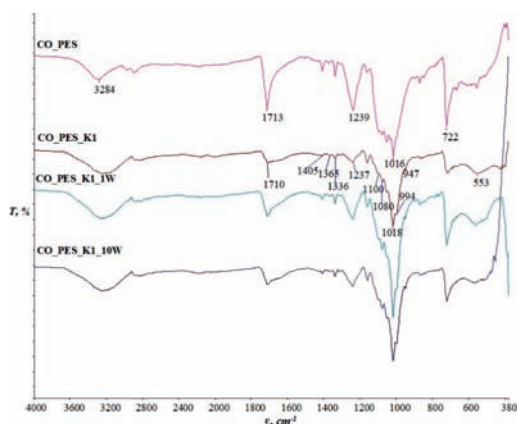
3. Rezultati s raspravom

U radu je istražena postojanost obrade biopolimerom kitozanom pamučne tkanine i tkanine iz mješavine pamuk/poliestera, uz korištenje maleinske kiseline kao umreživača i natrijevog hipofosfit monohidrata kao katalizatora. Fizikalno-kemijska karakterizacija provedena je nakon obrade kitozanom, te nakon 3. i 10. ciklusa održavanja. Spektralne krivulje dobivene FTIR-ATR analizom pamučne tkanine (CO) nakon obrade i održavanja prikazane su na Slici 1, a tkanine iz mješavine pamuk/poliestera (CO_PES) na Slici 2.



Slika 1: FTIR spektralne krivulje pamučne tkanine (CO) nakon obrade kitozanom (CO_K1), te nakon 3. (CO_K1_3W) i 10. (CO_K1_10W) ciklusa održavanja

Spektralne vrpce pamučne tkanine na 3341 cm^{-1} ukazuju na istežanje -OH skupina, koje se mijenja obradom kitozanom zbog preklapanja s istežanjem unutar N-H skupina kitozana. Spektralne vrpce CO_K1 pokazuju pojavu simetričnih i asimetričnih vibracija unutar C-H veza karakterističnih za polisaharide na valnim brojevima 2946 cm^{-1} i 2889 cm^{-1} , dok valni broj na 2821 cm^{-1} označava promjenu u metilnoj skupini. Vrh na 2158 cm^{-1} nešto je izraženiji u uzorku CO_K1 nego u neobrađenom uzorku standardne pamučne tkanine, što ukazuje na to da ona sadrži Si-H skupine iz dorade, a povećanje intenziteta u navedenom području nakon obrade ukazuje na prisutnost Si-H skupina u kitozanu, vjerojatno preostalih iz procesa pripreme kitozana. Vrh na 1640 cm^{-1} ima niži intenzitet u usporedbi s neobrađenim pamukom, a odgovara rastezanju C=O veze unutar celuloze pamuka. Može se pretpostaviti da je promjena intenziteta posljedica prisutnosti zaostalih N-acetilnih skupina u kitozanu. Na valnom broju 1450 cm^{-1} formirao se vrh koji je nastao zbog rastežanja unutar CH_2 skupine, dok su na 1425 i 1393 cm^{-1} uz CH_2 bile prisutne i CH_3 skupine. Prema literaturi, vrh na valnim duljinama 946 i 926 cm^{-1} predstavlja vezanje P-O skupine na trimetil skupinu, koja može biti prisutna u strukturi hitina. Na valnom broju 1495 cm^{-1} vidljiv je oštar vrh u slučaju neobrađene pamučne tkanine, nastao savijanjem -C-O-H skupine u -OH ravnini, dok je manje izražen nakon obrade kitozanom [24, 26, 28-33]. Sve fizikalno-kemijske promjene prikazane u spektralnim vrpčama obrađenih uzoraka nakon 3. i 10. ciklusa održavanja jasno su vidljive i ukazuju na trajnu promjenu fizikalno-kemijskih svojstava uzoraka tkanina obrađenih kitozanom. U usporedbi sa spektralnim vrpčama uzoraka obrađenih u kupelji koja je sadržavala 25 g l^{-1} maleinske kiseline uz dodatak 15 g l^{-1} kitozana CO_K2 [9] jasno je vidljivo da su promjene na fizikalno-kemijskoj razini vidljive iz spektralnih vrpca uzorka znatno veće i gotovo neizmijenjene nakon provedenog 3. i 10. ciklusa pranja kod uzorka CO_K1. Navedeno jasno upućuje da je došlo do postojanog vezivanja kitozana na celulozni polimer pamuka posredstvom maleinske kiseline prema ranije prikazanom mehanizmu [9].



Slika 2: FTIR spektralne krivulje tkanine iz mješavine pamuk/poliestera (CO_PES) nakon obrade kitozanom (CO_PES_K1), te nakon 3. (CO_PES_K1_3W) i 10. (CO_PES_K1_10W) ciklusa održavanja

Iz spektralnih vrpca uzorka tkanine iz mješavine pamuk/poliestera (CO_PES) vidljiv je oštar vrh koji odgovara vibracijama unutar esterskih veza u području valnog broja 1710 cm^{-1} . Obradom kitozanom vidljiv je mali pomak valnog broja, ali i izrazito slab intenzitet vrha u ovom području, što ukazuje na prigušenje vibracija zbog prisutnosti kitozana. Nastala promjena vidljiva je u svim uzorcima čak i nakon 3. i 10. ciklusa održavanja. C-O skupine prisutne su na valnim brojevima 806 i 769 cm^{-1} te na 1576 cm^{-1} u uzorku tkanine CO_PES. Istezanje C=O koje potvrđuje rezidualne N-acetilne skupine vidljivo je na 1341 cm^{-1} , kao što je prisutnost C=O u neobrađenoj tkanini na 1312 cm^{-1} . Valni brojevi 1131 i 1100 cm^{-1} ukazuju na vibraciju unutar -C-O-C-. Vrh na 1080 cm^{-1} ukazuje na istezanje C-O veze, kao i vrh na 687 cm^{-1} koji ukazuje na prisutnost C-O skupine. Vrh na 1405 cm^{-1} ukazuje na rastezanje N-H veze. Asimetrično istezanje CH_2 vidljivo je na valnom broju 1365 cm^{-1} , dok je istezanje unutar C-H vidljivo na 868 cm^{-1} u obrađenom uzorku i na 788 cm^{-1} u neobrađenom uzorku CO_PES tkanine. Primjećuje se da su promjene na fizikalno-kemijskoj razini uzoraka obrađenih s kitozanom pripremljenim u kupelji uz dodatak 15 g l^{-1} veće u odnosu na uzorak obrađivan istom količinom kitozana ali uz dodatak 25 g l^{-1} maleinske kiseline [9, 30-39].

Rezultati mehaničkih svojstava pamučne tkanine i tkanine iz mješavine pamuk/poliestera nakon obrade kitozanom te 3. i 10. ciklusa održavanja, iskazani putem sile prekida, F [N], prekidnog istezanja, ε [%] i mehaničkog oštećenja, U_m [%], prikazani su u Tablici 2.

Tablica 2: Mehanička svojstava pamučne tkanine (CO) i tkanine iz mješavine pamuk/poliestera (CO_PES) nakon obrade kitozanom te 3. i 10. ciklusa održavanja

Uzorak	F_o [N]	ε_o [%]	U_{mo} [%]	F_p [N]	ε_p [%]	U_{mp} [%]
CO	726	8,400	-	803	21,800	-
CO_K1	471	10,900	35,12	472	23,400	41,22
CO_K1_3W	480	13,587	33,88	424	23,210	47,20
CO_K1_10W	436	12,800	39,94	471	21,500	41,34
CO_PES	1044	14,900	-	873	27,900	-
CO_PES_K1	964	18,300	7,66	772	31,900	11,57
CO_PES_K1_3W	937	18,843	10,25	795	32,135	8,93
CO_PES_K1_10W	917	18,800	12,26	800	30,000	8,36

*sila prekida u smjeru osnovnih (F_o [N]) i potkinih niti (F_p [N]), prekidno istezanje osnovnih (ε_o [%]) i potkinih niti (ε_p [%]), mehaničko oštećenje u smjeru osnovnih niti (U_{mo} [%]), mehaničko oštećenje u smjeru potkinih niti (U_{mp} [%])

Iz rezultata prekidnih sila vidljivo je da je došlo do mehaničkog oštećenja obje ispitivane tkanine nakon obrade kitozanom. Oštećenje je značajnije kod pamučne tkanine nego kod tkanine iz mješavine pamuka/poliestera, jer se obrađivalo u kiselom mediju neophodnom za aktivaciju kitozana. Pamuk ima veću osjetljivost na djelovanje kiseline u odnosu na poliester koji zadržava čvrstoću u kiselom mediju, a treba istaknuti i značajno veći broj slobodnih skupina u pamuku kroz koje je kiselina mogla prodrijeti. Nakon provedenih postupaka obrade i održavanja obrađenih tkanina vidljivo je da su najveća mehanička oštećenja nastala uslijed procesa obrade zbog kiselog medija i visokih temperatura termokondenzacije.

U Tablici 3 prikazani su rezultati antimikrobne učinkovitosti uzoraka na bakterije *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* te gljivicu *Candida albicans*. Oznake “+” dodijeljene su uzorcima kod kojih postoji zona inhibicije ali nema bakterija/gljivica na materijalu. Uzorci kod kojih nema zone inhibicije ali postoje bakterije/gljivice na materijalu dodjeljena je oznaka “-”. Oznaka “+/-” dodjeljena je uzorcima kod kojih nema zone inhibicije te nisu prisutne bakterije/gljivice.

Tablica 3: Antimikrobna učinkovitost pamučne i pamuk/poliester tkanine

Uzorak	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Candida albicans</i>
CO	-	-	-
CO_K1	-	-	+/-
CO_K1_3W	-	-	+/-
CO_K1_10W	-	-	+/-
CO_PES	-	-	-
CO_PES_K1	-	+/-	+/-
CO_PES_K1_3W	-	+/-	+/-
CO_PES_K1_10W	-	+/-	+/-

Iz rezultata prikazanih u Tablici 3 vidljivo je da su na uzorcima CO, CO_K1, CO_K1_3W i CO_K1_10W prisutne bakterije *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* bez zone inhibicije dok je kod uzoraka CO_PES_K1, CO_PES_K1_3W i CO_PES_K1_10W zabilježena antimikrobna učinkovitost na djelovanje Gram negativne bakterije *E. coli*. Kod ispitivanja mikrobiološkog djelovanja na gljivicu *Candida albicans* kod svih obrađenih uzoraka izostala je prisutnost gljivice ispod samog uzorka što upućuje na njihovu antimikrobnu učinkovitost. Zona inhibicije nije uočena niti kod jednog uzorka.

S obzirom na krajnju namjenu upotrebe u bolničkom okruženju kitozanom obrađenih uzoraka istražena je njihova sposobnost upravljanja (kapljevitom) vlagom nakon obra-

de te 3. i 10. ciklusa održavanja prema AATCC TM 195-2017 te su rezultati prikazani u Tablici 3 za pamučnu tkaninu i Tablici 4 za tkaninu iz mješavine pamuk/poliestera.

Tablica 3: Sposobnost upravljanja (kapljevitom) vlagom pamučnih tkanina nakon obrade kitozanom te 3. i 10. ciklusa održavanja prema AATCC TM 195-2017

Tkanina		CO		CO_K1		CO_K1_3W		CO_K1_10W	
Parametar		\bar{x}	CV	\bar{x}	CV	\bar{x}	CV	\bar{x}	CV
WT	T	3,442	0,089	18,922	0,223	3,104	0,051	2,547	0,147
	B	3,724	0,060	13,318	0,019	3,198	0,050	2,133	0,233
AR	T	29,142	0,184	30,874	0,210	66,717	0,024	84,218	0,119
	B	83,704	0,400	41,955	0,395	61,010	0,045	67,838	0,101
MWR	T	21,667	0,133	25,000	0,000	25,000	0,000	27,500	0,129
	B	23,333	0,124	23,333	0,124	25,000	0,000	27,500	0,129
SS	T	2,998	0,076	1,324	0,169	4,838	0,121	5,461	0,038
	B	2,883	0,070	1,277	0,224	4,720	0,119	5,351	0,045
R (%)		132,935	2,525	109,491	0,345	-32,902	0,179	-69,928	0,014
OMMC		0,584	0,460	0,291	0,148	0,414	0,029	0,411	0,046
Tip		MMF		MMF		FA&QDF		FA&QDF	

*koeficijent varijacije (CV); tkanina sa sposobnošću upravljanja vlagom (engl. *Moisture Management Fabric*, MMF); brzo apsorbirajuća i brzo sušeća tkanina (engl. *Fast Absorbing & Quick Drying Fabric*, FA&QDF)

Tablica 4: Sposobnost upravljanja (kapljevitom) vlagom tkanina iz mješavine pamuk/poliestera nakon obrade kitozanom te 3. i 10. ciklusa održavanja prema AATCC TM 195-2017

Tkanina		CO_PES		CO_PES_K1		CO_PES_K1_3W		CO_PES_K1_10W	
Parametar		\bar{x}	CV	\bar{x}	CV	\bar{x}	CV	\bar{x}	CV
WT [s]	T	2,505	0,097	2,630	0,127	2,843	0,149	3,125	0,097
	B	2,567	0,059	2,849	0,136	3,062	0,185	3,188	0,078
AR	T	45,984	0,096	49,864	0,216	63,860	0,157	57,271	0,213
	B	42,412	0,030	59,555	0,251	61,594	0,170	53,728	0,249
MWR	T	25,000	0,000	28,333	0,102	28,333	0,102	26,667	0,108
	B	30,000	0,000	28,333	0,102	30,000	0,000	28,333	0,102
SS	T	5,804	0,043	5,415	0,145	5,999	0,235	4,877	0,217
	B	6,155	0,034	5,311	0,185	5,832	0,191	4,882	0,176
R (%)		15,867	0,391	23,939	0,226	-30,564	0,290	-28,534	0,097
OMMC		0,413	0,018	0,470	0,082	0,415	0,058	0,395	0,095
Tip		FA&QDF		FA&QDF		FA&QDF		FA&QDF	

* koeficijent varijacije (CV); brzo apsorbirajuća i brzo sušeća tkanina (engl. *Fast Absorbing & Quick Drying Fabric*, FA&QDF)

Iz rezultata sposobnosti upravljanja (kapljevito) vlagom pamučnih tkanina vidljivo je kako su sve ispitane tkanine hidrofilne. Vrijeme vlaženja izmjereno na MMT je vremensko razdoblje u kojem se gornja i donja površina tkanine tek počnu vlažiti i može se usporediti s testom upijanja kapi [40-42]. Vrijeme vlaženja iznosi manje od 4 s što ukazuje na izrazitu hidrofilnost. Jedina iznimka je pamučna tkanina obrađena kitozonom (CO_K1) kod koje je vrijeme vlaženja 18 s, radi veće količine nataloženog kitozana na površini koji je hidrofoban, no još uvijek je uzorak tkanine hidrofilan. Pamučna tkanina (CO) i nakon obrade kitozonom ima velik promjer vlaženja i brzo razlijevanje po donjoj površini što uz izvrstan jednosmjernan prijenos ukazuje na izvrsnu sposobnost upravljanja vlagom te pripada tipu MMF - tkanina sa sposobnošću upravljanja vlagom. Održavanjem se mijenja površina pamučnih tkanina te dolazi do velikoga promjera vlaženja i brzoga razlijevanja na obje površine, a jednosmjernan prijenos slabi te se svrstava pod tip FA&QDF - brzo apsorbirajuća i brzo sušuća tkanina. Sve tkanine iz mješavine pripadaju tipu FA&QDF jer se dodatno može uočiti brže vlaženje uz veliku brzinu razlijevanja na obje površine. Razlog tome je velika kapilarnost poliesterske komponente.

4. Zaključak

Prilikom obrada tekstilnog materijala u svrhu postizanja specifičnih svojstava potrebno je koristiti ekološki povoljna sredstva. Biopolimer kitozan zbog svoje prirode nalazi primjenu u različitim industrijskim granama, između ostalog i u tekstilnoj industriji, prvotno kao sredstvo koje poboljšava iscrpljenje sintetskih bojila, kao pomoćno sredstvo kod tekstilnog tiska, ali i sredstvo koje pokazuje antimikrobnu učinkovitost. U radu su korištena ekološki povoljna sredstva biopolimer kitozan i maleinska kiselina s ciljem postizanja postojane obrade pamučnih i pamuk/poliesterskih tkanina uz postizanje antimikrobnih zaštitnih svojstva. Stabilnost veze kitozana na celulozu pamuka pomoću maleinske kiseline u pamučnoj tkanini i tkanini iz mješavine pamuk/poliestera, potvrđena je na fizikalno-kemijskoj razini primjenom FTIR-a u ATR tehnici čak i nakon 10. ciklusa održavanja. Mehanička oštećenja pamučnih tkanina veća su nego kod mješavine pamuk/poliestera jer poliesterska komponenta doprinosi čvrstoći koja se ne mijenja u kiselom mediju. Iz rezultata antimikrobne učinkovitosti vidljiv je izostanak prisutnosti gljivice *Candida albicans* ispod uzorka kod svih obrađenih i obrađenih opranih uzoraka te se može zaključiti da uzorci inhibiraju rast gljivica. Također je vidljiva antimikrobna učinkovitost uzoraka CO_PES_K1, CO_PES_K1_3W i CO_PES_K1_10W na djelovanje Gram negativne bakterije *E. Coli*. U usporedbi s uzorkom obrađivanim u kupelji s većim udjelom maleinske kiseline [9] može se zaključiti da uzorak obrađen u kupelji uz dodatak 15 gl⁻¹ maleinske kiseline pokazuje učinkovitiju obradu uz manje mehaničko oštećenje obje tretirane tkanine te poboljšana antimikrobna svojstva pamuk/poliesterske tkanine. Zbog krajnjeg cilja primjene tako obrađenih tkanina u bolničkom okružju uzorci su podvrgnuti ispitiva-

nju sposobnosti upravljanja vlagom te je vidljivo kako su sve ispitane tkanine hidrofilne. Pamučna tkanina (CO) i nakon obrade kitozanom ima velik promjer vlaženja i brzo razlijevanje po donjoj površini što uz izvrstan jednosmjerni prijenos ukazuje na izvrsnu sposobnost upravljanja vlagom te pripada tipu tkanina sa sposobnošću upravljanja vlagom (MMF). Održavanjem se mijenja površina pamučnih tkanina te dolazi do velikoga promjera vlaženja i brzoga razlijevanja na obje površine, a jednosmjerni prijenos slabi te se svrstava pod tip - brzo apsorbirajuća i brzo sušeća tkanina (FA&QDF). Sve tkanine iz mješavine pripadaju tipu brzo apsorbirajuća i brzo sušeća tkanina (FA&QDF) jer se dodatno može uočiti brže vlaženje uz veliku brzinu razlijevanja na obje površine. Razlog tome je velika kapilarnost poliesterske komponente.

5. Literatura

- [1] Dostupno na: https://research-and-innovation.ec.europa.eu/research-area/industrial-research-and-innovation/industrial-policy_en#industrial-strategy-and-the-european-green-deal, *Pristupljeno: 2023-11-07*
- [2] Periolatto, M., Ferrero F., Vineis C., Varesano A., Gozzelino G.: Novel Antimicrobial Agents and Processes for Textile Applications, U *Antibacterial Agents*, IntechOpen, ISBN 978-953-51-3200-4, London (2017) doi: 10.5772/intechopen.68423.
- [3] Shirvan, A. R., Shakeri, M., Bashari, A.: Recent advances in application of chitosan and its derivatives in functional finishing of textiles. U *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*, Woodhead Publishing, ISBN: 9780081024911, Sawston/Cambridge (2019) 107-133
- [4] Younes, I., Rinaudo, M.: Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications, *Marine Drugs*, **13** (2015) 3, 1133-1174, doi: 10.3390/md13031133
- [5] Lim, S.-H., Hudson, S. M.: Review of chitosan and its derivatives as antimicrobial agents and their uses as textile chemicals, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, **43** (2003) 2, 223-269, doi: 10.1081/MC-120020161
- [6] Morais, D. S., Guedes, R. M., Lopes, M. A.: Antimicrobial approaches for textiles: from research to market, *Materials*, **9** (2016) 6, 498, 21, doi: 10.3390/ma9060498
- [7] Sudarshan, N. R., Hoover, D. G., Knorr, D.: Antibacterial action of chitosan, *Food Biotechnology*, **6** (1992) 3, 257-272, doi: 10.1080/08905439209549838
- [8] Yan, D., Li, Y., Liu, Y., Li, N., Zhang, X., Yan, C.: Antimicrobial Properties of Chitosan and Chitosan Derivatives in the Treatment of Enteric Infections, *Molecules*, **26** (2021) 23, 7136, 27, doi: 10.3390/molecules26237136
- [9] Flinčec Grgac, S., Biruš, T.-D., Tarbuk, A., Dekanić, T., Palčić, A.: The Durable Chitosan Functionalization of Cellulosic Fabrics. *Polymers*, **15** (2023) 18, 3829, 13, doi: 10.3390/polym15183829

- [10] Rabea, E. I., Badawy, M. E.-T., Stevens, C. V., Smagghe, G., Steurbaut, W.: Chitosan as Antimicrobial Agent: Applications and Mode of Action, *Biomacromolecules*, **4** (2003) 6, 1457-1465, doi: 10.1021/bm034130m
- [11] Desbrières, J., Guibal, E.: Chitosan for wastewater treatment, *Polymer International*, **67** (2017) 1, 7-14, doi: 10.1002/pi.5464
- [12] El-tahlawy, K. F., El-bendary, M. A., Elhendawy, A. G., Hudson, S. M.: The antimicrobial activity of cotton fabrics treated with different crosslinking agents and chitosan, *Carbohydrate Polymers*, **60** (2005) 4, 421-430, doi: 10.1016/j.carbpol.2005.02.019
- [13] Öktem, T.: Surface treatment of cotton fabrics with chitosan, *Coloration Technology*, **119** (2003) 4, 241-246, doi: 10.1111/j.1478-4408.2003.tb00179.x
- [14] Zhang, Z.-T., Chen, L., Ji, J.-M., Huang, Y.-L., Chen, D.-H.: Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosan, *Textile Research Journal*, **73** (2003) 12, 1103-1106, doi: 10.1177/00405175030730121
- [15] Strnad, S., Šauperl, O., Fras-Zemljič, L.: Cellulose Fibres Functionalised by Chitosan: Characterization and Application. U *Biopolymers*, InTechOpen, ISBN 978-953-307-109-1, London, UK (2010), 181-200
- [16] Sauperl, O., Kostic, M., Milanovic, J., Fras Zemljic, L.: Chemical Binding of Chitosan and Chitosan Nanoparticles onto Oxidized Cellulose, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, **10** (2015) 2, 70-77, doi: 10.1177/155892501501000208
- [17] Alonso, D., Gimeno, M., Olayo, R., Vázquez, H., Sepúlveda-Sánchez, J., Shirai, K.: Cross-linking chitosan into UV-irradiated cellulose fibers for the preparation of antimicrobial-finished textiles, *Carbohydrate Polymers*, **77** (2009) 3, 536-543, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.01.027
- [18] Hsieh, S. H., Chen, W. H., Wei, L. L.: A spectroscopic analysis of the reaction mechanism of polycarboxylic acids' crosslinking with chitosan and cotton fabric, *Cellulose chemistry and technology*, **37** (2003) 5-6, 359-369
- [19] Sunder, E., Nalankilli, G.: Crosslinking of Chitosan with Cotton using Polycarboxylic Acids, *International Journal of Engineering Research & Technology*, **3** (2014) 4, 1769-1774
- [20] Chung, Y.-S., Lee, K.-K., Kim, J.-W.: Durable Press and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics with a Citric Acid and Chitosan Treatment, *Textile Research Journal*, **68** (1998) 10, 772-775, doi: 10.1177/004051759806801011
- [21] Davidson, G. F.: The Rate of Change in the Properties of Cotton Cellulose Under the Prolonged Action of Acids, *Journal of the Textile Institute Transactions*, **34** (1943) 10, T87-T96, doi: 10.1080/19447024308659271
- [22] Pawlak, A., Mucha, M.: Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Thermochimica Acta*, **396** (2013) 1-2, 153-166, doi: 10.1016/S0040-6031(02)00523-3
- [23] Flinčec Grgac, S., Tesla, T., Čorak, I., Žuvela Bošnjak, F.: Hydrothermal Synthesis of Chitosan and Tea Tree Oil on Plain and Satin Weave Cotton Fabrics, *Materials*, **15** (2022) 14, 5034, 17, doi: 10.3390/ma15145034
- [24] Flinčec Grgac, S., Milčić, V., Vrbić, A.: Influence of pre-treatment in an alkaline medium on binding chitosan and 2,3-dihydroxy butandionic acid on cotton and polyester/cotton substrata

- te, *AUTEX 2022 Conference Proceedings*, Tokarska, M. (ur.), 363-367, ISBN 978-83-66741-75-1, Łódź, Poland, June 2022, Lodz University of Technology (2022)
- [25] Pušić, T., Kaurin, T., Liplin, M., Budimir, A., Čurlin, M., Grgić, K., Sutlović, A., Volmajer Valh, J.: The Stability of the Chitosan Coating on Polyester Fabric in the Washing Process, *Tekstilec*, **66** (2023) 2, 66, 85-104, doi: 10.14502/tekstilec.66.2023010
- [26] Toshikj, E., Petrovski, O., Petrovska, M., Jordanov, I.: Antimicrobial Active Chitosan-Based Cotton Yarns: Effect of Chitosan Solution Concentration, *Tekstilec*, **66** (2023) 2, 116-125, doi: 10.14502/tekstilec.66.2023021
- [27] Hilal, N. M., Gomaa, S. H., Elsis, A. A.: Improving dyeing parameters of polyester/cotton blended fabrics by caustic soda, chitosan, and their hybrid, *Egyptian Journal of Chemistry*, **63** (2020) 6, 2379-2393, doi: 10.21608/ejchem.2020.25571.2498
- [28] Flinčec Grgac, S., Tarbuk, A., Dekanić, T., Sujka, W., Draczyński, Z.: The Chitosan Implementation into Cotton and Polyester/Cotton Blend Fabrics, *Materials*, **13** (2020) 7, 1616, 19, doi: 10.3390/ma13071616
- [29] Kim, Y. H., Nam, C. W., Choi, J. W., Jang, J.: Durable Antimicrobial Treatment of Cotton Fabrics Using N-(2-Hydroxy)propyl-3-trimethylammonium Chitosan Chloride and Polycarboxylic Acids, *Journal of Applied Polymer Science*, **88** (2003) 6, 1567-1572, doi: 10.1002/app.11845
- [30] Gatahi, D., Wanyika, H., Kihurani, A., Gatebe, E.: Effect of Biological Control Antagonists Adsorbed on Chitosan Immobilized Silica Nanocomposite on *Ralstonia solanacearum* and Growth of Tomato Seedlings, *Advances in Research*, **6** (2016) 3, 1-23, doi: 10.9734/AIR/2016/22742
- [31] Queiroz, M. F., Teodosio Melo, K. R., Sabry, D. A., Sasaki, G. L., Rocha, H. A. O.: Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation?, *Marine Drugs*, **13** (2015) 1, 141-158, doi: 10.3390/md13010141
- [32] Geçer, A., Ylldiz, N., Çallmlı A.: Trimethyl Chitosan Nanoparticles Enhances Dissolution of the Poorly Water Soluble Drug Candesartan-Cilexetil, *Macromolecular Research*, **18** (2010) 10, 986-991, doi: 10.1007/s13233-010-1004-0
- [33] Mendes, J. F., Paschoalin, R. T., Carmona, V. B., Neto, A. R. S., Marques, A. C. P., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., Medeiros, E. S., Oliveira, J. E.: Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion, *Carbohydrate Polymers*, **137** (2016) 452-458, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.10.093
- [34] Lafif-Beg M. A.: Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) and Textile; 2017; Dostupno na: <https://www.slideshare.net/88azmir/fourier-transform-infrared-spectrometry-ftir-and-textile>; *Pristupljeno*: 2019-08-29
- [35] Geçer, A., Ylldiz, N., Çallmlı, A., Turan, B.: Trimethyl chitosan nanoparticles enhances dissolution of the poorly water soluble drug Candesartan-Cilexetil, *Macromolecular Research*, **18** (2010) 10, 986-991, doi: 10.1007/s13233-010-1004-0
- [36] Archanaa, D., Singha, B. K., Dutta, J., Dutta, P. K.: In vivo evaluation of chitosan-PVP-titanium dioxide nanocomposite as wound dressing material, *Carbohydrate Polymers*, **95** (2013) 1, 530-539, doi: 10.1016/j.carbpol.2013.03.034

- [37] Geng, Z., Yang, X., Boo, C., Zhu, S., Lu, Y., Fan, W., Huo, M., Elimelech, M., Yang, X.: Self-cleaning anti-fouling hybrid ultrafiltration membranes via side chain grafting of poly(aryl ether sulfone) and titanium dioxide, *Journal of Membrane Science*, **529** (2017) 1-10, doi: 10.1016/j.memsci.2017.01.043
- [38] Bhattacharya, S. S., Chaudhari, S. B.: Study on Structural, Mechanical and Functional Properties of Polyester Silica Nanocomposite Fabric, *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology*, **21** (2014) 1, 43-52
- [39] Munirathnamma, L. M., Ravikumar H. B.: Microstructural characterization of short glass fibre reinforced polyethersulfone composites: A positron lifetime study, *Journal of Applied Polymer Science*, **133** (2016) 32, 43647, 9, doi: 10.1002/app.43647
- [40] Tarbuk, A., Flinčec Grgac, S., Dekanić, T.: Wetting and wicking of hospital protective textiles, *Advanced Technologies*, **8** (2019) 2, 5-15, doi: 10.5937/savteh1902005T
- [41] Dekanić, T., Tarbuk, A., Flinčec Grgac, S.: The liquid moisture management properties of low-temperature cured water-repellent cotton fabrics, *Tekstil*, **67** (2018) 7-8, 189-200
- [42] Nemcokova, R., Glombikova, V., Komarkova, P.: Study on Liquid Moisture Transport of Knitted Fabrics by Means of MMT, *AUTEX Research Journal*, **15** (2015) 4, 233-242, doi: 10.1515/aut-2015-0022

Zahvale

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom UIP-2017-05-8780 Bolničke zaštitne tekstilije, HPROTEX. Autori zahvaljuju tvrtki Tricomed SA, Łódź, Poljska na donaciji kitozana.

Autori zahvaljuju Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Andrija Štampar, Odjelu za sanitarnu mikrobiologiju, Službi za zdravstvenu ekologiju, Zagreb, Hrvatska na provedenom antimikrobnom ispitivanju.

