Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Filip Brleković

RAZVOJ BIOKOMPOZITA LJUSKI ORAŠASTIH PLODOVA I GEOPOLIMERA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2024.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Filip Brleković

FORMULATION OF NUTSHELL AND GEOPOLYMER BIOCOMPOSITES

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2024.

Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Filip Brleković

RAZVOJ BIOKOMPOZITA LJUSKI ORAŠASTIH PLODOVA I GEOPOLIMERA

DOKTORSKI RAD

Mentor: akademik prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Zagreb, 2024.

University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Filip Brleković

FORMULATION OF NUTSHELL AND GEOPOLYMER BIOCOMPOSITES

DOCTORAL THESIS

Supervisor: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Zagreb, 2024.

Biblografski podaci

UDK:
Znanstveno područje: tehničke znanosti
Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo
Znanstvena grana: kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala
Institucija: Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale
Voditelj rada: akademik prof. dr. sc. Stanislav Kurajica
Broj stranica: 105
Broj slika: 40
Broj tablica: 14
Broj priloga: 0
Broj literaturnih referenci: 142
Datum obrane:
Sastav povjerenstva za obranu:
prof. dr. sc. Jelena Macan
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
prof. dr. sc. Mirela Leskovac,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić,
Hrvatsko katoličko sveučilište u Zagrebu
Rad je pohranjen u:
Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb i Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20.

Tema rada prihvaćena je na 9. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, održanoj dana 25. rujna 2023. u 354. akademskoj godini (2022./2023.) te odobrena na 3. redovitoj sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu u 355. akademskoj godini (2023./2024.), održanoj 19. prosinca 2023.

Životopis mentora

Stanislav Kurajica rođen je 1965. g. u Dubrovniku. Od 1991. g. zaposlen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. U zvanje redovitog profesora u trajnom zvanju u području tehničkih znanosti, polje kemijsko inženjerstvo, grana analiza i sinteza procesa te polje druge temeljne tehničke znanosti, grana materijali izabran je 2013. g. Bio je dekan i prodekan Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u dva mandata, član Senata Sveučilišta u Zagrebu, član Vijeća tehničkog područja Sveučilišta u Zagrebu u dva mandata, član Financijskog povjerenstva i Povjerenstva za prostorno i investicijsko planiranje Sveučilišta u Zagrebu, predstojnik Zavoda za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u više mandata te koordinator studija Kemija i inženjerstvo materijala. S. Kurajica predaje na doktorskom studiju Inženjerska kemija, diplomskim i preddiplomskim studijima Kemija i inženjerstvo materijala, Primijenjena kemija i Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu te na preddiplomskom studiju Konzervacija i restauracija na Sveučilištu u Dubrovniku. Bio je mentor četiri doktorske disertacije i više od 50 završnih i diplomskih radova. Koautor je udžbenika „Uvod u nanotehnologiju“ i autor udžbenika „Rendgenska difrakcija na prahu“ te „Silikati: struktura, svojstva, kemija, tehnologija”.

Znanstvena djelatnost S. Kurajice usmjerena je na područje znanosti i inženjerstva materijala, posebice nanomaterijala, tehničke keramike i katalizatora te reakcije u čvrstom stanju, posebice njihovu kinetiku. Trenutno je voditelj jednog znanstvenog projekta Hrvatske zaklade za znanost i suradnik na jednom međunarodnom znanstvenom projektu. Bio je suvoditelj jednog međunarodnog znanstvenog projekta, tri domaća znanstvena projekta i jednog tehnološkog projekta, suradnik na četiri međunarodna i sedam domaćih projekata. Primio je devet financijskih potpora za znanstveni rad Sveučilišta u Zagrebu. Objavio je 123 znanstvena rada, od toga 83 u časopisima citiranim u tercijarnim publikacijama, 4 u domaćim časopisima i 36 u zbornicima skupova. Prema podacima SCOPUS-a citiran je 1119 puta a prema podacima WoS-a citiran je 1031 puta i ima h-indeks 15 prema prvoj, odnosno 16 prema drugoj bazi. Sudjelovao je u radu više od 100 međunarodnih i domaćih znanstvenih skupova i na njima održao sedam pozvanih te veći broj plenarnih i sekcijskih predavanja. Dobitnik je nekoliko medalja na međunarodnim smotrama inovatora i koautor jedne patentne prijave. S. Kurajica je osnivač i prvi predsjednik Hrvatskog društva za keramičke materijale, član Hrvatske akademije tehničkih znanosti, American Nano Society, Hrvatskog društva kemijskih inženjera i Hrvatskog društva za materijale i tribologiju. Nagrađen je Državnom nagradom za znanost za područje tehničkih znanosti (2021.), nagradom „Fran Bošnjaković“ Sveučilišta u Zagrebu (2014.) i nagradom „Franjo Hanaman“ Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (2016.). Od 16. svibnja 2024. redoviti je član Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti u razredu za tehničke znanosti. Veteran je Domovinskog rata. Oženjen je i ima dvije kćeri.

Zahvale

Sažetak

Moderna istraživanja materijala vođena su pravilima održivog razvoja, što obuhvaća racionalnu uporabu resursa i zaštitu okoliša kroz smanjenje potrošnje energije, generiranog otpada i emisije stakleničkih plinova. Cilj je razvoj naprednih materijala koji će biti dobiveni oporabom različitih otpadnih materijala ili korištenjem materijala s minimalnim ekološkim otiskom. Primjer otpadnog materijala s mogućnošću oporabe su otpadne ljuske orašastih plodova koje se najčešće zbrinjavaju paljenjem, tj. koriste se kao gorivo. S druge strane, geopolimerni sustavi se razvijaju kao zamjena za obični portland cement zbog drastično manjeg ekološkog otiska. U ovome radu ispitana je mogućnost pripreme naprednog biokompozita kao izolacijskog materijala korištenjem otpadnih ljuski badema i lješnjaka kao čestičnog punila te geopolimernog veziva kao matrice.

Proučavan je utjecaj dva načina predobrade otpadne ljuske na svojstva ljuski i njihovih biokompozita koristeći različite analitičke metode. Predobrada otopinom NaOH, tj. mercerizacija provedena je s 3, 6, i 9 mas.% otopinom u trajanju od 1 i 2,5 h pri 80 °C. Vapneno mlijeko koncentracije 12,5 mas.% pripremljeno je miješanjem $Ca(OH)_2$ i demineralizirane vode te su ljuske obrađene pri 80 °C tijekom 1 i 2,5 h te na sobnoj temperaturi 24 h. Geopolimerna veziva pripremljena su korištenjem metakaolina i lebdećeg pepela kao čvrstih prekursora te kombinacije natrijevih/kalijevih hidroksida i vodenih stakla kao aktivacijskih otopina.

Rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) ljuske utvrđen je porast indeksa kristaliničnosti (*CI*) sa načinom predobrade, iako bez jasnog trenda, što je povoljno za korištenje ljuske u biokompozitima s anorganskom matricom. Nadalje, infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) i simultanom diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom (DTA/TGA) dokazano je uspješno uklanjanje nepoželjnih sastavnica ljuske, točnije lignina, hemiceluloze i različitih ekstrahiva. Povećanjem vremena i koncentracije otopine za predobradu poboljšava se uklanjanje nepoželjnih sastavnica, dok je predobrada vapnenim mlijekom manje efikasna od mercerizacije. Određivanje površinskih svojstava i parametara adhezije mjerenjem kontaktnog kuta provedeno je na svim uzorcima ljuske i geopolimera. Predviđeno je kako predobrada otopinom 6 mas.% NaOH na 80 °C i 2,5 h za ljusku lješnjaka tvori biokompozite s najboljim svojstvima sa svim vrstama geopolimera, dok

je u slučaju ljuske badema optimalna predobrada 9 mas.% otopinom NaOH na 80 °C i 2,5 h u kombinaciji s geopolimerom dobivenim iz lebdećeg pepela aktiviranog natrijevim otopinama.

Mjerenjem tlačnih čvrstoća kao glavnog parametra uspješnosti predobrade i vrste biokompozita određeno je kako je optimalni maseni omjer geopolimera i ljuske 2 te kako su sobni uvjeti najbolji za pripremu biokompozita. Ispitivanjem vrste čvrstog prekursora i aktivacijske otopine zaključeno je kako će za ispitivanje utjecaja predobrade biokompoziti biti pripremljeni s geopolimerima dobivenim iz metakaolina i kalijevih aktivacijskih otopina. Za obje vrste ljuske u slučaju mercerizacije optimalni uvjeti obrade su koncentracija od 6 mas.% na 80 °C i 2,5 h, što je i predviđeno parametrima adhezije. Unatoč potvrđenim predviđanjima, obrada vapnenim mlijekom daje veće čvrstoće što se može povezati s nastankom kalcijevih amorfnih faza unutar geopolimera koje doprinose povećanju čvrstoća. Savojne čvrstoće nisu dale pouzdane rezultate, što je posljedica vrste materijala i male osjetljivosti kidalice. Toplinska svojstva, tj. izmjerene toplinske provodljivosti upućuju na dobra izolacijska svojstva ove vrste biokompozita.

Na temelju rezultata dobivenih u ovom istraživanju može se zaključiti kako je moguće pripraviti biokompozite iz ljuski badema i lješnjaka te geopolimera koji zadovoljavaju očekivanja u pogledu svojstava te su u skladu s principima održivog razvoja, čime se otvara prostor za daljnji razvoj ekološki prihvatljivih i funkcionalnih materijala s minimalnim ekološkim otiskom.

Ključne riječi: biokompoziti, otpadna ljuska, badem, lješnjak, geopolimeri, izolacijski materijali

Abstract

Modern materials research is guided by the principles of sustainable development, which include the rational use of resources and environmental protection through reduced energy consumption, waste generation and greenhouse gas emissions. The goal is to develop advanced materials derived from the recycling of various waste materials or from materials with a minimal ecological footprint. An example of recyclable waste materials are nut shells, which are most often disposed of by incineration, i.e. used as fuel. On the other hand, geopolymer systems are being developed as a replacement for ordinary Portland cement due to their significantly smaller ecological footprint. In this work, the feasibility of preparing an advanced biocomposite as an insulating material using waste almond and hazelnut shells as particulate fillers and a geopolymer binder as the matrix was examined.

The influence of two methods of waste shell pretreatment on the properties of the shells and their biocomposites was studied using different analytical methods. Pretreatment with NaOH solution, i.e. mercerization was carried out with 3, 6, and 9 wt.% solution for 1 and 2.5 h at 80 °C. Milk of lime with a concentration of 12.5 wt.% was prepared by mixing $Ca(OH)_2$ and demineralized water, and the shells were treated at 80 °C for 1 and 2.5 h and at room temperature for 24 h. Geopolymer binders were prepared using metakaolin and fly ash as solid precursors and a combination of sodium/potassium hydroxides and water glasses as activation solutions.

X-ray diffraction (XRD) analysis of the shells revealed an increase in the crystallinity index (CI) with the pretreatment method, although without a clear trend, which is favorable for the use of the shells in biocomposites with an inorganic matrix. Furthermore, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and simultaneous differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA/TGA) demonstrated the successful removal of undesirable shell components, namely lignin, hemicellulose and various extractives. Increasing the time and concentration of the pretreatment solution improves the removal of undesirable components, while pretreatment with milk of lime is less efficient than mercerization. Determination of surface properties and adhesion parameters by measuring the contact angle was carried out on all shell and geopolymer samples. Through this analysis, it was predicted that the pretreatment with a 6 wt.% NaOH solution at 80 °C and 2.5 h for hazelnut shell should result in biocomposites with the best properties with all types of geopolymers matrixes, while in the case of almond shell, the optimal pretreatment is

with a 9 wt.% NaOH solution at 80 °C and 2.5 h in combination with a geopolymer obtained from fly ash activated with sodium solutions.

By measuring compressive strengths as the primary indicator of pretreatment and biocomposite performance, it was determined that the optimal mass ratio of geopolymer to shell is 2 and that room conditions are the best for the preparation of biocomposites. Through the analysis of the type of solid precursor and activation solution, it was concluded that for testing the influence of pretreatment, biocomposites will be prepared with geopolymers obtained from metakaolin and potassium activation solutions. For both types of shells, in the case of mercerization, the optimal processing conditions are a concentration of 6 wt.% at 80 °C and 2.5 h, which is also predicted by the adhesion parameters. Despite confirmed predictions, treatment with milk of lime results in higher strengths, which can be associated with the formation of calcium amorphous phases within the geopolymers that contribute to enhanced strength. Flexural strengths did not give reliable results, which is a consequence of the type of material and the low sensitivity of the testing apparatus. Thermal properties, i.e. measured thermal conductivities, indicate good insulating properties of this type of biocomposites.