Eksplozivi smanjene gustoće za primjenu u gospodarskim miniranjima

Mario Dobrilović¹, Vinko Škrlec¹, Ivana Dobrilović¹

¹Sveučilište u Zagrebu Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak: Emulzijski eksplozivi su eksplozivne smjese za gospodarsku upotrebu. Gospodarski eksplozivi još se nazivaju i rudarski, odnosno civilni eksplozivi. Oni se načelno sastoje od vodene faze i uljne faze (emulzijske matrice) i plinske faze. Emulzijski eksplozivi smanjene gustoće su, u osnovi, smjese emulzijske matrice i određene, povećane količine plinske faze s ulogom toplih točaka. Primjenom plinske senzibilizacije matrice granulama ekspaniranog polistirena, postiže se smanjenje vršne vrijednosti i impulsa djelujućeg tlaka plinova detonacije u miniranoj stijenskoj masi odnosno drugome sredstvu. Na taj način, kako se smanjuju i naprezanja u sredstvu, tako se reducira širina zone drobljenja izvan rubnih područja morskog polja. Učinak smanjenja oštećene zone stijene kod podzemnih i površinskih miniranja je značajan, jer se posredno ostvaruju uštede, kako na troškovima izvođenja miniranja tako i na troškovima poboljšanja svojstava stijene nakon miniranja. Eksplozivi smanjene gustoće imaju i manju volumnu koncentraciju energije što omogućuje optimalan učinak za potrebno frakturiranje i fragmentiranje stijene čime se smanjuje udio izrazito sitnih frakcija odminiranog materijala u granulometrijskom sastavu. Pri tome se uočava i pozitivan utjecaj na intenzitet seizmičkog utjecaja miniranja u odnosu na uobičajene eksplozive za gospodarska miniranja putem smanjenja izazvanih brzina oscilacija stijene.

Ključne riječi: miniranje, eksplozivi smanjene gustoće, radna sposobnost eksploziva, seizmički utjecaj miniranja

1. Uvod

Miniranje se klasično, kao tehnološki postupak primjene energije eksploziva, u rudarstvu i građevinarstvu uglavnom koristi za drobljenje stijene ili rudnog tijela (masovna miniranja zbog rudarenja korisne mineralne sirovine), za izradu podzemnog prostora

ili prostora na površini (podzemne prostorije, tuneli, usjeci i zasjeci, temeljenje i sl.) te za rušenje objekata i različite druge tehnološke primjene (rezanje, perforiranje, kompaktiranje, oblikovanje).

Kod miniranja sa svrhom rudarenja mineralne sirovine nastoji se dobiti veća količina stijene uz manje jedinične troškove eksploatacije i postizanje odgovarajućeg granulometrijskog sastava. Prilikom iskopa podzemnog prostora ili prostora na površini teži se minimalnom oštećenju stijenske mase u okolini iskopa kako bi početna fizičko – mehanička svojstva stijenske mase bila očuvana u svrhu osiguranja dugotrajne ili trajne stabilnosti.

Prilikom djelovanja eksplozije kod miniranja, kemijska energija, odnosno detonacijom oslobođena toplina djeluje prvotno na sredinu u kojoj se minira putem udarnog djelovanja ekspanzijom stlačenih plinova detonacije. Udarne energija pridonosi primarnom lomu stijene kod miniranja. Daljnjom ekspanzijom, plinovi ulaze u nastale i proširene pukotine, nadalje drobe i fragmentiraju stijenu te je pomiču iz prvotnog položaja što se opisuje kao sekundarno djelovanje odnosno plinsko ili potisno djelovanje. Kada plinovi u ekspanziji prodru do atmosfere, njihov se tlak izjednačuje s iznosom atmosferskog tlaka.

Djelovanje eksplozivnog naboja na stijensku masu optimalno je u slučaju potpune iskorištenosti oslobođene energije za drobljenje stijene. U tom su slučaju, neželjeni gubici manifestirani u obliku seizmičkog djelovanja, u okolini minskog polja kao i razbacivanje materijala najmanji.

Gospodarska miniranja uobičajeno se u današnje vrijeme izvode gospodarskim eksplozivima koji su u osnovi smjese eksplozivnih i neeksplozivnih komponenata (amonij nitratni praškasti eksplozivi, želatinozni eksplozivi te vodeni gelovi) te smjese samostalno neeksplozivnih komponenata (ANFO eksplozivi i emulzijski eksplozivi). Kod gospodarskih eksploziva odnosno smjesa, jedna komponenta ima ulogu goriva, druga komponenta ima ulogu nositelja kisika, a senzibilizator, treća komponenta može biti goriva, eksplozivna ili inertna. Gospodarski eksplozivi imaju gustoće u granicama od 0,8 do 1,5 kg/dm³, a detonacijska te minersko tehnička svojstva im ovise o kemijskom sastavu i stupnju neidealnosti detonacijskog procesa. Poznata su istraživanja u kojima su konvencionalnim eksplozivima i eksplozivnim smjesama dodavani različiti materijali kako bi se naglasilo pojedino, traženo svojstvo. Kod istraživanja eksploziva smanjene gustoće tražena su slijedeća svojstva:

- smanjenje gustoće u odnosu na standardne mješavine,
- stabilnost detonacijskog procesa tako dobivenih mješavina,
- smanjenje, odnosno optimizacija jedinične energije koja se dobije detonacijom,

- korištenje dostupnih, po mogućnosti otpadnih materijala,
- stabilnost i inertnost mješavine u normalnim okolišnim uvjetima.

Osnovni princip izvedbe eksploziva smanjene gustoće je to da se dodaju materijali koji imaju znatno manju gustoću od eksploziva i mogu se razvrstati u dvije skupine:

1. aktivni – materijali s mogućnošću gorenja (polistiren, poliuretan, razne vrste komercijalnih plastičnih materijala, ulja, piljevina, sijeno, papir, drveno brašno i sl.)
2. inertni – materijali koji nisu podložni fizičkim, kemijskim ili biološkim promjenama te nemaju ulogu goriva u eksplozivu (staklene i plastične mikrokuglice, staklo, perlit i sl.)

Eksplozivi smanjene gustoće (engl. *Low Density Explosives*, LDE) uobičajeno imaju gustoću manju od $0,80 \text{ g/cm}^3$, a eksplozivi kojima je gustoća smanjena ispod $0,20 \text{ g/cm}^3$ nazivaju se eksplozivima jako smanjene gustoće (engl. *Ultralow Density Explosives*, ULDE) [1].

2. Prethodna istraživanja

Prva istraživanja na razvoju eksploziva smanjene gustoće počela su 60-ih godina prošlog stoljeća. Temeljena su na smanjenju gustoće ANFO-eksploziva, koji je smatran idealnim za smanjenje gustoće, dodavanjem raznih materijala manje gustoće. Istraživanja su bila usmjerena na razvoj eksploziva koji bi se mogao jednostavno pripremiti na mjestu upotrebe i koji bi bio komercijalno isplativ [1,2].

U Norveškoj je početkom 60-ih godina prošlog stoljeća prvi put zabilježena upotreba eksploziva smanjene gustoće. Upotrijebljena je mješavina ANFO-eksploziva i piljevine u volumnom omjeru 50:50 za izvođenje miniranja [3]. Du Pont (1969) spominje upotrebu eksploziva smanjene gustoće Nilite ND s rasponom gustoća od $0,45 \text{ g/cm}^3$ do $0,55 \text{ g/cm}^3$ [2,4]. Austing i Tulis (1970) su ispitivali mogućnost detoniranja eksploziva smanjene gustoće, gustoća jednakih ili manjih od $0,25 \text{ g/cm}^3$, na bazi PETN-a, nitroceluloze i nitroglicerina [5,6]. Baranov i suradnici (1976) su prvi u tadašnjem Sovjetskom Savezu koristili ekspanzirani polistiren (EPS) za razvoj eksploziva smanjene gustoće. EPS su miješali s gospodarskim eksplozivima u različitim omjerima u svrhu očuvanja stabilnosti konturne površine [1].

Početak 70-ih godina prošlog stoljeća počela su u Norveškoj istraživanja eksploziva smanjene gustoće na bazi ANFO-eksploziva i EPS-a. Ta istraživanja su dovela do prvog komercijalnog eksploziva smanjene gustoće. Korporacija IRECO (danas Dyno Nobel) je u Australiji 1975. godine stavila na tržište Isanol [3,7,8]. Greeff (1977) je

zamijenio ANFO-eksploziv sa smjesom ANFO/polistiren u volumnom omjeru 50/50 pri miniranjima u suhim uvjetima za poboljšanje fragmentacije mekših stijena [9]. Hagan (1979) je za smanjenje prekoprofilnog iskopa koristio smjese ANFO eksploziva i neekspandiranog polistirena u volumnim omjerima 20:80, 25:75 i 50:50 [1,9]. Heltzen i Kure (1979) su provodili daljnja istraživanja s Isanolom te su dokazali mogućnost detonacije smjese ANFO-eksploziva i ekspandiranog polistirena (EPS) u volumnom omjeru 5:95 %, gustoće $0,18 \text{ g/cm}^3$, pri čemu je izmjerena brzina detonacije od 1600 m/s . Za konturna miniranja su koristili smjesu ANFO-eksploziva i granula EPS-a u volumnom omjeru 10:90 sa stabilnom brzinom detonacije oko 1750 m/s . Isanol, gustoće $0,18 \text{ g/cm}^3$, ubraja se u eksplozive jako smanjene gustoće [3, 10, 11].

Tulis i suradnici (1982) su ispitivali mogućnost detoniranja eksploziva smanjene gustoće na osnovi PETN-a i staklene vune/etilne celuloze. Udio PETN-a je iznosio 50 % – 60 % volumno, a gustoća takvih smjesa približno $0,10 \text{ g/cm}^3$ – $0,90 \text{ g/cm}^3$. Nije zabilježena stabilna detonacija [5]. Shvedov (1985) je analizirao mogućnost primjene eksploziva smanjene gustoće za održanje stabilne detonacije pri velikim promjerima punjenja. Korištena je smjesa granula amonij nitrata (AN) i zrnaca EPS-a, presvučenih tankim slojem soli. Takva smjesa je imala gustoću $0,20 \text{ g/cm}^3$ [1,11]. Xeuguo (1986) je ispitivao mogućnost detoniranja eksploziva smanjene gustoće na bazi PETN-a i poliuretanske pjene. Udio PETN-a je iznosio 40 % – 50 % maseno, a gustoće su bile u rasponu od $0,30 \text{ g/cm}^3$ do $0,90 \text{ g/cm}^3$. Minimalna gustoća kod koje je ostvarena stabilna detonacija iznosila je $0,27 \text{ g/cm}^3$ [5,6].

Solov'ev i suradnici (1986) su ispitivali mogućnost detoniranja eksploziva smanjene gustoće izvedenog od heksogena i mikroporozne gume koja se sastoji od smole premazane urea – formaldehidom. Uspješno su detonirali smjese gustoća od $0,20 \text{ g/cm}^3$ do $0,80 \text{ g/cm}^3$ [12].

Baranov i suradnici (1988) su određivali radnu sposobnost eksploziva smanjene gustoće prema Trauzlu. Koristili su smjesu Gramonita 79/21 (smjesa trotila i amonijevog nitrata u omjeru 79:21) i EPS-a u različitim volumnim omjerima (od 20 % do 80 % EPS-a) s rasponom gustoća od $0,23 \text{ g/cm}^3$ do $0,78 \text{ g/cm}^3$ [1].

Wilson i Moxon (1989) su smanjivali gustoću ANFO-eksploziva polistirenom, otpacima iz proizvodnje šećera i piljevinom [2,13].

Anderson i suradnici (1989) su ispitivali detonabilnost poliuretanske pjene miješajući je s PETN-om i detonabilnost nitrometanske pjene dobivene iz tekućeg nitrometana. PETN je dispergirani u matricu poliuretanske pjene različitih gustoća ($0,10 \text{ g/cm}^3$ – $0,70 \text{ g/cm}^3$) u masenom omjeru 60:40, a gustoće smjese PETN/poliuretanska pjene su bile u rasponu od $0,15 \text{ g/cm}^3$ do $0,70 \text{ g/cm}^3$. Gustoće nitrometanske pjene bile su u rasponu od $0,07 \text{ g/cm}^3$ do $0,70 \text{ g/cm}^3$ [14].

Armstrong i Moxon (1990) su smanjili gustoću emulzijskih eksploziva miješajući tri vrste matrice emulzijskoga eksploziva, uz dodatak 1,5 % masenog udjela staklenih mikrokuglica, s neekspandiranim polistirenom, perlitom ili piljevinom. Za mješavine emulzijskog eksploziva i polistirena, gustoće $0,80 \text{ g/cm}^3$, izmjerene su brzine detonacije od 3300 m/s do 3900 m/s. Za mješavine emulzijskog eksploziva i perlita, gustoće $0,80 \text{ g/cm}^3$, izmjerene su brzine detonacije od 3000 m/s do 3300 m/s. Za mješavine emulzijskog eksploziva s piljevinom, gustoće $1,05 \text{ g/cm}^3$, izmjerena je brzina detonacije 5100 m/s. Za mješavine emulzijskog eksploziva s piljevinom, gustoće $0,80 \text{ g/cm}^3$ nije zabilježena detonacija. Cilj istraživanja je bio razvoj vodootpornog eksploziva smanjene gustoće koji bi imao primjenu za poboljšanje fragmentacije uz smanjenje troškova miniranja. Odustalo se je od smjesa s dodatkom piljevine jer su takve smjese pokazale slabu vodootpornost i imale velika rasipanja u izmjerenim brzinama detonacije što objašnjavaju nestabilnom detonacijom. Daljnji rad je nastavljen smjesama emulzijskog eksploziva s polistirenom odnosno s perlitom kod kojih su se pojavili problemi prilikom punjenja bušotina zbog povećanja viskoznosti takvih smjesa [14].

Katsabanis i suradnici (1992) su se nadovezali na rad Anderson i suradnika (1989) mjereći brzinu detonacije i tlak detonacije smjese PETN/poliuretanska pjena gustoće od $0,55 \text{ g/cm}^3$ do $0,60 \text{ g/cm}^3$ [15].

Tapia (1992) je smanjio gustoću ANFO eksploziva na $0,45 \text{ g/cm}^3$ dodajući mu kuglice perlita [11].

Nifad'ev i Kalinina (1992) su dokazali mogućnost sagorijevanja ekspandiranog polistirena, odnosno mogućnost sudjelovanja u kemijskoj reakciji oksidacije, uz dodatak eksplozivima za smanjenje gustoće [16,17].

Hunter i suradnici (1993) su smanjili gustoću ANFO-eksploziva polistirenom te su ga koristili pri miniranjima u svrhu očuvanja stabilnosti konturne površine kao zamjenu za standardna konturna miniranja. Zaključili su da miniranje eksplozivom smanjene gustoće rezultira smanjenim seizmičkim utjecajem na stijenu iza konturne površine u odnosu na standardna konturna miniranja. Takvi eksplozivi su imali raspon gustoća od $0,31 \text{ g/cm}^3$ do $0,53 \text{ g/cm}^3$ i izmjerena im je brzina detonacije u rasponu od 2300 m/s do 2700 m/s [18].

Harries i Gribble (1993) su smanjivali gustoću ANFO-eksploziva dodajući mu gumu u granulama različitih veličina s ciljem smanjenja udarne energije. Takav eksploziv su nazvali Anrub. Gumu su dodavali ANFO-eksplozivu u slijedećim volumnim omjerima: 3,25 %, 6,5 %, 9,75 % i 13 %. Nisu naveli niti gustoću gume niti gustoće mješavina ANFO-eksploziva s gumom. Kao rezultat miniranja s Anrubom navode smanjene brzine detonacije, smanjenje seizmičkog utjecaja i smanjenje razbacivanja adminiranog materijala u odnosu na miniranja s ANFO-eksplozivom [19].

Jackson (1993) je smanjio gustoću vodenih gelova granulama amonij-nitrata i kuglicama EPS-a s ciljem razvoja novog eksploziva smanjene gustoće u svrhu očuvanja stabilnosti konturne površine. Eksploziv smanjene gustoće nazvao je vodeni gel male snage (engl. *Low Strength Water Gel Explosive*). Izmjerio je brzine detonacije u rasponu od 2400 m/s do 3000 m/s za gustoće od 0,40 g/cm³ do 0,70 g/cm³ [20].

Grouhel i Hunsaker (1995) su koristili novi eksploziv Dynolite, smjesu ANFO-eksploziva i vodene otopine anorganskih soli uz dodatak sredstva za zgušnjavanje i diesel goriva, za korištenje u suhim bušotinama pri površinskim miniranjima. Gustoća Dynolite-a je u rasponu od 0,40 g/cm³ do 0,70 g/cm³. Koristili su Dynolite gustoće 0,50 g/cm³. Mjerali su brzinu detonacije u PVC cijevima promjera Ø 127 mm (2500 m/s) i u bušotinama Ø 251 mm (3500 m/s) te su zaključili da Dynolite ima približno 1000 m/s manju brzinu detonacije u istim uvjetima od ANFO-eksploziva [21].

Stachura i Cumerlato (1995) su uspješno smanjili gustoću vodoplastičnom eksplozivu na 0,50 g/cm³ i koristili ga za konturna miniranja u bušotinama Ø 270 mm. Ne navode koje su sredstvo koristili za smanjenje gustoće. Rezultate miniranja takvim eksplozivom su usporedili s rezultatima miniranja s Havey-ANFO i s ANFO-eksplozivom koristeći kao mjeru "faktor otiska polovice bušotine" (engl. *half cast factor* ili *half barrel factor*). Dobili su manje oštećenje stjenske mase i viši "čimbenik otiska polovice bušotine" kao rezultat miniranja s eksplozivom smanjene gustoće u odnosu na miniranja s konvencionalnim eksplozivima [22].

Curtis (1997) je smanjivao gustoću ANFO-eksploziva s ciljem smanjenja brzine detonacije dodajući mu ugljen, kukuruz i pepeo u omjerima 10:90 i 20:80. Najveće sniženje brzine detonacije ostvareno je sa smjesom pepela i ANFO-eksploziva uz napomenu da je takva smjesa imala nešto niže vrijednosti energija dobivenih podvodnim testom. Niže vrijednosti energija su pripisane inertnosti pepela, dok ostali materijali imaju djelomično i ulogu goriva.

Johnson (1996) je miješao ANFO-eksploziv s drvenom piljevinom i primijenio je takav eksploziv za miniranja u mekšim stijenama. Cilj mu je bio smanjenje troškova miniranja u odnosu na miniranja s ANFO-eksplozivom te navodi da je ostvario značajne uštede [2,23].

Forsyth suradnici (1997) su miješali kuglice perlita s ANFO-eksplozivom te su takav eksploziv smanjene gustoće uspješno primijenili za podzemna miniranja umjesto ANFO-eksploziva [11].

Brent i Armstrong (1998) su ispitivali mogućnost primjene eksploziva smanjene gustoće za konturna miniranja. Koristili su eksploziv jako smanjene gustoće, 0,20 g/cm³ s izmjerenom prosječnom brzinom detonacije 2200 m/s. Ne navode kojem su eksplozivu smanjili gustoću i koje su sredstvo za smanjenje gustoće koristili. Rezul-

tate pokusnih miniranja takvim eksplozivom su usporedili s rezultatima miniranja emulzijskim eksplozivom koristeći kao mjeru “*čimbenika otiska polovice bušotine*” koji je iznosio 32 % za emulzijski eksploziv odnosno 62 % za eksploziv jako smanjene gustoće [11,22,23].

Sheahan i suradnici (1998) su koristili mješavinu ANFO-eksploziva i polistirena, gustoće $0,28 \text{ g/cm}^3$, za miniranja u granitima [11].

Sudweeks (2000) je miješao EPS i ANFO-eksploziv u omjeru 50:50, gustoće $0,50 \text{ g/cm}^3$ i u omjeru 70:30, gustoće $0,44 \text{ g/cm}^3$ [11].

Rowe i suradnici (2001) su proizveli Novalite, eksploziv smanjene gustoće, kao zamjenu za ANFO-eksploziv i Heavy-ANFO-eksploziv, za miniranja u mekšim stijena, za očuvanje stabilnosti konturne površine u rudnicima ugljena i za smanjenje seizmičkog utjecaja miniranja. Izmjerali su brzine detonacije u rasponu od 2000 m/s do 4500 m/s za gustoće od $0,30 \text{ g/cm}^3$ do $1,10 \text{ g/cm}^3$ [11,23,24].

Golubev i Medvedkin (2001) su primijenili eksploziv smanjene gustoće za rastavljanje bojeve municije. Koristili su trakice poliuretanske pjene, debljine 10 mm, koje su ispunili pentritom ili heksogenom. Eksplozive su nazvali NIL-1 (punjenje pentritom) i NIL-2 (punjenje heksogenom), a gustoća im je bila u rasponu od $0,10 \text{ g/cm}^3$ do $0,30 \text{ g/cm}^3$ [25,26].

Maranada i Cudzilo (2001) su istraživali mogućnost zavarivanja eksplozivom smanjene gustoće. Ispitali su smjese amonijevog nitrata s aluminijem i s kuglicama smole premazane urea-formaldehidom te smjese amonijevog nitrata s aluminijem i s silicijevim dioksidom. Kombinirajući različite volumne udjele pojedinih komponenti u smjesi dobili su eksplozive različitih gustoća kojima su izmjerili brzinu detonacije te odredili kritični promjer [27].

Pal Roy i Mohatny (2002) su smanjili gustoću ANFO-eksplozivu dodajući mu piljevinu u masenom omjeru od 10 % (volumno 32 %) te su dobili eksploziv smanjene gustoće s početnih $0,85 \text{ g/cm}^3$ na $0,645 \text{ g/cm}^3$ [13].

Akbari Mousavi i suradnici (2004) su smanjili gustoću ANFO-eksploziva dodajući im perlit u masenom omjeru 60:40, izmjerenim brzinama detonacije oko 2300 m/s, s uspješnom primjenom eksploziva smanjene gustoće za zavarivanje eksplozivom [28].

Beach i suradnici (2004) su smanjili gustoću ANFO-eksploziva s ljuskama pšenice te su mješavinu koristili za uspješno miniranje stijena manje čvrstoće. Eksploziv smanjene gustoće su nazvali BlastLite. BlastLite ima gustoću $0,48 \text{ g/cm}^3$ do $0,57 \text{ g/cm}^3$, a vrijednosti brzine detonacije su u rasponu od 2000 m/s do 3500 m/s [24].

Rock (2004) je proizveo i patentirao eksploziv smanjene gustoće na osnovi Heavy-ANFO-eksploziva miješajući ga s ljuskama riže. Eksploziv, s rasponom gustoća od $0,45 \text{ g/cm}^3$ do $1,25 \text{ g/cm}^3$, dostupan je na tržištu pod nazivom SoftLOAD [8].

Akbari Mousavi i suradnici (2005) su smanjili gustoću ANFO-eksploziva dodajući im perlit u masenom omjeru 77:23, izmjerenih brzina detonacije u rasponu od 1800 m/s do 2600 m/s, s uspješnom primjenom eksploziva smanjene gustoće za zavarivanje eksplozivom [28].

Silva (2007) je kao sredstvo za smanjenje gustoće eksploziva koristio kuglice EPS-a obložene tankim slojem amonijevog nitrata. Nazvao ih je LDRA (engl. *Low Density Reactive Agent*) i pod tim ih nazivom patentirao. Gustoća LDRA iznosi od $0,15 \text{ g/cm}^3$ do $0,20 \text{ g/cm}^3$. Osim kao sredstvo za smanjenje gustoće eksploziva, LDRA je moguće koristiti i kao eksploziv. LDRA gustoće $0,20 \text{ g/cm}^3$ ima brzinu detonacije 2400 m/s. Kuglice LDRA je miješao s ANFO-eksplozivom i s perlitom u različitim volumnim omjerima i takve eksplozive je koristio u opreznim miniranjima za smanjenje oštećenja konturne površine. Mjerio je brzinu detonacije LDRA, smjese LDRA i ANFO eksploziva u volumnim omjerima 50:50 % i 70:30 %, smjese LDRA i perlita u volumnim omjerima 50:50 % i 60:40 % u bušotinama promjera $\varnothing 311 \text{ mm}$. Mjereći seizmički utjecaj miniranja takvim eksplozivom i pregledavajući završnu kosinu nakon miniranja, došao je do zaključka da dolazi do smanjenog oštećenja u podnožju kosine u odnosu na konturna miniranja konvencionalnim gospodarskim eksplozivima [11].

Sil'vestrov i suradnici (2010) su smanjili gustoću emulzijskih eksploziva s ciljem korištenja eksploziva smanjene gustoće za eksplozivno zavarivanje. Gustoću su smanjivali na način da su povećali maseni udio staklenih mikrokuglica. Smiješali su eksploziv gustoće $0,50 \text{ g/cm}^3$, s brzinama detonacije od 1800 m/s do 2100 m/s, koji su uspješno primijenili za eksplozivno zavarivanje [29].

Cordova i suradnici (2012) su patentirali emulzijski eksploziv smanjene gustoće izveden od emulzijske matrice senzibilizirane mjehurićima dušika s rasponom gustoća od $0,50 \text{ g/cm}^3$ do $0,90 \text{ g/cm}^3$ [30].

Pal Roy i suradnici (2012) su proizveli eksploziv smanjene gustoće na način da su pomiješali amonijev nitrat i piljevinu te su takvoj smjesi dodali mineralno i korišteno ulje (motorno ulje, hidrauličko ulje, ulje iz mjenjača). Miješali su 800 kg AN-a, 20 kg piljevine, 32 dm^3 mineralnog ulja i 24 dm^3 korištenog ulja. Eksploziv smanjene gustoće su patronirali u patrone promjera $\varnothing 75 \text{ mm}$, duljine 1 m, mase 1 kg i gustoće $0,23 \text{ g/cm}^3$ te ih stavljali u bušotine koje su na dnu imale drveni odstoynik visine 1 m [13].

Silva i Orlandi (2013) su proizveli novi eksploziv smanjene gustoće koji su nazvali PANFO. Eksploziv se sastoji od ekspaniranog perlita obloženog tankim slojem

amonijeva nitrata uz dodatak goriva. Gustoća takvog eksploziva je od $0,40 \text{ g/cm}^3$ do $0,45 \text{ g/cm}^3$, s brzinama detonacije od 1800 m/s do 2000 m/s [31].

Singh i suradnici (2013) su tražili zamjenu za ANFO-eksploziv za miniranja vapnenca i ugljena ali i za miniranja kod kojih se eksploziv nalazi u bušotinama ispunjenim vodom. Zamjenu su našli u eksplozivu smanjene gustoće na bazi emulzijskog eksploziva. Gustoću emulzijskog eksploziva su smanjili s inicijalnih $1,10 \text{ g/cm}^3$ na $0,65 \text{ g/cm}^3$ s dodavanjem sredstva za smanjenje gustoće, ne navodeći koje sredstvo su koristili [13].

Maranda i suradnici (2014) su smanjivali gustoću emulzijskih eksploziva na način da su emulzijskoj matrici dodavali različite masene udjele plastičnih mikrokuglica. Mjerili su brzinu detonacije i tlak zračnog udarnog vala. Zaključili su da sniženje gustoće značajnije ne utječe na tlak zračnog udarnog vala. Rezultate mjerenja brzine detonacije eksploziva smanjene gustoće su usporedili s rezultatima mjerenja brzine detonacije emulzijskih eksploziva s različitim masenim udjelom staklenih mikrokuglica [32].

Kumar i suradnici (2017) su koristili Flexigel, emulzijski eksploziv smanjene gustoće u tekućem stanju, s rasponom gustoća od $0,8 \text{ g/cm}^3$ do $1,1 \text{ g/cm}^3$ i pripadajućim brzinama detonacije od 2000 m/s do 4200 m/s za smanjenje prekoprofilnih miniranja i seizmičkih efekata miniranja [33].

Ershov i Rubtsov (2019) su istraživali mogućnost detoniranja na bazi PETN, RDX i HMX s gustoćama bliskim njihovim nasipnim gustoćama [34].

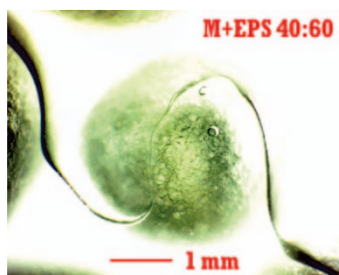
Kumar i Mishra (2020) su istraživali mogućnost smanjenja seizmičkih efekata miniranja eksploziva smanjene gustoće u odnosu na emulzijski eksploziv. Koristili su eksploziv gustoće $0,8 \text{ g/cm}^3$ [35].

3. Mjerenja brzina detonacije

U daljnjim poglavljima su prikazana mjerenja brzine detonacije pojedinih mješavina eksploziva smanjene gustoće.

3.1 Mjerenja brzina detonacije za mješavine emulzijske matrice i ekspaniranog polistirena

Na Slici 1 prikazana je struktura LDE snimljena mikroskopom s povećanjem $40\times$, a u Tablici 1 su dane vrijednosti gustoća emulzijske matrice s dodatkom EPS-a.



Slika 1: Mješavina emulzijske matrice i EPS-a u volumnom omjeru 40:60 (uvećanje 40 \times , mikroskop BIM 313T)

Tablica 1: Gustoće emulzijske matrice s dodatkom EPS-a

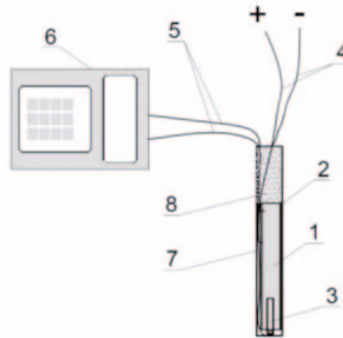
Vrsta eksploziva (veličina granula EPS-a)	Omjer emulzijska matrica: EPS	Gustoća, ρ (g/cm ³)
Matrica / EPS	50:50	0,627
Matrica / EPS	40:60	0,437
Matrica / EPS	30:70	0,302
Matrica / EPS	20:80	0,218
Matrica / EPS	10:90	0,085

3.2 Određivanje radne sposobnosti

Brzina detonacije je mjerena pri otpucavanju u čeličnim cijevima promjera 25 mm u svrhu određivanja referentnih vrijednosti za referentne eksplozive i eksploziv smanjene gustoće. Brzine mjerene u bušotinama promjera 32 mm u stijeni predstavljaju relevantne rezultate u stvarnim uvjetima stijene te daju relativnu mjeru učinka uspoređivanih eksploziva.

Brzina detonacije je u bušotinama mjerena prilikom otpucavanja pet uzoraka pentrita, emulzijskog eksploziva i ANFO eksploziva kao referentnih eksploziva odnosno za svaku pojedinu mješavinu ispitivanih eksploziva smanjene gustoće. Mjerenja su izvedena elektrooptičkom metodom. Distribucija brzina detonacije za navedene eksplozive je mjerena na 9 segmenata u čeličnim cijevima na uzorcima duljine 1000 mm.

Postav mjerenja u bušotini je prikazan na Slici 2, a fotografija uzorka mjerenja u čeličnim cijevima na Slici 3.



Slika 2: Postav mjerenja brzine detonacije u bušotini (1 – eksploziv, 2 – plastična cijev, 3 – električni detonator, 4 – vodiči, 5 – osjetila (svjetlovodi), 6 – elektronički sat, 7 – minska bušotina i 8 – čep od inertnog materijala)



Slika 3: Postav mjerenja brzine detonacije u čeličnim cijevima.

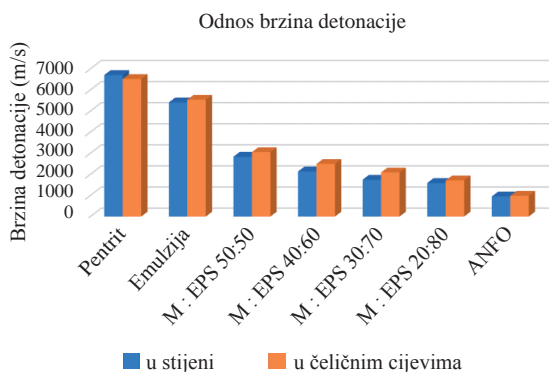
Odnos srednjih vrijednosti izmjerenih brzina detonacije u bušotini i u čeličnim cijevima za pentrit, emulzijski eksploziv, ANFO-eksploziv te za pojedine omjere emulzijske matrice s dodatkom EPS-a prikazan je u Tablici 2. Dijagram odnosa brzina detonacije u stijeni i u čeličnim cijevima prikazan je grafikonom na Slici 4.

Tablica 2: Odnos brzina detonacije u stijeni i u cijevima za korištene eksplozive

Vrsta eksplozivne tvari	Gustoća, ρ (g/cm^3)	Brzina detonacije u stijeni, v_s (m/s)	Brzina detonacije u čeličnim cijevima, v_{cc} (m/s)	Razlika brzina detonacije (m/s)
Pentrit	1,148	6706	6517	189
Emulzija	1,175	5408	5534	126
M : EPS 50:50	0,627	2836	3051	215
M : EPS 40:60	0,437	2136	2491	355

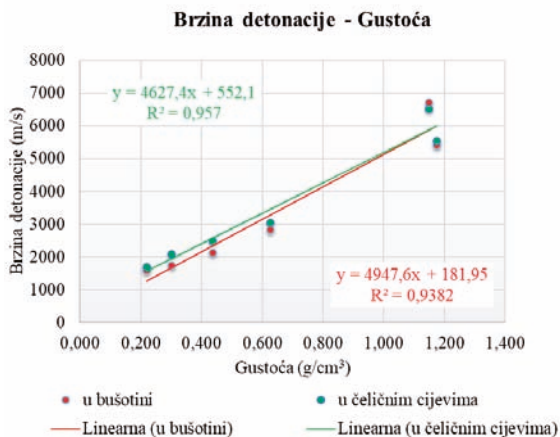
Vrsta eksplozivne tvari	Gustoća, ρ (g/cm ³)	Brzina detonacije u stijeni, v_s (m/s)	Brzina detonacije u čeličnim cijevima, $v_{\text{čc}}$ (m/s)	Razlika brzina detonacije (m/s)
M : EPS 30:70	0,302	1746	2089	343
M : EPS 20:80	0,218	1590	1710	120
ANFO	0,838	952	985	33

Mjerna nesigurnost prilikom određivanja brzine detonacije je iznosila $U = v \pm 75$ (m/s).



Slika 4: Dijagram odnosa brzina detonacije u stijeni i u čeličnim cijevima

Zavisnost brzine detonacije u bušotinama i čeličnim cijevima od gustoće eksploziva je prikazana na grafikonu na Slici 5.



Slika 5: Zavisnost brzine detonacije u bušotini od gustoće eksplozivne tvari.

Iz Tablice 2 i iz dijagrama na Slici 5 je vidljivo da najniža gustoća smjese kod koje se postiže stabilna brzina detonacije u bušotini iznosi $0,218 \text{ g/cm}^3$.

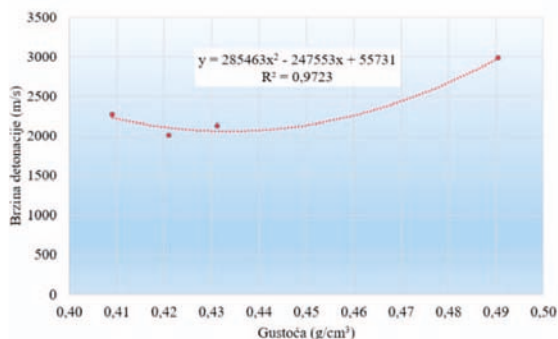
3.3 Emulzijska matrica i ekspanzirani polistiren s dodatkom papira

Eksplozivnoj smjesi matrice i ekspanziranog polistirena dodavan je mljeveni papir te su se mjerile brzine detonacije što je prikazano u Tablici 3

Tablica 3: Brzina detonacije emulzijske matrice senzibilizirane EPS-om uz dodatak mljevenog papira

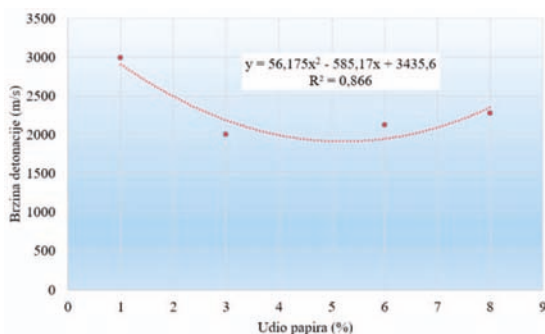
Vrsta eksploziva	Gustoća eksplozivne tvari, $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Srednja vrijednost gustoće, $\rho_{\text{sred}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Masa eksplozivne tvari, $m_{\text{ET}} \text{ (g)}$	Srednja vrijednost mase, $m_{\text{sred}} \text{ (g)}$	Izmjerena brzina detonacije, $v \text{ (m/s)}$	Srednja vrijednost brzine detonacije, $v_{\text{sred}} \text{ (m/s)}$
MEPS3466	0,489	0,49	21,42	21,52	2895	2984
MEPS3466	0,492		21,61		3073	
MEPS3466 + papir mljeveni (99/1)	0,428	0,42	18,87	18,66	2201	2005
MEPS3466 + papir mljeveni (99/1)	0,417		18,58		1921	
MEPS3466 + papir mljeveni (99/1)	0,418		18,54		1893	
MEPS3466 + papir mljeveni (99/2)	0,430	0,43	19,05	18,92	2097	2128
MEPS3466 + papir mljeveni (99/2)	0,433		18,79		2158	
MEPS3466 + papir mljeveni (96/4)	0,415	0,41	18,20	18,06	2318	2272
MEPS3466 + papir mljeveni (96/4)	0,403		17,91		2226	

Brzina detonacije naglo raste povećanjem gustoće od $0,43 \text{ g/cm}^3$ i dostiže najveću brzinu detonacije na $0,49 \text{ g/cm}^3$ od gotovo 3000 m/s dok gustoće manje vrijednosti imaju ujednačene vrijednosti brzine oko 2100 m/s . Zavisnost brzine detonacije eksploziva s dodatkom mljevenog papira o gustoći prikazana je na Slici 6.



Slika 6: Zavisnost brzine detonacije o gustoći eksploziva s dodatkom mljevenog papira

Udio papira u većem postotku utječe na smanjenje brzine detonacije te nakon 30% udjela pa nadalje varira brzinom 2100-2300 m/s. Na Slici 7 je grafički prikazana brzina detonacije ovisna o udjelu papira.



Slika 7: Zavisnost brzine detonacije o udjelu papira

3.4 Emulzijska matrica i ekspanzirani polistiren s dodatkom mljevenog sijena

Nakon mljevenja, sijeno je raspodijeljeno na četiri veličine čestica : >5 mm, 0,5-0,25 mm, 0,25-0,15 mm i <0,15 mm. Eksplozivnoj smjesi dodavani su određeni volumni udjeli pojedinih frakcija mljevenog sijena. Srednja vrijednosti izmjerenih brzina detonacija prikazane su u Tablici 4.

Tablica 4: Srednje vrijednosti mjerenih brzina detonacija

Vrsta eksploziva	Omjer	Gustoća, ρ (g/cm ³)	Brzina detonacije, v_1 , (m/s)	Standardna devijacija, σ (m/s)
ANFO+M	80:20	0,897	2438	126
M+EPS	60:40	0,461	2373	106
(M + EPS 40/60) + Sijeno (0,5/0,25 mm)	95:5	0,455	2547	119
(M + EPS 40/60) + Sijeno (0,5/0,25 mm)	90:10	0,430	2059	61
(M + EPS 40/60) + Sijeno (0,25/0,15 mm)	95:5	0,469	2123	134
(M + EPS 40/60) + Sijeno (0,25/0,15 mm)	90:10	0,408	1968	75

Prema rezultatima mjerenja razvidno je da se s povećanjem udjela sijena smanjuje brzina detonacije. Utjecaj na smanjenje brzine detonacije dodatno je sa smanjenjem veličine čestica sijena (0,15 mm).

3.5 Emulzijska matrica i ekspanzirani polistiren s dodatkom reciklirane gume

Za ispitivanja je korištena emulzijska matrica senzibilizirana ekspanziranim polistirenom (EPS) u volumnom omjeru 40:60 pri čemu prvi broj predstavlja postotak volumena eksploziva, a drugi broj postotak volumena EPS-a. Toj mješavini dodavana je reciklirana guma u različitim masenim omjerima te je mjerena brzina detonacije.

Korišteni emulzijski eksploziv smanjene gustoće prikazan je na Slici 8.



Slika 8: Emulzijski eksploziv smanjene gustoće

Za ispitivanja korištena je guma koja se dobiva recikliranjem automobilskih guma. Korištena guma je prikazana na Slici 9. U Tablici 5 prikazane su pojedine klase, mase i postoci ostataka na pojedinim sitima.

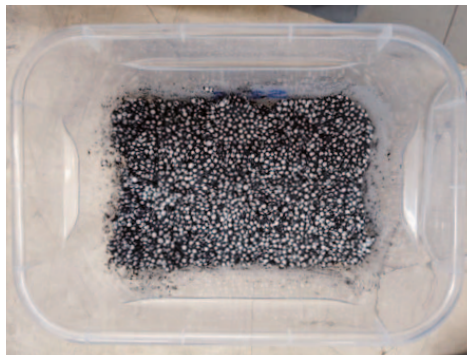


Slika 9: Korištena reciklirana guma

Tablica 5: Granoanaliza korištene reciklirane gume

Klasa	Masa, (g)	Masa, (%)
+1,0	0,13	0,03
1,0/0,5	138,65	27,81
0,5/0,25	231,64	46,46
0,25/0,15	86,26	17,30
0,15/0,106	30,68	6,15
0,106/0,75	9,70	1,95
0,075/0,063	1,06	0,21
-0,063	0,42	0,08
Σ	498,54	100

Na Slici 10 prikazana je fotografija emulzijskog eksploziva smanjene gustoće s dodatkom 10 % reciklirane gume, a u Tablici 6 su dane srednje vrijednosti brzina detonacije emulzijske matrice senzibilizirane EPS-om uz dodatak reciklirane gume.



Slika 10: Fotografija emulzijskog eksploziva smanjene gustoće s dodatkom 10 % reciklirane gume

Tablica 6: Srednje vrijednosti brzina detonacije emulzijske matrice senzibilizirane EPS-om uz dodatak reciklirane gume

Omjer eksploziv/guma	Gustoća eksplozivne tvari, ρ (g/cm ³)	Izmjerena brzina detonacije, v_{dsred} (m/s)
100:0	0,409	2485
98:2	0,411	2004
96:4	0,416	2183
94:6	0,423	2416
98:2	0,425	2126
90:10	0,445	1704
88:12	0,468	-

4. Zaključak

Prezentirani rezultati istraživanja pokazuju da su mješavine na bazi emulzijske matrice i ekspaniranog polistirena uz moguće dodatke organskih materijala perspektivne za korištenje u gospodarskim miniranjima. Ispitivane mješavine pokazuju značajno smanjenje brzine gustoće uz zadržavanje stabilne detonacije, značajno i u malim promjerima eksplozivnih naboja. Smanjenje gustoće je postignuto do 0,4-0,5 kg/dm³, što predstavlja gotovo dvostruku manju gustoću u odnosu na ANFO eksploziv, koji je najmanje gust u kategoriji gospodarskih eksploziva. Ispitivani eksplozivi smanjenje gustoće zadržavaju zadovoljavajuće brzine detonacije uz smanjenje koje nije proporcionalno smanjenju gustoće. Na taj način osigurava se dovoljan iznos tlaka detonacijskih produkata u minskoj bušotini, a time i dovoljna distribucija kinetičke energije

potrebne za obavljanje rada u sredini koja se minira. Pokazano je da se dodatkom organskih materijala u odnosu na osnovnu mješavinu ekspaniranog polistirena i emulzijske matrice može dodatno regulirati brzina detonacije odnosno podešavati gustoća eksplozivne mješavine. Nadalje, dodatna pozitivna svojstva ispitivanih eksplozivnih smjesa iskazuju se kroz stabilnost tijekom duljeg vremenskog roka što omogućava i dulji period roka upotrebe, kroz značajnu stabilnost i neosjetljivost na iniciranje u normalnim uvjetima proizvodnje, skladištenja, transporta i upotrebe te otpornost na uvjete vlažne i zavodnjene minske bušotine. S obzirom na tehničke, te povoljne ekonomske značajke koje iz toga proizlaze eksplozivi smanjene gustoće na bazi emulzijske matrice, ekspaniranog polistirena i dodataka imaju perspektivu za korištenje u gospodarskim miniranjima.

5. Literatura

- [1] Baranov, E. G., Vedin, A. T., Bondarenko, I. F.: *Mining and Industrial Applications of Low – Density Explosives*, A.A.Balkema, (1996)
- [2] Rock, J., Maurer, A., Pereira, N.: Coming of Age for Low-Density Explosives, Proceedings of the 2005 Coal Operators' Conference, (2005) 175-179
- [3] Nielsen, K., Heltzen, A. M.: Recent Norwegian Experience with Polystyrene Diluted ANFO (ISANOL), 2nd International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting, (1987) 231-238
- [4] Singh, A. K., Pingua, B. M. P., Nabiullah, M. K., Panda, M. K., & Akhtar, S.: Study and performance of low density emulsion explosive, *Performance of Explosives and New Developments*, (2013) 75-79
- [5] Anderson, C.J., Rosen, K.V., Gibb, A.W., Moen, I.O.: Detonation properties of explosive foams, Proc. of the Ninth Symposium (Intern.) on Detonation. Portland, (1989) 601.
- [6] Katsabanis, P.D., Rizk, M.: Underwater performance of polyurethane – PETN explosives. *Journal of Energetic Materials*, Dowden. Brodman & Devine inc., **10** (1992) 97-126
- [7] Heltzen, A.M. and Kure, K.: Blasting with Anfo/Polystyrene Mixtures, in Proceedings ISEE Annual Conference, Cleveland, (1979) 105-116
- [8] Rock, J.: Improving Blasting Outcomes Using SoftLOAD Low-Density Explosives. EXPLO 2004 Conference, (2004), 153-158
- [9] Hagan, T.N: Rock breakage by explosives. *Acta Astronaut*, **6** (1979) 3, 329-340
- [10] Heltzen, A. M., & Kure, K.: Blasting with ANFO/polystyrene mixtures. Annual Conference of International Society of Explosive Engineering, (1980) 105-116
- [11] Silva, G.C.O.: Development, Characterization and Application of a Reactive Bulking Agent for Wall Control, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, (2007).
- [12] Solov'ev, V.S., Attetkov, A.V., Boiko, M.M., Vlasova, L.N., Kramarenko, V.N., Chernov, A.I.: Experimental study of the mechanism of initiation of detonation in low-density explosives, *Combustion, explosion ans shock waves*, **22** (1986) 469-472

- [13] Pal Roy, P., Sawmliana, C., Singh, R.K., Chakunde, V.K.: Effective blasting using mixture of ammonium nitrate, fuel oil, sawdust and used oil at limestone mine, *Mining Technology*, **121** (2012) 1, 46-51
- [14] Armstrong, L.W., & Moxon, N.T.: Low Shock Energy Emulsion Based Wet Hole Explosives. 3rd International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting, (1990) 45-53
- [15] Katsabanis, P.D., Rizk, M.: Underwater performance of polyurethane – PETN explosives. *Journal of Energetic materials*, **10**, (1992) 97-126
- [16] Nifad'ev, V; Kalinina, N.: Gasification of foamed polystyrene during shock loading. *Combustion, Explosion and Shock Waves*; (1992), 630.
- [17] Nifad'ev, V; Kalinina, N.: Detonation mechanism in explosive mixtures containing polystyrene foam. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, (1992) 650
- [18] Hunter, C., Fedak, K., Todoeschuck, J.P.: Development of Low Density Explosives with Wall Control Applications, in Proceedings ISEE Annual Conference, Cleveland, (1993), 549-554
- [19] Harries, G., Gribble, D.P.: The development of a low shock energy explosive - ANRUB. *Rock Fragmentation by Blasting*, (1993) 379-386
- [20] Jackson, M.M.: Low Strength Water Gel Explosive. Annual Conference of International Society of Explosive Engineering, (1993) 493-499
- [21] Grouhel, P.H.J. And Hunsaker, R.D.: An Introduction to A Revolutionary Low Density Bulk Explosive For Surface Blasting Operations, In Proceedings Explo '95, Melbourne, (1995) 67-71
- [22] Brent, G.F., Armstrong L.W.: Large Diameter Presplitting Improved Trough Two Novel Techniques, in Proceedings of the Twenty-Fourth Annual Conference on Explosives and Blasting Technique, 8-11.02. 1998., New Orleans, ISEE, Cleveland, (1998) 511-521
- [23] Singh, A.K., Pingua, B.M.P., Nabiullah, M.K., Panda, M.K., & Akhtar, S.: Study and performance of low density emulsion explosive. *Performance of Explosives and New Developments*, (2013) 75-79
- [24] Beach, F., Gribble, D., Littlefair, M., Roundely, R., Testrow, I., & Wiggin, M.: BlastLite - The Practical Low-Density Solution. EXPLO 2004 Conference, (2004) 147-151
- [25] Golubev, V.K., Medvedkin, V.A.: Loading of obstacles by explosion of a low-density sheet explosive. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, **41** (2000) 3, 416-420
- [26] Golubev, V.K., Medvedkin, V.A.: Application of a low-intensity explosive loading method to ammunition dismantling. *Strength of Materials*, **33** (2001) 6, 605-606
- [27] Maranda, A., Cudzilo, S.: Explosive mixtures detonating at low velocity. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, **26** (2001) 165-167
- [28] Akbari Mousavi, A.A., Burley, S.J., Al-Hassani, S.T.S.: Simulation of explosive welding using the Williamsburg equation of state to model low detonation velocity explosives. *International Journal of Impact Engineering*, **31** (2005) 6, 719-734
- [29] Sil'vestrov, V.V., Plastinin, A.V., Rafeichik, S.I., Gulevitch, M.A., Pai, V.V.: Explosive welding using the emulsion explosives. Xth International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (2010).

-
- [30] Perez Cordova, P.F., Cardenas Lopez, L.A.: Low density emulsion explosive. United States Patent, (2012)
- [31] Silva, G.C.O., Orlandi, C.P.: PANFO-A novel low-density dry bulk explosive. In *Performance of Explosives and New Developments* (2012) 81-90
- [32] Maranda, A., Drobysz, B., & Paszula, J.: Research on detonation parameters of low density emulsion explosives modified by microballoons. *Chemik*, **68** (2014) 1, 17-22
- [33] Kumar, S.: Implementation of Flexigel™ Bulk System: A case study of West Bokaro Colliery, Tata Steel Limited. 7th Asian Mining Congress, (2017) 283-290
- [34] Ershov, A.P., Rubtsov, I.A.: Detonation of Low-Density Explosives, *Combust Explos Shock Waves*, **55** (2019) 1, 114-120
- [35] Kumar, S., Kumar Mishra, A.: Reduction of blast-induced ground vibration and utilization of explosive energy using low-density explosives for environmentally sensitive areas, *Arabian Journal of Geosciences*, **13** (2020) 655

Potencijal bilsko-infracrvene spektroskopije za praćenje procesa kompostiranja pokožice grožđa

Tea Sokač Cvetnić¹, Korina Krog¹, Tamara Jurina¹, Maja Benković¹, Davor Valinger¹, Jasenka Gajdoš Kljusurić¹, Ivana Radojčić Redovniković¹, Ana Jurinjak Tušek¹

¹Sveučilište u Zagrebu Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak: *S obzirom na velike količine organskog otpada koje nastaju na globalnoj razini, javlja se potreba za razvojem procesa koji će nam omogućiti zbrinjavanje otpada te smanjenje količine otpada odloženog na odlagalištima. Jedan takav proces je kompostiranje. To je aeroban proces razgradnje organskih tvari do vode i ugljikovog dioksida te komposta. Prilikom provedbe procesa važno je praćenje najvažnijih varijabli poput udjela vlage, organske tvari, C/N omjera, pH vrijednosti i drugih. Bliska-infracrvena (engl. Near-Infrared, NIR) spektroskopija je nova, brza metoda koja omogućuje praćenje procesa kompostiranja. U ovom radu, provedena su 2 eksperimenta kompostiranja pokožice grožđa: svježa pokožica grožđa te pokožica iz koje su ekstrahirani polifenolni spojevi. Oba procesa praćena su putem fizikalno-kemijskih varijabli tijekom 30 dana te su snimani NIR spektri uzoraka komposta i ekstrakata komposta. Na temelju snimanih spektara, razvijeni su modeli umjetnih neuronskih mreža za predviđanje fizikalno-kemijskih karakteristika komposta tijekom procesa kompostiranja. Dobiveni rezultati upućuju na značajan potencijal primjene bliske-infracrvene spektroskopije za analizu procesa kompostiranja.*

Ključne riječi: *kompostiranje, bliska-infracrvena spektroskopija, pokožica grožđa*

1. Uvod

Proizvodnja vina je važna agroindustrijska djelatnost u Mediteranskim zemljama [1]. Prema podacima Državnog zavoda za statistiku [2], u 2022. godini proizvedeno je ukupno 117.608 t grožđa, a kao najzastupljenije sorte navode se Graševina (32 % površina), Malvazija istarska (12 % površina) te Plavac mali crni (10 % površina). Također, navodi se da je ukupno proizvedena količina vina u istoj godini iznosila 726.000 hL vina.

Kao glavni nusproizvod prilikom proizvodnje vina nastaje komina grožđa koja se sastoji od sjemenki, pokožice i peteljki. Komina grožđa je ostatak koji zaostaje nakon postupka prešanja, a čini 20-25% ukupne procesirane mase grožđa [3]. Komina grožđa je bogata organskim kiselinama poput vinske i jabučne, polifenolnim spojevima i vlaknima, zbog čega se istražuju različite mogućnosti iskorištavanja ovog otpada [4]. Kao još jedna važna karakteristika komine grožđa može se navesti i pH-vrijednost u kiselom području, te stoga odlaganje komine na odlagališta predstavlja rizik za okoliš [5].

Ekološki prihvatljivom metodom zbrinjavanja komine grožđa smatra se proces kompostiranja. Kompostiranje je mikrobiološka razgradnja organske tvari uz prisutnost kisika, odnosno to je pretvorba složenijih organskih spojeva na jednostavnije i stabilnije [6]. Osim toga, kompostiranje je alternativna metoda recikliranja organskog otpada pri čemu nastaje konačan produkt, kompost, koji se može koristiti u poljoprivredi [7]. Osim navedenog komposta, prilikom kompostiranja nastaje ugljikov dioksid, voda i toplina [6]. Kompost je prirodno gnojivo koje ima pozitivne učinke na fizikalna i kemijska svojstva tla. Dodatak komposta u tlo poboljšava strukturu tla, pospješuje rast biljaka, smanjuje eroziju tla, regulira vlažnost te obogaćuje tlo mikroorganizmima [8].

Za uspješnu provedbu procesa kompostiranja važno je praćenje nekoliko varijabli poput temperature, udjela vlage, udjela organske tvari, C/N omjera te pH-vrijednosti [9]. Postupci određivanja nekih varijabli su kompleksni te zahtjevaju dosta vremena, stoga se važnost pridaje spektrofotometrijskim metodama koje omogućuju brz i jednostavan uvid u fizikalno-kemijske karakteristike komposta. Bliska-infracrvena (engl. *Near Infrared*, NIR) spektroskopija je metoda analiziranja uzorka koja se temelji na apsorpciji zračenja u rasponu valnih duljina od 800 do 2500 nm [10].

Cilj ovog rada je provedba procesa kompostiranja sirove pokožice grožđa i predtretirane pokožice grožđa, odnosno pokožice iz koje su ekstrahirani polifenolni spojevi. Procesi kompostiranja provedeni su u laboratorijskim reaktorima, a tijekom procesa provedene su fizikalno-kemijske analize te su snimani NIR spektri prijenosnim NIR instrumentom.

2. Materijali i metode

2.1 Pokožica grožđa

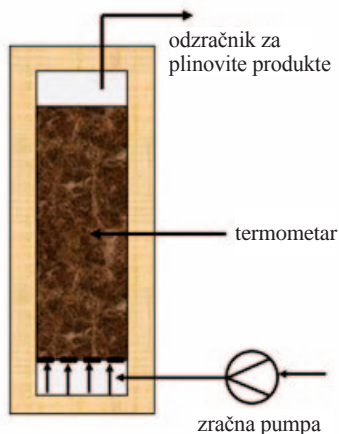
U ovom istraživanju korištena je pokožica komine bijele sorte grožđa *Vitis vinifera* cv. Graševina, ubranoga 2021. godine (Kutjevo, Hrvatska). Komina grožđa je čuvana u zamrzivaču na temperaturi $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prije provedbe eksperimenata sjemenke su odvojene od pokožice sijanjem te je pokožica ostavljena preko noći na sobnoj temperaturi. Fizikalno-kemijske karakteristike pokožice grožđa prikazane su u Tablici 1.

Tablica 1: Fizikalno-kemijske karakteristike pokožice grožđa

Fizikalno-kemijske karakteristike pokožice grožđa	Vrijednost
Udio vlage (%)	65,07
Udio suhe tvari (%)	34,93
pH (-)	4,60
C/N (-)	32,16
Udio polifenola (g/gST)	4,21

2.2 Sustav za kompostiranje

Procesi kompostiranja provedeni su u laboratorijskom šaržnom reaktoru volumena 5 L (promjer $d = 16$ cm i visina $L = 25$ cm). Reaktori su bili izolirani izolacijskim slojem debljine 5 cm. Kako bi se osigurali aerobni uvjeti tijekom procesa, provodila se kontinuirana aeracija pri konstantnom protoku zraka od 2 L/min kgST. Temperatura je praćena pomoću termometra (WT-1, Chemland, Poljska) postavljenog u sredinu reaktora. Početna masa pokožice grožđa namijenjena za kompostiranje iznosila je $m = 1,9$ kg. Oba procesa kompostiranja su provedena u trajanju od 30 dana. Reaktorski sustav za kompostiranje shematski je prikazan na Slici 1.

**Slika 1:** Shematski prikaz reaktorskog sustava za kompostiranje pokožice grožđa

2.3 Fizikalno-kemijska i mikrobiološka analiza kompostnog materijala

Tijekom 30 dana provedbe procesa kompostiranja, uzimani su uzorci iz reaktora svakih 72 sata te su se provodile fizikalno-kemijske te mikrobiološka analiza. Za određivanje sadržaja vlage i organske tvari u uzorcima korištena je gravimetrijska metoda. Udio vlage određen je sušenjem uzorka u sušioniku (ST60T, InkoLab, Hrvatska) na 105 °C tijekom 24 sata [11], a udio organske (hlapive) tvari spaljivanjem uzorka u mufolnoj peći (B410, Nabertherm, Njemačka) na 550 °C tijekom 5 sati [12]. Udjeli ukupnog organskog ugljika i dušika u uzorcima komposta određeni su elementarnim analizatorom (CNS 2000, Leco Instruments, SAD) [13]. Za određivanje pH-vrijednosti, ukupnih otopljenih tvari (TDS) i vodljivosti pripremljeni su vodeni ekstrakti. Svježiji uzorak komposta pomiješa se s destiliranom vodom u omjeru 1:10 (*w/v*) te se provodi postupak ekstrakcije na magnetskoj miješalici pri 150 1/min kroz 1 sat. Nakon toga se smjesa filtrira da bi se odvojio tekući dio od krutog [14]. U filtratu se određuje pH-vrijednost primjenom pH metra (914, Metrohm, Švicarska), a TDS i vodljivost su određeni konduktometrom (Seven Compact, Mettler Toledo, Švicarska). Svakih 72 sata u uzorcima komposta prikupljenim tijekom procesa kompostiranja određen je ukupni broj živih stanica bakterija i gljiva. 5 g uzorka komposta suspendira se u 100 mL sterilne 0,9 %-tne fiziološke otopine. Suspenzija se homogenizira na rotacijskoj tresilici (685/2, Lab Medical, Loos, Francuska) 60 minuta i 100 rpm. Nakon homogenizacije, suspenzija se profiltrira te se filtrat koristi za pripremu odgovarajućih decimalnih razrjeđenja. Ukupan broj živih stanica bakterija i gljiva (engl. *Colony Forming Units*, CFU) određuje se naciepljivanjem po 1 mL homogeniziranog originalnog uzorka ili određenog decimalnog razrjeđenja na odgovarajuću hranjivu podlogu. Petrijeve zdjelice inkubiraju se na 37 °C, 24 - 48 h za bakterije, odnosno pri 28 °C, 3 - 5 dana za gljive, a broj mikroorganizama određuje se brojanjem izraslih kolonija te se rezultat izražava kao CFU/g suhe tvari [15]. Na kraju procesa kompostiranja, proveden je test klijavosti s ciljem utvrđivanja zrelosti i fitotoksičnosti dobivenih komposta. Test klijavosti proveden je s 20 sjemenki salate koje su dodane na filter papir položen u Petrijevu zdjelicu. Zatim se dodaje 5 mL vodenog ekstrakta uzorka komposta, te se Petrijeve zdjelice zatvore i ostave na sobnoj temperaturi. Isti postupak se ponovi s destiliranom vodom kao slijepom probom. Nakon 5 dana, određuje se udio proklijalih sjemenki i duljina klice te se računa indeks klijavosti [16]. Vrijednosti indeksa klijavosti određivane su svakih 6 dana tijekom provedbe procesa.

2.4 NIR spektroskopija

Za sve uzorke komposta i pripadajuće uzorke ekstrakata komposta snimani su kontinuirani spektri u NIR valnom području primjenom prijenosnih NIR instrumenata:

1. Prijenosni NIR spektrometar (NIR-S-G1, InnoSpectra, Tajvan) snima promjene apsorpcije pri valnim duljinama od $\lambda = 900 - 1700$ nm za uzorke komposta.

Spektri se analiziraju primjenom programskog paketa ISC-NIRScan (InnoSpectra, Tajvan).

2. Prijenosni NIR spektrometar (NIR-M-R2, InnoSpectra, Tajvan) snima promjene apsorbancije pri valnim duljinama od $\lambda = 900 - 1700$ nm za uzorke ekstrakta komposta. Spektri se analiziraju primjenom programskog paketa ISC-NIRScan (InnoSpectra, Tajvan).

Svi spektri su snimani s 5 ponavljanja.

2.5 Analiza glavnih komponenta NIR spektara

Prikupljeni NIR spektri svih uzoraka komposta tijekom procesa kompostiranja te pripadajućih vodenih ekstrakata uzoraka kompostiranja analizirani su metodom glavnih komponenta (engl. *Principle Component Analysis*, PCA) u programskom paketu Statistica 14.0.