Based on the results obtained in this research, it can be concluded that it is possible to prepare biocomposites from waste almond and hazelnut shells and geopolymers that meet expectations in terms of properties, while adhering to the principles of sustainable development. This paves the way for the further development of environmentally friendly and functional materials with a minimal ecological footprint.

Keywords: biocomposites, waste shell, almond, hazelnut, geopolymers, insulation materials

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. OPĆI DIO 4
2.1. Ljuske orašastih plodova 5
2.1.1. Ljuska lješnjaka 6
2.1.2. Ljuska badema 8
2.2. Predobrada lignoceluloznih materijala 9
2.2.1. Kemijska predobrada 10
2.2.2. Fizikalna predobrada 12
2.3. Geopolimeri 13
2.3.1. Fosfatni (kiselo) aktivirani geopolimeri 17
2.3.2. Alkalno aktivirani geopolimeri 19
2.3.3. Punila za geopolimerne kompozite i biokompozite 26
3. EKSPERIMENTALNI DIO 35
3.1. Predobrada otpadne ljuske te priprema geopolimera i biokompozita 36
3.1.1. Uvjeti predobrade i ispitivanja otpadne ljuske 36
3.1.2. Priprema geopolimera i biokompozita 38
3.2. Metode karakterizacije prekursora, otpadne ljuske i geopolimera 40
3.2.1. Rendgenska difrakcija na prahu 40
3.2.2. Rendgenska fluorescencijska spektrometrija 41
3.2.3. Elektronska mikroskopija (SEM i EDS) 41
3.2.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (Prigušena totalna refleksija) 41
3.2.5. Toplinske metode analize 42
3.2.6 Mjerenje kontaktnog kuta 42
3.3. Metode karakterizacije pripremljenih biokompozita 43
3.3.1. Određivanje tlačnih čvrstoća 43
3.3.2. Određivanje savojnih čvrstoća 43
3.3.3. Proračun konzistentnosti podataka 44
3.3.4 Određivanje toplinske provodnosti biokompozita 44
4. REZULTATI I RASPRAVA 45

4.1. Karakterizacija čvrstih prekursora....46
4.2. Karakterizacija i ispitivanje utjecaja predobrade na svojstva ljuske orašastih plodova..49
4.2.1. Određivanje indeksa kristaliničnosti....49
4.2.2. Rezultati FTIR analize obrađenih ljuski....52
4.2.3. Rezultati toplinske analize ljuski....53
4.3. Mehanička i toplinska svojstva pripremljenih biokompozita....65
4.3.1. Tlačne čvrstoće....65
5. ZAKLJUČCI....82
6. LITERATURA....86
ŽIVOTOPIS....97
POPIS PUBLIKACIJA....98

1. UVOD

Otpadni lignocelulozni materijali pronalaze svoje mjesto u žarištu istraživanja naprednih i ekološki prihvatljivih kompozitnih materijala zbog svoje dostupnosti, niske cijene te doprinosa održivom razvoju kroz ponovnu uporabu. Ova vrsta materijala često se samo odlaže na odlagalištima ili koristi kao gorivo, ovisno o udjelu vlage. [1] Međutim, njihova oporaba u biokompozitima s različitim namjenama predstavlja znatno svrhovitiji pristup zbrinjavanju s obzirom na zaštitu okoliša i principe održivog razvoja. S druge strane, geopolimeri se predstavljaju kao ekološki podoban pandan portland cementu te se ispituju u naprednim materijalima sa smanjenim ekološkim utiskom. Kombiniranjem različitih podskupina ove dvije vrste materijala dobivaju se mnogobrojni biokompoziti sa šarolikim svojstvima i mogućnostima primjene. [2] Kako se geopolimerni materijali dobivaju iz široke lepeze mogućih čvrstih i kapljevitih prekursora, njihovim variranjem i različitim kombinacijama, mogu se dobiti materijali za različite primjene. Neki od njih su geopolimerna veziva i cementi, posebni vatrostalni materijali za visokotemperaturne primjene, porozni materijali za upotrebu u svemirskim tehnologijama itd. [3]

Izvor lignoceluloznih materijala su pretežito biljke čija velika bioraznolikost uvjetuje neuniformnost njihovih svojstava. Osim vrste biljke, koji je najutjecajnija varijabla, vrsta i svojstva lignoceluloznih materijala ovise o podneblju uzgoja te o dijelu biljke koji se koristi. Shodno tomu, kako bi se lignocelulozni materijali mogli koristiti u kompozitnim materijalima, često je potrebna neka vrsta predobrade. Fizikalnim i kemijskim predobradama mijenjaju se najčešće oblik i sastav lignoceluloznih materijala. Promjena sastava kemijskim predobradama s ciljem uporabe u biokompozitima s anorganskim matricama je najčešće neizbježna. Prisutne lako ekstraktivne komponente poput šećera, masti, pektina itd., te glavne sastavnice – lignin i hemiceluloza – mogu negativno utjecati na očvršćivanje matrice i na krajnja svojstva pripremljenih biokompozita. Najčešće metode kemijske predobrade su predobrada s NaOH (mercerizacija), obrada silanolima, peroksidima itd. [4]

Upotreba geopolimera i lignoceluloznih materijala različitih biljnih vrsta česta su pojava u istraživanjima biokompozita. Najčešći oblik u kojem se lignocelulozni materijali koriste su vlakna koja služe kao ojačavala, tj. modifikatori savojnih čvrstoća koje najčešće poprimaju niske vrijednosti u geopolimernim materijalima. Nadalje, ako se prirodni materijali koriste u obliku

čestičnog punila, to su najčešće vrlo sitne čestice koje se dodaju kao modifikatori svojstava geopolimerne matrice ili u svrhu dobivanja poroznih kompozita nakon termičke obrade. [5]

U ovome doktorskom radu predstavljeno je istraživanje pripreme naprednog biokompozitnog materijala koristeći otpadnu ljusku orašastih plodova (badema i lješnjaka) i geopolimera. Korištene materijale karakterizira mali ekološki otisak te oporaba otpadnih materijala, čime krajnji produkt postaje materijalom dodane vrijednosti što je u skladu s ciljevima održivog razvoja. Prema svemu prethodno navedenom postavljeni su ciljevi i hipoteze ovoga istraživanja:

Ciljevi istraživanja:

- Utvrditi najbolji način obrade otpadne ljuske kako bi se poboljšala kohezivnost matrice i punila

- Odrediti omjer vezivo/ljuska kako bi se dobio kompozit najboljih svojstava

- Optimirati proces dobivanja kompozita radi poboljšanja mehaničkih i toplinskih svojstava materijala

Hipoteze:

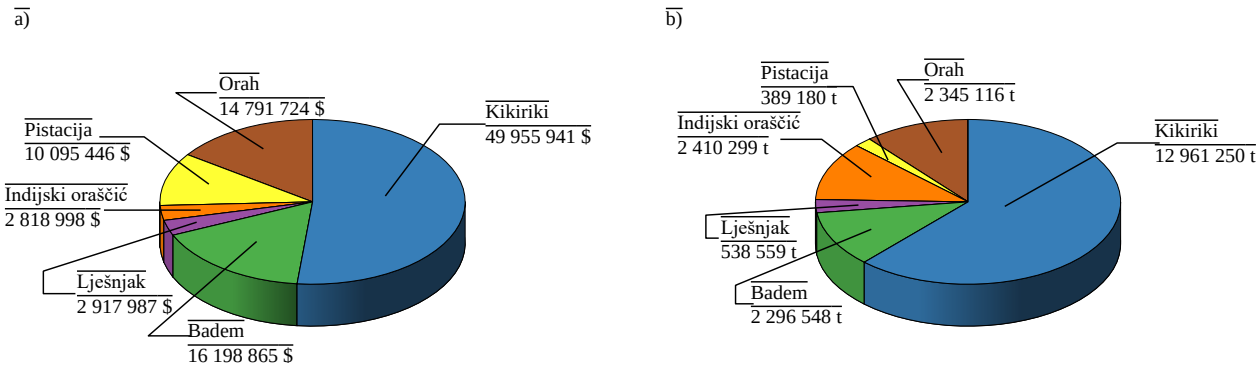
- Moguće je pripremiti kompozit geopolimer - otpadna ljuska koji ima zadovoljavajuća mehanička i toplinska svojstva za uporabu u građevinskoj industriji

- Predobradom otpadne ljuske poboljšavaju se svojstva kompozita

2. OPĆI DIO

2.1. Ljuske orašastih plodova

Ljuske orašastih plodova su čvrsti vanjski dijelovi raznih orašastih plodova kojima je glavna svrha zaštita mekog jestivog dijela ploda, odnosno jezgre. Orašasti plodovi su jedni od traženijih proizvoda poljoprivredne industrije, posebice zbog njihovih pozitivnih hranjivih vrijednosti. Karakterizira ih visoka kalorična vrijednost, velike količine nezasićenih masnih kiselina te razni bioaktivni spojevi poput visokokvalitetnih biljnih proteina, vlakana, minerala, fitosterola, tokoferola i ostalih fenolnih spojeva. [6] Dok je glavni produkt proizvodnje jezgra ploda, ljuska se smatra nusproduktom, odnosno poljoprivrednim otpadom. Ovisno o vrsti biljke i podneblju u kojem je rasla, 20 do 80 % mase uzgojenog ploda sačinjava njegova ljuska, primjerice za plod kikirikija je to 25 % mase, a za plod oraha 67 %. Najčešće uzgajani, a samim time i konzumirani orašasti plodovi su indijski oraščići, bademi, lješnjaci, kikiriki, pistacije i orasi. Kako je vidljivo iz slike 1, bruto vrijednost proizvodnje najpopularnijih orašastih plodova je značajna, što rezultira i velikim količinama otpadne ljuske. [7].



Slika 1. Grafički prikaz bruto proizvodne vrijednosti najprodavanijih orašastih plodova (a) i količine otpadne ljuske koje generira njihova proizvodnja (b) [8]

Poljoprivredni otpad predstavlja jedan od većih problema zbog izrazitih količina koje se stvaraju na godišnjoj razini, posebice u manje razvijenim zemljama čije se ekonomije baziraju na agrikulturnim djelatnostima. Velika količina ove vrsta otpada se često ne zbrinjava dobro ili se s njome ne upravlja na adekvatan način. Prema grubim procjenama godišnje se globalno generiraju 1.3 milijarde tona otpada te je stoga potrebno pristupiti razvoju novih tehnologija i proizvoda, imajući u vidu oporabu i recikliranje generiranog otpada koji može predstavljati dobru sirovinu. [8] Jedan od obećavajućih načina koji se intenzivno primjenjuje i istražuje jest ponovna uporaba

takvih materijala čije su glavne prednosti lokalna dostupnost, niske cijene i najvažnije, pozitivan utjecaj na okoliš, odnosno zarobljavanje CO2. [9] Ljuske orašastih plodova se prema sastavu mogu svrstati u lignocelulozne materijale, što znači da su većinski sačinjene od celuloze, hemiceluloze i lignina, uz prisutnost ekstraktivnih faza šećera, voskova, masnoća i pektina u udjelima do 5-6 %. Otpadne ljuske zbog svog sastava mogu pronaći razne primjene u širokoj lepezi tehnologija i industrija, od kozmetičke i prehrambene do građevinske industrije. Neke grane industrije tradicionalno koriste poljoprivredni otpad, u novije vrijeme i građevinska industrija sve više koristi slične otpadne materijale. Oni se, primjerice, koriste kao gorivo prilikom proizvodnje opeka ili portland cementa, kao aditivi za proizvodnju građevinskih materijala ili sirovine za dobivanje kompozitnih materijala, gdje se umjesto različitih agregata za dobivanje mortova i betona koristi rastresiti poljoprivredni otpad. Primjeri nekih već istraženih i korištenih otpadnih ljuski orašastih plodova su lagani beton pripremljen s ljuskom ploda palme uljarice, porozne keramičke opeke dobivene iz dijatomejske zemlje i ljuske brazilskog oraščića ili ljuske kikirikija, opeke s udjelima organske faze koju sačinjava ljuska kikirikija ili pistacija itd. [10]