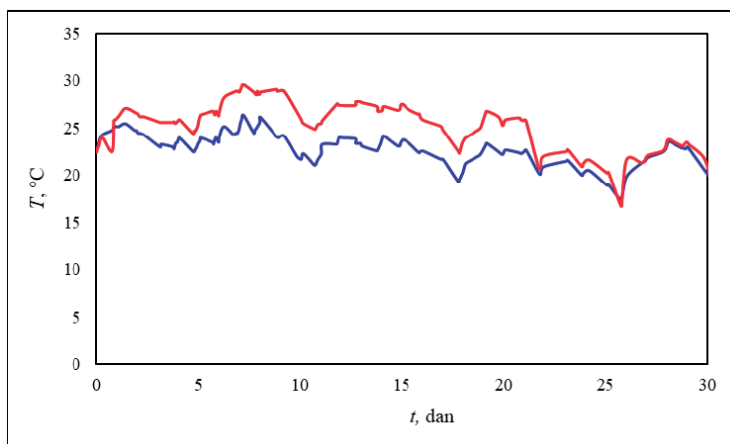
2.6 Modeli neuronskih mreža za predviđanje fizikalno-kemijskih svojstava komposta tijekom procesa kompostiranja na temelju NIR spektara

U ovom radu kao ulazne veličine za razvoj neuronskih mreža odabrane su koordinate prvih 5 faktora iz PCA analize NIR spektra uzoraka komposta i uzoraka ekstrakata komposta snimanih NIR spektroskopima, dok su izlazne veličine bile fizikalno-kemijska svojstva komposta (udio vlage, udio organske tvari, C/N omjer, pH, ukupne otopljene tvari (TDS) i vodljivost). Kod modeliranja podataka na temelju NIR spektra komposta dimenzija matrice podataka je bila 160×8 ; pri čemu redci opisuju broj uzoraka, a stupci broj varijabli (5 ulaznih varijabli i 3 izlazne varijabli). Nadalje, kod modeliranja podataka na temelju NIR spektra ekstrakata komposta dimenzija matrice podataka je bila je također 160×8 . Eksperimentalni podaci su podijeljeni u omjeru 70:15:15 za učenje, testiranje i validaciju predloženog modela. Kao algoritam učenja upotrijebljen je algoritam povratne propagacije (engl. *Back - Propagation Algorithm*) implementiran u korištenom programskom paketu Statistica 14.0. Odabir optimalne neuronske mreže proveden je na temelju srednjeg kvadratnog odstupanja (engl. *Root Mean Squared Error*, RMSE) i linearnog korelacijskog koeficijenta (R^2) određenih između eksperimentom izmjerenih vrijednosti te modelom predviđenih vrijednosti.

3. Rezultati

3.1 Fizikalno-kemijske karakteristike komposta

U ovom radu, provedena su dva procesa kompostiranja: proces kompostiranja sa svježom pokožicom grožđa, te proces kompostiranja sa pokožicom grožđa iz koje su ekstrahirani polifenoli. Promjena temperature tijekom oba procesa kompostiranja prikazana je na Slici 2.



Slika 2: Promjena temperature tijekom 30 dana provedbe procesa kompostiranja (— svježa pokožica grožđa; — ekstrahirana pokožica grožđa)

Temperatura se smatra važnom procesnom varijablom putem koje se može pratiti uspješnost procesa kompostiranja. Tijekom procesa izmjenjuje se nekoliko temperaturnih faza: mezofilna, termofilna, druga mezofilna ili faza hlađenja te faza zrenja. U mezofilnoj fazi mikroorganizmi razgrađuju jednostavnije spojeve poput šećera i proteina, pri čemu se oslobađa toplina što se očituje porastom temperature iznad 45 °C, odnosno nastupa termofilna faza koja je od iznimne važnosti zbog uništavanja patogenih mikroorganizama [8]. S obzirom da su tijekom termofilne faze organske tvari uglavnom razgrađene, mikrobiološka aktivnost i temperatura se smanjuju, te mezofilni mikroorganizmi ponovno postaju dominantni [8,17].

Na temelju temperaturnih krivulja prikazanih na Slici 2, može se uočiti da su oba procesa kompostiranja pokožice grožđa tijekom 30 dana provedbe procesa u mezofilnoj fazi, odnosno temperature nisu prelazile 30 °C. Slične rezultate su dobili i Paradelo i sur. [18], te su objasnili da postizanje termofilne faze nije neophodan in-

dikator uspješnog procesa kompostiranja, već se uspješnost može potvrditi i drugim procesnim varijablama poput udjela organske tvari, pH-vrijednosti, C/N omjera, ali i vizualnim promjenama između početnog i konačnog uzorka (Slika 3). U Tablici 2 prikazane su promjene udjela vlage, organske tvari i C/N omjera tijekom kompostiranja.

Tablica 2: Rezultati analize udjela vlage, organske tvari te C/N omjera tijekom kompostiranja

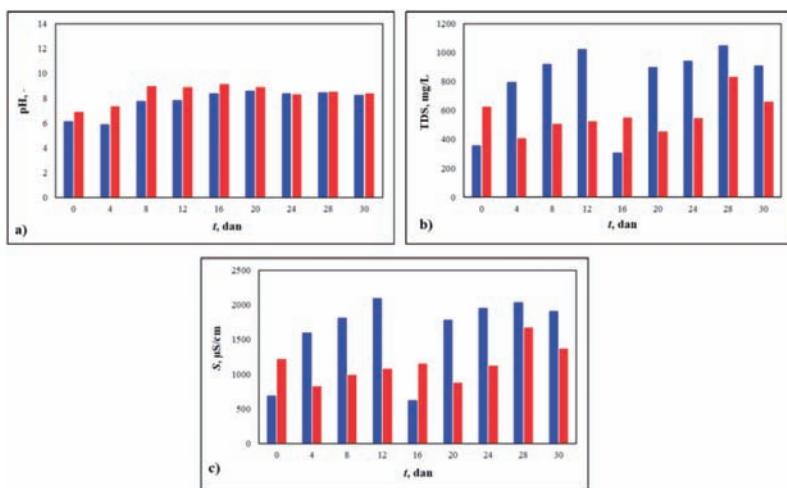
Dan kompostiranja	Udio vlage, %		Udio organske tvari, %		C/N omjer	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2
0.	67,36	63,18	72,27	83,64	26,69	26,42
4.	63,70	63,60	78,29	86,45	26,24	25,58
8.	68,32	71,07	76,14	68,65	16,91	19,34
12.	71,03	70,50	70,97	77,99	23,22	19,49
16.	70,76	72,49	69,81	70,55	21,59	17,82
20.	70,42	70,71	68,14	74,53	20,22	18,83
24.	70,42	68,80	69,63	75,86	19,74	19,18
28.	66,90	67,76	65,48	75,38	19,48	20,79
30.	69,86	66,24	66,08	70,39	18,93	19,38

Sadržaj vlage važan je za mikrobiološku aktivnost. Mikroorganizmi koriste vodu za prijenos nutritivnih tvari putem stanične membrane [17]. Prema literaturi [9,17], optimalne vrijednosti vlage za uspješan proces kompostiranja su od 50-65 %. S obzirom na rezultate prikazane u Tablici 2, udio vlage se nije značajno mijenjao tijekom 30 dana procesa kompostiranja, odnosno može se uočiti blagi porast koji je povezan s mikrobiološkom aktivnošću i razgradnjom organske tvari prilikom čega kao nusproizvod nastaje voda [17]. Na kraju procesa, udio vlage je iznosio 69,86 % za neekstrahiranu pokožicu grožđa te 66,24 % za ekstrahiranu pokožicu.

Nadalje, pokožica grožđa sadrži i veliki udio organske tvari, od 70-80 % [19]. Početni udio organske tvari u provedenim eksperimentima u skladu je s literaturnim podacima te iznosi 72,27 % za prvi eksperiment i 83,64 % za drugi eksperiment. Tijekom procesa kompostiranja odvijaju se reakcije razgradnje pri čemu se organske tvari razlažu na jednostavnije, što za posljedicu ima smanjenje udjela organske tvari [20].



Slika 3: Izgled pokožice grožđa prije (a i c) i nakon 30 dana (b i d) procesa kompostiranja



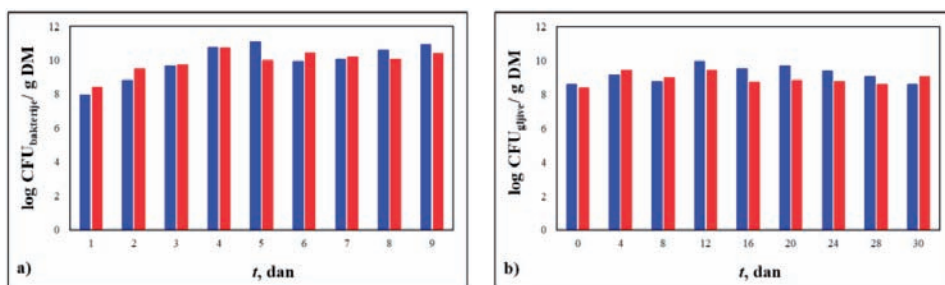
Slika 4: Promjena pH-vrijednosti, TDSa i vodljivosti tijekom 30 dana provedbe procesa kompostiranja (— svježa pokožica grožđa; — ekstrahirana pokožica grožđa)

Za mikrobiološku aktivnost veliku važnost ima pH-vrijednost, a optimalne vrijednosti za proces su od 5,5-8 [9]. U početnoj fazi procesa kompostiranja pH pada zbog nastajanja organskih kiselina prilikom razgradnje organskih tvari, nakon toga pH je u porastu zbog mineralizacije nastalih kiselina, dok su na kraju procesa pH-vrijednosti od 8-8,5 [21]. Na kraju oba procesa kompostiranja pH-vrijednost je bila oko 8 (Slika

4a), što je u skladu s literaturnim navodima za konačan kompost. Ukupne otopljene tvari (TDS) i vodljivost su dvije povezane varijable, odnosno porastom TDS raste i vodljivost [22]. Prema istim autorima, vrijednosti vodljivosti komposta su u području od 1000-10.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom istraživanju. Tijekom provedenih procesa kompostiranja, vrijednosti TDS i vodljivosti se mijenjaju (Slika 4b i 4c), ovisno o količini soli koja je prisutna zbog razgradnje organske tvari. Na kraju procesa, supstrat se stabilizira i nastaju humusne tvari, a TDS i vodljivost su u blagom padu [23].

3.2 Mikrobiološka analiza

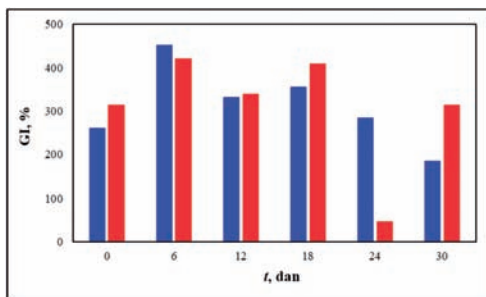
Kao što je već navedeno, glavnu ulogu u procesu kompostiranja imaju mikroorganizmi, odnosno gljive i bakterije koje dominiraju kroz odgovarajuće temperaturne faze procesa. Također, utjecaj na rast mikroorganizama ima i pH-vrijednost: bakterijama odgovara neutralni pH, a gljivama kiselo područje [21]. Na Slici 5 su prikazani rezultati mikrobiološke analize za oba procesa kompostiranja. U prvim danima provedbe procesa kompostiranja, kada je pH u kiselom području, nešto je veći broj gljiva, a nakon 8. dana procesa, kada je pH-vrijednost u neutralnom prema lužnatom području, veći je broj bakterija što je u skladu s literaturnim navodima.



Slika 5: Rezultati mikrobiološke analize tijekom 30 dana procesa kompostiranja: a) bakterije i b) gljive (— svježa pokožica grožđa; — ekstrahirana pokožica grožđa)

3.3 Indeks klijavosti

Indeks klijavosti (engl. *Germination Index*) je mjera zrelosti komposta, odnosno njime se definira sigurnost i netoksičnost dobivenog produkta. Prema literaturi, ukoliko su vrijednosti indeksa veće od 80%, kompost je zreo i netoksičan za biljke te se može upotrebljavati kao prirodno gnojivo [16]. Rezultati indeksa klijavosti dobiveni u ovim eksperimentima prikazani su na Slici 6.

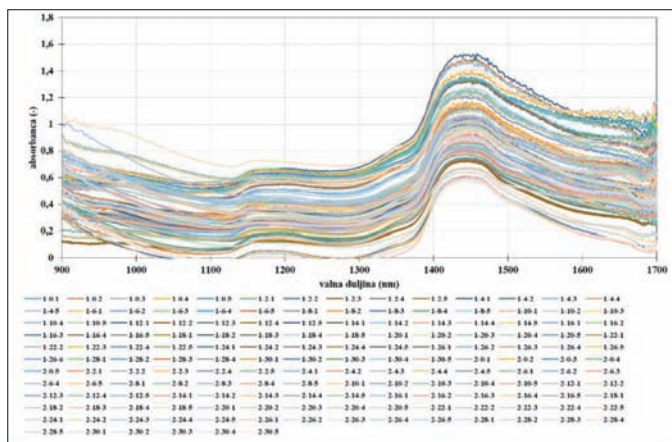


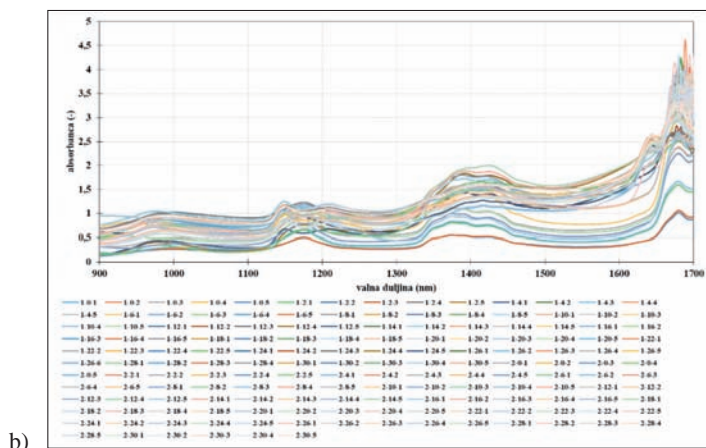
Slika 6: Promjena indeksa klijavosti tijekom 30 dana procesa kompostiranja (— svježa pokožica grožđa; — ekstrahirana pokožica grožđa)

Već na samom početku oba procesa kompostiranja, indeks klijavosti ima visoke vrijednosti koje pokazuju netoksičnost. Osim toga, tijekom procesa indeks klijavosti se mijenja, a to se može povezati s prisutnošću različitih spojeva tijekom različitih faza razgradnje organske tvari. Prema literaturnim navodima [24], na vrijednost indeksa klijavosti utječu visoke koncentracije soli i organskih spojeva poput kiselina, šećera, huminskih tvari.

3.4 NIR spektri komposta i ekstrakata komposta

Tehnologija bliske infracrvene spektroskopije (NIRs) oslanja se na apsorpciju u rasponu valnih duljina od 780 nm do 2500 nm zbog molekularnih vibracija i rotacije veza unutar molekule. Tehnologija koristi tri osnovna načina mjerenja: propusnost, refleksiju (uključujući difuznu refleksiju) i međudjelovanje. Za sve uzorke komposta i ekstrakata komposta tijekom procesa kompostiranja u oba eksperimenta snimani su NIR spektri u pet paralela. Srednje vrijednosti neprocesiranih spektara komposta i ekstrakata komposta prikazane su na Slici 7.

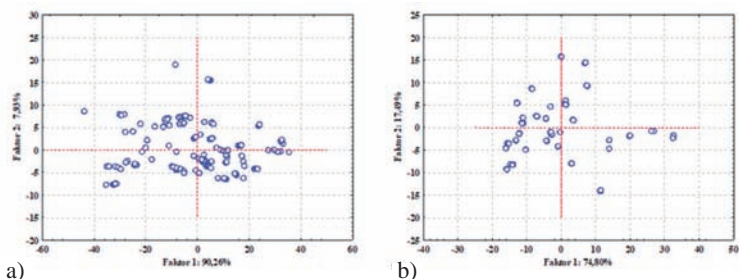




Slika 7: NIR spektri: a) uzoraka komposta; b) uzoraka ekstrakata komposta tijekom procesa kompostiranja

Najveće razlike između spektara komposta vidljive su u području valnih duljina od 1400 do 1500 nm koji odgovara overtonu H_2O , R-OH , R-NH_2 , C-H , CH_2 i CH_3 veza koje je specifično za superpoziciju O-H veza. Nadalje, razlike u spektralnom području 1330 do 1500 nm mogu se korelirati s udjelom vode u uzorcima [25]. NIR spektri uzoraka ekstrakata komposta pokazuju najveće razlike u području valnih duljina od 1100 do 1250 nm, od 1350 do 1500 nm te u području od 1600 do 1700 nm. Važno je napomenuti da je na spektrima komposta i spektrima ekstrakata komposta vidljiv pomak u apsorpcijskim maksimumima tijekom procesa kompostiranja, što upućuje na kemijske promjene koje se odvijaju tijekom procesa kompostiranja i također pokazuje promjenjivost NIR spektroskopije u analizi procesa kompostiranja.

NIR apsorpcijski spektri često su složeni i obično se preklapaju u velikom rasponu valnih duljina. Štoviše, kemijska, fizikalna i strukturna svojstva svih molekula prisutnih u uzorku utječu i na izmjerene spektre. Također, male razlike između uzoraka u seriji uzoraka mogu uzrokovati vrlo male spektralne razlike. To znači da dobiveni podaci u NIR apsorpciji (izmjereni spektri) ovise o više od jedne varijable istovremeno. U svrhu analize spektralnih podataka primjenjuju se kemometrijske metode. Kemometrija koristi matematičke i statističke postupke za multivarijatnu analizu podataka za filtriranje informacija koje se odnose na određeno svojstvo iz vrlo velike količine podataka [26]. U ovom radu provedena je PCA analiza neprocesiranih NIR spektara uzoraka komposta i uzoraka ekstrakata komposta. Rezultati PCA analize prikazani su na Slici 8.



Slika 8: PCA NIR spektara: a) uzoraka komposta i b) uzorka ekstrakata komposta tijekom procesa kompostiranja

U slučaju NIR spektara uzoraka komposta (Slika 8a), može se uočiti da prva dva faktora analize osnovnih komponenata objašnjavaju više od 98 % varijabilnosti podataka [27], dok za uzorke ekstrakata komposta (Slika 8b) prva dva faktora analize osnovnih komponenata objašnjavaju 92,29 % varijabilnosti podataka. Vidljivo je također da je kod uzoraka ekstrakata komposta manji doprinos prvog faktora u analizi osnovnih komponenata, a veći doprinos drugog faktora. To se svakako može objasniti razlikom u načinu mjerenju spektara krutih i tekućih uzoraka. Može se također uočiti da se uzorci komposta iz različitih eksperimenata na temelju NIR spektara nisu odvojili već postoji značajno preklapanje što upućuje na sličnosti među uzorcima. Nadalje, dobiveni rezultati upućuju na potrebu dodatnog predprocesiranja spektara.

3.5 ANN modeli za predviđanje svojstava komposta tijekom procesa kompostiranja na temelju NIR spektara

U ovom radu razvijeni su ANN modeli za predikciju fizikalno-kemijskih svojstava komposta na temelju neprocesiranih NIR spektara uzoraka komposta i uzoraka ekstrakata komposta (Tablica 3). Ulazne varijable svih ANN modela bile su koordinate osnovnih komponenata na temelju analize osnovnih komponenata (PCA analize). Izabrano je prvih 5 osnovnih komponenata koje doprinose više od 99 % varijabilnosti podataka.

Tablica 3: Struktura ANN modela odabranih za predikciju fizikalno-kemijskih svojstava komposta tijekom procesa kompostiranja na temelju NIR spektara uzoraka komposta i uzorka ekstrakata komposta

Izlazna varijabla	Oznaka mreže	R^2 učenje/ RMSE _{učenje}	R^2 treniranje/ RMSE _{treniranje}	R^2 validacija/ RMSE _{validacija}	Skrivena aktivacijska funkcija	Izlazna aktivacijska funkcija
udio	MLP	0,8192	0,7816	0,7434	Eksponecijalna funkcija	Logistička funkcija
vlage	5-11-1	0,0009	0,0042	0,0064		

Izlazna varijabla	Oznaka mreže	R^2 učenje/ RMSE _{učenje}	R^2 treniranje/ RMSE _{treniranje}	R^2 validacija/ RMSE _{validacija}	Skrivena aktivacijska funkcija	Izlazna aktivacijska funkcija
udio organske tvari	MLP 5-11-1	0,7884 0,0069	0,7672 0,0089	0,7419 0,0292	Logistička funkcija	Tanges hiperbolni
C/N omjer	MLP 5-8-1	0,9503 0,0014	0,9059 0,0031	0,8038 0,0074	Tanges hiperbolni	Eksponencijelna funkcija
pH	MLP 5-9-1	0,9940 0,0006	0,9934 0,0006	0,9914 0,0008	Logistička funkcija	Eksponencijelna funkcija
TDS	MLP 5-7-1	0,9948 0,0004	0,9925 0,0005	0,9729 0,0014	Tanges hiperbolni	Eksponencijelna funkcija
Vodljivost	MLP 10-4-1	0,9897 0,0008	0,9802 0,0011	0,9794 0,0012	Logistička funkcija	Tanges hiperbolni

Na temelju rezultata prikazanih u Tablici 3 može se uočiti da ANN model razvijen na temelju NIR spektara uzoraka komposta najbolje opisuje podatke za C/N omjer tijekom procesa kompostiranja. Za opis C/N omjera tijekom procesa kompostiranja razvijena je neuronska mreža MLP 5-8-1 koju karakterizira 5 neurona u ulaznom sloju, 8 neurona u skrivenom sloju i jedan u izlaznom sloju. Kao skrivenu aktivacijsku funkciju i izlaznu aktivacijsku funkciju model koristi tangens hiperbolni i eksponencijalnu funkciju. Za opisani model dobivene su sljedeće vrijednosti R^2 za učenje, test i validaciju 0,9503, 0,9059 i 0,8038 i pripadajuće vrijednosti RMSE 0,0014, 0,0031 i 0,0074. S druge strane ANN model (MLP 5-11-1), razvijen za opis udjela organske tvari, opisuje eksperimentalne podatke s najmanjom preciznošću (R^2 vrijednosti za učenje, test i validaciju su 0,7884, 0,7672 i 0,7419 i pripadajuće vrijednosti RMSE su 0,0069, 0,0089 i 0,0292). Nadalje ANN model razvijen na temelju NIR spektara uzoraka ekstrakata komposta najbolje opisuje podatke za pH tijekom procesa kompostiranja. Za opis pH tijekom procesa kompostiranja razvijena je neuronska mreža MLP 5-9-1 koju karakterizira 5 neurona u ulaznom sloju, 9 neurona u skrivenom sloju i jedan u izlaznom sloju. Kao skrivenu aktivacijsku funkciju i izlaznu aktivacijsku funkciju model koristi logističku funkciju i eksponencijalnu funkciju. Za opisani model dobivene su sljedeće vrijednosti R^2 za učenje, test i validaciju 0,99940, 0,9934 i 0,9914 i pripadajuće vrijednosti RMSE 0,0006, 0,0006 i 0,0008. Uspješnu primjenu NIR spektroskopije u kontroli procesa kompostiranja prethodno su opisali Kavdir i sur. [28] u analizi procesa kompostiranja otpada od proizvodnje maslinovog ulja. Rueda i sur. [29] također su primijenili FT-NIR i Fourierovu transformaciju srednjeg infracrvenog spektra (FT-MIR) za analizu kemijskih promjena koje se događaju tijekom torefikacije komposta komine masline i procijenili utjecaj tretmana na kompost u različitim fazama sazrijevanja. Dok Huang i sur. [30] navode da ručni NIR instrument može točno detektirati sadržaj vlage, ukupni dušik, ukupni ugljik,

omjer ugljik/dušik, organsku tvar i električnu vodljivost tijekom procesa kompostiranja, što je u skladu s rezultatima dobivenim u ovom radu. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da modeli umjetnih neuronskih mreža za predviđanje fizikalno-kemijskih svojstva komposta na temelju ne procesiranih NIR spektra s visokom preciznošću (R^2 validacija $> 0,75$) opisuju C/N omjer, pH, TDS i vodljivost komposta što upućuje za značajan potencijal primjene NIR spektroskopije u analizi procesa kompostiranja.

4. Zaključak

Proces kompostiranja smatra se ekološki prihvatljivim načinom zbrinjavanja komine grožđa. U ovom istraživanju provedena su dva procesa kompostiranja: proces u kojem je kao supstrat korištena svježa pokožica grožđa te proces u kojem se koristila ekstrahirana pokožica grožđa. Iako tijekom oba procesa nije postignuta termofilna faza, rezultati fizikalno-kemijskih analiza tijekom 30 dana provedbe procesa potvrđuju uspješnost oba procesa kompostiranja. Na kraju oba procesa primjećen je značajan pad C/N omjera. Također, indeks klijavosti potvrđuje zrelost i netoksičnost komposta te njegovu moguću primjenu na poljoprivrednim tlima.

Osim fizikalno-kemijskih analiza, snimani su NIR spektri uzoraka komposta i ekstrakata komposta na temelju kojih su razvijeni modeli umjetnih neuronskih mreža za predviđanje svojstava komposta tijekom procesa kompostiranja. Dobiveni modeli s visokom preciznošću ($R^2 > 0,75$) opisuju svojstva komposta poput C/N omjera, pH, TDS i vodljivosti, na temelju čega se može zaključiti da NIR spektroskopija ima značajan potencijal u primjeni kontrole procesa kompostiranja.

Rad je izrađen u okviru projekta "Održivo gospodarenje otpadom od proizvodnje vina (0-Vin0tpad)" financiranog iz Europskog fonda za regionalni razvoj u Operativnom programu Konkurentnost i kohezija 2014.-2020., Jačanje kapaciteta za istraživanje, razvoj i inovacije KK.01.1.1.07.0007.

5. Literatura

- [1] Chowdhary, P., Gupta, A., Gnansounou, E., Pandey, A., Chaturvedi, P.: Current trends and possibilities for exploitation of Grape pomace as a potential source for value addition, *Environmental Pollution*, **278** (2021) 116796, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116796
- [2] Državni zavod za statistiku: Proizvodnja povrća, voća i grožđa u 2022. – privremeni podaci, Zagreb, 2023. ISSN 1334-0557
- [3] Spinei, M., Oroian, M.: The potential of Grape pomace varieties as a dietary source of pectic substances, *Foods*, **10** (2021) 10040867, doi: 10.3390/foods10040867

- [4] Ilyas, T., Chowdhary, P., Chaurasia, D., Gnansounou, E., Pandey, A., Chaturvedi, P.: Sustainable green processing of grape pomace for the production of value-added products: An overview, *Environmental Technology & Innovation*, **23** (2021) 101592, doi: 10.1016/j.eti.2021.101592
- [5] Antičić, B., Jančikova, S., Dordević, D., Tremlova, B.: Grape pomace valorization: A systematic review and meta-analysis, *Foods*, **9** (2020) 1627, doi: 10.3390/foods9111627
- [6] Waqas, M., Hashim, S., Humphries, U.W., Ahmad, S., Noor, R., Shoaib, M., Naseem, A., Hlaing, P.T., Lin, H.A.: Composting processes for agricultural waste management: A comprehensive review, *Processes*, **11** (2023) pr11030731, doi: 10.3390/pr11030731
- [7] Jakubus, M., Szychalski, W.: Evaluation of agricultural value of composts prepared from municipal biowastes in different conditions of composting process, *Agronomy*, **12** (2022) 12061438, doi: 10.3390/agronomy12061438
- [8] Sayara, T., Basheer-Salimia, R., Hawamde, F., Sanchez, A.: Recycling of organic waste through composting: Process performance and compost application in agriculture, *Agronomy*, **10** (2020) 1011138, doi: 10.3390/agronomy10111838
- [9] Onwosi, C.O., Igbokve, V.C., Odimba, J.N., Eke, I.E., Nwankwoala, M.O., Iroh, I.N., Ezeogu L.I.: Composting technology in waste stabilization: On the methods, challenges and future prospects, *Journal of Environmental Management*, **190** (2017) 140-157, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.12.051
- [10] Sokač Cvetnić, T., Krog, K., Benković, M., Jurina, T., Valinger, D., Radojčić Redovniković, I., Gajdoš Kljusurić, J., Jurinjak Tušek, A.: Application of near-infrared spectroscopy for monitoring and/or control of composting processes, *Applied Sciences*, **13** (2023) 6419, doi: 10.3390/app13116419
- [11] Chan, M.T., Selvam, A., Wong, J.W.C.: Reducing nitrogen loss and salinity during “struvite” food waste composting by zeolite amendment, *Bioresource Technology*, **200** (2016) 838-844, doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.093
- [12] Diaz, M.J., Madejon, E., Lopez, R., Cabrera, F.: Optimization of the rate vinasse/grape marc for co-composting process, *Process Biochemistry*, **37** (2002) 1143-1153, doi: 10.1016/S0032-9592(01)00327-2
- [13] Lovreškov, L., Radojčić Redovniković, I., Limić, I., Potočić, N., Seletković, I., Marušić, M., Butorac, L., Jurinjak Tušek, A., Jakovljević T.: Are foliar nutrition status and indicators of oxidative stress associated with tree defoliation of four mediterranean, *Plants*, **11** (2022) 3484, doi: 10.3390/plants11243484
- [14] Nasreen, Z., Qazi, J.I.: Lab scale composting of fruits and vegetables waste at elevated temperatures and forced aeration, *Pakistan Journal of Zoology*, **44** (2012) 1285-1290
- [15] Sokač, T., Šalić, A., Kučić Grgić, D., Šabić Runjavec, M., Vidaković, M., Jurinjak Tušek, A., Horvat, Đ., Juras Krnjak, J., Vuković Domanovac, M., Zelić, B.: An enhanced composting process with bioaugmentation: Mathematical modelling and process optimization, *Waste Management and Research*, **40** (2021) 745-753, doi: 10.1177/0734242X2110337