2.1.1. Ljuska lješnjaka

Lješnjak, odnosno obična lijeska (Corylus avellana L.) potječe s područja Mediterana, gdje je i smještena većina svjetske proizvodnje lješnjaka. Turska je zaslužna za 75-80 % proizvodnje, tj. u Turskoj se proizvede 500 000-600 000 tona lješnjaka. Kako je više od 50 % proizvoda ljuska, rezultat je velika količina biomase koja se tradicionalno koristi kao gorivo. Razlog tomu je dobra gornja kalorijska vrijednost od 19 MJ kg-1 i povoljan lignocelulozni sastav ljuske sa 25-30 % hemiceluloze, 25-35 % celuloze, 20-40 % lignina i ostatak su ekstraktivi koje sačinjavaju voskovi, šećeri i druge organske tvari te anorganske faze. Na slici 2 prikazan je plod i ljuska lješnjaka. Nakon izgaranja ljuske lješnjaka glavne faze koje zaostaju u pepelu su silicijev, aluminijev, alkalijski i zemnoalkalijski oksidi. [11,12,13]



Slika 2. Plod i ljuska lješnjaka

Uz upotrebu kao ogrjevno sredstvo sve je više potencijalnih niša u kojima otpadna ljuska lješnjaka pronalazi svoje mjesto, a jedna od njih je i kao bioadsorbens. Glavni razlog je lignocelulozni sastav ljuske gdje razne organske skupine prisutne u ljusci, poput karbonilnih, aminskih, hidroksilnih, karboksilnih, estera i amidnih skupina, omogućavaju adsorpciju raznih organskih molekula prisutnih kao onečišćavala u okolišu. Uz sastav, mikro i mezoporozna struktura ljuske i velike specifične površine omogućavaju efektivno uklanjanje farmaceutika te boja iz onečišćenih voda. [14] Ljuske lješnjaka efektivno uklanjaju olovne, kromove, kadmijeve i cinkove ione iz vodenih otopina te mogu poslužiti kao prirodni izvori fenolnih antioksidansa. [15,16] Uz sve već navedeno, ljuske lješnjaka se također mogu koristiti kao aditivi ili punila tijekom proizvodnje raznih oblika materijala i kompozita za upotrebu u građevinskoj i sličnim industrijama. Otpadna ljuska lješnjaka se koristi u pločama od iverice u kojima je najučestalije vezivo organska smola ili u proizvodnji lagane opeke gdje dodatak usitnjene ljuske lješnjaka ima dvojaku funkciju, kao punilo koje tijekom pečenja izgara i ostavlja šupljine iza sebe što čini opeku poroznijom te u isto vrijeme služi kao dodatno gorivo tijekom pečenja opeke umanjujući ukupni utrošak energije. [17,18] Uz organska veziva za dobivanje kompozita, ljuske lješnjaka mogu se miješati s običnim portland cementom gdje služe kao agregat za dobivanje mortova ili betona. Također, pepeo koji nastaje izgaranjem ljuske lješnjaka može se upotrijebiti kao zamjenski materijal za dobivanje portland cementa. [19]

2.1.2. Ljuska badema

Badem kao plod drveta badema (Prunus amygdalus L.) je jedan od najstarijih orašastih plodova i drveća domestificiranih od strane čovjeka. Izvorno s područja Mezopotamije, točnije današnjeg Irana, badem je drugi najuzgajaniji orašasti plod na svijetu. Od približno 1,5 milijuna tona godišnje proizvodnje, 57 % pripada bademima uzgojenim u Kaliforniji i SAD-u. Osim slatkih badema, uzgajaju se i gorki bademi za koje se smatra da imaju ljekovita svojstva, ali su u većoj količini otrovni. Uz velike kapacitete uzgoja i proizvodnje badema stvaraju se i znatne količine otpada, tj. otpadne ljuske koja se strukturno može podijeliti u vanjsku meku ljusku, tvrdu unutrašnju ljusku i kožicu koja se ponekad uklanja s badema blanširanjem. [20] Kao i kod ljuske lješnjaka, ljuska badema je otpadni materijal koji se koristi u razne svrhe, a najčešće završi kao hrana za stoku ili gorivo. Potonjem pogoduje gornja kalorijska vrijednost od 19 MJ kg-1 te također već spomenuti lignocelulozni sastav koji se razlikuje u donosu na ljusku lješnjaka. Sastavnice ljuske badema su celuloza koja sačinjava i do 50 % materijala, hemiceluloza 28 % i lignin do 20 %, a ostatak su ekstraktivne organske faze te nečistoće. Pepeo, tj. ostatak nakon izgaranja bademove ljuske sličan je po sastavu pepelu ljuske lješnjaka, a varira ovisno o vrsti badema i područja na kojem je uzgajan [21].



Slika 3. Plod badema i njegova tvrda ljuska

Otpad proizvodnje badema u kojeg spada vanjska mekana ljuska najčešće se koristi kao dodatak prehrani stoke, najčešće krava, a istražuju se primjene u ishrani i drugih životinja. [22]. Iako se tvrda unutrašnja ljuska najčešće koristi kao gorivo, potencijalno je opasno koristiti ju u raznim postrojenjima gdje se postižu izrazito visoke temperature tijekom izgaranja. Na slici 3 je dana ljuska i plod badema. Visoki udio kalijevog oksida u pepelu može uzrokovati koroziju i začepljenje sustava u kojem ljuska izgara. [23] Osim izgaranja, toplinskim procesima bez prisutnosti kisika iz ljuske badema može se dobiti i aktivni biougljen, bioplinovi ili bioulja. Uz aktivni biougljen, koji se koristi za napredne procese uklanjanja onečišćavala i farmaceutika adsorpcijom, iz ljuske je moguće dobiti i bioetanol procesima koji uključuju frakcioniranje, saharifikaciju i fermentaciju šećera koji se nalaze u ljusci. [24] Usitnjena ljuska i brašno bademove ljuske mogu poslužiti kao punilo za kompozite s polimernom matricom. Znanstvena istraživanja su provedena na kompozitima s matricama od polimetilmetakrilata, polilaktida, polipropilena te raznih epoksidnih smola. Također, ova ljuska može poslužiti kao modifikator čvrstoća kompozita, bojilo za reciklirane polimerne materijale ili samo kao punilo. [25]

2.2. Predobrada lignoceluloznih materijala

Struktura lignoceluloznih materijala izrazito varira dok im svojstva ovise o mnogim parametrima – ponajviše ovise o vrsti biljke od koje potječu i podneblju u kojem se uzgajaju. Ovi materijali se najčešće kao punila koriste u obliku vlakana, dok su rjeđe zastupljeni kompoziti u koje su dodani u rastresitom čestičnom obliku. Kako bi se olakšala njihova upotreba, poboljšala efikasnost procesa u kojima se koriste ili u svrhu dobivanja kompozitnih materijala zadovoljavajućih svojstava najčešće je potrebna neka vrsta predobrade. [26] Prevelike količine određenih sastavnica lignoceluloznog materijala ili njihov nepovoljni oblik mogu loše utjecati na adheziju i vezanje punila i matrice, bila ona organska ili anorganska. Postoje razne metode: fizikalne, kemijske, biološke ili kombinirane, koje se već dugo primjenjuju ili se istražuju kao potencijalni procesi u proizvodnji biokompozitnih materijala. Tijekom kemijske predobrade koriste se razni kemijski spojevi kako bi se utjecalo na kemijska i fizikalna svojstva lignoceluloznih materijala. Posebice se pokušava utjecati na površinska svojstva te na sastav materijala. U fizikalne predobrade se najčešće ubrajaju mehaničke metode kojima se olakšavaju procesi kemijske predobrade ili se utječe na oblik lignoceluloznog materijala. Upotreba raznih

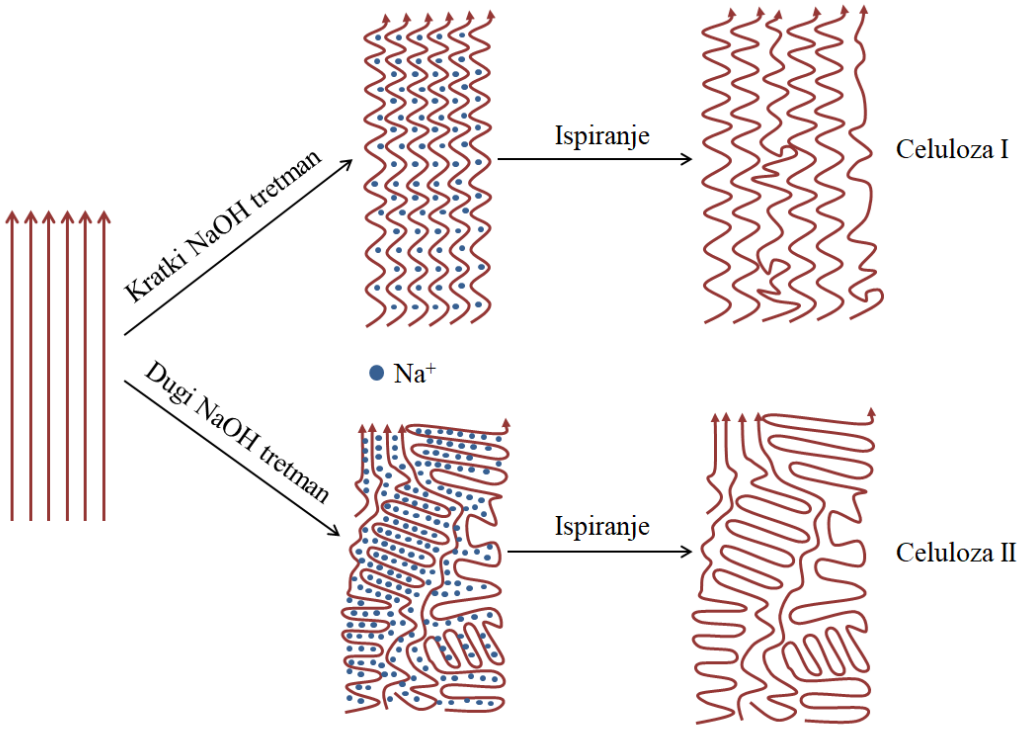
bioloških medija poput mikroorganizama ili enzima spada u biološke metode kojima se također može utjecati na veliki broj svojstava ove vrste materijala. [27]

2.2.1. Kemijska predobrada

Hidrofilna priroda lignoceluloznih materijala, uz nerijetko lošu adheziju s pretežito hidrofobnim polimernim matricama, predstavlja neke od glavnih problema primjene prirodnih materijala u kompozitima. Navedeni problemi proizlaze iz prekrivenosti površine prirodnih materijala hidroksilnim skupinama koje sprječavaju nastanak sučelja i ostvarenje dobre veze između prirodnog vlakna i matrice. Posljedično, sučelje punilo/vlakno poprima ulogu šupljine u materijalu što rezultira lošim mehaničkim svojstvima. [28] Također, razne lako ekstraktivne komponente prirodnih vlakana mogu utjecati na procese očvršćivanja matrica i oslabiti adheziju između punila i matrice, dok glavne sastavnice prirodnih vlakana također lako apsorbiraju vlagu. Kako bi se spriječila pojava prethodno navedenih problema, lignocelulozne materijale je moguće kemijski obraditi. U kemijsku obradu spadaju mercerizacija, obrada silanima, tretman slabim ili jakim kiselinama, oksidativna delignifikacija, tretman ionskim tekućinama itd. Rezultat većine navedenih tretmana je uklanjanje hemiceluloze i lignina te modificiranje površine za bolju adheziju, odnosno smanjenje hidrofilnosti materijala. Uz kemijsku promjenu biomaterijala najčešće dolazi i do promjene morfologije, tj. dolazi do povećanja specifične površine zbog naboravanja, što opet omogućava bolju adheziju. Kemijski predtretmani su najčešće jeftini i jednostavni u odnosu na ostale vrste predtretmana. [29]

Mercerizacija ili tretman alkalnim otopinama je proces u kojem se uz pomoć lužnatih vodenih otopina, najčešće NaOH ili KOH, modificiraju prirodni lignocelulozni materijali aktivacijom površine te promjenom njihove strukture i sastava. [30]. Alkalijski tretman umanjuje i uklanja broj –OH skupina prisutnih na površini prirodnih materijala, što zbog smanjenja hidrofilnosti površine omogućuje više veza između matrice i vlakana, a također dolazi i do djelomičnog uklanjanja hemiceluloze i lignina. Hemiceluloza i lignin ispunjavaju prostor između mikrofibrila celuloze i povezuju ih u snopove, što vlakna celuloze čini relativno krtima. Njihovim uklanjanjem smanjuje se krtost vlakana/punila koja postaju fleksibilnija i otpornija na lom te pogodnija za primjenu u kompozitima. Uz lignin i hemicelulozu uklanjaju se voskovi, pektin i druge topljive komponente koje mogu ometati adheziju te sposobnost vezanja i očvršćavanja matrice. [31] Najčešće korišteni alkalijski hidroksid za ovu vrstu tretmana je NaOH zbog svoje

mogućnosti potpune konverzije celuloze-I u celulozu-II. Zahvaljujući prikladnom radijusu, Na+ ion može prodirati u prostore između vlakana te tako olakšati konverziju celuloze. Ovaj proces se provodi u raznim uvjetima, od kratkog do dugog vremena namakanja, pri različitim koncentracijama te u širokom rasponu temperatura. Na slici 10. je ilustriran tretman i moguća konverzija celuloze u ovisnosti o uvjetima obrade. [32]



Slika 4. Shematski prikaz procesa mercerizacije i konverzije celuloznih vlakana

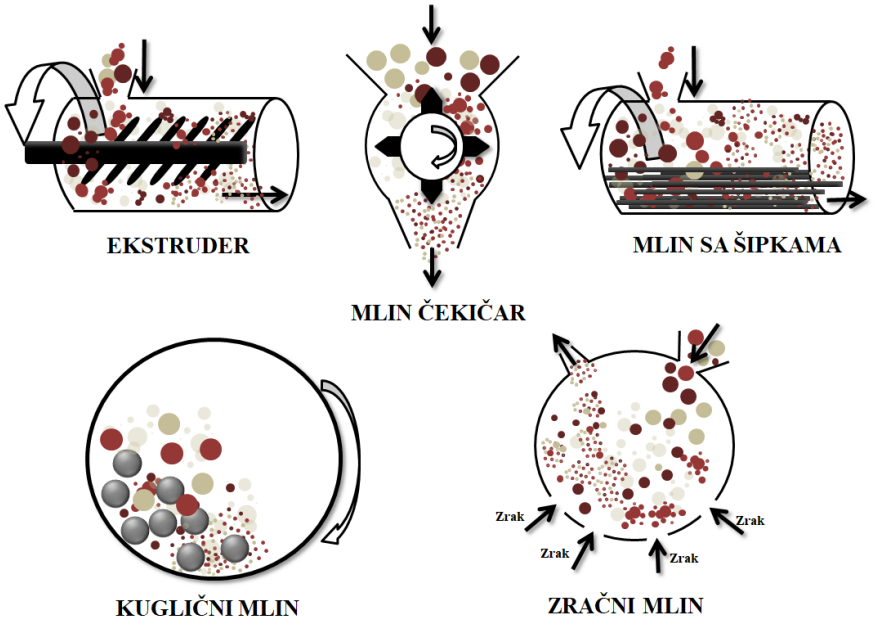
Tretman silanima je proces u kojem se raznim organosilanima tretiraju prirodni lignocelulozni materijali kako bi se postiglo taloženje odnosno vezanje raznih siloksanskih grupa na njihovu površinu. Glavni cilj je smanjenje hidrofilnosti i povećanje adhezije između punila i matrice, bila ona organska ili anorganska. Nedostatak ovoga procesa je potreba za prethodnom provedbom mercerizacije da bi se uklonile topljive komponente i očistila površina materijala kako bi se omogućilo vezanje siloksanskih grupa. [33] Acetiliranjem kao i prethodno opisanom metodom dolazi do taloženja željenih funkcionalnih skupina na površinu celuloze. Ovom vrstom obrade hidroksilne (–OH) skupine na površini zamjenjuju se s acetilnim (–COCH3) skupinama, a rezultat je smanjena apsorpcija vlage i umanjena hidrofilnost vlakana. Prije acetiliranja nije

potrebna druga predobrada zbog činjenice da hemiceluloza i lignin, kao i druge topljive komponente reagiraju s acetatima te dolazi do njihovog uklanjanja. Za ovu vrstu tretmana najčešće se koriste razni acetati poput octene kiseline, otopine njezinih soli, acetil-klorid i acetanhidrid. Ostali manje zastupljeni kemijski načini obrade vlakana i punila su tretiranje različitim organskim spojevima poput raznih peroksida, permanganata, benzoil peroksida, izocijanata, od kojih svi zahtijevaju prethodnu mercerizaciju materijala. [34].

2.2.2. Fizikalna predobrada

Fizikalna predobrada najčešće ima za cilj promijeniti svojstva lignoceluloznih materijala poput specifične površine, indeksa kristaliničnosti, stupnja polimerizacije, veličine čestica itd. Uz sve prethodno navedeno, fizikalna predobrada kao prvi korak tretmana može olakšati provedbu kemijske predobrade ili, tamo gdje je to moguće, mogu u potpunosti poništiti potrebu za kemijskim tretmanom. To je posebice značajno zbog smanjenja utroška energije te često skupih i ekološki neprihvatljivih kemikalija. Najčešće metode fizikalne predobrade su razni oblici mehaničke obrade, obrada mikrovalovima ili ultrazvukom. [35]

Mehaničke metode predobrade su mljevenje, usitnjavanje, ekstrudiranje i brušenje. Sve ove metode mogu se provesti nizom uređaja i procesa u raznim izvedbama. Često se koriste u kombinaciji jedne s drugima ili u kombinaciji s kemijskim metodama predobrade. Mljevenjem je moguće utjecati na indeks kristaliničnosti te ga je moguće, ovisno o vrsti procesa i vrsti biomase, povećati ili smanjiti. Kugličnim mlinom moguće je ukloniti dio lignina iz lignoceluloznih materijala gdje lignin uz pomoć topline i procesa mljevenja postaje nestabilan te difundira i taloži na površinu prirodnih vlakana. [36]. Ekstrudiranjem je također moguće utjecati na sastav prirodnih lignoceluloznih materijala gdje je moguće ukloniti čak i do 50 % hemiceluloze. Shematski prikazi različitih uređaja za fizikalnu obradu su dani na slici 5. Mehanička obrada je izrazito pogodna za olakšavanje konverzije biomase u poželjne spojeve za dobivanje energije iz obnovljivih izvora poput bioetanola ili bioplinova. [37]



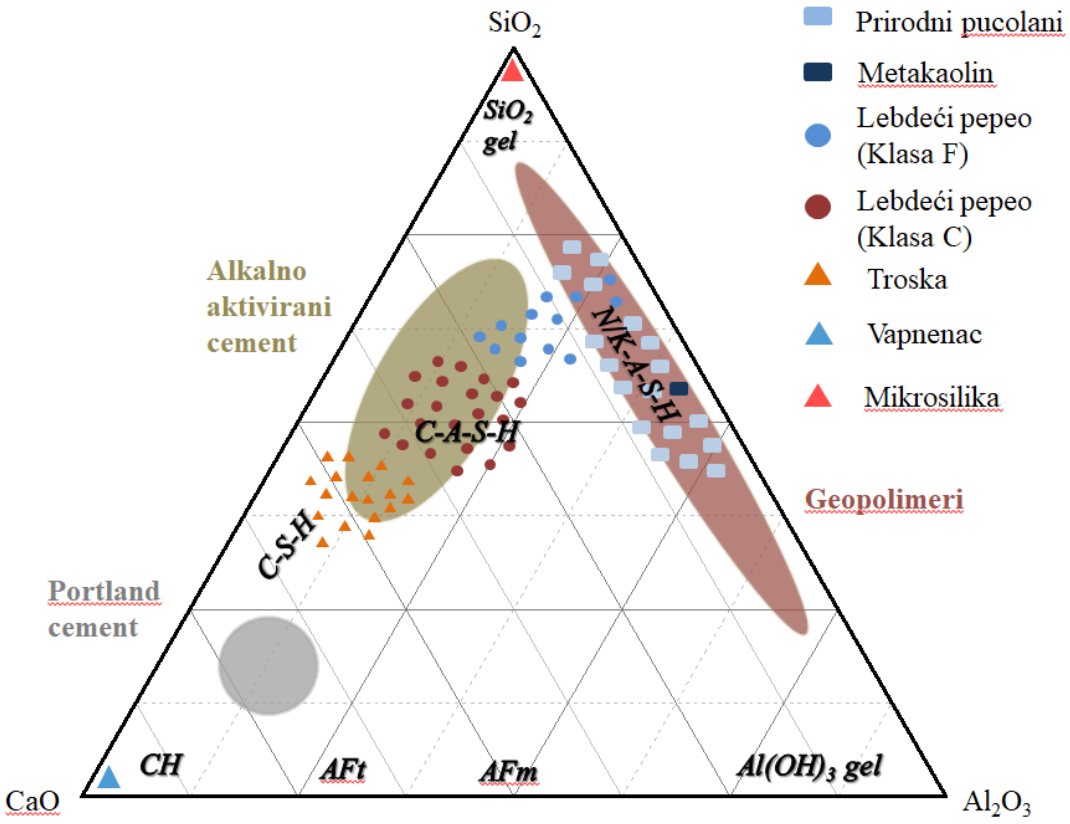
Slika 5. Shematski prikaz različitih uređaja za mehaničku predobradu biomase

Predobrada uz pomoć mikrovalova ima svrhu zagrijavanja lignoceluloznog materijala predajom energije koja je dovoljna za zagrijavanje, ali ne i kidanje veza unutar molekula. Upotreba mikrovalova ima prednost manjeg utroška energije, kraćeg vremena potrebnog za zagrijavanje i jednostavnijeg korištenja. Mikrovalovi omogućuju lakše uklanjanje lignina, hemiceluloze i ostalih topljivih komponenta povećanjem njihove topljivosti i razaranjem stanične strukture u biomasi, no potrebno je pažljivo kontrolirati uvjete obrade kako ne bi došlo do razaranja polisaharidnih molekula predugim izlaganjem mikrovalovima. [38,39] Obrada ultrazvukom kao i kod tretmana mikrovalovima uzrokuje narušavanje stanične strukture, oslabljuje veze između lignina, celuloze i hemiceluloze, čime se omogućuje njihovo lakše uklanjanje i daljnja obrada. Predobrada ultrazvukom također umanjuje potrebu za energijom, vremenom i kemikalijama tijekom kasnijih metoda obrade biomase. [40]

2.3. Geopolimeri

Geopolimeri su alumosilikatni keramički materijali koji se dobivaju procesom alkalne ili kisele aktivacije praškastih prekursora koji su pretežito alumosilikatnog sastava. Aktivacijske otopine za alkalno aktivirane geopolimere najčešće su otopine kalijeva ili natrijeva hidroksida, otopine natrijevih ili kalijevih topljivih silikata, poznatijih kao vodeno staklo, ili njihove