- [16] Hashemi, S., Boudaghpour, S., Han, M.: Evaluation of different natural additives effects on the composting process of source separated feces in resource-oriented sanitation systems, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **185** (2019) 109667, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109667>
- [17] Azim, K., Soudi, B., Boukhari, S., Perissol, C., Roussos, S., Thami Alami, I.: Composting parameters and compost quality: a literature review, *Organic Agriculture*, **8** (2018) 141-158, doi: [10.1007/s13165-017-0180-z](https://doi.org/10.1007/s13165-017-0180-z)
- [18] Paradelo, R., Moldes, A.B., Barral, M.T.: Evolution of organic matter during the mesophilic composting of lignocellulosic winery wastes, *Journal of Environmental Management*, **116** (2013) 18-26, doi: [10.1016/j.jenvman.2012.12.001](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.001)
- [19] Rodrigues, R.P., Gando-Ferreira, L.M., Quina, M.J.: Increasing value of winery residues through integrated biorefinery process: A review, *Molecules*, **27** (2022) 4709, doi: [10.3390/molecules27154709](https://doi.org/10.3390/molecules27154709)
- [20] Waqas, M., Nizami, A.S., Aburiazaiza, A.S., Barakat, M.A., Ismail, I.M.I., Rashid, M.I.: Optimization of food waste compost with the use of biochar, *Journal of Environmental Management*, **216** (2018) 70-81, doi: [10.1016/j.jenvman.2017.06.015](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.015)
- [21] Diaz, L.F., Savage, G.M.: Chapter 4. Factors that affect the process, U Diaz, L.F., de Bertoldi, M., Bidlingmaier, W., *Compost Science and Technology*, Elsevier, ISBN 9780080439600, Amsterdam, (2007), str. 54-57
- [22] Hemidat, S., Jaar, M., Nassour, A., Nelles, M.: Monitoring of composting process parameters: A case study in Jordan, *Waste and Biomass Valorization*, **9** (2018) 2257-2274, doi: [10.1007/s12649-018-0197-x](https://doi.org/10.1007/s12649-018-0197-x)
- [23] Fan, T., Zhang, X., Wan, Y., Deng, R., Zhu, H., Wang, X., Wang, S., Wang, X.: Effect of different livestock manure ratios on the decomposition process of aerobic composting of wheat straw, *Agronomy*, **13** (2023) 2916, doi: [10.3390/agronomy13122916](https://doi.org/10.3390/agronomy13122916)
- [24] Kong, Y., Wang, G., Chen, W., Yang, Y., Ma, R., Li, D., Shen, Y., Li, G., Yuan, J.: Phytotoxicity of farm livestock manures in facultative heap composting using the seed germination index as indicator, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **247** (2022) 114251, doi: [10.1016/j.ecoenv.2022.114251](https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114251)
- [25] Valinger, D., Kušen, M., Jurinjak Tušek, A., Panić, M., Jurina, T., Benković, M., Radojčić Redovniković, I., Gajdoš Kljusurić, J.: Development of near-infrared spectroscopy models for quantitative prediction of the content of bioactive compounds in olive leaves, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **32** (2018) 535-543, doi: [10.15255/CABEQ.2018.1396](https://doi.org/10.15255/CABEQ.2018.1396)
- [26] Gardana, C., Scialpi, A., Fachechi, C., Simonetti, P.: Near-infrared spectroscopy and chemometrics for the routine detection of bilberry extract adulteration and quantitative determination of the anthocyanins, *Journal of Spectroscopy*, **2018** (2018) 4751247, doi: [10.1155/2018/4751247](https://doi.org/10.1155/2018/4751247)
- [27] Adi, D.S., Hwang, S.W., Pramasari, D.A., Amin, Y., Cipta, H., Damayanti, R., Dwianto, W., Sugiyama, J.: Anatomical properties and near infrared spectra characteristics of four shorea species from Indonesia, *Hayati Journal of Biosciences*, **27** (2020) 247-257, doi: [10.4308/hjb.27.3.247](https://doi.org/10.4308/hjb.27.3.247)

- [28] Kavdir, Y., Ilay, R., Camci Cetin, S., Buuyukcan, M.B., Kavdir, I.: Monitoring composting process of olive oil solid waste using FT-NIR spectroscopy, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, **51** (2020) 816-826, doi: 10.1080/00103624.2020.1729375
- [29] Rueda, M., Comino, F., Aranda, V., Jose Ayora-Canada, M., Dominguez-Vidal, A.: Understanding the compositional changes of organic matter in torrefied olive mill pomace compost using infrared spectroscopy and chemometrics, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **293** (2023) 12245, doi: 10.1016/j.saa.2023.122450
- [30] Huang, Y., Sun, X., Liao, K., Han, L., Yang, Z.: Real-time and field monitoring of the key parameters in industrial trough composting process using a handheld near-infrared spectrometer, *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, **28** (2020) 334-343, doi: 10.1177/09670335209393

Environmental impact estimation of ceramic tile industry using modeling with neural networks

Original Scientific Papers

Verica Hocenski

Keramika Modus d.o.o.
Vladimira Nazora 67, Orahovica, Croatia
verica.hocenski@gmail.com

Ana Lončarić Božić

University of Zagreb
Faculty of Chemical Engineering and Technology
Marulićev trg 19, Zagreb, Croatia
abozic@fkit.hr

Nedjeljko Perić

University of Zagreb
Faculty of Electrical Engineering and Computing
Unska 3, Zagreb, Croatia
nedjeljko.peric@fer.hr

Denis Klapan

J. J. Strossmayer University of Osijek,
Faculty of Dental Medicine and Health
Crkvena 21, Osijek, Croatia
klapandenis@gmail.com

Željko Hocenski

J. J. Strossmayer University of Osijek,
Faculty of Electrical Engineering, Computer Science
and Information Technology Osijek
Cara Hadrijana 10, Osijek, Croatia
zeljko.hocenski@ferit.hr

Abstract – *The ceramic tiles industry has a significant environmental impact due to consumption of raw materials, energy and environmental emissions. There are numerous activities on global level in accordance to the principles of sustainable development. This paper presents the development and application of mathematical models of manufacturing processes based on static neural networks for prediction and control of environmental impact of ceramic tiles production process. The neural network learning is made based on known input and output values from the production process. The control of the environmental impact is made on the basis of the output values from the process amounts of correct and faulty ceramic tiles. The model for prediction of correct amount of tiles and percentage of waste with an average error of 1.7% is presented in this paper. It could be successfully used to estimate and control the environmental influence. A simple model of production process has been applied in the manufacturing process of ceramic tile factory KIO Keramika d.o.o. Orahovica. It produced ceramic tiles using monofiring process according to EN 14 411 B III group Part L. The company has introduced and certified management systems according to ISO-9001. and ISO 14001.*

Keywords: *ceramic tiles, estimation, environmental impact, neural networks*

1. INTRODUCTION

The application of artificial neural networks is based on knowledge of the structure and functioning of the human brain and its great capabilities to solve the complex problems. A great number of neural networks of different structure is used that can basically be divided into static and dynamic [1]. This paper describes the application of static neural network to produce a mathematical model of the production process. This paper uses two-layer neural network shown in Fig.1.

The neural networks have a large application area. They are used to solve problems in various fields of science, technology, medicine, meteorology, economics, sociology, biology, ecology, etc. The paper [2] describes

the results of the evaluation of nonlinear systems by neural networks and comparison of two techniques to select the optimal number of model parameters. Paper [3] presents the study of the structure and role of the learning algorithm in real time applications of neural networks is presented. Another paper published later [4] describes the successful application of neural networks to control the gas of the vehicle. In reference [5] the authors propose a new type of neural network to evaluate the robustness of tires with road friction. The application of neural networks for wind gusts is described paper [6] for predicting the spatial distribution of the wind. The paper published in 2010 describes a successful application of neural networks for automatic sorting of ceramic tiles [7].

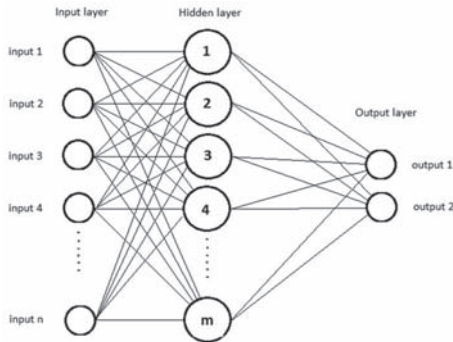


Fig. 1. Schematic view of two-layered neural network

Neural networks in meteorology has been presented in the 2009 for predicting wind flow [8]. The paper published in 2010 describes the application of neural networks to overlook flood [9]. The neural networks could be used to recognize faces and identify persons. The modelling of influence of waste rubber by neural networks is described in 2019 [10]. Another flood-routing modelling with neural networks is described in [11] and electricity consumption forecasting by neural networks is described in 2019 [12].

A simple model of the production process has been applied to the manufacturing process of ceramic tiles factory KIO Keramika d.o.o. in Orahovica that produces ceramic tiles using mono-firing technology according to EN 14 411 Group B III Part L [13]. The company had been certified for management systems according to ISO-9001 [14], and ISO 14001 [15]. The factory produces ceramic tiles for wall and floor interior lining of various sizes and design by declared norm EN - 14 411 [13]. The diagram of the production process is shown in Fig. 2 [16].

The tiles are manufactured by mono-firing technology for wall and floor tiles. The production process consists of a series of sub-processes: the preparation of raw materials, the preparation of granules for pressing, shaping, drying of raw tiles, glazing, firing, sorting and packaging [17].

Preparation of raw materials. The mixture of raw materials for ceramic tiles production are made from several components: clay, granite and dolomite. The clay is exploited from the mine in factory area. The clay is excavated and arranged in lots. After aging the clay is taken to a warehouse. The materials (frit and pigments for glaze) are delivered by trucks from suppliers mostly from Italy, Spain and other countries.

Preparation of granules for pressing. The mixture of components is grinded by wet process (along with water and electrolyte) with the addition of ceramic wastes in a ball mill. After milling the material is atomized into granules and kept in silos from which it is fed to the press.

The shaping of tiles is made by dry pressing. The hydraulic presses of high power and productivity are used. The granulate needs to be pressed under specific pressure. The tools enable pressing of several plates simultaneously.

Drying of raw tiles. The pressed tiles are introduced into the dryer. The tiles are dried gradually by warming. The drying time depends on the type of tiles (for wall or floor covering), and the necessary moisture content of raw tiles.

Glazing process. After drying tiles come to glazing. A layer of glaze is applied to the tiles and decorating is done. The tiles are stacked in wagons and taken to the oven for firing or baking.

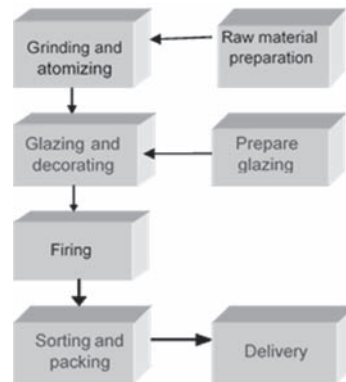


Fig. 2. Schematic view of production process

Firing or baking of tiles takes place in an oven by a mono-firing process at a temperature between 1050 and 1200 °C. After cooling, the tiles are taken for sorting.

Sorting and packing. After baking, the tiles are inspected for surface defects. According to the results of the inspection, they are classified into classes and the waste is separated according to the EN-14411 standard, packed in cardboard boxes and placed on pallets.

2. MODEL OF PRODUCTION PROCESS

The static neural network is a development environment for making mathematical model of the production process that includes a software package with MATLAB tools for neural networks (nntool and nftool) suitable for studies of the structure of neural network and evaluating the results. It is applied the two-layer feedforward (feed-forward) network with sigmoid activation function in the hidden layer and linear activation function in the output layer. Learning was performed by Levenberg-Marquardt algorithm with a retroactive effect. The mathematical model of the production process by static neural network is used to simulate the manufacturing process. The evaluation of the actual results is obtained by measurements [16] [18].

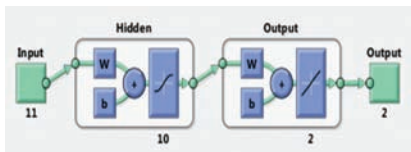


Fig. 3. Simple neural network model with 11 inputs and 2 outputs, which has 10 neurons in the hidden layer and 2 neurons in the output layer.

Research of best neural network structure is a learning process in which the network changes its parameters and coefficients trying to achieve desired target output values based on the known inputs, selected input data sets and the corresponding set of known output data. The input data are obtained by analyzing the mono-firing production process technology in the preliminary assessment phase.

Table 1. Inputs and outputs of process model

A simple model		
Inputs	Process phase	Outputs
clay dolomite electrolyte water gas atomizer	preparation of slip and granules	
gas dryer		pressing tiles and drying
		- correct tiles
		- waste tiles
frit engobe pigment other materials	glazing and decoration	
gas firing	firing	

The inputs are monthly consumption of raw materials used in the preparation of materials, such as clay, dolomite, electrolyte, water, gas in atomizer, gas for drying raw tiles and burning, raw material for the glazing of frit, pigments and other raw materials. A simple model is made according to a set of 11 input variables on the consumption of raw materials and manufacturing process in the year 1998. Two output values were chosen: the correct amount of tiles that meet the requirements of the technical standard EN 14 411: 2004 [13] and the percentage of waste tiles, that are not usable for the primary purpose, because they are not in compliance with the requirements of technical standards [14]. The values of input and output are presented by a simple process stages in Table 1.

3. LEARNING A SIMPLE PRODUCTION MODEL

The learning process of simple model neural network was performed with 10, 15 and 20 neurons in the hidden layer. The evaluation of properties of the obtained neural network structure was completed using the mean squared error (MSE) and regression analysis. Only some of the results of learning network with 20 neurons in the hidden layer are shown in Table 2. The table shows the order of training (Tr), the mean error MSE, regression R, performance P, gradient Gr, Mu (parameter μ) and the number of iterations Ni of that training. The lowest MSE gives the best performance P. The regression shows how close are the model output and target value.

Table 2. Results of learning of network with 20 neurons in hidden layer

Tr	Learning results					
	MSE	R	P	Gr	Mu	Ni
1.	3,293e ⁻³	0,941	1,9e ⁻¹⁴	9,24e ⁻⁸	1,0e ⁻⁷	4
2.	5,257e ⁻³	0,919	1,4e ⁻¹⁹	1,5e ⁻¹⁰	1,0e ⁻⁷	4
3.	2,385e ⁻¹³	0,999	2,3e ⁻¹³	5,5e ⁻⁷	1,0e ⁻⁶	3
4.	1,839e ⁻⁵	0,997	3,9e ⁻¹⁸	1,1e ⁻⁹	1,0e ⁻⁷	4
5.	1,108e ⁻²	0,889	4,0e ⁻¹³	7,2e ⁻⁷	1,0e ⁻⁷	4
6.	3,055e ⁻⁴	0,996	4,3e ⁻¹⁴	5,8e ⁻⁸	1,0e ⁻⁶	3
7.	6,009e ⁻³	0,909	2,5e ⁻¹¹	2,4e ⁻⁶	1,0e ⁻⁶	3
8.	8,325e ⁻³	0,914	3,8e ⁻¹³	6,9e ⁻⁷	1,0e ⁻⁷	4
9.	1,243e ⁻¹⁹	1,000	1,2e ⁻¹⁹	1,9e ⁻¹⁰	1,0e ⁻⁷	4
10.	8,168e ⁻⁴	0,981	1,3e ⁻¹²	8,3e ⁻⁷	1,0e ⁻⁶	3
11.	1,687e ⁻⁶	0,999	8,3e ⁻¹²	2,4e ⁻⁶	1,0e ⁻⁶	3
12.	1,708e ⁻¹⁷	0,999	1,7e ⁻¹⁷	3,8e ⁻⁹	1,0e ⁻⁷	4
13.	5,155e ⁻³	0,935	4,1e ⁻¹⁶	5,9e ⁻⁹	1,0e ⁻⁷	4
15.	6,029e ⁻¹¹	0,999	6,0e ⁻¹¹	6,4e ⁻⁶	1,0e ⁻⁶	3

The network with 20 neurons in the hidden layer and the smallest difference between the real output values and desired target was selected for model verification of the production process. The values for the selected network used for further testing are shown in Table 3.

Table 3. The ninth best resulting learning network with 20 neurons in hidden layer.

Tr	Learning results					
	MSE	R	P	Gr	Mu	Ni
9.	1,243e ⁻¹⁹	1,000	1,2e ⁻¹⁹	1,9e ⁻¹⁰	1,0e ⁻⁷	4

The results of ninth learning network with 20 neurons in the hidden layer are presented in the following pictures. The ninth learning network has the best result as the MSE and performance are the lowest and regression is one from all training networks. The output from views that have been obtained for the selected network to test the model are presented in pictures below. Fig. 4 shows a histogram of error as the difference between target and output.

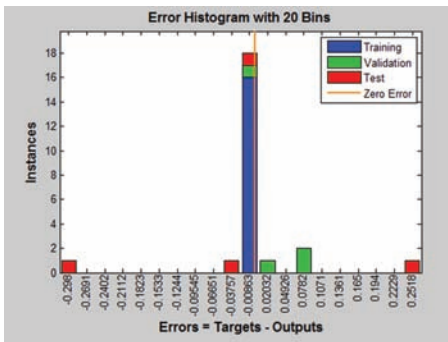


Fig. 4. Histogram and progress of ninth learning with 20 neurons in the hidden layer.

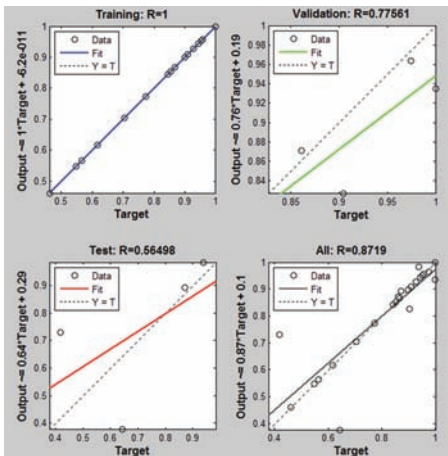


Fig. 5. Regression and progress of ninth learning with 20 neurons in the hidden layer.

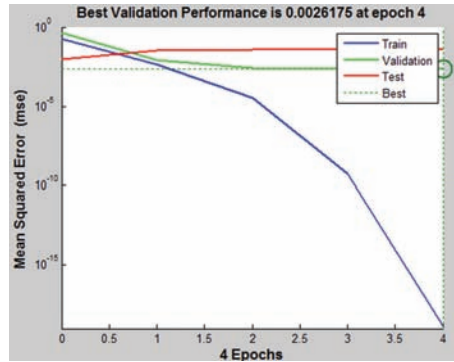


Fig. 6. MSE diagram of ninth learning with 20 neurons in the hidden layer.

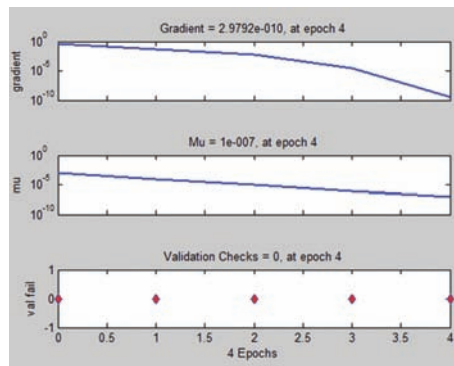


Fig. 7. Gradient diagrams, Mu (parameter μ) and validation of ninth learning with 20 neurons in the hidden layer.

Due to the high MSE of results modeling is continued on network structure and parameters obtained by ninth learning with 20 neurons in the hidden layer.

The Fig. 5 to Fig. 7 are presenting the results of modeling tool and they are used for comparison between trainings to enable the choice of the best network. The number of epochs or iterations depends on getting the best result in some training as presented in Table 2.

4. RESULTS OF SIMPLE MODEL

The network with parameters shown in Table 3 obtained by ninth learning with 20 neurons in the hidden layer was selected to test the models of the production process. The application of a simple model to the data by months of production of ceramic tiles is used for years 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, and 2004, 2005 and 2006. The obtained results are for correct amount of tiles and waste tile amount for each year. The model error was calculated by comparing the actual values of output variables obtained by measuring.

4.1. MODEL RESULTS FOR CORRECT TILES

Fig. 8 shows the results of total annual quantity of produced correct tiles and the total quantity the correct tiles in m² per year obtained by model using the neural network from ninth learning with 20 neurons in the hidden layer. A comparison between the values of the production process for the correct amount tiles for the observed period of 1999 - 2006 year and the values obtained by the model and the model error was calculated for each year. Fig. 9 shows the annual output error for the correct tiles compared with the average error that is around 6.5%.

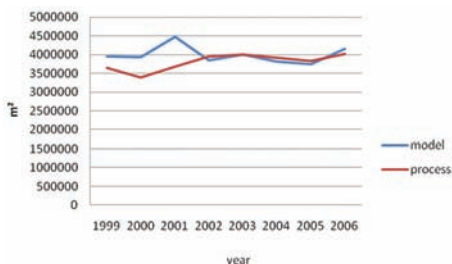


Fig. 8. Comparative review of output from the process and the amount obtained by model and by year.

From Fig. 9 it can be seen that after year 2002 model error decreases and is on average 4.8%

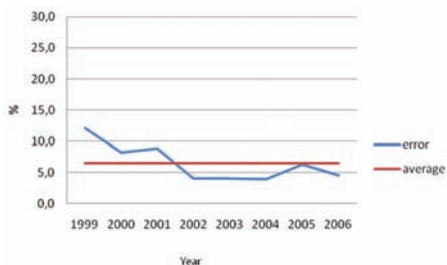


Fig. 9. Model error for the correct amount tiles per year and the average error.

The deviation of the results obtained by the model and real production within one year by month was analyzed. Fig. 10 shows the output of the correct tiles per month in 2006 for quantity and value of the correct tiles obtained using a simple model with a neural network for ninth learning with 20 neurons in the hidden layer.

The Fig. 10 shows the largest variations are observed in January and December 2006.

The largest deviations are in winter months of December and January. Fig. 11 shows the model error percentages for the correct amount of tiles in months of year.

From Fig. 12 it can be seen that the model error is the largest in the winter months and especially at the beginning and end of the year. The average model error for December and January between 1999 and 2006 is around 13.1%. That is twice as much as the average error (6.5%) in the observed period. The larger model error in December and January can be explained by the fact that due to the holidays there are fewer working days in December. The first week of January is the overhaul of equipment, and production stops. It is caused by the lower production in the winter months and the problems of delivery of natural gas. Because of the low temperatures, gas consumption is higher, so it was a big turn off consumers.

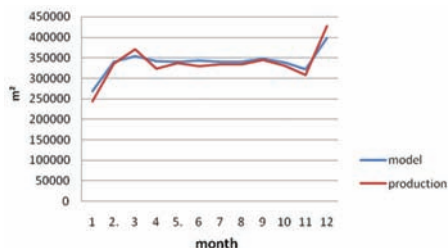


Fig. 10. Amount of the correct tiles and tiles obtained by a simple model of neural network in m² in year 2006 the by month.

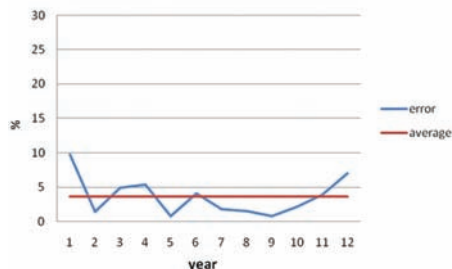


Fig. 11. Model error for the correct amount tiles per months of 2006.

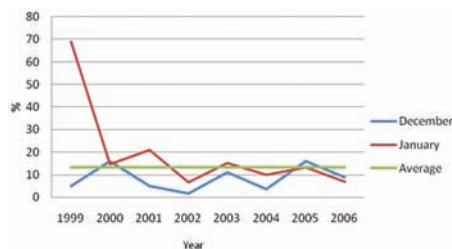


Fig. 12. Model error (%) of the correct amount of tiles in December and January for several years.

4.2. MODEL RESULTS FOR WASTE TILES

The results obtained by model are compared with the values of the production process for the percentage of waste tiles. The results obtained by a simple model based on neural network with 20 neurons in the hidden layer for 11 input variables and the known output values are calculated for waste tiles in 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005 and 2006. The percentage of waste tiles derived from the neural network and the percentage of waste tiles in real production in the period from 1999-2006 are shown in Fig. 13.

The absolute model error of waste tiles was calculated. The percentage of model results in relation to the percentage of produced waste tiles is obtained as the difference of these values. The average model error for the amount of waste tiles in period 1999-2006 of the simple model based on neural network is shown in Fig. 14.

The model error varies by month. The smallest model error was obtained in 1999 when it was 0.1% but in 2005 was around to 4.13%.

If the movement of the percentage of waste tiles generated from the process and percentage of waste tiles from the model is observed from 1999 until 2002, the model gives lower values than those from the process. During the period since 2002 to 2006 the model provides a higher percentage of waste tiles than from production. The average absolute model error of waste tiles per year is around 1.7%.

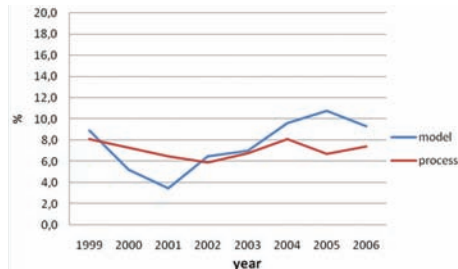


Fig. 13. Percentages of waste tiles obtained by model compared to real values per year.

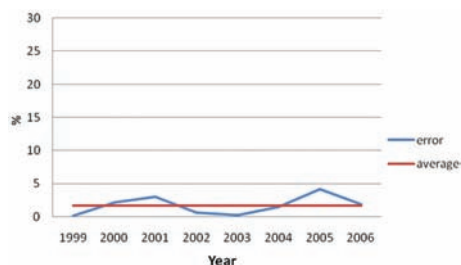


Fig. 14. Model error of waste tiles in period 1999 - 2006.

5. CONCLUSION

This paper presents a simple mathematical model of the production process based on static neural networks in ceramic tiles industry. The research of the best neural network structure is done by learning process or trainings with known standardized inputs and outputs by changing the network parameters to get the best results. The best simple model is obtained by ninth learning with 20 neurons in the hidden layer for neural network with 11 inputs and 2 outputs. The model is applied and calculated for the eight years of production. The resulting model error for the correct tiles is in average around 6.4 % and 1.7 % for waste tiles. The monitoring period from 1999 until 2006 is limited and could not be continued to next years as the real data after are not more available because the factory changed the owner and now does not produces.

The simple model can be used to predict the environmental impact of production on the amount and percentage of correct and waste tiles. The application of this new approach can produce better control effect of ceramic industry to the environment.

The simple model using static neural network enables the prediction of environmental impact of the production process of ceramic tiles. The developed simple model could be used in simulation of the influence of input variables: clay, dolomite mud, electrolytes, water, gas used in atomizer, gas for drying tiles, frit, engobe, pigments, gas for firing and other raw materials on two output variables. It is possible to test the influence of reduction in some of the inputs to percentage and the amount of the correct and waste tiles.

The quantity of correct tiles depends on used technology and equipment. The presented model can predict the quantities of produced correct and waste tiles using new equipment or new technologies. The presented model could be used to similar production processes for prediction and improving management.

6. REFERENCES

- [1] R. Rojas, "Neural Networks: A Systematic Introduction", Springer-Verlag Berlin, 1996.
- [2] I. Petrović, M. Baotić, N. Perić, "Regularization and validation of neural network models of nonlinear systems", *Elektrotechnik und Informationstechnik*, Vol. 117, No. 1, 2000, pp. 24-31.
- [3] M. Baotić, I. Petrović, N. Perić, "Convex Optimization in Training of CMAC Neural Networks", *Automatika*, Vol. 42, No. 3-4, 2001, pp. 151-157.
- [4] M. Barić, I. Petrović, N. Perić, "Neural network based sliding mode control of electronic throttle", *Proceedings of the IFAC Symposium on Advances*

- in Automotive Control, Salerno, Italy, 19-23 April 2004, pp. 176-182.
- [5] J. Matuško, I. Petrović, N. Perić, "Neural network based tire/road friction force estimation", Engineering Applications of Artificial Intelligence, Vol. 21, No. 3, 2008, pp. 442-456.
- [6] V. Spudić, M. Marić, N. Perić, "Neural networks based prediction of wind gusts", Proceeding of the European Wind Energy Conference EWEC, Marseille, France, 16-19 March 2009, pp. 2-9.
- [7] T. Keser, Ž. Hocenski, V. Hocenski, "Intelligent Machine Vision System for Automated Quality Control in Ceramic Tiles Industry", Strojarsstvo, Vol. 51, No. 5, 2010, pp. 101-110.
- [8] A. Elshafie, O. Karim, M. R. Taha, "Non-Linear Prediction Model for Scour and Air Entrainment Based Static Neural Network Approach", European Journal of Scientific Research, Vol. 27, No. 3, 2009, pp. 400-416.
- [9] R. P. Deshmukh, A. A. Ghatot, "Short Term Flood Forecasting Using RBF Static Neural Network Modeling a Comparative Study", International Journal of Computer Science and Information Security, Vol. 8, No. 6, 2010, pp. 93-98.
- [10] M. Hadzima-Nyarko, E. K. Nyarko, N. Ademović, I. Miličević, T. Kalman Šipoš, "Modelling the Influence of Waste Rubber on Compressive Strength of Concrete by Artificial Neural Networks", Materials, Vol. 12, No. 4, 2019, pp. 1-18.
- [11] M. Nikoo, F. Ramezani, M. Hadzima - Nyarko, E. K. Nyarko, "Flood-routing modeling with neural network optimized by social-based algorithm", Natural hazards, Vol. 82, No.1, 2016, pp. 1-24.
- [12] I. Barić, R. Grbić, E. K. Nyarko, "Short-Term Forecasting of Electricity Consumption Using Artificial Neural Networks - an Overview", Proceedings of the 42nd International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics, Opatija, Croatia, 20-24 May 2019, pp. 1076-1081.
- [13] "HRN EN 14 411: 2004 Keramičke pločice-Definicije, razradba, značajke i označavanje" (EN 14 411:2006, Second edition, December 2008)
- [14] "HRN ISO 9001: Sustavi upravljanja kvalitetom-Zahtjevi"(ISO 9001:2008; EN ISO 9001: 2008), Fifth Edition, April 2009.
- [15] "HRN EN ISO 14001: Sustavi upravljanja okolišom-Zahtjevi sa uputama za primjenu" (ISO 14001: 2004, EN ISO 14001:2004), Third Edition, April 2009.
- [16] V. Hocenski, "Novi pristup smanjenju utjecaja keramičke industrije na okoliš temeljen na neuronskim mrežama", University of Zagreb, Faculty of chemical engineering and technology, Zagreb, Croatia, PhD Thesis, 2012. (In Croatian)
- [17] "Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic manufacturing industry, EU Commission", August 2007, https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/cer_bref_0807.pdf (accessed: 2020)
- [18] V. Hocenski, Ž. Hocenski, S. Vasilić, "Application of Results of Ceramic Tiles Life Cycle Assessment due to Energy Savings and Environment Protection", Proceedings of the IEEE International Conference on Industrial Technology, Mumbai, India, 15-17 December 2006, pp. 2972-2977

Review Article

Possibilities of Whey Utilisation

Rajka Božanić, Irena Barukčić*, Katarina Lisak, Jakopović and Ljubica Tratnik

Department of Food Engineering, University of Zagreb, Croatia

*Corresponding author: Irena Barukčić, Laboratory of Milk Technology and Dairy Products, Department of Food Engineering, Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia, Tel: 0038514605024; Email: ibarukcic@pbf.hr

Received: February 03, 2014; Accepted: July 21, 2014;

Published: July 25, 2014

Abstract

Over the past decades, many researchers have studied the economical possibilities of whey utilisation, primarily how to unwanted by-product converted into a valuable raw material. This paper gives an overview of whey utilisation possibilities. Traditionally, whey (sweet and acidic) is usually dried into powder; however, considering other processing options to improve the economic value such by-product, whey could be utilised, for example, in fermentation, production of soft drinks, production of Whey Protein Concentrate (WPC) and whey protein isolate (WPI), fractionation of certain protein components, such as isolation and purification α -lactalbumin (α -la) including specific peptides, and production lactose, lactic acid and bioethanol. This review provides most recent developments.