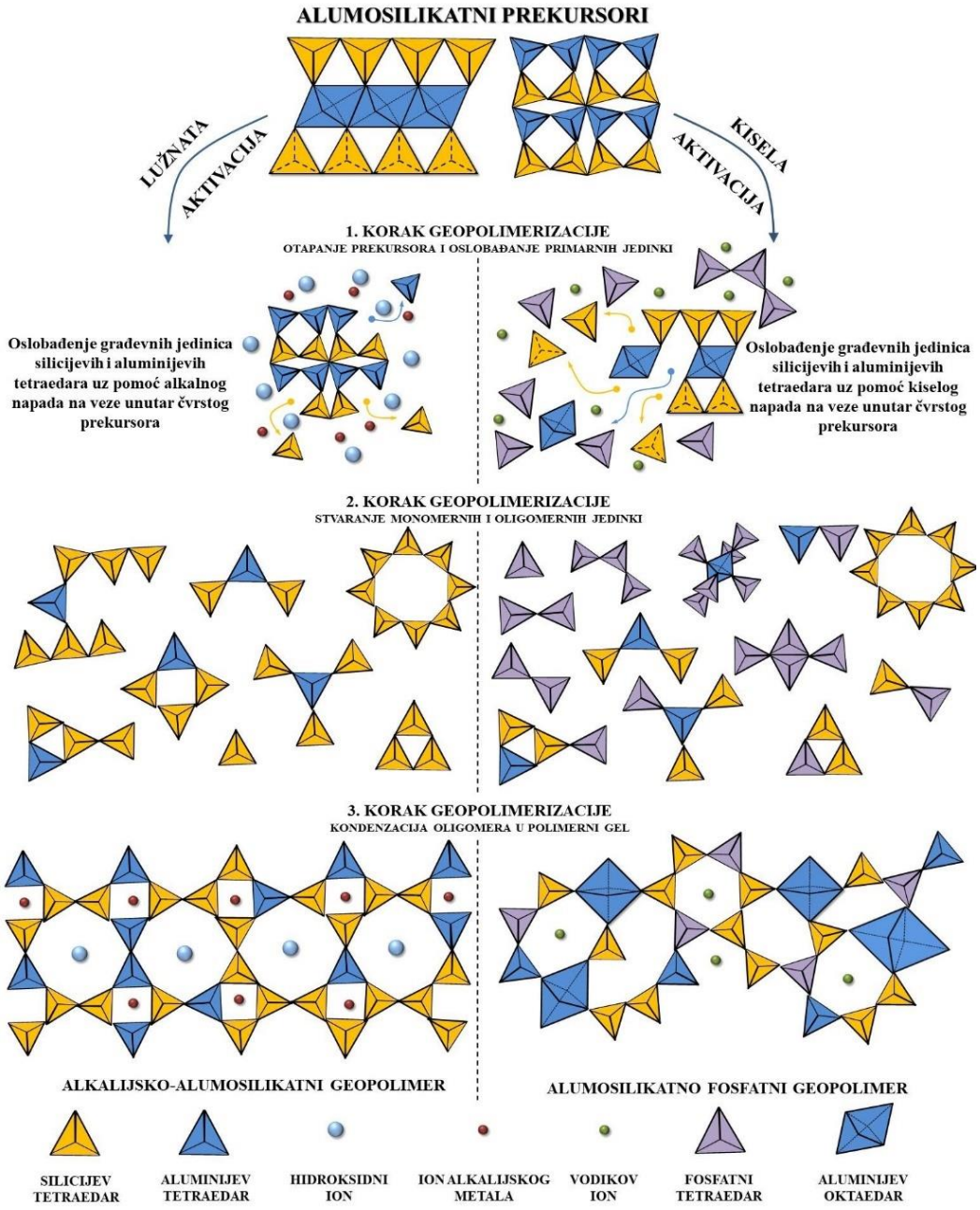
kombinacije. Kiseli geopolimeri, tj. fosfatni geopolimeri dobivaju se aktivacijom uz pomoć fosfatne kiseline ili raznih otopina fosfata. Uvjeti za optimalni praškasti prekursor su da je povoljnog alumosilikatnog sastava sa što većim udjelom amorfne reaktivne faze. Slika 6 prikazuje područje geopolimera i njihovih čvrstih prekursora u ternarnom sustavu Al2O3, SiO2 i CaO. [41]



Slika 6. Ternarni dijagram područja sastava čvrstih prekursora i njihovi produkti vezanja

Proces geopolimerizacije (slika 7), odnosno očvršćivanja odvija se u tri koraka: otapanje prekursora u aktivacijskoj otopini pri čemu nastaju potrebne osnovne građevne jedinice (Si i Al tetraedri) za izgradnju monomera, restrukturiranje građevnih jedinica u monomere i njihova kondenzacija u oligomere te na samom kraju polimerizacija kondenzacijom u krajnji očvrsnuli materijal. [42] Konačni rezultat procesa alkalne geopolimerizacije su polisialati, odnosno trodimenzionalni alumosilikatni polimeri sa strukturnom uređenosti kratkog dosega koji su po sastavu i strukturi slični zeolitima. Krajnji produkt izgrađen je od tri različite molekularne jedinice ovisno o omjeru silicija i aluminija: polisilatna grupa (-Si-O-Al-O-) u kojoj je omjer

Si/Al = 1, polisilatsilokso jedinice (-Si-O-Al-O-Si-O-) s omjerom Si/Al = 2 i polisilatdisilokso jedinice (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) gdje je omjer Si/Al = 3. U sustavima s velikim udjelom željeza dolazi do uklapanja željeza u geopolimernu amorfnu strukturu, ali samo u slučaju ako je železo u oksidacijskom stanju 3+. Željezo substituira Al3+ ione u tetraedrima geopolimerne strukture te tako tvori ferosilatne (-Fe-O-Si-O-Al-O-) molekule. Kod fosfatnih (kiselo aktiviranih) geopolimera dio silikatnih skupina u strukturi zamijenjen je fosfatnim, tj. silicijev tetraedar zamijenjen je fosfatnim tetraedrom koji je monovalentnog negativnog naboja te on sam poništava negativni naboj aluminijevog tetraedra. Potreba za alkalijskim katima smanjena je zbog pozitivnog naboja fosfatnog tetraedra a prilikom sinteze potrebno je paziti na omjer aluminija i fosfora. Glavne građevne jedinice fosfatnih geopolimera su slične kao i kod alkalno aktiviranih geopolimera -Si-O-Al-O-P-, -Si-O-P-O-Al- i –Al-O-P-. [43,44]



Slika 7. Shematski prikaz kisele i lužnate aktivacije alumosilikatnih materijala i procesa geopolimerizacije

Najčešće korišteni i najdostupniji čvrsti prekursori za geopolimere su metakaolin (amorfni produkt dehidroksiliranja kaolina), lebdeći pepeo te troske visokih peći. Posljednja dva su otpadni materijali čijom se upotrebom smanjuje količina ukupnog otpadnog materijala koju je potrebno zbrinuti. [45] Povoljna svojstva geopolimera, uz već navedenu ekološku prihvatljivost,

su brzo vezanje i visoka čvrstoća, otpornost na visoke temperature i kemikalije, izdržljivost i otpornost na koroziju, dobra adhezija na sučeljima te imobilizacija teških metala. Iz tih svojstava proizlazi većina mogućih primjena geopolimera, koje također ovise o omjeru silicija i aluminija u materijalu, a one su: mineralno vezivo, materijal za premaze, novi keramički materijali, materijali za imobilizaciju opasnog industrijskog otpada, samočisteći cementni materijali, vatrostalni materijali otporni na temperaturne šokove itd. [46]

2.3.1. Fosfatni (kiselo) aktivirani geopolimeri

Unatoč dokazima o postojanju tehnologije fosfatnih geopolimera u starom Egiptu [47], predmet modernih znanstvenih istraživanja fosfatno aktivirani geopolimeri su postali dosta kasnije u usporedbi s alkalno aktiviranim geopolimerima. U početku zvani fosfatno kemijski vezani keramički materijali, kiselo aktivirani geopolimeri dobiveni miješanjem alumosilikatnog prekursora s fosfatnom kiselinom ili različitim fosfatima rezultiraju kristalnom fosfatnom te amorfnom strukturom opće formule [-(Si-O)z-Al-O-P-]n□mH2O, koja nastaje kroz kemijsku reakciju prikazanu u jednadžbi 1:

$$Al_2O_3{\times}2SiO_2 + 2H_3PO_4 \rightarrow Al_2Si_2P_2O_8{\times}H_2O \qquad 1$$

Svojstva ovako pripremljenih materijala ovise o vrsti aktivacije i čvrstim prekursorima. Aktivirani alumosilikatni materijal se otapa u kiselom mediju gdje glavna svojstva očvrsnulog materijala i kinetika reakcija geopolimerizacije ovise najviše o dostupnosti i topljivosti Al specija. SiO2 i Si specije su teže topljive te veliki udio nereaktivnih Si faza u alumosilikatnom prekursoru rezultira lošijim svojstvima očvrslog geopolimera. [48] Vrsta obrade također je parametar koji utječe na svojstva materijala jer se čvrsti prekursori često moraju predobraditi (termički ili mehanički) kako bi se postiglo bolje otapanje specija i građevnih jedinki. [49]

Temperatura vezanja fosfatnog geopolimera je izrazito bitan parametar koji utječe na sva svojstva očvrslog geopolimera. Temperature vezanja su najčešće u rasponu od sobne temperature do 100 °C. Temperature vezanja ne premašuju 100 °C kako ne bi došlo do nastanka neželjenih produkata poput zeolita. [50] Više temperature ubrzavaju reakcije geopolimerizacije gdje utječu na dealuminaciju (oslobađanje Al specija) čvrstog prekursora i skraćuju vrijeme očvršćivanja geopolimera s nekoliko dana (sobna temperatura) na nekoliko sati pri temperaturama ~ 80 °C, ali u isto vrijeme i utječu negativno na mehanička svojstva. [51] Pri ovim uvjetima nastaje značajno

poroznija struktura geopolimera, dolazi do isparavanja vode iz materijala te se stvaraju velika unutrašnja naprezanja, što ima za posljedicu nastanak pukotina u materijalu. [52] Iako povišene temperature mogu negativno utjecati na svojstva geopolimera, one pogoduju nastanku većeg udjela kristalnih faza aluminijevog fosfata, što u kontroliranim uvjetima pozitivno utječe na mehanička svojstva. [53] Kod uporabe fosfatnih geopolimera kao veziva optimalne temperature vezanja su ~ 50 °C. Pri ovoj temperaturi, te uz odgovarajuću vlažnost, kako ne bi došlo do gubitka vode iz strukture i pada mehaničkih svojstava, razvijaju se najveće čvrstoće materijala.. [54] Uz temperaturu, također bitno svojstvo je vrsta aktivatora, odnosno njegova koncentracija. Najvažniji uvjet koji aktivacijska otopina treba zadovoljiti je dovoljna količina fosfora kako bi u strukturi došlo do poništavanja negativnog naboja aluminijevih tetraedara s pozitivno nabijenim fosfatnim tetraedrima. Veće koncentracije ortofosforne kiseline povećat će brzinu dealuminacije čvrstog prekursora te samim time i brzinu geopolimerizacije. [55] Osim čistih otopina fosfata ili fosforne kiseline, za aktivaciju čvrstog prekursora mogu se koristiti i njihove mješavine, tako smjesa aluminijevog fosfata i ortofosforne kiseline pozitivno utječe na početne čvrstoće, brzinu vezanja geopolimera te reologiju geopolimerne paste.[56]

Očvrsnuli fosfatni geopolimer se strukturno smatra kermičkim kompozitnim materijalom. Krajnji materijal sačinjava dominantna amorfna faza sačinjena od -Al-O-P-O-, -Si-O-Al-O-P-O- i -Si-O-P-O-Al-O- osnovnih jedinica te kristalne faze poput aluminijevog fosfata, koji se najčešće javlja u obliku augelita ($Al_2(PO_4)(OH)_3$) i berlinita ($AlPO_4$) ili neizreagiranih kristalnih faza (kvarc, ilit i anatas) dispergiranih unutar amorfne matrice. Omjer amorfne i kristalne faze u geopolimeru ovisi, kao i sva ostala svojstva geopolimera, o sastavu čvrstog prekursora, koncentraciji aktivacijske otopine, raspodijeli veličina čestica čvrstog prekursora te o uvjetima vezanja i očvršćivanja poput temperature i vremena vezanja na višim temperaturama. [57]

Fosfatni geopolimeri imaju značajno bolja mehanička svojstva od njihovih alkalno aktiviranih pandana ili običnog portland cementa. Iako se istraživanja ovakvih materijala uglavnom oslanjaju na ispitivanje tlačnih čvrstoća, koje dostižu i 146 MPa, što su značajno veće čvrstoće od onih koje postižu alkalno aktivirani geopolimeri ili obični portland cement, često su zanemarena njihova svojstva poput duktilnosti, otpornosti na udar, vatrostalna svojstva itd. [58]. Otpornost fosfatnih geopolimera na utjecaj vanjskih uvjeta je raznolika. Djelovanje vode je pogubno za mehaničke čvrstoće ovakvih materijala gdje se one mogu smanjiti i do 50 % tijekom