Keywords: Whey powder; Whey protein concentrate; Whey protein isolate; Lactose; Lactic acid; Bioethanol

Introduction

Whey is a by-product of cheese making (~96%) or a casein (~6%) production. Based on the casein coagulation method, acidic (acid action) or sweet whey (enzyme action) is produced. In general, from 100 L of milk utilised during the cheese manufacture, approximately 80-90 L of whey is produced. Depending on the variety of the cheese produced (e.g. hard or semi-hard), the average yield is 1 kg from 10 L of milk, where the balance (9 L) is whey. Hence, it is evident that daily production of whey can amount up to several millions of litres in large cheese plants. The world whey production is over 160 million tons per year (estimated as 9-fold of the cheese production), showing a 1-2% annual growth rate [1] (Figure 1). About 70% of whey is processed into different products, and about 30% of whey is still being utilized for pig feeding, spread on agricultural land as fertilizer or even dumped into the rivers or the sea [2]. Whey is being considered one of the most polluting food by-co-product streams since it has a biochemical oxygen demand (BOD) >35,000 ppm and the chemical oxygen demand (COD) >60,000 ppm [3]. Tunick [4] estimated that 4000 L of whey could cause high environmental damage equivalent to that caused by faecal waste produced by 1900 humans.

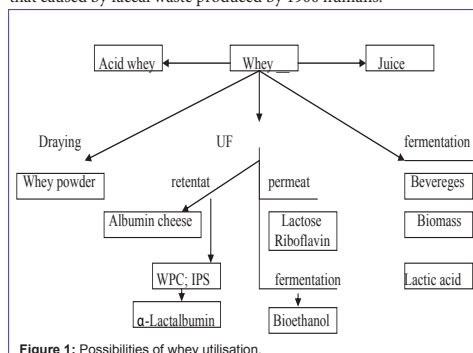


Figure 1: Possibilities of whey utilisation.

Whey is well known product since cheese was first made, i.e. > 8000 years ago. In 17th and 18th century, whey was considered medically effective, but later became an unwanted by-product of the cheese industry. Traditionally, whey used to be disposed on agricultural land or dumped in rivers and the sea but, towards the mid of the 20th century, statutory laws in the cheese making countries were passed by many governments around the world forbidding its disposal in the environment. Today, the annual global increase of whey production is equivalent to 2%, which is parallel to annual increase in milk production [3]. As a consequence, many researchers have been studying alternative possibilities to utilize whey more economically, especially in the production of valuable raw mater materials rather than the manufacture of whey powder. Underpinning the scientific challenges, for example, how to capitalise on a product that contains low total solids content (6-7 g/110 g) to produce more profitable raw ingredients and, secondly, how to handle such highly perishable cheese by-product.

Compositional Quality of Whey

The chemical composition of whey varies in relation to method used for its production (acid whey or sweet whey). Whey usually contains about 50% of milk constituents, such as lactose (~70%; i.e. depending on the acidity of the whey), whey proteins (~14%), minerals and some fat. The main differences are in the calcium, phosphate, lactic acid and lactate contents, which are higher in acid whey than in sweet whey (Table 1). Colloidal calcium becomes more soluble in acid environment and, consequently, by the acid coagulation of casein, part of the calcium dissolves and passes into the whey. In contrast, sweet whey, except whey proteins, contains glycomacropetides formed by the enzymatic hydrolysis of κ -casein. In addition, the proportion of whey protein is slightly lower in whey obtained from ultra filtered (UF) milk, and in whey obtained from milk heated at high temperature. The main reason is that part of the whey proteins is retained in curd of the cheese and not seeped into the whey, i.e. an approach in increase the yield of cheese [5]. In the conventional processes of cheese making, proteins which are insensitive to the action of enzymes and/or acids, pass into the whey.

Table 1: Composition (g/L) of sweet and acid whey (Jelen [2]).

Whey	Total solids	Lactose	Proteins	Calcium	Phosphates	Lactate	Chlorides
Sweet	63.0 – 70.0	46.0 – 52.0	6.0 – 10.0	0.4 – 0.6	1.0 – 3.0	2.0	1.1
Acid	63.0 – 70.0	44.0 – 46.0	6.0 – 8.0	6.0 – 8.0	2.0 – 4.5	6.4	1.1

Consequently this group of proteins were termed as whey proteins [6].

Whey proteins are nutritionally the most valuable components in whey. They are composed of thermo sensitive fractions, such as β -lactoglobulin (β -Lg), α -lactalbumin (α -La), blood serum albumin and immunoglobulin as well as thermo stable proteose-peptone. Whey proteins have a compact globular structure that accounts for their solubility (unlike caseins that exist as a micellar suspension, with a relatively uniform distribution of non-polar, polar and charged groups). These proteins have amino acid profiles quite different from caseins: they have a smaller fraction of Glu and Pro, but a greater fraction of sulphur-containing amino acid residues (i.e. Cys and Met). These proteins are dephosphorylated, easily denatured by heat, insensitive to Ca^{2+} , and susceptible to intra molecular bond formation via disulfide bridges between Cys sulphhydryl groups. Nutritionally whey proteins fractions are most valuable proteins because they contain high concentration of essential amino acids (especially lysine, cysteine and methionine) and high concentration of cystine. Because of the desirable amino acid composition, whey proteins have higher biological value when compared to casein, and other proteins of animal origin, including egg, which were considered for a long time as a referent proteins. Utilization of proteins in the body is closely related to the ratio of cysteine/methionine, which is about 10 times higher in whey proteins than in casein. Thermally denatured α -la is almost completely absorbed in the digestive system compared to case in which one is absorbed only 75% [7]. Daily requirements for the most essential amino acids may be obtained by consuming ~1.5 L of whey or 0.5 L of milk [8]. Whey also can be pool of bioactive peptides. Bioactive peptides have been defined as specific protein fragments that have a positive impact on body functions or conditions and may ultimately influence health. Upon oral administration, bioactive peptides, may affect the major body systems—namely, the cardiovascular, digestive, immune and nervous systems. The beneficial health effects may be classified as antimicrobial, antioxidative, antithrombotic, antihypertensive, antimicrobial or immunomodulatory.

The protein content in acid and sweet whey is very similar; however, the amount of free amino acids can vary and depends on a degree of casein hydrolysis during the manufacture of cheese (acid or sweet). Thus, the amount of free amino acids in sweet whey is about 4 times higher, and in acid whey even 10 times higher than in milk [6].

In addition, whey proteins have excellent functional properties, such as good solubility, viscosity, gelling and emulsifying properties, and their concentrates are widely used in the food industry. Since whey proteins are easier to digest than casein, they are used for purposes such as the manufacture of infant formulas or to increase the nutritional value of dairy and other food products. Also, immunoglobulin and other glycoprotein's (lactoferrin, transferrin) and enzymes (lysozyme, lactoperoxidase) are very important factors that contribute to human immunoxidative system. They exert

antimicrobial properties, and may reduce or inhibit allergic reactions [9].

However, the largest constituent of whey is lactose (~70% based on dry matter basis). Incidentally, most milk carbohydrates pass into the whey after cheese making of which 90% is lactose including some glucose, galactose, oligosaccharides and amino sugars [6]. Lactose is a very important source of energy, and has multiple roles. Some of the beneficial effects of lactose are:

- stimulation of intestinal peristalsis, facilitate calcium and phosphorus absorption [10],
- establishment of a mildly acid reaction in the intestines and thereby preventing the growth and multiplication of harmful bacteria,
- ensures optimal magnesium levels and improves digestion of fat and other nutrients in the human body,
- participate in the development of dental plaque,
- Heat treatment of whey converts lactose into lactulose, which is one of the growth promoters of the bifidobacteria [9,11].

Also, during the manufacture of cheese or casein some water-soluble vitamins permeate from milk into the whey, but their amounts are very variable and greatly dependant on whey handling. The most important of these vitamins are riboflavin, folic acid and cobalamine. However, the latter two vitamins are bonded to whey proteins, what is the reason why they pass into the whey during cheese making. It is of interest to note that whey contains higher amounts of vitamin B2 than milk due to the activity of some starter cultures (i.e. lactic acid bacteria – LAB) during the manufacture of cheese. Due to relatively high levels of riboflavin, whey has a characteristic yellowish-green colour [6,8].

Owing to the high nutritional value and the high amounts produced, researchers have been studying for the last 50 years opportunities to maximize whey utilization, focusing especially on its high-quality proteins. As mentioned elsewhere, whey could be utilized in the production of different types of powders, protein isolates, riboflavin, lactic acid, whey cheese and other products, and details of the manufacturing practices will follow.

Whey Powder (WP)

In general, the main industrial processing of whey is drying (i.e. WP production), which is 70% of the annual production of whey. Small tonnage of WPC and to a lesser extent WPI are produced every year, and the remaining permeate can be used to produce lactic acid, bioethanol or lactose.

The main advantage of drying is that the process does not produce residues that should be treated separately, but the main disadvantages are: - (a) the high capital investment required to purchase the equipment, (b) the high energy consumed during production, and (c) the relatively low selling price WP compared to WPC. Production

of WP involves evaporation, lactose crystallization and drying, which is performed after evaporation and before drying. Although lactose crystallization is not required in the drying process and, if it is not implemented, a solid mass of bulk powder is formed suitable only for animal feed. Amorphous lactose is sticky, creates drying problems and causes hygroscopicity of the product, which has the tendency to clump because the powder reacts readily with moisture in the atmosphere, mostly due to the present amorphous lactose, protein and salt. The powder has the tendency to clump depending on the degree of lactose crystallization as well as the number, size, distribution of crystals and residual free moisture. Such undesirable characteristic of lactose is minimized by transforming it into a crystalline form of α -hydrate. Though it is not possible to achieve 100% lactose crystallization, but the primary objective is to transform as much as possible of lactose to α -mono-hydrated form (90-95%).

The manufacturing stage of WP include removal and any fat, heat treatment, evaporation (40-60 g/100 g total solids – TS), followed by lactose crystallization and spray drying. Traditionally, roller drying was the normal practice, but it is not widely used because of the inferior in quality of the powder (the product becomes dark colour due to Maillard's reaction between proteins and lactose resulting in poor solubility of the powder). A target specification of WP is ~95 g/100 g TS (Table 2).

Whey powder is mainly used for the production of animal feed, because it is an inexpensive source of high quality proteins and carbohydrates. However, because of the high nutritional value of whey powder, it could be used in the food industry as an additive in the production of many products (Table 3) including the confectionery industry, bakery, dairy products, baby food, meat products and production of beverages, soups, sauces, toppings, and cream. Properties of food products that may be affected by using WP are very diverse, such as: (a) improving sensory properties, (b) enhancing physical characteristics, such as the ability to create foam, stability of fruit and acid, and (c) using it as adsorbent and as a carrier of fats and oils. For example, in ice-cream production, whey powder is used successfully, in part, to replace the more expensive skimmed milk powder (SMP). Replacement up to 21% has no effect on the taste, consistency and melting point of ice cream [12], or the sensory properties of yoghurt [13].

However, whey powder contains a fairly high proportion of mineral matter (8-10 g/100 g) and for some products it is more desirable to use demineralised whey otherwise the salty taste becomes evident. Demineralisation of whey before drying is generally

performed by ion exchange electro dialysis or nanofiltration [14]. (Table 4) shows the average chemical composition of the major products of whey powder.

α -lactalbumin (α -La) and β -lactoglobulin (β -Lg)

α -La is the second major whey protein after β -Lg. It comprises ca. 20% of all proteins in bovine whey, and 3.5% of the total protein content of whole milk, and is nutritionally the most valuable protein due to its high content of essential amino acids, especially tryptophan, cysteine, and lysine. Thus, it is mainly used as a nutraceutical for therapeutic purposes. Amino acid composition of bovine α -La coincides closely (72%) with the human α -La, and it makes an ideal protein for infant formulas [15]. Therefore, isolation of α -La and development of new products suitable for sensitive population is of great interest for the industry. A good reason for the development of new and cheaper method for the isolation α -La is its high commercial price, which is approximately € 67,000 for one kilogram of product (Sigma Aldrich, USA).

Some researchers have isolated α -La on an industrial scale, which are mostly based on membrane processes. Separation can be achieved by using Microfiltration (MF) or UF technologies; recommended membrane porosity of 50 or 100 kDa, where α -La permeates through the membrane, whilst β -Lg is retained in the retentate [16]. For the isolation of α -La from whey, cascade of two-stage UF membrane module is used by combining 30 and 100 kDa [17]. However, α -La is more heat stable than β -Lg and, selective exposure of thermally stable α -La to a mildly acidic conditions (pH <5), β -Lg precipitates as these fractions have different isoelectric points [18]. Also, separation of α -La and β -Lg can be performed by employing a combination of UF and anion exchange chromatography under very mild conditions [19], followed by separation using ion exchange chromatography, which is based on the different affinity of the protein to either mobile or stationary phase [20]. Drawbacks of these methods are a very low degree of purification and yield, significant denaturation of the proteins, and the high cost required when scaled-up to an industrial level.

Recent studies have shown the great potential of enzymatic hydrolysis of the proteins to produce bioactive peptides, which cause minimal denaturation as well as significant cost reduction. Many researchers have concluded that trypsin has selective enzymatic activity [16, 21,22]. Trypsin hydrolyses β -Lg, while α -La remains more or less in the native form. [23] Reported for the first time that the

Table 2: Whey and whey powder composition (w/w) (Carić [12]).

	Whey		Whey powder	
	Sweet	Acid	Sweet	Acid
Total solids	6.4	6.5	96.0	96.0
Water	93.7	93.5	3.6	4.0
Fat	0.5	0.1	0.8	0.6
Proteins	0.8	0.8	13.1	12.5
Lactose	4.9	4.9	75.0	67.4
Ash	0.5	0.8	7.3	11.8
Lactic acid	0.1	0.4	0.2	4.2

Table 3: Use of whey powder in food products (Carić [12]).

Product	% whey total whey solids	Characteristic that are improved
Pastry	3 (on flour weight)	Aroma, texture, shorter fermentation, increased durability
Ice-cream	2.7	Aroma, acid and fruit stability
Sweets	10	Aroma, texture, water binding
Glazes, sugar dressings	6	Air incorporation
Jams	4	Aroma
Melted cheese	10	texture, aroma

Table 4: Average composition (%) of major products from whey powder (Jelen [2]).

	Protein	Lactose	Minerals
Whey powder	12.5	73.5	8.5
Demineralized (70%) whey powder	13.7	75.7	3.5
Demineralized (90%) whey powder	15.0	83.0	1.0
Ultra filtered permeate powder	1.0	90.0	9.0
Whey protein concentrate	65.0-80.0	4.0-21.0	3.0-5.0
Whey protein isolate	88.0-92.0	<1	2.0-3.5

enzyme α -chymotrypsin was used for the isolation of α -La by selective hydrolysis of WPI, whilst the same authors discovered a similarity in the mechanism and sequence of whey protein hydrolysis with α -chymotrypsin when compared to trypsin. During the enzymatic hydrolysis, the hydrolytic sequence was as follows: first, β -Lg A was hydrolysed followed by β -Lg B and finally α -La. The best condition for α -La isolation was at 25°C regardless of the pH value, and the worst condition was at 50°C. Process efficiency was improved when hydrolysis was performed with 5% of WPI on protein basis when compared to 10% WPI, and in both cases there were small amounts of residual β -Lg. For example, the best conditions for α -chymotrypsin hydrolysis of 5% of WPI were at 25°C, pH 8.5, and 1% enzyme where complete hydrolysis of β -Lg was achieved and 81% of α -La remained intact [24].

Proper enzyme selection and hydrolysis conditions can affect the selectivity and kinetics of enzyme reactions and, thus, the desired WPI fraction. Also, this approach provides the opportunity to develop products depleted of β -Lg for humans of allergy sensitivity. However, the most important aspect of such hydrolysis process are considerably lower costs and readily applicable in industrial-scale operation.

Albumin or Whey Cheese(s)

The oldest product deriving from whey is known as albumin or whey cheese. Whey cheeses are solid, semi-solid, or soft products which are principally obtained either through the concentration of whey and the moulding of the concentrated product (1) or through the coagulation of whey by heat with or without the addition of acid (2) [25]. In each case, due to the low content of the total whey solids, whey is mainly pre-concentrated prior to the further concentration of whey or coagulation of the whey proteins. The process may also include the addition of milk, cream, or other raw materials of milk origin before or after concentration or coagulation [25]. By using the concentration method, the lactose is also concentrated beside the whey proteins. Retention of a large amount of lactose in the albumin cheese provides distinctive characteristics of the product, such as

yellowish to brown colour and sweet/cooked or caramelized flavour. Whey cheese made by the heat precipitation method of the whey proteins or combination mixtures of whey, milk or cream, with or without the addition of acid, contains less lactose and the colour is white to yellowish [25].

Furthermore, when using the heating method for the manufacture of whey cheese, certain manufacturers heat fresh sweet whey immediately after the cheese making. However, the majority uses 1-3 days old whey, so that the present starter culture is able to produce more acid. Alternatively, the desired acidification level in sweet whey is achieved by adding acid whey (10%), acetic or citric acid. Sometimes a small amount of milk is added to the whey prior to heating, in order to obtain better extraction of the residual proteins, as well as to achieve better quality and higher yield of whey cheese. Heat treatment of the whey and milk mixture at 70°C causes the proteins to coagulate (i.e. formation of white albumin and globulin flakes). The coagulum formed that way floats to the surface of the heated whey whereby a certain amount of foam appears, which needs to be removed. As heating is increased to 90-95°C for 10-20 min, the precipitated curd begins to "break", where it is removed from cheese caldron (tub or vat) and transferred either into the perforated plastic moulds to draining for the next 4-6 h or into the cloth bags for 6-8 h. Salting can be conducted during the heating stage or by adding salt to the curd after the draining stage [26].

Traditional home-made whey cheese is mainly produced from sheep's milk whey due to the significantly higher total whey solids content (i.e. whey proteins when compared to cow's milk whey). Sometimes goat's milk whey is also used for purposes of whey cheese production. However, the chemical composition of these types of whey cheeses differ from the industrial product because of the type of whey used (sheep, goat and cow) and the type of additive employed (salt, vinegar, acid whey) during the processing.

Lactose

Lactose is the main component of whey, and constitutes ~70% of the total whey solids so whey is regarded as a good substrate

for the production of lactose. Thereby, lactose is isolated from deproteinized whey (e.g. whey permeate obtained by UF) by applying different processes such as the concentration of whey by evaporation; crystallization of lactose from the concentrated whey and separation of the obtained crystals by centrifuges or decanters [27]. In this manner raw or refined lactose is produced. The technological operations as well as the type of the used equipment are very similar to those employed for the manufacture of sucrose from sugar cane.

After the evaporation stage, concentrated and supersaturated warm whey is obtained, which is then submitted to a crystallization process [28]. Lactose crystallization is very complex process, and it implies the diffusion of lactose molecules to the surface of a crystal. Afterwards the crystals are formed and simultaneously release the crystallization energy, which is then being remised into the liquid. The crystallization process occurs spontaneously either due to the super saturation of whey or due to the addition of nuclei for the purpose of crystallization induction whereby the latter aspect is more common. The aim of the crystallization process is to obtain large number of crystals similar in proportions (average diameter of 0.2 mm), which facilitate good separation. The crystallization nuclei are added prior to the entrance or directly into the crystallization tanks. That way the occurrence of the crystallization process during evaporation is prevented. The rate of the crystallization process depends on several factors such as the available crystallization area, the purity and the viscosity of the whey permeate, the degree of the super saturation, the processing temperature, and the intensity of the mechanical treatment as well as their mutual interactions, which most certainly influence the kinetics of the reaction.

The unrefined crystalline lactose (also known as α -lactose monohydrate) is separated either by continuous centrifuges or by decanters. In both cases, two devices in parallel are used. When continuous centrifuges are being applied, crystals are only separated but, in the case of decanters application, crystals are rinsed with fresh clean water; therefore, separation and rinsing are being conducted at the same time. The rinsing water contains a certain amount of dissolved lactose but, in comparison with the evaporated whey used as a source of crystalline lactose (the molasses), it has a higher degree of purity. Therefore, the rinsing water is drawn back into the crystallization process. The molasses (TS 38-48 g/100 g of which 30 g/100 g is lactose) can also be processed again, but firstly it has to be diluted by the addition of whey or water until the content of the solids content is reduced to 15 g/100 g. The unrefined lactose produced this way contains 10-14 g/100 g water and approximately 99% lactose in the total whey solids.

If the lactose is not being refined, it is submitted to drying in the vibrating dryers at 70°C until the water level is reduced to about 0.1-0.5 g/100 g, and the dried powder is known as 'crude' lactose. The duration of the drying process should not be too short otherwise a thin layer of amorphous lactose is formed at the surface of α -hydrate crystals. Such phenomena can cause the appearance of clots during storage period of the product. The rest of the technological operations, such as milling, sieving and/or packaging, are very similar to those for the manufacture of SMP.

The refined lactose intended, which is intended for pharmaceutical uses (minimum lactose content 99.6 g/100 g and protein-free), is most

likely being produced in the same production unit as the unrefined lactose. The manufacturing stages are the same until the separation and rinsing of lactose crystals. These operations are followed by refining, which implies that the lactose is dissolved, the processing is at higher temperatures including the addition of different chemicals, filtering, evaporation, crystallization and separation of crystals. Afterwards, the remaining processing stages are the same as in case of unrefined lactose production. During the refining process, 1% of active carbon is added in order to absorb the unwanted colouring agents and other impurities. Thereby often the addition of acids (e.g. HCl) is needed for purposes like acidity adjustment, dissolving the present salts or denaturation of proteins (if there was no prior operation of protein removal) as well as to enhance the effect of the active carbon. Also agents for alleviation of filtration (e.g. 0.1% of Kieselguhr) or bleaching agents (~0.22% of Na-bisulphite) are added. Since the content of the refining tank is heated, the neutralization by addition of an alkaline agent until reaching pH 5.4-5.8 is needed. Afterwards the content is submitted to intense boiling for several minutes whereby the present proteins flocculate while carbon and insoluble salts precipitate. The formed sediments are separated by filtration and a clear lactose solution is obtained. The lactose solution is then undergoes drying until the concentration of 65-70 g/100 g of total whey solids is reached.

Edible and refined lactose are mostly utilized in the pharmaceutical and food industry. Applications in the food industry include production of infant formulae (since human milk contains more lactose than bovine) or baby foods as well as for production of modified and reconstituted dairy products. In addition, lactose enhances consistency and shelf-life of confectionary products; it improves flavour, appearance and baking properties of pastry. Furthermore, lactose can also be used as a carrier of volatile aroma compounds, for adsorption of the unwanted aromas or as a sweetening agent in certain foods to enhance product aroma. Lactose is also commonly used in the production of potato crisps, pudding, sauces, salad dressings, etc. The main advantages of lactose application in the food industry are the relatively low sweetness, the ability to enhance the characteristic flavour of products and to stabilize proteins, as well as the ability to induce colour changes where appropriate (i.e. bakery and confectionary products) due to the Maillard reaction.

Lactic Acid Production

Lactic acid and its derivatives are widely used in the food, cosmetic, pharmaceutical, leather, textile and chemical industries. Recently, it has also been used as a raw material in the production of biodegradable plastic. Lactic acid can also be used instead of citric or tartaric acid in the production of non-alcoholic beverages, sour candies, medicinal products, etc. Worldwide, 80 000 tonnes of lactic acid are produced every year. Lactic acid can be produced either by microbial fermentation or synthetically by hydrolysis of lactonitrile [29], whereby recently there is prevalence for microbial fermentation application due to environmental reasons and limited amount of petrochemical resources. When considering lactic acid production, there is the tendency for using low-cost raw materials, and whey (UF permeate) contains a relatively high content of lactose (5-6 g/100 g) is proven to be a cheap and a good source of raw material.

Different strains of rod shaped LAB (*Lactobacillus helveticus*,

Lactobacillus delbrueckii subsp. *bulgaricus*, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus casei*, etc.) have been used for the production of lactic acid from whey. Due to a high conversion rate, *Lb. helveticus* is the generally preferred strain since it can produce almost twice the amount of lactic acid in comparison with other common LAB. The efficiency of lactobacilli fermentations can be enhanced by supplementation of the whey permeate with yeast extracts or yeast protein auto lysates (peptones) [29]. In addition to the use of LAB, *Kluyveromyces marxianus* var. *marxianus* has been used successfully used for lactic acid production. Recent reports suggest that mixed cultures of LAB may be more effective to enhance lactic acid production due to synergistic effects that exist among these organisms [30]. Investigated whey fermentation using different mono- and mixed cultures. The highest conversion rate to lactic acid (19.8 g/L) was achieved when using *Kluyveromyces marxianus* var. *marxianus* in combination with homofermentative LAB strains (*Lb. delbrueckii* subsp. *bulgaricus* and *Lb. helveticus*). Application of immobilised microbial cell systems significantly enhances the production of lactic acid from an economic point of view. Immobilisation technology enables reutilisation of the used cells, continuous operation and higher cell densities in bioreactors as well as better purification of the end product [29].

Whey can also be used as a substrate for production of different microorganism or their metabolites [31]. Investigated the possibilities of LAB cultures production with appropriate characteristics for use in the bakery industry. As substrates for microbial growth, deproteinized whey and modified MRS agar were used and compared. Afterwards, the growth and fermenting ability of certain LAB (*Leuconostoc mesenteroides* subsp. *mesenteroides* L3, *Lactobacillus brevis* L62 and *Lactobacillus plantarum* L730 in fermentation substrates and sour dough were investigated in terms of lactic and acetic acids production. Although the measured activity of the LAB strains was somewhat lower in case of whey, the results have shown that deproteinized whey can be used for production of microbial biomass (yield 1.7 g/L) and lactic acid (9.15 mg/mL) were achieved when using *Lb. plantarum* L730 strain. Sensory evaluation showed that supplementation of bread with starters prepared by cultures produced on deproteinized whey as a substrate resulted in an improved taste and odour, better dough elasticity and better shelf-life in comparison with bread produced in a classical way (with the addition of yeast monoculture).

Bioethanol

As mentioned elsewhere, lactose is one of the main constituents of whey permeate when using membrane technology for the production of WPC, which is an excellent substrates for bioethanol production as it is cheap and widely available in large volumes. This product is mainly used as a biofuel additive to gasoline, and most commonly produced from sugar cane or sugar beet, different crops or from cellulosic resources (wooden hydrolysates, agricultural by-products).

The production process of bioethanol can be divided into three main stages:- (a) preliminary processing of the substrate, i.e. preparation of the raw material, (b) alcoholic fermentation, and (c) separation of the end-product (distillation, rectification and dehydration of bioethanol).

For purposes of alcoholic fermentation yeasts (i.e. *Saccharomyces cerevisiae*) are usually used since they have a fast fermentation

capacity and tolerate high concentrations of ethanol (up to 20% v/v). Since *S. cerevisiae* cannot ferment lactose, whey has to be enzymatically hydrolyzed prior to the alcoholic fermentation. The hydrolysis step is not required if *Kluyveromyces* spp. are employed as they have the ability to catabolise lactose. In the commercial production of bioethanol from whey, *K. marxianus* var. *marxianus* and *Kluyveromyces fragilis* var. *marxianus* are commonly used [1,32,33] and, over the past few decades, whey permeate has been used for bioethanol production in Ireland, New Zealand, Denmark and in the United States of America (USA) [1,34].

Conclusion and Future Trend

The attitude towards whey and its utilization has changed over the years from being a by-product to value added raw material. Environmental issues have forced governments to legislate regarding the disposal of whey and, as a consequence, scientific challenges resulted in developing different technologies for the utilization of what used to be categorised as 'waste' from cheese making into an important and economical raw material for the manufacture many ingredients/products for the food industry. Although large volumes of whey still need to be processed, production of bioethanol may become more viable and more profitable by improving the technology and reducing the cost of manufacture.