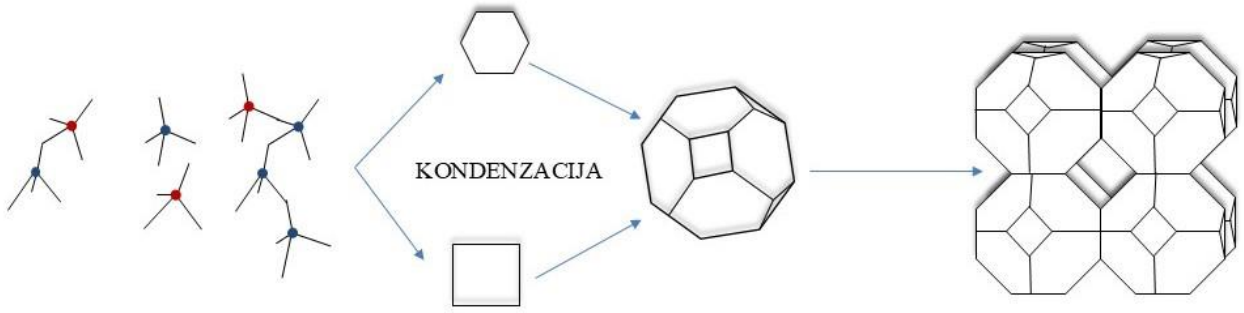
dugog perioda izlaganja vodi. Uzrok tomu je topljivost amorfne matrice u vodi, točnije pucanje -Si-O-P-O- veza, čime dolazi do nastanka silanolnih i P-OH skupina. [59] Pod utjecajem jakih kiselina ovi materijali se u potpunosti raspadaju, dok lužnate otopine izazivaju pukotine i slabljenje mehaničkih svojstava. [60] Fosfatni geopolimeri imaju izrazito dobra toplinska svojstva, čak i pri temperaturama do 1550 °C ne dolazi do pojave taline, dok kod alkalno aktiviranih geopolimera zbog prisutnosti alkalijskih elemenata, čiji spojevi imaju niska tališta, do taljenja dolazi već pri temperaturama od 1000 °C. Mehanička svojstva se značajno ne mijenjaju sve do ~ 1200 °C. Glavna promjena u samome materijalu je nastanak kristalnih faza iz amorfne matrice koje i dalje posjeduju mehanička svojstva očvrsnulog materijala. Daljnjim povećanjem temperatura dolazi do pada mehaničkih svojstava fosfatnih geopolimera. [61] Nedostatak iona alkalijskih metala također sugerira mogućnost primjene fosfatnih geopolimera kao izolatora zbog nedostatka nosioca naboja u samome materijalu, budući da do poništavanja elektronegativnosti monovalentnog aluminijevog tetraedra dolazi s monovalentnim pozitivnim fosfatnim tetraedrom.. [50]

Primjena ovih materijala se može pronaći u građevinskoj industriji kao mineralno vezivo, cement ili specijalni materijali za popravak. [62] Kompozitni materijali sačinjeni od geopolimernih prekursora zamiješanih s izvorom Mg iona rezultiraju u brzovezujućim materijalima koji se koriste u popravcima pukotina. [63] Kao što je već spomenuto, fosfatni geopolimeri su dobri električni i toplinski izolatori a posebno formirane pjene geopolimera mogu se koristiti kao električno-toplinski izolatori u posebnim uvjetima. [64] Posebna primjena ove vrste geopolimera je u području biomaterijala u obliku biokeramika koje su kompatibilne s ljudskim kostima i zubima zbog svojeg faznog sastava i pH neutralnosti. [65]

2.3.2. Alkalno aktivirani geopolimeri

Kao što je već navedeno alkalno aktivirani geopolimeri su keramički materijali koji se dobivaju iz čvrstih praškastih alumosilikatnih prekursora, industrijskog ili prirodnog porijekla, aktiviranih lužnatim otopinama. To su najčešće otopine natrijeva ili kalijeva hidroksida, njihovih vodenih stakla ili kombinirane otopine. Prva istraživanja ovih sustava provedena su početkom 20. stoljeća kada je Glukhovsky izveo prve eksperimente na ovoj vrsti materijala koje je nazvao zemljani cementi. Tek 1970-ih dolazi do distinkcije između sustava poput zemljanih cemenata, koji se sada nazivaju alkalno aktiviranim materijalima i geopolimera. Joseph Davidovits jasno

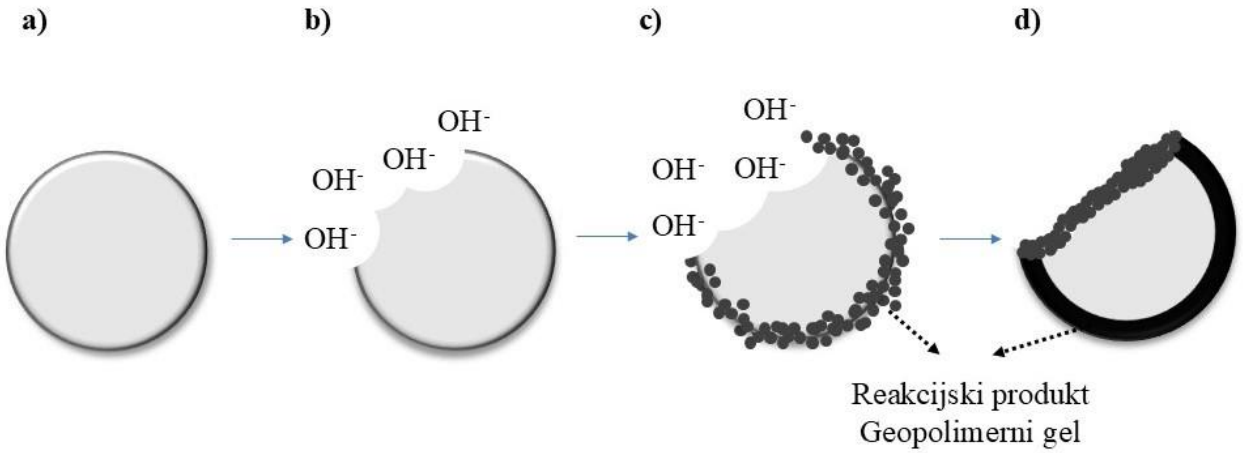
definira razliku između ta dva sustava gdje alkalno aktivirani materijali imaju udio kalcija veći od 10 %. Veći udio kalcija dovodi do reakcija koje tijekom aktivacije rezultiraju produktima sličnim onima u portland cementu. U reakciji geopolimerizacije alumosilikatnog materijala, primjerice lebdećeg pepela, u alkalnim uvjetima glavni produkt reakcije može se nazvati M-A-S-H gel, gdje M označava alkalijski metal. [50] Alkalijski metalni ion ima ulogu stabilizacije strukture zbog negativnog naboja aluminijevog tetraedra. Glavne strukturne jedinice alkalno aktiviranih geopolimera često su iste kao i kod zeolita (hidrosodalitni kavez), ali zbog nepovoljnih uvjeta za razvijanje kompleksne i cjelovite kristalne strukture uređenost strukture ovakvog materijala je kratkog dosega te se on smatra amorfnim. Na slici 8 prikazan je nastanak jedne od građevnih struktura zeolita koja nastaje i prilikom geopolimerzacije. [66]



Slika 8. Nastanak sodalitnog kaveza kondenzacijom tijekom procesa geopolimerizacije

Kao i kod fosfatnih geopolimera, glavni čvrsti prekursori su isti te se mogu podijeliti u 3 skupine: sintetički, prirodni i otpadni alumosilikatni materijali. Sintetički materijali su najčešće prekursori dobiveni različitim laboratorijskim metodama u svrhu proučavanja geopolimera ili u svrhu posebnih primjena. Prirodni materijali su najčešće gline ili razni silikati prisutni u Zemljinoj kori, od kojih se najviše koristi već spomenuti kalcinirani kaolin te druge različite gline. Otpadni materijali su najčešće nusprodukti industrije tijekom proizvodnje raznih materijala ili električne energije. Najpoznatiji predstavnik ove grupe je lebdeći pepeo koji se inače koristi kao pucolanski materijal prilikom proizvodnje običnog portland cementa. Lebdeći pepeo može se klasificirati kao F ili C klasa ovisno o udjelu kalcija u sastavu. Klasa C nije pogodna za dobivanje geopolimera jer sadrži više od 20 % kalcija te je većinski produkt alkalne aktivacije ovakvog materijala CSH gel, zbog čega spada u grupu alkalno aktiviranih materijala. S druge strane, klasa F je pogodna za geopolimerizaciju zbog većeg udjela amorfne faze te manjeg udjela Ca. Na slici

9 je prikazana geopolimerizacija lebdećeg pepela. Veliki problem za dobivanje geopolimera dobrih svojstava predstavlja promjenjivost udjela amorfne i kristalne faze te nepredvidivost i varijabilnost sastava lebdećeg pepela. Lebdeći pepeo se u većini slučajeva dobiva spaljivanjem ugljena. Pepeo dobiven spaljivanjem rižine ljuske se također intenzivno koristi u primjeni i istraživanju geopolimernih materijala. Svojstva ove vrste pepela su manje varijabilna od lebdećeg pepela te se mogu jednostavnije iskoristiti za dobivanje geopolimernih materijalia. [67]



Slika 9. Shematski prikaz otapanja i geopolimerizacije lebdećeg pepela. Čestice pepela (a) pod napadom lužine se otapaju (b) nakon čega ih kreće obavijati geopolimerni produkt (c), koji kasnije obavija cijelu česticu u kojoj u određenom dijelu zaostaje neizreagirana jezgra (d).

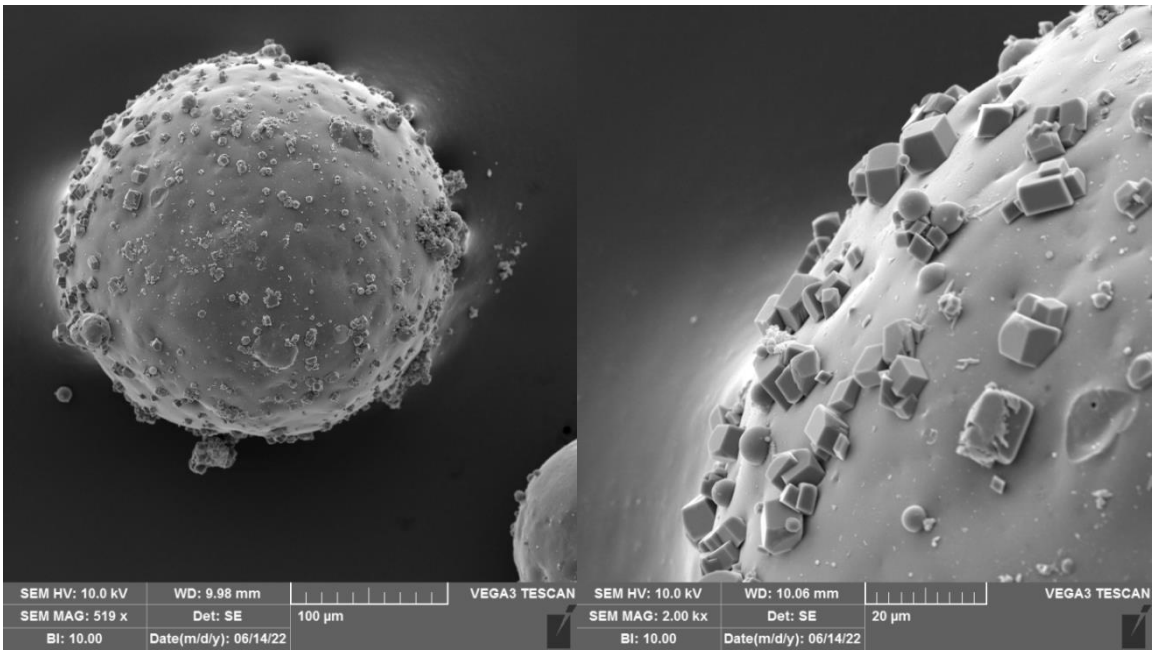
Dobivanje glinice iz boksitne rudače je proces koji rezultira otpadom zvanim crveni mulj, radi se o materijalu koji predstavlja lako dostupan i reaktivan izvor aluminijevih faza. Visoka alkalnost netopljivog mulja, povoljan sastav i potreba za pronalaskom načina zbrinjavanja ovog opasnog otpada čine ga dobrim prekursorom za dobivanje geopolimera čije performanse dostižu one portland cementa. Dobivanje željeza u visokim pećima je još jedan industrijski proces koji generira izrazitu količinu otpada za kojeg je potrebno pronaći adekvatan način zbrinjavanja. Troske ili zgure visokih peći su ostatci ovog procesa koji se najčešće zbrinjava deponiranjem ili se koristi kao dodatak prilikom proizvodnje portland cementa. Zgure svojim sastavom također pogoduju upotrebi u geopolimernoj tehnologiji, no zbog svojeg velikog udjela kalcija najčešće se miješaju s drugim prekursorima. Korištenjem zgura dobiva se geopolimerni cement kojeg nije potrebno vezati na visokim temperaturama kako bi došlo do efikasnijeg očvršćivanja. Kalcijeve faze prisutne u zgurama tijekom aktivacije oslobađaju dovoljno topline kako bi se reakcije

geopolimerizacije vodile u okolišnim uvjetima i kako bi se postigle veće rane čvrstoće. Optimiranjem ove tehnologije te korištenjem svih navedenih industrijskih nusprodukata smanjio bi se utjecaj proizvodnje portland cementa na okoliš te pronašao novi i bolji način zbrinjavanja istih. [68]

Kako bi došlo do potpune geopolimerizacije u osnovnim alkalnim geopolimernim sustavima, potrebno je ili duže vrijeme ili dodatna energija, što uvjete vezanja geopolimera čini izrazito bitnim. Budućnost geopolimera kao zamjenskog materijala za portland cement leži u optimiranju sustava i procesa aktivacije kako bi služili kao vezivo u svakodnevnoj upotrebi na gradilištima. Uvjeti i metode za vezanje geopolimera su raznolike, a neke od njih su vezanje u pećima na povišenim tempraturama, vezanje potpomognuto mikrovalovima, vezanje uz pomoć membrana, vezanje u hidrotermalnim uvjetima te vezanje u okolišnim uvjetima na sobnoj temperaturi. [69] Vezanje u pećima odnosno pri povišenim temperaturama provodi se u rasponu temperatura od 40 do 90 °C, kako bi geopolimerna pasta očvrsnula u što kraćem vremenu. Temperatura i vrijeme vezanja utječu na krajnja svojstva očvrslog materijala. Umjerene temperature utječu najviše na početne čvrstoće i vrijeme vezanja, dok temperature iznad 60 °C, iako značajno ubrzavaju reakcije geopolimerizacije, mogu negativno utjecati i na krajnja svojstva zbog nastanka izrazito porozne strukture ispunjene vodom. Također, zbog izrazito brzih reakcija, povećane poroznosti i ubrzanog oslobađanja vode iz geopolimera, dolazi do stvaranja pukotina u materijalu. [70] Kinetika reakcija geopolimerizacije pri sobnim uvjetima onemogućuje primjenu geopolimera u svakodnevnim građevinskim poslovima te se zbog toga geopolimerni materijali pripremaju u blokovima. Ti blokovi se čuvaju u kalupima više dana ili kraće vrijeme pri povišenim temperaturama dok ne očvrsnu. Sobne temperature vezanja rezultiraju materijalima manje poroznosti dok su im krajnje čvrstoće nakon 28 dana vezanja podjednake onima koji su vezali na višim temperaturama. Kao što je već napomenuto, u čvrsti prekursor se najčešće dodaju različite aktivne komponente, poput portland cementa ili troski, čije reakcije hidratacije nakon miješanja s aktivacijskim otopinama oslobađaju toplinu te povisuju temperaturu geopolimerne paste. Na taj se način ubrzavaju reakcije geopolimerizacije te je takav cement moguće koristiti u svakodnevnim uvjetima. [71]

Uz sastav čvrstih prekursora, temperaturu i uvjete vezanja, za dobra svojstva geopolimera odgovorna su svojstva i vrsta aktivacijske otopine. Alkalno aktivirani geopolimeri najčešće su

aktivirani otopinama Na/K hidroksida, odnosno Na/K topljivih silikata ili njihovim mješavinama. Koncentracija alkalnih otopina je jedan od važnijih parametara, a povećanje pH vrijednosti sa 12 na 14 može utjecati povećanjem čvrstoća geopolimera i do 50 puta. Niske koncentracije aktivacijskih otopina nedovoljno će hidrolizirati prekursore, a samim time će doseg reakcija geopolimerizacije biti nedovoljan. Nasuprot tome, previsoke koncentracije hidroksidnih otopina rezultirat će krhkijim materijalom, većom poroznošću, pojavom cvjetanja te općenito lošijim mehaničkim svojstvima očvrslog geopolimera. [72] Prethodno navedena loša svojstva su posljedice prebrzih reakcija kondenzacije zbog nastanka geopolimernih produkata koji obavijaju zrna čvrstog prekursora te onemogućuju daljnje otapanje i razvoj N-A-S-H gela. [73] Vrsta alkalijskog metala također utječe na svojstva geopolimera; povećanje atomskog broja alkalijskog metala simultano poboljšava kinetiku i doseg reakcije geopolimerizacije zbog povećane alkalnosti i mogućnosti hidrolize veza unutar čvrstog prekursora. Alkalijski ion ima dvostruku ulogu u geopolimerizaciji: prva je već navedena hidroliza veza u alumosilikatnom prekursoru, dok je druga stabiliziranje negativnog naboja strukture, odnosno negativno nabijenog aluminijeva tetraedra. [74] Iako otopine hidroksida samostalno mogu aktivirati alumosilikatne prekursore, najčešće se u kombinaciji s njima koriste i otopine topljivih silikata zvane vodenim staklima. Izrazito lužnate otopine hidroksida otapaju čvrsti prekursor te dolazi do preuređivanja strukture građene od Si i Al tetraedara, dok otopine topljivih silikata, uz istu zadaću kao i otopine hidroksida, ubrzavaju reakciju kondenzacije odnosno stvaranja geopolimerne mreže zbog aktivnih specija prisutnih u vodenom staklu. [50]



Slika 10. Mikrografije cenosfera, jedne od raznolikih vrsta čestica prisutnih u lebdećem pepelu

Kao što je već istaknuto, svojstva alkalijskih geopolimera proizlaze iz mnogobrojnih varijabli vezanih uz čvrste prekursore, aktivacijske otopine i uvjete vezanja, a posljedično o tome ovise i njihove specifične primjene. Tako npr. obradivost geopolimera dobivenih iz lebdećeg pepela je veća od ostalih vrsta geopolimera zbog pojave efekta kugličnog ležaja za kojeg su odgovorne različite sferične čestice. Jedne od takvih čestica, cenosfere, prikazane su na slici 10. Upotreba geopolimera kao veziva ili cementa se temelji na prijelazu iz viskozne paste u čvrsti monolitni oblik. Geopolimerno vezivo je alumosilikatni materijal aktiviran i vezan pri uvjetima povišene temperature s minimalnim udjelom kalcija. Nasuprot tome, geopolimerni cement je mješavina geopolimernih prekursora i aditiva (u čvrstom obliku s većim udjelom kalcija) koji pridonose oslobađanju topline nakon zamješavanja, čime se omogućuje proces geopolimerizacije u sobnim uvjetima i njihova upotreba u svakodnevnim procesima građevinske industrije. Ove vrste cementa postižu tlačne čvrstoće i do 20 MPa pri 20 °C u prvih 5 sati, dok krajnje čvrstoće nakon 28 dana daleko nadilaze one običnog portland cementa i dostižu vrijednosti između 70 i 100 MPa. [62] Očvrsla geopolimerna struktura posjeduje veliki broj mikropora (veličina pora do 20 nm) koje sadržavaju vodu kao jedan od produkata geopolimerizacije, što rezultira niskom prividnom gustoćom. Veće vrijednosti omjera silicija i aluminija u kombinaciji s natrijevim

aktivacijskim otopinama daju materijale većih prividnih gustoća. [50] Kemijsko skupljanje geopolimernih sustava ne predstavlja problem kao kod običnog portland cementa jer u geopolimernoj pasti produkti nemaju značajno manji volumen od reaktanata. Iznimka su sustavi geopolimernih cemenata s povećanim udjelom kalcija zbog nastanka C-S-H produkta, sustavi s prevelikom količinom aktivacijske otopine i geopolimeri vezani pri povišenim temperaturama (~ 80 °C). [75] Alkalno aktivirani geopolimeri pokazuju daleko veću postojanost na visokim temperaturama od običnog portland cementa. Obični portland cement gubi mehanička svojstva već kod 500 °C zbog strukturnih promjena u C-S-H gelu dok alkalni geopolimeri pod utjecajem povišenih temperatura do temperature od 400 °C dobivaju na čvrstoćama budući da pri povišenoj temperaturi prvo dolazi do oslobađanja slobodne vode, a zatim gubitka kemijski vezane vode ili zeolitne vode. Blagi gubitak čvrstoća se bilježi na temperaturama do 700 °C, a iznad 1000 °C se javljaju prvi značajni gubici mase i mehaničkih svojstava te daljnjim povišenjem temperatura dolazi do taljenja materijala zbog prisutnih alkalijskih alumosilikatnih faza. [76] Alkalni geopolimeri u svome osnovnom obliku pokazuju vodljivost zbog prisutnih slobodnih iona u strukturi koji mogu prenositi naboj kroz pore ispunjene vodom, no u posebnim uvjetima pri visokim temperaturama geopolimeri mogu poslužiti kao električni izolatori budući da na ovim temperaturama dolazi do eliminacije zeolitne vode čime se onemogućuje prijenos naboja kroz pore. [50] Jedno od glavnih mjerila dobrog veziva, odnosno cementa u građevinskoj industriji je i otpornost na kiseline. Alkalni geopolimeri imaju izrazito dobru otpornost na kiseline, ovo je svojstvo proporcionalno količini alkalnog kationa u samoj strukturi. Alkalni kationi onemogućuju napad kiseline na Si-O-Al vezu te do njezinog raspada dolazi tek nakon izlučivanja alkalnih kationa iz same strukture. Alkalni geopolimeri imaju i do 80 % bolju otpornost na degradaciju pod utjecajem kiseline, što ih čini dobrim kandidatima za upotrebu u izrazito korozivnim uvjetima [77]

Alkalni geopolimeri imaju široku lepezu mogućnosti primjene kako u građevinskoj industriji, tako i u drugim sektorima ljudske djelatnosti. Glavni cilj istraživanja geopolimera je razvoj ekološki i energetski prihvatljive zamjene za obični portland cement, odnosno stvaranje novog održivog građevinskog materijala. Geopolimeri nemaju alkalno agregatne reakcije koje utječu na pojavu pukotina i pad mehaničkih svojstava u betonima i mortovima. [67] Zbog svoje dostupnosti, niske cijene i dobre adhezije s drugim anorganskim materijalima, alkalni geopolimeri se mogu koristiti kao materijali za popravak i popunjavanje pukotina na

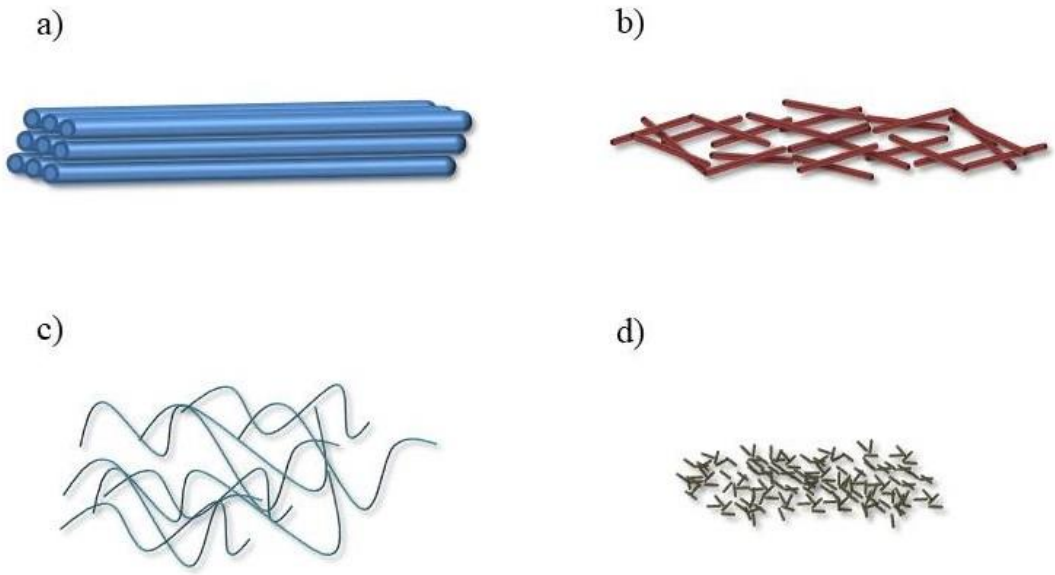
građevinama, kolnicima, asfaltu itd. [78] Također, alkalni geopolimeri mogu poslužiti kao zaštitni premazi za već postojeće konstrukcije kako bi se smanjila njihova korozija, pucanje pod utjecajem smrzavanja i trošenje pod utjecajem vremenskih uvjeta. [79] Osim u građevinskoj industriji, alkalni geopolimeri se mogu koristiti i u drugim proizvodnim djelatnostima kao jeftini keramički materijali. Budući da osim dobrih mehaničkih svojstava imaju i dobra vatrostalna i vatrootporna svojstva, mogu se koristiti u visokotemperaturnim procesima proizvodnje, a uz dodatak aditiva mogu se dobiti porozni i lagani vatrostalni materijali. [80] Zahvaljujući specifičnoj strukturi sličnoj zeolitima, ovi materijali mogu poslužiti za pročišćavanje voda i imobilizaciju otrovnih i teških metala, a u proces očvršćivanja može se uvesti i radioaktivni otpad, čime se postiže i njegova imobilizacija. [81] Područja primjene alkalnih geopolimera koja zahtijevaju daljnja istraživanja, ali pokazuju obećavajuću budućnost su: biomedicinski inertni materijali, restauracija i obnavljanje povijesnih objekata, stacionarna faza u kromatografiji, kokatalizatori i njihovi nosači, antibakterijski materijali, čvrsti spremnici za upotrebu u vodikovoj energiji, stabilizatori tla i ukrasni materijali. [67]