References

- Guimarães PM, Teixeira JA, Domingues L. Fermentation of lactose to bioethanol by yeasts as part of integrated solutions for the valorisation of cheese whey. *Biotechnol Adv.* 2010; 28: 375-384.
- Jelen P. Utilization and Products. *Whey Processing*. In: *Encyclopedia of Dairy Sciences*, 2nd edn. Fuquay JF, editor. Academic Press - An Imprint of Elsevier. 2011; 4: 731-738.
- Smithers GW. Whey and whey proteins – From „gutter to gold“. *International Dairy Journal*. 2008; 18: 695-704.
- Tunick MH. Whey protein production and utilization: A brief history. In: *Whey Processing, Functionality and Health Benefits*. Onwulata CI and Huth PJ, edn. IFT & Blackwell Publishing and Institute of Food Technologists, Ames, Iowa, SAD. 2008; 1-15.
- Jelen P. *Whey Processing*. In: *Encyclopedia of Dairy Sciences*. 2nd edn. Fuquay JF editor. Academic Press - An Imprint of Elsevier. 2003; 4: 2740.
- Tratnik LJ, Božanić R. Mlijeko i mliječni proizvodi. Bašić Z, editor. Hrvatska mliješkarska udruga. Zagreb. 2012
- Jelčić I, Božanić R, Tratnik LJ, Lisak K. Possibilities of application of non-traditional processing methods in the dairy industry. *Mljekarstvo*. 2010a; 60: 113-126.
- Popović-Vranješ A, Vujčić I. Tehnologija sirutke, Poljoprivredni fakultet Novi Sad, Novi Sad. 1997.
- Tratnik LJ. Uloga sirutke u proizvodnji funkcionalne mliječne hrane. *Mljekarstvo*. 2003; 53: 325-352.
- Kwak HS, Lee WJ, Lee MR. Revisiting lactose as an enhancer of calcium absorption. *International Dairy Journal*. 2012; 22: 147-151.
- Seki N, Saito H. Lactose as a source for lactulose and other functional lactose derivatives. *International Dairy Journal*. 2012; 22: 110-115.
- Caric M. Technology and milk products, dried and concentrated. Doncevic N, editor. IDP "Naučna knjiga" Beograd. 1990.
- Legac A. Utjecaj dodatka obranog mlijeka i sirutke u prahu na viskoznost i senzorska svojstva tekućeg jogurta. Graduate thesis. Faculty of Food Technology and Biotechnology University of Zagreb. 2012.
- Gernigon G, Schuck P, Jeantet R, Burling H. Demineralisation. *Whey*

- Processing. In: Encyclopedia of Dairy Sciences, 2nd edn. Fuquay JF editor. Academic Press - An Imprint of Elsevier. 2011; 4: 738-743.
15. Monaci L, Tregoat V, Hengel AJ, Anklam E. Milk allergens, their characteristic and their detection in food: A review. *European Food Research and Technology*. 2006; 223: 149-179.
 16. Konrad G, Kleinschmidt T. A new method for isolation of native γ -lactalbumin from sweet whey. *International Dairy Journal*. 2008; 18: 47-54.
 17. Cheang B, Zydney AL. A two-stage ultrafiltration process for fractionation of whey protein isolate. *Journal of Membrane Science*. 2004; 231: 159-167.
 18. Alomirah H F and Alli I. Separation and characterization of β -lactoglobulin and α -lactalbumin from whey and whey protein preparations. *International Dairy Journal*. 2004; 14: 411-419.
 19. Kristiansen KR, Otte J, Ipsen R, Qvist KB. Large-scale preparation of β -lactoglobulin A and B by ultrafiltration and ion-exchange chromatography. *International Dairy Journal*. 1998; 8: 113-118.
 20. Outinen M, Tossavainen O, Syvaaja EL. Chromatographic fractionation of α -lactalbumin and β -lactoglobulin with polystyrenic strongly basic anion exchange resins. *LWT - Food Science and Technology*. 1996; 29: 340-343.
 21. Custodio MF, Goulart AJ, Marques DP, Giordano RC, Giordano RLC, Monti R. Hydrolysis of cheese whey proteins with trypsin, chymotrypsin and carboxypeptidase. *Alimentação e Nutrição*. 2005; 16: 105-109.
 22. Cheison SC, Leeb E, Tero-Sierra J, Kulozik U. Influence of hydrolysis temperature and pH on the selective hydrolysis of whey proteins and potential recovery of native α -lactalbumin. *International Dairy Journal*. 2011; 21: 166-171.
 23. Lisak K, Toro-Sierra JT, Kulozik U, Božanić R, Cheison SC. Chymotrypsin selectively digests β -lactoglobulin in whey protein isolate away from enzyme optimal conditions: potential for native α -lactalbumin purification. *Journal of Dairy Research*. 2013; 80: 14-20.
 24. Lisak K, Toro-Sierra JT, Kulozik U, Božanić R, Cheison SC. Influence of temperature, pH, enzyme and substrate concentration on the chymotrypsin hydrolysis of whey proteins for recovery of native α -lactalbumin. 7th International Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists, Opatija, Croatia, Book of Abstracts. 2011; 46.
 25. Codex Alimentarius. Milk and milk products. 2nd edn. World Health Organization; Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. 2011.
 26. Antunac N, Hudik S, Mikulec N, Maletic M, Horvat I, Radeljevic B, et al. Production and chemical structure and Pag curd. *Mljekarstvo*. 2011; 61: 326-335.
 27. Muir DD. Lactose: Properties, production, applications. In: Encyclopedia of Dairy Sciences, 2nd edn. Fuquay JF, editor. Academic Press - An Imprint of Elsevier. 2003; 3: 1525-1527.
 28. Bylund G. Dairy processing handbook. Tetra Pak, Processing Systems AB, Lund, Sweden. 1995.
 29. Panesar PS, Kennedy JF, Gandhi DN, Bunko K. Bioutilisation of whey for lactic acid production. *Food Chemistry*. 2007; 105: 1-14.
 30. Plessas S, Bosnea L, Psarianos C, Koutinas AA, Marchant R, Banat IM. Lactic acid production by mixed cultures of *Kluyveromyces marxianus*, *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *bulgaricus* and *Lactobacillus helveticus*. *Bioresour Technol*. 2008; 99: 5951-5955.
 31. Mrvčić J, Stanzer D, Božić D, Stehlik-Tomas V, Sirutka - sirovina za proizvodnju starter kultura za pekarstvo. *Mljekarstvo*. 2008; 58: 117-130.
 32. Siso MIG. The biotechnological utilization of cheese whey - a review. *Bioresour Technol*. 1996; 57: 1-11.
 33. Pesta G, Meyer-Pittroff R, Russ W. Utilization of whey. In: Utilization of By products and Treatment of Waste in the Food Industry. Oreopoulou V, Russ W editors. Springer, New York. 2006; 1-11.
 34. Gapes JR, Gapes RF. Relevance & economics of biodiesel/biofuels industry. *Vision 20/20, IPENZ Annual Conference, Auckland, New Zealand*. 2007.

Article

How Trend of Increasing Data Volume Affects the Energy Efficiency of 5G Networks

 Josip Lorincz ^{1,*}  and Zvonimir Klarin ² 
¹ Faculty of Electrical Engineering, Mechanical Engineering and Naval Architecture (FESB), University of Split, R. Boskovicova 32, 21000 Split, Croatia

² Polytechnic of Sibenik, Trg Andrije Hebranga 11, 22000 Sibenik, Croatia; zklarin@vus.hr

* Correspondence: josip.lorincz@fesb.hr

Abstract: As the rapid growth of mobile users and Internet-of-Everything devices will continue in the upcoming decade, more and more network capacity will be needed to accommodate such a constant increase in data volumes (DVs). To satisfy such a vast DV increase, the implementation of the fifth-generation (5G) and future sixth-generation (6G) mobile networks will be based on heterogeneous networks (HetNets) composed of macro base stations (BSs) dedicated to ensuring basic signal coverage and capacity, and small BSs dedicated to satisfying capacity for increased DVs at locations of traffic hotspots. An approach that can accommodate constantly increasing DVs is based on adding additional capacity in the network through the deployment of new BSs as DV increases. Such an approach represents an implementation challenge to mobile network operators (MNOs), which is reflected in the increased power consumption of the radio access part of the mobile network and degradation of network energy efficiency (EE). In this study, the impact of the expected increase of DVs through the 2020s on the EE of the 5G radio access network (RAN) was analyzed by using standardized data and coverage EE metrics. An analysis was performed for five different macro and small 5G BS implementation and operation scenarios and for rural, urban, dense-urban and indoor-hotspot device density classes (areas). The results of analyses reveal a strong influence of increasing DV trends on standardized data and coverage EE metrics of 5G HetNets. For every device density class characterized with increased DVs, we here elaborate on the process of achieving the best and worse combination of data and coverage EE metrics for each of the analyzed 5G BSs deployment and operation approaches. This elaboration is further extended on the analyses of the impact of 5G RAN instant power consumption and 5G RAN yearly energy consumption on values of standardized EE metrics. The presented analyses can serve as a reference in the selection of the most appropriate 5G BS deployment and operation approach, which will simultaneously ensure the transfer of permanently increasing DVs in a specific device density class and the highest possible levels of data and coverage EE metrics.

Keywords: green communications; green networking; 5G; radio access network; base station; energy-efficiency; metric; data; coverage; power; mobile network operator; wireless



Citation: Lorincz, J.; Klarin, Z. How Trend of Increasing Data Volume Affects the Energy Efficiency of 5G Networks. *Sensors* **2022**, *22*, 255. <https://doi.org/10.3390/s22010255>

Academic Editors: Omprakash Kaiwariya and Peter Han Joo Chong

Received: 29 November 2021

Accepted: 29 December 2021

Published: 30 December 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The trend of constantly increasing the number of mobile users consequently leads to an increase in traffic data volumes (DVs). It is projected that global mobile data traffic will exceed 300 EB per month in 2026 [1]. The overall number of Massive Machine-Type Communications (mMTC) and non-mMTC connected devices in the fifth-generation (5G) networks will increase from 165.6 million in 2020 to 3.256 billion in 2030, with a compound annual growth rate (CAGR) of 35% [2]. All 5G connected devices will, by 2030, account for 13% of the overall number of connected devices (25.4 billion) worldwide [2]. Although the fourth-generation (4G) mobile networks will remain the dominant mobile access technology

by 2025, the market uptake of the 5G mobile network is faster than that of 4G, and 5G is expected to overtake 4G in the second half of the 2020s.

As the next step of wireless network evolution, the 5G network will enable new applications and services. Most of them will request greater network capacity and data rates. For some use cases, these requirements are accompanied by a demand for ultralow latencies, ultra-high reliability or exceptional availability [3]. Additionally, the rapid growth in the number of connected devices is expected to sustain in the future. This growth will mainly be due to emerging applications, such as ultrahigh-definition (UHD) video, augmented and virtual reality, fixed wireless access, intelligent transportation, remote healthcare, industrial automation, Internet of Everything (IoE) networks, smart agriculture, smart cities, etc. Such applications will be characterized by an enormous number of devices that will generate a huge amount of traffic DVs, which will contribute to the continued global growth of DVs during the 2020s.

As the existing microwave spectrum becomes severely congested, the 5G network, as the first among all previous mobile network generations, enables communication in a frequency spectrum above 6 GHz and in millimeter-wave (mmWave) spectrums (above 30 GHz). A larger amount of available bandwidth in above 6 GHz bands enables multi-gigabit data rates through wider wireless channels. Wider bands also enable higher channel reuse, which further allows denser implementation of macro and small base stations (BSs) having significantly higher capacities than those in previous generations of mobile networks.

However, the drawback of transmission in above 6 GHz bands is in high propagation losses and susceptibility to blockages of short-wavelength signals, which reduces the operational coverage of such communication systems. As a consequence, the 5G radio access network (RAN) deployment is envisioned as a heterogeneous network (HetNet). Such HetNets consist of a small number of 5G macro BSs and a huge number of 5G small BSs. Macro BSs support indoor and outdoor basic signal coverage and capacity demands for wider geographic areas, while accompanying small BSs (micro, pico or femto BSs) accommodate most of the capacity demands for both indoor and outdoor geographic areas characterized as hotspots with high traffic DVs.

Deployment of such HetNets composed of densely allocated macro and small BSs, accompanied with the need for satisfying transfer of constantly increasing traffic DVs, will have a non-negligible impact on energy consumption of radio access part of 5G and the future sixth-generation (6G) mobile networks. Therefore, in this study, the influence of the increasing traffic DVs on the energy efficiency of 5G networks was analyzed. The analyses were performed for energy-efficiency (EE) metrics standardized by the European Telecommunications Standards Institute (ETSI). Moreover, the DVs used for analyses are simulated DVs, which amount to specific device density classes (rural, urban, dense urban and indoor hotspot); they were selected according to the maximal expected number of 5G devices per square kilometer of each device density class defined in ETSI standards. Analyzed device density classes represent expected device densities which average uplink (UL) and downlink (DL) throughputs prescribed by ETSI standards and contribute to the total expected DV of one of four specific device density classes. These device density classes represent typical operating environments served by corresponding 5G HetNet deployments. Performed analyses in this study highlight the impact of such an increase in DVs on future trends of 5G network EE metrics, with respect to different deployment and operating HetNet scenarios and device density classes.

The rest of the paper is organized as follows: In Section 2, an overview of energy requirements of 5G networks is presented. In Section 3, standardized metrics used for evaluating 5G network EE are elaborated. The types of different device density classes used in the analyses are explained in Section 4. Modeling of DVs' increase used for analyses of the impact of increasing DVs on EE of 5G networks is described in Section 5. The 5G radio access network (RAN) deployment and operation approaches and their performance in terms of EE are presented in Section 6. Section 7 analyses the results, which indicate how

continuous increase in DVs impacts the values of EE metrics, instant power consumption and yearly energy consumption of the 5G network. In Section 8, a discussion on performed analyses and obtained results is performed. Finally, conclusions related to the analyses presented in the paper are given in Section 9.

2. Energy Requirements of 5G Networks

The deployment of a large number of new 5G macro and especially small BSs dedicated to satisfying trends of ascending DVs will have a significant impact in terms of increased energy requirements related to the power supply of BSs in RANs. Even the energy consumption (EC) reduction expected through the removal of equipment characteristic for some older network generations (e.g., second and especially third), due to obsolescence, will be diminished with the need for installing a vast number of 5G BSs. Therefore, the expected future increase of DVs in mobile access networks will undoubtedly affect the realization of 5G networks according to the goals of the green communications and networking paradigm. Green communications and networking is an emerging strategy dedicated to the development of novel energy-efficient solutions, which will minimize the usage of network resources for reducing network energy consumption whenever possible.

The design of previous cellular network generations was dominantly focused on improving network performance through maximizing throughput and spectral efficiency at the expense of EC. The EE improvements contributing to the realization of the green communications paradigm in pre-5G cellular or local wireless networks were mainly dedicated to solutions related to BSs transmit power and activity adjustments according to dynamic variations of DVs [4,5]. Moreover, green communication solutions related to the supplying of BSs site with renewable energy sources, which have been capacitated according to the daily and monthly traffic DV variations on BS site, have been envisioned as a possible solution to improve network energy efficiency [6].

Although hardware components of 5G BSs are more energy-efficient than those of previous generations of BSs (2G, 3G and 4G), the amount of EC of 5G radio access networks is expected to increase due to the need for fulfilling new 5G requirements, such as accommodation of vast DVs, ultrahigh data rates and/or ultralow latencies needed for ensuring some new services. This increase in the EC presents not just an economic issue reflected in an increase of operational costs for mobile network operators (MNOs), but also in an environmental issue due to increased carbon emissions and strategic issue due to alienation from the main goals of green communications paradigm. Therefore, ensuring the energy-efficient operation of RAN in 5G networks has become one of the major challenges analyzed in the literature [7,8].

This challenge is further contributed to by the fact that MNOs must adapt the number of BSs and corresponding capacities according to the expected number of users and their DVs. Classification of device density classes (areas) in 5G networks performed by ETSI in References [9,10] indicates that the number of users and corresponding DVs can significantly vary per specific device density class (Table 1).

Table 1. Parameter values for the various device density classes and analyzed BS types.

User Density Class	Average UL Throughput (Mbit/s)	Average DL Throughput (Mbit/s)	DVs for 10–100% of Max DV (Gb/km ²)	Maximal Density of User Devices (/km ²)	DV Percentage (%) Transmitted by Macro BSs for 10–100% of Max DV
Indoor hotspot	26.67	200	5667–56,668	250,000	0.420–0.042
Dense urban	50	300	875–8750	25,000	1.370–0.137
Urban	25	50	75–750	10,000	8.00–0.80
Rural	25	50	4.5–45	600	66.70–6.67

Moreover, due to the global population growth, the advent of new and more capacity-demanding applications, the proliferation of the Internet of Everything (IoE) concept and

the increase in the number of devices per user, the DV increase in any device density class will have continuous progress throughout the 2020s. Following this progress in terms of satisfying the capacity demand of each device density class raises challenges on MNOs in terms of keeping 5G RAN deployment and operation as energy efficient as possible. These challenges can be precisely expressed in changes of EE metrics for specific device density classes of 5G networks. In our preliminary work, the impact of the increasing number of active users in 5G networks on network EE metrics was analyzed [11]. However, in mobile access networks, the increasing trend of changes in user densities is not the same as the increasing trend of changes in data volumes (DVs). Therefore, analyses dedicated to the explanation of how the expected increasing trend of DVs during the 2020s impacts EE of 5G RAN have not been analyzed yet.

Satisfying this increasing trend of DVs can be performed in 5G RANs through the exploitation of different small and macro BSs implementation and operation scenarios. They can differ in the number of used BSs and corresponding ECs, which ultimately influence on 5G network EE. The EE in the 5G RAN can be validated through recently standardized metrics which enable consistent evaluation of RAN EE in different device density classes. Hence, the impact of the increased DVs on EE metrics of 5G RANs in versatile device density classes was analyzed in this work for the first time. The analyses give an explanation of how the ascending trend of DVs impacts distinct EE metrics. Moreover, the analyses for the first time clarify the impact of increased DVs on instant power and yearly energy consumption of the 5G RAN.

3. Metrics for Evaluating 5G Network Energy Efficiency

Recently, the main standardization organizations, such as the 3rd Generation Partnership Project (3GPP), the ETSI and the International Telecommunication Union-Telecommunications Standardization Sector (ITU-T), accepted two types of the EE metrics as the key performance indicators (KPIs) for expressing the EE of mobile networks (MNs).

The first metric represents the data EE metric of MN expressed in bit/J, and it is defined as the amount of data transmitted per Joule of energy. For known mobile network area, A , data EE is expressed as follows:

$$EE_{DA} = \frac{DV_A}{EC_A} \text{ [bit/J]} \quad (1)$$

According to Equation (1), the data EE metric (EE_{DA}) is calculated as the ratio between the overall DV (DV_A) transferred by the analyzed MN area and energy (EC_A) needed by MN equipment installed in this area for transferring these DVs.

Another standardized EE metric expressed in m^2/J represents the coverage EE of the MN area, and it is defined as the unit area which can be covered with the 5G wireless signal, using Joule of consumed energy. For known mobile network area, A , the coverage EE is expressed as follows:

$$EE_{CA} = \frac{S_A}{EC_A} \text{ [m}^2/\text{J]} \quad (2)$$

Based on Equation (2), the coverage EE metric (EE_{CA}) is calculated as the ratio between the overall size of the area (S_A) covered with the wireless signal of the analyzed MN and the total energy (EC_A) consumed by the equipment allocated in the analyzed MN area. The total EC (EC_A) of the analyzed MN area can include the sum of the energies consumed by the RAN equipment (BSs), transmission equipment (e.g., wired or wireless backhauling equipment and radio controllers) and all ancillary equipment (e.g., air-conditioning, power backup, etc.).

These two standardized metrics are used to effectively analyze the deployment and operation performance of MN in terms of EE. They can be used for the assessment of MN EE performance in the case of various deployment and operation strategies of different BS types and device density classes [1,2]. As different deployment and operation strategies for a new generation of MN can be implemented in practice, the EE assessment of mobile networks by

using standardized metrics becomes crucial for MNOs when assessing approaches related to the deployment and operation of new generations of mobile networks.

4. Device Density Classes for Assessment of Energy Efficiency

The method for EE evaluation of 5G RAN was presented in ETSI standard (ES) 203 228 [9]. According to this method, when the measurement of parameters needed for EE assessment of complete MN on the large scale is not feasible, the total network can be divided into a set of smaller sub-networks that are classified according to device densities of a specific sub-network. For EE assessment of 5G RAN presented in this work, analysis was performed by using sub-networks categorized by device density classes for an area of one square kilometer (1 km^2). Figure 1 visualizes analyzed 5G HetNet deployments for different device density classes with the maximal number of installed small and macro BSs per square kilometer area.

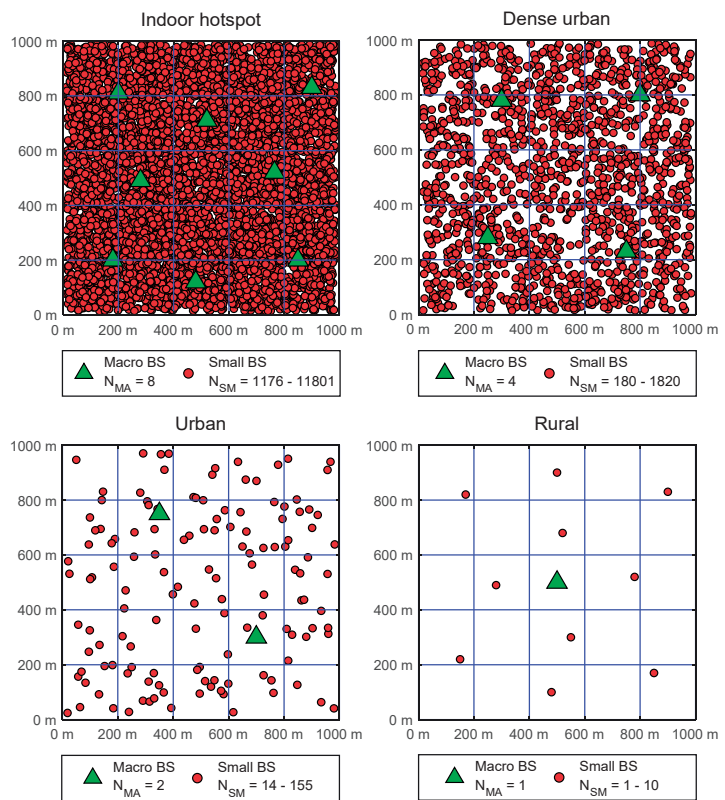


Figure 1. Visualization of analyzed 5G HetNet deployments for different device density classes with the maximal number of installed small and macro BSs per square kilometer area.

The impact of DVs on different EE metrics can be analyzed for different device density classes which are defined in ETSI standards [9,10]. They can range from the rarely populated rural device density class having up to hundreds of users per square kilometer (km^2) to the

urban, dense-urban and densely populated indoor-hotspot device density classes, having up to a few hundreds of thousands of users per km². The maximal densities of user devices in specific device density classes for the analyzed area of one square kilometer are presented in Table 1. Hence, the device density classes presented in Table 1 are classified depending on the maximal user density of the square kilometer area (users/km²).

As an example, Figure 1 visualizes analyzed device density classes of the 5G RAN deployment in terms of the number of allocated macro and small BSs. Analyzed HetNet 5G RAN deployment architectures are, for each of the device density classes, composed of a few macro BS(s) and a large number of small BSs (Figure 1). Figure 1 presents a maximal number of macro BSs allocated in each device density class. In the analyses, it is assumed that the number of macro BSs is constant during the 2020s and corresponds to the number of BSs allocated during the initial deployment of the 5G network. This approach to deployments of macro BSs is frequent in practice, since MNOs deploy macro 5G BSs to ensure initial coverage and capacity demands of a specific area. In areas expecting larger DVs, a larger number of macro BSs will be initially deployed, and this explains the differences in the maximal number of macro BSs deployed in different device density classes in Figure 1. Moreover, a number of small BSs will be deployed according to different deployment and operation approaches described and analyzed in further sections. Since the deployment of the number of small 5G BSs in some analyzed areas depends on different MNO deployment and operation approaches, in Figure 1, the span of small BSs that can be deployed is indicated in the range from minimal to the maximal number of small BSs that are considered for analyses in different approaches. Therefore, Figure 1 illustrates basic MNO principles of RAN deployment analyzed in this work, according to which a few macro BSs are deployed for ensuring basic signal coverage and capacity of the analyzed area and a larger number of deployed small BSs are dedicated to satisfying capacity demands at locations of traffic hotspots.

5. Modeling of DVs Increase in 5G Networks

A continuous increase in DVs will ultimately affect the 5G RAN layout in terms of the needed number of BSs that must be deployed in a specific device density class (area). According to Reference [12], for each device density class, different requirements in terms of expected average uplink (UL) and downlink (DL) data rates per active user have been defined by the ETSI standard [1,2] (Table 1). Defined average UL/DL data rates assume that less populated areas (e.g., rural) require lower average throughputs and ultra-densely populated areas (e.g., indoor hotspot) require average throughputs that are significantly higher.

In this work, the DV increment was simulated for each year in the 2020s. The simulation is based on the total expected DV increase during the 2020s. This increase in DV is calculated for each year in the 2020s, based on the maximal expected number of 5G devices per square kilometer in each device density class prescribed by the ETSI standards (Table 1) [1].

According to values of UL and DL average throughputs and maximal user densities defined in References [9,10] (Table 1), the overall impact of trend in DV increase on EE metrics of specific device density classes was modeled. For analyses in this paper, this impact was modeled by scaling the DV in each device density class in the range from 10% to 100% of a total average UL and DL DV. The total UL and DL DV were obtained for the maximal number of user devices per square kilometer area of every device density class prescribed by the ETSI. More specifically, the 10% of maximal expected DV in 2030 was used for representing DV in 2021, and for each subsequent year in the 2020s, the increase in DVs is assumed to be incremented by 10% up to 2030. For the year 2030, the maximal average DV defined by total UL and DL traffic of the maximal number of user devices per square kilometer prescribed by ETSI in References [9,10] is used in the analyses (Table 1). Through modeled increases in DVs for each device density class, it is shown how an increasing trend of DVs affects the data and coverage EE of the specific device density class.

Based on the demands for the transfer of DVs in each device density class, a different number of installed macro (N_{MA}) and small (N_{SM}) BSs were allocated in the analyzed area of the square kilometer (Figure 1). An increase in DVs ranging from 10% to 100% of a total maximal DV in each device density class was accommodated through the deployment of an appropriate number of small BSs. For that reason, ranges of the number of small BSs in specific device density classes are also presented in Figure 1.

The overall number of installed macro (N_{MA}) and small (N_{SM}) BSs presented in Figure 1 depends on the increase in DVs of each device density class toward the maximal expected DV presented in Table 1. The installed number of macro and especially micro BSs in a specific device density class presented in Figure 1 is related to the overall capacity that active BSs in RAN must have for ensuring the transfer of expected DVs. The capacity of each BS type is defined based on operating parameters of macro and small BSs, as presented in Table 2 [13]. They are characteristic for the typical contemporary 5G BSs market models, and, based on them, the overall RAN capacity in terms of a minimal number of the macro and small BSs needed for the transfer of expected DVs in each device density class was allocated. Allocation of 5G BSs is performed in accordance with an increase of DV in the specific device density class. As the demand for transfer of higher DVs increases and the current capacity of installed 5G small BSs reaches maximal exploitation, the new small BSs are deployed in the network on positions of traffic hotspots (Figure 1). This concept of adding new BSs in the network simulates some of the analyzed approaches dedicated to the realization of future 5G networks, which will be realized through the gradual deployment of new small 5G BSs on positions of traffic hotspots.

Table 2. Operating parameters of different BS types used in the analyses.

BS Parameter	5G Macro BS	5G Small BS
Spectral efficiency (bit/s/Hz/cell)	10	6
Channel bandwidth (MHz)	100	800
Number of sectors (cells)/ BS capacity (Gbit/s)	3/3	1/4.8
Average power consumption in sleep mode (W)	N/A	5
Average power consumption in active mode (W)	2000	50
Average power consumption in Tx power scaling mode (W)	1600	40

According to Table 1, the percentage share of the transfer of DVs performed by macro BSs is lower for device density classes having higher DVs (user densities), and vice versa. Hence, in rarely populated rural device density classes, most of the DVs will be transferred over macro BSs. However, in the indoor-hotspot device density classes characterized by the necessity of transmitting huge DVs, macro BSs will transfer minor DVs, while the remaining DVs will be transferred by small BSs. Moreover, with the increase of DVs in specific device density classes, the involvement of macro BSs in the transfer of DVs will decrease on the account of small BS.

6. Simulation of 5G RAN Deployment and Operation Approaches

MNOs can exploit different approaches for the initial deployment of new BSs in 5G RANs. However, the selection of the best 5G network deployment approach in terms of keeping network EE at optimal levels is still an open question to MNOs. As in the case of previous generations of the cellular networks, implementation of the 5G network can last for years until full deployment in terms of needed capacity and coverage on the national level of complete countries will be achieved. According to the prediction in Reference [1], it is expected that 60% of the world population will be covered with 5G signal by 2026. By that period, installed 5G RAN resources will also need to accommodate increased DVs, which will be significantly higher than the ones at the first years of 2020s.

However, different deployment approaches of BSs in 5G RANs can be realized through versatile deployment and RRM techniques. They can have a different long-term impacts on the EC of the RAN. Selecting an appropriate deployment and RRM approach in terms of EE can contribute to the reduction of network EC and consequently to the improvement of the EE metrics. Hence, further analyses reveal how different 5G RAN deployment approaches and continuous increase of DVs in the 2020s influence the 5G network EE metrics. As the largest share of the 5G network EC is related to the EC of BSs in 5G RAN [6], further analyses are performed only for deployment and RRM approaches related to 5G BSs only.

Due to the known fact that many active BSs are lightly loaded for most of their operating time, during which active BSs consume energy [3], analyzed deployment and RRM approaches exploit this fact for potential energy savings. More specifically, an operating strategy based on the switching of small BSs in sleep operation mode during the idle traffic periods is considered in the analyses [14,15]. This operating strategy is considered, since the radio resource scaling (in terms of BS transmit (Tx) power levels, number of active transceivers, number of active subcarriers, etc.) according to dynamics of the user's activity has been proven as an approach that contributes to enhancement of the HetNets EE [4,5,16]. Such concepts dedicated to improving BSs EE are included in some contemporary types of the 5G small BSs [17], and even more advanced concepts will be implemented in the future releases of 5G BSs.

Three different 5G BSs modes of operation are analyzed in the paper. In Table 2, instant average power consumption of those operation modes, which can be active, sleep and Tx power scaling, are presented. The power consumption of 5G BSs in active, sleep and Tx power scaling modes were selected for analyses based on Reference [3]. The selected BSs power consumption and configuration parameters presented in Table 2 are inherent to the preliminary models of 5G small and macro BSs. The power consumption of BS working in active mode represents the average power consumption of BS for which operating capacities are fully exploited at the highest Tx powers [3]. The average EC of the small BSs in sleep mode is estimated to be 10% of the average EC characteristic for small BS operating in full active mode (Table 2). Due to the necessity of ensuring constant coverage of the area with 5G signal, the possibility that macro BSs can be in sleep mode is not considered in the analyses (Table 2). The average power consumption of BSs in Tx power scaling mode is assumed to be 80% of the average power consumption in active mode (Table 2). The Tx power scaling mode is analyzed, since it is confirmed in References [4,5] that scaling of the Tx power of BSs according to the space and time DV variations can additionally give a contribution to the enhancement of the EE of a mobile access networks. Hence, a very conservative assumption related to the reduction of average instant BSs power consumption for 20% on a daily basis in comparison with a power consumption of small BSs constantly operating in the active state at the highest Tx power is used in this analysis.

Another MN characteristic that is used in the presented analyses is the fact that the deployment of BSs in cellular RANs is based on ensuring the projected capacity needs for satisfying peak network traffic volumes during a BS exploitation period of approximately 10 years since initial BSs deployment. Besides the fact that such an implementation imposes large initial capital investments for MNO, it also imposes increased operational costs in terms of large monthly energy bills paid by MNO for operating RAN with significantly larger capacities than those needed during most of the 5G RAN equipment lifetime. These larger 5G RAN energy costs consequently result in reduced 5G network EE, which can be improved if an appropriate 5G BSs deployment and operation approach is exploited. Hence, finding an optimal deployment and RRM approach from the EE perspective represents a crucial challenge to MNOs.

6.1. Types of 5G RAN Deployment Approaches

As previously emphasized, a rapid increase in mobile users and the high-throughput requirements of future applications will contribute to the constant increase of the DVs in 5G HetNets during the upcoming decade. Therefore, the analyzed BS deployment approaches

simulate this growth of DVs for the 10-year period starting with the year 2021 in every device density class (Table 1). In Table 3, the main characteristics of the analyzed network deployment and operation approaches are presented. The analysis takes into account broadly accepted MNOs practice based on the initial deployment of the fixed number of macro 5G BSs for each deployment approach in every device density class (Figure 1). The number of installed macro BSs corresponds to the number of BSs required to provide a minimal level of signal coverage and capacity requirements for the transfer of expected DVs in a specific device density class (Figure 1).

Table 3. Analyzed network deployment and operation approach.

	Approach 1—Variable Number of Small BSs in Active Mode	Approach 2—Maximal Number of Small BSs in Sleep Mode	Approach 3—All BSs Constantly in Active Mode	Approach 4—Variable Number of Small BSs in Tx Power Scaling Mode	Approach 5—Variable Number of All BSs in Tx Power Scaling Mode
Number of macro BSs in Tx power scaling mode	N/A	N/A	N/A	N/A	Based on DV changes
Number of small BSs in Tx power scaling mode	N/A	N/A	N/A	Based on DV changes	Based on DV changes
Number of small BSs in active mode	Based on DV changes	Based on DV changes	All	Based on DV changes	Based on DV changes
Number of small BSs in sleep mode	N/A	Maximal	N/A	N/A	N/A
Overall number of installed small BSs	Changes according to DV requirements	Maximal for satisfying full DV demand	Maximal for satisfying full DV demand	Changes according to DV requirements	Changes according to DV requirements

The number of installed small BSs and corresponding RRM principles differs among deployment approaches (Figure 1), and this constitutes the main difference among the analyzed deployment approaches (Table 3). In order to model various BSs deployment and RRM approaches and compare their impact on the standardized EE metrics, five different types of deployment and operation approaches were selected for analysis.

6.1.1. Approach 1—Variable Number of Small BSs in Active Mode

Deployment Approach 1 is characterized by the variable number of small BSs in active mode during their operational period (Table 3). This approach is based on 5G HetNet deployment strategy in which the number of installed small BSs is continuously increased over time. This increase is based on satisfying the demand for transfer of increasing DV traffic in specific locations of every device density class. This approach does not include any radio resource management (RRM) technique for improving BSs EE in periods when BSs are active (Table 3). Hence, those macro and small BSs that are installed (Figure 1) are constantly active with maximal EC during the entire working period. Their instant power consumption corresponds to the average instant power consumption of BSs working constantly in active mode (Table 2).

6.1.2. Approach 2—Maximal Number of Small BSs in Sleep Mode

This deployment approach is characterized by the possibility of having a maximal number of small BSs in sleep mode during RAN operation (Table 3). In this approach, all small BSs needed for accommodating expected DVs in the upcoming period of 10 years are initially installed in the RAN by MNO. This approach exploits the small BSs sleep mode strategy, which enables the preservation of energy through putting small BSs in a sleep

operation mode during the periods lacking the data needed to be transferred by those BSs. When the demand for capacity exceeds the available capacity of the currently active macro and small BSs, the required number of small BS(s) that are in sleep mode are activated. Moreover, this approach does not assume the implementation of any RRM method for improving EE of macro BS(s).

6.1.3. Approach 3—All BSs Constantly in Active Mode

Deployment Approach 3 demonstrates the traditional approach to the deployment of BSs in which all (macro and small) BSs are constantly in active mode (Table 3). As in the case of deployment Approach 2, all small BSs needed for the accommodation of expected DVs in the upcoming 10-year exploitation period of 5G HetNet are initially installed in the RAN by MNO. The installed BSs operate without any adjustment of radio resources in accordance with time and space variations of DVs; thus, they consume constantly maximal energy. This approach characterizes the constant power consumption of small and macro BSs that corresponds to the average power consumption of BSs working in active mode (Table 2). This approach, which is traditionally exploited for the deployment of pre-5G BSs, is considered for comparison purposes with other more advanced BSs deployment and deployment approaches.

6.1.4. Approaches 4 and 5—Variable Number of Small/All BSs in Tx Power Scaling Mode

Deployment Approaches 4 and 5 correspond to deployment Approach 1 in terms of the deployment of small BSs according to a gradual increase of DV over time (Table 3). In these two approaches, a BSs Tx power scaling according to time and space variations of DV is exploited, since it is proven that such a technique can additionally preserve the EC of the RAN. The Tx power scaling technique used for the purpose of the EE assessment in this analysis follows a conservative approach, assuming that implementation of such technique reduces EC of the BS for 20% of the EC which BSs have in case of transmitting at the highest Tx power (Table 2). In the case of deployment Approach 4, the Tx power scaling is applied only to the small BSs, while, in the case of deployment Approach 5, the Tx power scaling mode is applied to both small and macro BSs (Table 3).

7. Results on the Impact of Increasing DVs on 5G Network EE

The impacts of the increase in DVs on data and coverage EE metrics of 5G RAN for different device density classes and five deployment approaches are shown in Figure 2a–d. Figure 2a–d indicated estimated DVs for each year during the 2020s, with 2030 as the last year for which DV estimation was performed. According to the presented simulation results, the increase in DVs has a significant impact on data and coverage EE metrics of 5G RANs. This impact is visible for every device density class and deployment approach. In the case of all deployment approaches and for every analyzed device density class, the data EE metric increases with the increase of DV that must be transferred in the 5G network (Figure 2a–d). Thus, an increase in DVs has a positive impact on data EE metrics of 5G networks. This implies that a higher amount of DVs can be transferred per Joule of energy consumed by the network BSs of the same area size. Therefore, the global trend of the constant increase of DVs in 5G networks will result in the improvement of the data EE metric. This improvement is a consequence of the fact that higher amounts of data will be transferred for the same unit of energy consumption of the BSs in the 5G RAN.

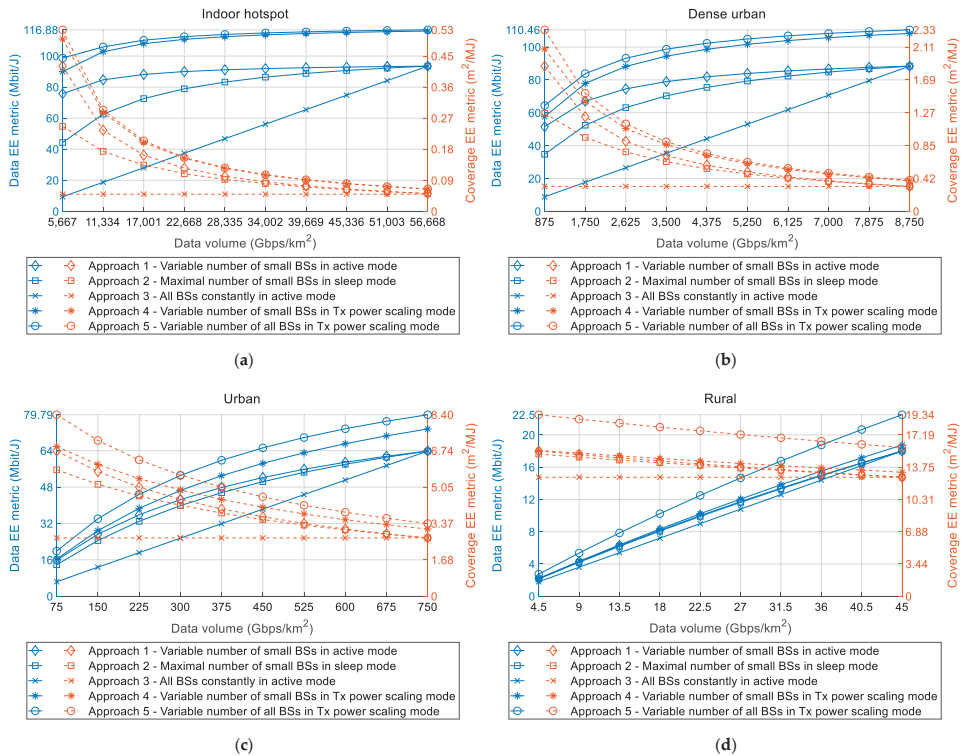


Figure 2. Impact of DV increase on data and coverage EE metrics for each year during the 2020s for (a) indoor-hotspot, (b) dense-urban, (c) urban and (d) rural device density class.

On the other hand, for every device density class and most of the deployment approaches, the coverage EE metric decreases as the DV of the analyzed square kilometer area increases (Figure 2a–d). This decrease is not perceived only for deployment Approach 3, which presents the traditional RAN implementation approach lacking any deployment or operational mechanisms dedicated to optimizing BSs energy consumption. In the case of other deployment approaches (Approaches 1, 2, 4 and 5), an increase in DVs has a negative influence on coverage EE metrics. This implies that ensuring the transfer of higher DVs over the same area requires more energy which will be consumed by the network elements (BSs) allocated in this area. Therefore, the global trend of the constant increase of DVs in 5G networks will result in the degradation of the coverage EE metric of the radio access part of the network. This decrease is a consequence of the fact that transferring higher amounts of data in a specific device density class demands an increase in the energy consumption of the BSs in the 5G RAN.

According to Figure 2a–d, an increase in DVs causes the opposite trends in changes of data and coverage EE metrics, where an increase in the data EE metric is followed by a decrease in the coverage EE metric. This is not the case only with deployment Approach 3, due to the above-explained reasons. Hence, there is no optimal 5G BSs deployment approach that can simultaneously contribute to the improvement of both standardized EE metrics. Favoring the data EE metric in terms of transferring higher amounts of DVs

per unit of consumed energy will be on the cost of the degradation of coverage EE metric, and vice versa. However, to have as much energy-efficient 5G RAN as possible, both EE metrics must be simultaneously optimized in terms of obtaining network deployment and operation, which will have the highest possible data and coverage EE metric. This makes the realization of 5G HetNets in terms of satisfying both standardized EE metrics particularly challenging for MNOs. This challenge arises from the fact that there is no optimal DV around which MNOs should keep the traffic intensity in a specific device density class, for which both EE metrics will have the best possible values.

7.1. Impact of Increasing DVs on the Power Consumption of 5G Network

Since increasing DVs impact both EE metrics of 5G networks, an increase in DVs will also have an influence on instant 5G network power consumption. The instant network power consumption represents the total average instant power consumption of all (small and macro) BSs located in the analyzed device density class that are in an active and operating state (Table 2). Obtained results presenting the impact of DV increase on data EE metrics and instant 5G network power consumption for indoor hotspot, dense urban, urban and rural device density classes are shown in Figure 3a–d, respectively. Results presented in each figure have been obtained for all of the five different deployment and operation approaches and for DVs characteristic for every year in 2020s.

According to Figure 3a–d, for analyzed Approaches 1, 2, 4 and 5, an increase in DV of each device density class will impose an increase in the instant 5G network power consumption. This is due to the fact that transferring larger DVs requires more network resources in terms of activating an additional number of BSs, exploiting more capacity of active BSs (in terms of transceivers, channels, subcarriers and multiplexing slots) and transmitting at higher Tx power levels. This consequently results in higher instant power consumption of individual BSs, which jointly contributes to an increasing trend of total instant network power consumption in every device density class. The only exception from this power consumption trend is the instant power consumption of Approach 3 (Figure 3a–d). Since this approach lacks any adaptation of BSs deployment dynamics and operation activity according to DV variations, instant power consumption of the network will be constantly at maximal levels (Figure 3a–d). In comparison with other deployment and operation approaches, this results in the worse data EE metric of Approach 3.

Therefore, for any of the analyzed approaches (Approaches 1, 2, 4 and 5) which exploit adaptation of BSs deployment dynamics and operation activity according to increasing DV trend, this DV increase will have a negative impact in terms of increasing the instant power consumption of the 5G network. This negative impact is not translated to data EE metrics, which will increase with the increase of DV in all analyzed device density classes (Figure 3a–d). This is the consequence of the fact according to which instant power consumption and DV have different increasing rates. Although instant 5G network power consumption and, therefore, overall network energy consumption increase during the analyzed period of 10 years, the overall DV during this period also increases with higher rates, which in total contributes to the increase of data EE metrics calculated based on the Equation (1).

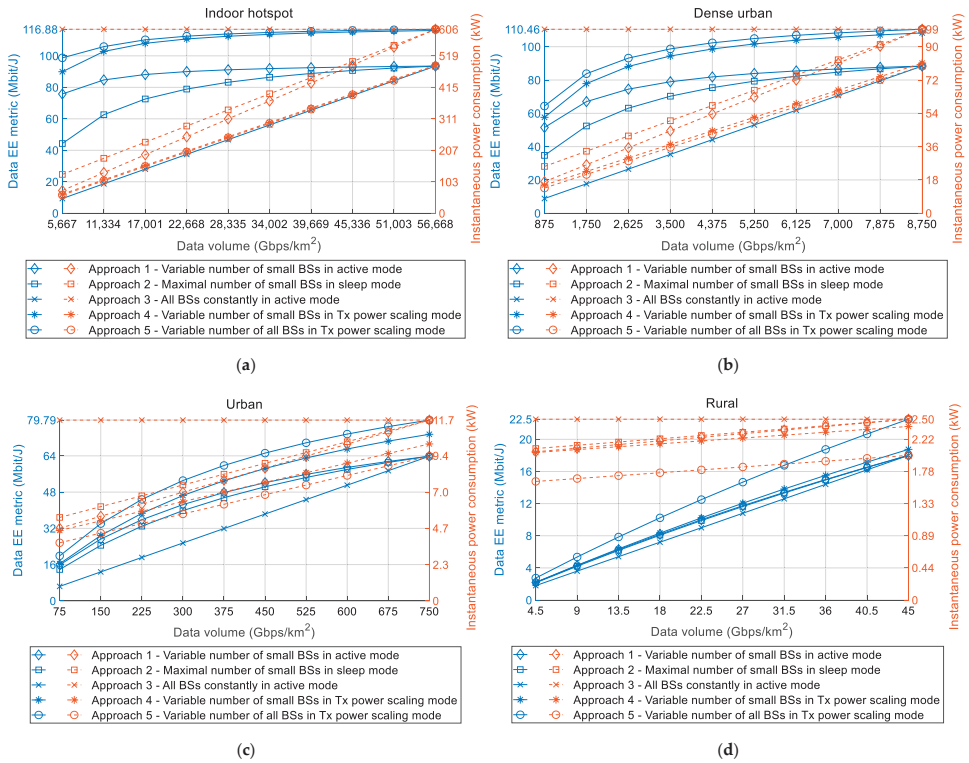


Figure 3. Impact of DV increase on data EE metrics and instant 5G network power consumption during the 2020s for (a) indoor-hotspot, (b) dense-urban, (c) urban and (d) rural device density class.

7.2. Impact of Increasing DVs on the Energy Consumption of 5G Network

Since trends in the necessity of transferring increasing DVs impact both EE metrics and power consumption of 5G networks, an increase in DVs will also have an influence on the total 5G network energy consumption. In the performed analyses, the total network energy consumption refers to the energy consumption of all (small and macro) BSs located in the area of the analyzed device density class during the time period of one year. The impacts of the DV increase through 2020s on coverage EE metrics and total yearly energy consumption of 5G network for indoor-hotspot, dense-urban, urban and rural device density classes are presented in Figure 4a–d, respectively.

According to Figure 4a–d, for analyzed Approaches 1, 2, 4 and 5, an increase in DV of each device density class will impose an increase in the yearly energy consumption of the 5G network. As explained in the previous section, this is due to the fact that transferring larger DVs requires the exploitation of more BSs and BSs resources, thus resulting in the higher total instant power consumption. This consequently results in an increase of the yearly energy consumption of the analyzed device density class area (Figure 4a–d). Due to explained reasons related to lack of any deployment and RRM approach dedicated to improving EE, only in the case of Approach 3 will the total yearly energy consumption be equal to maximal energy consumption for all years in every device density class.

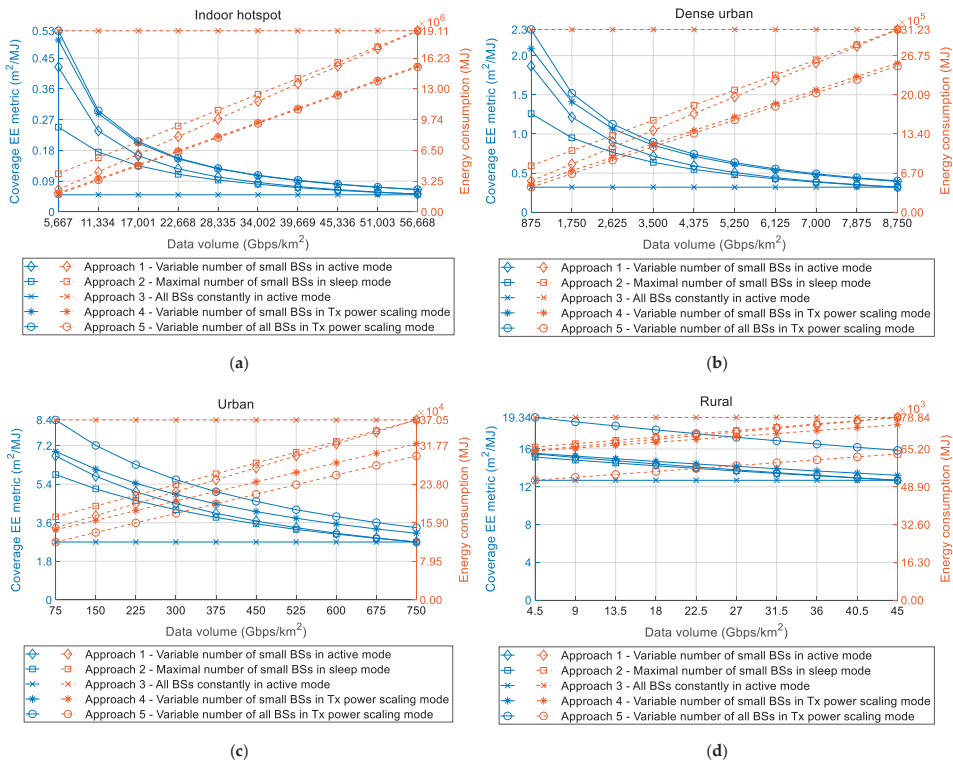


Figure 4. Impact of DV increase on coverage EE metrics and 5G network yearly energy consumption during the 2020s for (a) indoor-hotspot, (b) dense-urban, (c) urban and (d) rural device density class.

Although analyzed Approaches 1, 2, 4 and 5 are based on the adjustment of BSs deployment dynamics and/or operation activity with respect to the increasing DVs trend, this DV increase will have a negative impact in terms of increase of the yearly energy consumption of the 5G network. This negative impact also negatively impacts the coverage EE metrics, which will decrease with the increase of DV in all analyzed device density classes (Figure 4a–d). This is the consequence of the increase of network energy consumption when the DVs that must be transferred in the network increase. Consequently, larger energy consumption for the same size of the device density class area will, according to Equation (2), result in the degradation of the coverage EE metric.

8. Discussion on Performed Analyses and Obtained Results

The obtained results presented in Figures 2–4 show a significant impact on the coverage and data EE metrics of DV increase in the 5G HetNets. The results presented in Figure 2 reveal the reverse influence of increased DVs on the coverage and data EE metrics. These adverse changes of data and coverage EE metrics are noticed for all approaches which use deployment and operation policies that include an adaptation of BSs resources according to DV increase. While an increase of DV in the area of analyzed device density classes has an impact on the decrease of the coverage EE metrics (Figures 2 and 4), it also has an impact

on the increase of the data EE metrics (Figures 2 and 3). Due to such contrary changes in trends of data and coverage EE metrics, there is no optimal DV that, transferred by the network, will ensure 5G network operation with the best possible combination of data and coverage EE metrics.

To simultaneously improve both data and coverage EE metrics, the best approach is to implement 5G BSs deployment and operation strategies that have the highest level of adaptation of installed BSs resources for accommodating the increasing DV trend in any device density class. Based on the results presented in Figure 3, for any device density class, approaches that will have better data EE metric are those which have the lower instant power consumption for the same DVs that must be transferred in the same network area. Those approaches are deployment and operation Approaches 4 and 5 (Table 3), which, in comparison with Approaches 1 and 2, have lower instant power consumption for transfer of the same DVs (Figure 3). Additionally, based on the results presented in Figure 4, it can be noticed that, for any device density class, approaches that have higher coverage EE metric are also approaches that have lower yearly energy consumption for the case when the same DV must be transferred in the same area of device density class. Obviously, approaches that have the lowest energy consumption (Figure 4) will also have the lowest instant power consumption (Figure 3).

Therefore, only optimization of network instant power consumption (and consequently energy consumption) will result in simultaneous improvement of both data and coverage EE metrics. Hence, those BSs' deployment and operation strategies that enable the best possible adaptation of BSs' resources according to the increase of network DV will result in the optimized power consumption, which contributes to the simultaneous increase of both EE metrics. This observation further raises the necessity of implementing 5G BSs deployment and operation concepts that will ensure the transfer of constantly increasing DVs, while keeping both data and coverage 5G HetNets EE metrics at higher values as much as possible.

The further discussion concerns the values of the coverage and data EE metrics shown in Figures 2–4. It is necessary to highlight that these values of EE metrics were obtained for the specific device density classes (Table 1), which consist of versatile numbers of small and macro BSs (Figure 1). Hence, every analyzed device density class has been defined in terms of the number of macro and small BSs, with the goal of satisfying the expected DV increase in the area of specific device density classes during the 2020s. However, different real-life deployments of 5G HetNets may vary in terms of the dynamics of DV increase through time and in the type and number of installed small and macro BSs. For that reason, versatile practical deployments of HetNets can differ in absolute values of coverage and data EE metrics when compared with those presented in this work. Nevertheless, the trends of the graphs presenting the impact of DV increase on data and coverage EE metrics will remain for every device density class, as with those in Figures 2–4. Therefore, conclusions presented in this paper about trends in changes of data EE metric, coverage EE metric, instant power and yearly energy consumption caused by an increase in DVs can be generalized for any practical implementation of 5G network segment which belongs to a specific device density class.

An additional discussion point is related to the assumption used in the analyses according to which the DV during a single year is constant in the area of every device density class (Table 1). In reality, the instant DVs that must be transferred in the area of every device density class will vary during a day and throughout the year. To approximate these DV variations, DVs used in the analyses represent the average yearly DVs expected to be transferred by the 5G BSs located in a square kilometer area of a specific device density class. They are calculated for every year in the 2020s (Figures 2–4) and for every device density class. The calculation takes into account an increase in the projected number of active user devices through the 2020s and the sum of their minimal uplink and downlink throughputs prescribed by ETSI standard for every device density class [1,2]. Hence, it is reasonable to assume that the DVs used for modeling the effect of DV increase in square

kilometer area of every analyzed device density class can be set to fixed DVs. For the purpose of analyses presented in this work, these fixed DVs express an average expected DVs in each year of the 2020s.

A final assumption is related to performing analyses with the excluded contribution to the total network energy consumption of other BS site elements, such as backhaul network equipment, cooling equipment and ancillary equipment. Moreover, the contribution to the overall network energy consumption of other types of BSs which can be collocated with 5G BSs at the same BSs site (e.g., 2G, 3G and 4G BSs) is not considered in the analyses. Although the energy consumption of all stated network elements contributes to the overall MN energy consumption and, therefore, impacts the network data and coverage EE metrics, this contribution was excluded from the analyses. The reason for this exclusion is in the main goal of this paper, which is dedicated to enlightening how the expected future increase in DVs will impact standardized data and coverage EE metrics of 5G networks. The analysis is, therefore, performed for 5G networks only, due to the fact that the cellular RAN has the greatest contribution to the overall MN power consumption and 5G networks will be dedicated to transferring the largest shares of DVs in the future transfer of DVs in mobile networks. For that reason, only 5G BSs and corresponding power consumption profiles were considered in the analyses. Therefore, the results of this analysis can be used for developing energy-efficient implementation and operation strategies of BSs in contemporary 5G networks.

9. Conclusions

The continuous increase of DVs on the global level caused by an increase in the number of mobile users and the introduction of novel and more bandwidth-demanding applications imposes challenges in deploying energy-efficient 5G networks. These challenges will additionally be contributed to by the fact that heterogeneous 5G networks must be deployed in areas of different device density classes, which will have different increases of DVs during the 2020s.

In this work, the influence of constant increase of DV during the 2020s on network EE was analyzed. The analysis was performed for different 5G network deployment and operation approaches implemented in rural, urban, urban-dense and indoor-hotspot device density classes. The two standardized EE metrics, known as data and coverage EE metrics were used for the assessment of the EE of the proposed 5G BSs deployment and operation approaches.

Obtained results show that an increase in DVs has an opposite effect on data and coverage EE metric of every device density class. This opposite trend in changes of data and coverage EE metric, caused by the increase in DV, indicates that there is no optimal amount of DVs in any of the analyzed device density classes for which a combination of both EE metrics will have the highest values. Obtained results reveal that only a reduction of 5G network instant power consumption and, consequently, energy consumption, will contribute to the simultaneous improvement of both data and coverage EE metrics. Therefore, the obtained results confirm that only those deployment and operation approaches that implement some of the RRM techniques (such as Tx power scaling and/or putting BSs in sleep mode) can bring the reduction of instant power and energy consumption, thus consequently contributing to the improvement of EE metrics of 5G RANs.

Additionally, the presented results indicate that the 5G BSs deployment and operation approaches that have the highest capabilities of adjusting BSs resources according to the increase of DV, will have the highest contribution to the improvement of both EE metrics in any device density class. It is further shown that, for any of the analyzed approaches which exploit adaptation of BSs deployment dynamics and operation activity according to increasing DV trend, the DV increase will cause an increase of the instant power consumption of the 5G network. Therefore, the analyses presented in the paper can serve as a basis in the future processes dedicated to the selection of deployment and

operation strategies of 5G networks which will bring the highest network EE metrics, with respect to the permanently increasing DVs in a specific device density class.

Our future research activities will be dedicated to the investigation of the impact of DV increase on the 5G network EE of complete countries, which are composed of different in size and proportion device density classes having different DV patterns.

Author Contributions: Conceptualization, J.L.; methodology, J.L. and Z.K.; validation, J.L. and Z.K.; formal analysis, J.L. and Z.K.; investigation, J.L. and Z.K.; resources, J.L. and Z.K., data curation, J.L. and Z.K.; writing—original draft preparation, J.L. and Z.K.; writing—review and editing, J.L.; visualization, J.L. and Z.K.; supervision, J.L. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

The following abbreviations are used in this manuscript.

2G	second-generation mobile network
3G	third-generation mobile network
3GPP	3rd Generation Partnership Project
4G	fourth-generation mobile network
5G	fifth-generation mobile network
6G	sixth-generation mobile network
BS	base station
CAGR	compound annual growth rate
DL	uplink
DV	data volume
EB	Exabyte
EC	energy consumption
EE	energy efficiency
ES	ETSI standard
ETSI	European Telecommunications Standards Institute
GHz	Gigahertz
HetNet	heterogeneous network
IoE	Internet of Everything
ITU-T	International Telecommunication Union—Telecommunications Standardization Sector
KPI	key performance indicator
mmWave	millimeter-wave
MN	mobile network
MNO	mobile network operator
mMTC	Massive Machine-Type Communications
N/A	not applicable
RAN	radio access network
RRM	radio resource management
UHD	ultrahigh-definition
UL	uplink

References

1. Jejdling, F. *Ericsson Mobility Report*; Ericsson: Stockholm, Sweden, 2021.
2. Transforma Insights. Number of Internet of Things (IoT) Connected Devices Worldwide from 2019 to 2030, by Communications Technology (in Millions). 2020. Available online: <https://www.statista.com/statistics/1194688/iot-connected-devices-communications-technology/> (accessed on 10 August 2021).

3. ITU-R. IMT Vision—Framework and Overall Objectives of the Future Development of IMT for 2020 and Beyond. 2015. Available online: https://www.itu.int/dms_pubrec/itu-r/rec/m/R-REC-M.2083-0-201509-!!!PDF-E.pdf (accessed on 4 August 2021).
4. Lorincz, J.; Matijevic, T.; Petrovic, G. On interdependence among transmit and consumed power of macro base station technologies. *Comput. Commun.* **2014**, *50*, 10–28. [[CrossRef](#)]
5. Lorincz, J.; Bogarelli, M.; Capone, A.; Begušić, D. Heuristic approach for optimized energy savings in wireless access networks. In Proceedings of the SoftCOM 2010, 18th International Conference on Software, Telecommunications and Computer Networks, Split, Croatia, 23–25 September 2010; IEEE: Manhattan, NY, USA, 2010; pp. 60–65.
6. Lorincz, J.; Bule, I.; Kapov, M. Performance Analyses of Renewable and Fuel Power Supply Systems for Different Base Station Sites. *Energies* **2014**, *7*, 7816–7846. [[CrossRef](#)]
7. Wu, Q.; Li, G.Y.; Chen, W.; Ng, D.W.K.; Schober, R. An Overview of Sustainable Green 5G Networks. *IEEE Wirel. Commun.* **2017**, *24*, 72–80. [[CrossRef](#)]
8. Chih-Lin, I.; Han, S.; Bian, S. Energy-efficient 5G for a greener future. *Nat. Electron.* **2020**, *3*, 182–184.
9. Environmental Engineering (EE). *Assessment of Mobile Network Energy Efficiency*; International Telecommunication Union: Geneva, Switzerland, 2020.
10. *5G Service Requirements for Next Generation New Services and Markets*; ETSI: Sophia Antipolis, France, 2018.
11. Lorincz, J.; Klarin, Z.; Begusic, D. Modeling and Analysis of Data and Coverage Energy Efficiency for Different Demographic Areas in 5G Networks. *IEEE Syst. J.* **2021**, 1–12. [[CrossRef](#)]
12. Alliance, N.G.M.N. *Recommendations for NGMN KPIs and Requirements for 5G*; Techreport: Berkshire, UK, 2016.
13. Holma, H.; Toskala, A.; Nakamura, T. *5G Technology: 3GPP New Radio*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2020.
14. Wu, J.; Zhang, Y.; Zukerman, M.; Yung, E.K. Energy-Efficient Base Stations Sleep-Mode Techniques in Green Cellular Networks: A Survey. *IEEE Commun. Surv. Tutor.* **2015**, *17*, 803–826. [[CrossRef](#)]
15. Saker, L.; Elayoubi, S.E. Sleep mode implementation issues in green base stations. In Proceedings of the IEEE International Symposium on Personal, Indoor and Mobile Radio Communications, Istanbul, Turkey, 26–30 September 2010; pp. 1683–1688.
16. Lorincz, J.; Matijevic, T. Energy-efficiency analyses of heterogeneous macro and micro base station sites. *Comput. Electr. Eng.* **2014**, *40*, 330–349.
17. Nokia. 5G Network Energy Efficiency. White Paper. 2016. Available online: https://global5g.5g-ppp.eu/sites/default/files/BookletA4_EnergyEfficiency.pdf (accessed on 4 August 2021).

Autorski indeks

- Barukčić, I., 281
Benković, M., 255
Biruš, T.-D., 221
Bolanča, Z., 105
Bolanča Mirković, I., 105
Božanić, R., 281
Bušac, T., 155
Car, F., 49
Cvetković, T., 143
Čurlin, M., 155
Dekanić, T., 213, 221
Dobrilović, I., 235
Dobrilović, M., 235
Flinčec Grgac, S., 221
Franki, V., 87
Gajdoš Kljusurić, J., 255
Gomzi, Z., 49
Hocenski, V., 273
Hocenski, Ž., 273
Jokić, S., 143
Jurčević, M., 77
Jurinjak Tušek, A., 255
Jurina, T., 255
Kekez, T., 191
Klapan, D., 273
Klarin, Z., 289
Kniewald, J., 7
Kniewald, Z., 7
Kontak, Ž., 203
Krog, K., 255
Kurtanjek, Ž., 39
Liplin, M., 155
Lisak Jakopović, K., 281
Lončarić Božić, A., 273
Lorincz, J., 289
Mahnić Naglić, M., 171

-
- | | |
|--------------------------------|------------------------|
| Margeta, J., 123 | Soljačić, I., 213 |
| Martinez, I., 65 | Šimić, K., 213 |
| Matejaš, A., 49 | Šimunić, D., 87 |
| Matijević, B., 65 | Škrlec, V., 235 |
| Medek, G., 105 | Tarbuk, A., 221 |
| Mornar V., 1 | Tomašić, V., 49 |
| Nikolić, Ž., 191 | Tratnik, Lj., 281 |
| Nižetić, S., 77 | Tupek, A., 203 |
| Palčić, A., 221 | Valinger, D., 255 |
| Perić, N., 273 | Višković, A., 87 |
| Petrak, S., 171 | Vojnović, B., 155 |
| Pušić, T., 155, 213 | Volmajer Valh, J., 155 |
| Radojčić Redovniković, I., 255 | Vrsaljko, D., 49 |
| Ranilović, J., 143 | Zelić, B., 3 |
| Rogale, D., 171 | Zrinjski, M., 203 |
| Sokač Cvetnić, T., 255 | Žubrinić, D., 87 |