2.3.3. Punila za geopolimerne kompozite i biokompozite

Ideja o geopolimerima kao ekološki prihvatljivoj zamjeni portland cementu ubrzo je proširena razvojem kompozita s geopolimernom matricom. U tim sustavima uz pomoć različitih punila mijenjaju se svojstva geopolimernih materijala ili se dobivaju novi kompozitni materijali poboljšanih svojstava i područja upotrebe. Iako su svojstva očvrslih geopolimera izrazito varijabilna s obzirom na sastav i svojstva prekursora, slaba mehanička svojstva geopolimera kao što su krhkost i niske vrijednosti savojnih čvrstoća tipičnau su za sve vrste geopolimera. Upravo su slaba mehanička svojstva potakla pripravu različitih kompozita s geopolimernom matricom. No, cilj priprave kompozita nije samo utjecaj na mehanička, već i na druga svojstva, pri čemu se koriste razne vrste i oblici punila. [82]

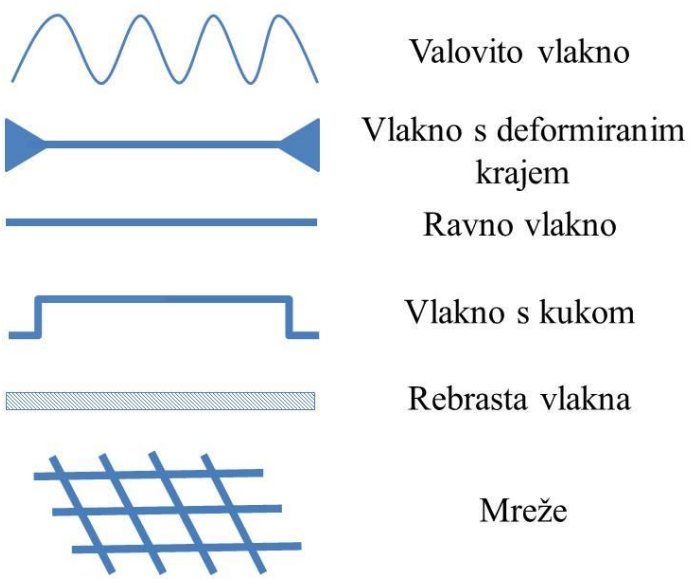
Najčešća vrsta geopolimernih kompozita su materijali u kojima su punila u obliku vlakana umiješana u geopolimernu pastu kako bi očvrsnuli materijal imao poboljšana mehanička svojstva, najčešće savojnu i vlačnu čvrstoću. Takva punila prenose naprezanja pod utjecajem vanjskog savojnog opterećenja te sprječavaju ili otežavaju pucanje materijala. Vlakna koja se dodaju u geopolimerne kompozite se mogu podijeliti prema obliku na neprekidna (duga) vlakna, isprekidana (kratka) vlakna, viskere i nanovlakna. [83] Također, moguće je podijeliti vlaknasta

punila prema njihovoj prirodi, odnosno sastavu te su to onda čelična, anorganska, polimerna, prirodna i vlakna na bazi ugljika. Anorganska vlakna koja se najčešće koriste su različitog aluminatnog, silikatnog ili alumosilikatnog sastava te se većinom koriste u vatrostalnim kompozitima. Od antike poznati azbest je jedan od takvih materijala koji je od široke primjene došao do zabrane proizvodnje u mnogim državama zbog opasnosti po ljudsko zdravlje. [84,85] Prethodno spomenuti azbest se može svrstati u anorgansku skupinu silikatnih vlakana gdje silikatna vlakna sačinjavaju razne grupe materijala s različitim čistoćama, a za geopolimerne kompozite najznačajnija je grupa alkalno otpornih stakala. Zahtjev otpornosti na alkalne uvjete posljedica je izrazito lužnatih uvjeta pripreme geopolimera. [86] Aluminatna vlakna, odnosno vlakna s velikim udjelom Al_2O_3 mogu dati kompozite s dobrim svojstvima, no njihova upotreba je ograničena zbog kompliciranih i relativno skupih metoda pripreme. Nerijetko se toj vrsti vlakana dodaju manje količine drugih metalnih oksida te takva vlakna nalaze primjenu u specifičnim tehnologijama i industrijama. [87] Alumosilikatna vlakna se mogu klasificirati kao materijali koji sadržavaju od 45 do 60 % Al_2O_3, a preostali udio sačinjava većinski SiO_2. Proizvode se jednostavnije nego aluminatna vlakna, najčešće puhanjem ili ekstruzijom rastaljene sirovinske smjese. Najveći utjecaj na ovu vrstu vlakana i njihovih kompozita ima njihova kristaliničnost, a ne sastav, te povećanjem neuređenosti alumosilikata dolazi do poboljšanja toplinskih i mehaničkih svojstava. [88] Bazaltna vlakna, iako sastavom spadaju u silikate, mogu se navesti kao zasebna grupa zbog porijekla, svojstava te njihove upotrebe. Takva vlakna su jeftina, inertna i nalaze se u prirodi u izobilju. Nadalje, takva vlakna imaju velike vrijednosti tvrdoća (8-9 prema Mohsovoj skali), što im i daje izrazito dobru otpornost na abraziju. Ovi materijali se koriste u obliku zasebnih vlakana u kompozitima ili u obliku platna dobivenih njihovim tkanjem. [89,90] Navedene grupe vlakana imaju dobra svojstva poput visokih čvrstoća, kemijske stabilnosti, izrazito dobrih toplinskih svojstava i niske cijene, a uz njih u manjem obimu se koriste i anorganska vlakna na bazi različitih spojeva bora, vlakna cirkonijeva oksida, silicijeva karbida i nitrida itd. [91]



Slika 11. Najčešći oblici vlaknastih punila u geopolimernim kompozitima: a) duga vlakna, b) kratka vlakna, c) viskeri, d) nanovlakna

Čelične šipke, mreže ili vlakna najčešće su korištena u pripravi najvažnijeg kompozita u građevinskoj industriji, armiranog betona. Čelična vlakna su također korištena i za geopolimerne kompozite kako bi se ispitale mogućnosti dobivanja armiranog betona na bazi geopolimera. [92] Najčešći oblici čeličnih vlakana koji se koriste u kompozitima prikazani su na slici 11, dok se drugi specifični oblici koriste u kompozitima specifičnih primjena. Cilj dodavanja čeličnih vlakana je, kao i kod ostalih vlaknastih punila, povećanje savojnih i vlačnih čvrstoća, žilavosti i duktilnosti, dok je utjecaj na tlačne čvrstoće skoro zanemariv. Ova vlakna se dodaju u geopolimerne paste, mortove i betone s ciljem primjene takvih materijala u građevinskoj industriji. [93]



Slika 12. Najčešće korišteni oblici čeličnih vlakana u geopolimernim kompozitima

Dosad su provedena brojna ispitivanja različitih kompozita geopolimera s čeličnim vlakanima (slika 12). Rezultati ispitivanja gepolimera dobivenih iz lebdećeg pepela upućuju na optimalni maseni udio čeličnih vlakana u rasponu od 1-2 %, čija točna vrijednost ovisi o vrsti aktivacijske otopine, uvjetima vezanja te vrsti vlakana dok udio veći od 3 % nepovoljno utječe na sva bitna svojstva geopolimera. Ovakvi kompoziti imaju veće savojne i vlačne čvrstoće te veću žilavost, a najznačajnija je promjena vrste loma sa krtog loma na žilavi, uz blaga povećanja otpornosti na gorenje. Istraživanja geopolimera dobivenih aktivacijom zgura imaju kontradiktorne rezultate utjecaja na tlačne čvrstoće, dok je nedvojbeno potvrđeno povećanje savojnih i vlačnih čvrstoća, a samim time i žilavosti materijala. Zbog kontradiktornih rezultata nemoguće je bilo odrediti optimalni udio čeličnih vlakana. Za miješane vrste geopolimera sva istraživanja potvrđuju prvotno navedene utjecaje ovih vlakana. U svim navedenim vrstama geopolimera primijećena je znatno manja obradivost paste, čemu se može doskočiti uz pomoć aditiva, promjene oblika ili površinskom obradom čeličnih vlakana. Također, duljina vlakana je jedan od glavnih parametara gdje upotreba duljih vlakana značajnije smanjuje obradivost, ali neupitno povećava sva bitna svojstva ovih vrsta kompozita inhibiranjem nastanka pukotina te mijenjanjem njihovog mehanizam rasta. [94]

Polimerna vlakna ili sintetička polimerna vlakna su jedna najčešće istraživanih vrsta vlakana koji se dodaju u geopolimerne kompozite zbog svoje cijene, raznolikosti, lakog rukovanja te mogućnosti lake izbora prema svojstavima. Takva vlakna se koriste u kratkom, dugom ili obliku pletenih tkanina. [95] Uz već navedena svojstva vlakana, bitna je i njihova kemijska inertnost pri visokim pH vrijednostima, laka disperzija u geopolimernim matricama te kontroliranje plastičnih deformacija u kompozitnom materijalu. Najčešće korištene vrste vlakana su polietilen tereftalatna (PET), polipropilenska (PP), polivinilna (PVA), polietilenska vlakna (PE), aramidna vlakna itd. Iako je ova vrsta vlakana sintetička i dobiva se preradom fosilnih goriva, njihova prednost leži u mogućnosti korištenja otpadne, odnosno reciklirane ambalaže i svakodnevnih predmeta koji su pretežito građeni od PET, PP i PE. Hidrofobnost ove vrste materijala ne otežava, tj. ne smanjuje obradivost pasta u koje su umiješani, no ona smanjuje adhezijske sile između anorganske matrice i punila te je zbog toga najčešće poželjna neka vrsta predobrade. [96] Iznimka su PVA vlakna, čije bočne funkcionalne skupine na lancima mogu poslužiti kao sidrišta te povezati polimer s anorganskom matricom, zbog čega njihovi kompoziti imaju najbolja mehanička svojstva. Unatoč dobrim svojstvima ovih kompozita, PVA vlakna se slabije koriste zbog njihove visoke cijene. [97] U prosjeku, doprinos polimernih vlakana u geopolimernim kompozitima je povećanje savojnih i vlačnih čvrstoća do 50 % s optimalnim masenim udjelom od 2 %, dok povećanjem udjela dolazi do primjetnog gubitka svih željenih svojstava. [98]

Punila na bazi ugljika se mogu podijeliti na ugljikova vlakna, grafen, grafen oksid, reducirani grafen oksid i ugljikove nanocjevčice. To su široko korištena i privlačna punila zbog svojih visokih specifičnih čvrstoća i izrazito niske gustoće, dok su druga zanimljiva svojstva niski koeficijent toplinskog širenja, toplinska i kemijska stabilnost te visoka toplinska i električna vodljivost. Također, ugljikovi materijali vrlo su otporni na kemijsku koroziju, ali imaju visoku cijenu u odnosu na ostale vrste punila, što onemogućava njihovu primjenu u jeftinim i svakodnevnim materijalima. Najčešće istraživani geopolimerni kompoziti su oni s dodatkom ugljikovih vlakana te dodatkom ugljikovih nanocjevčica, koje primarno služe za poboljšanje toplinskih i električnih svojstava geopolimernih kompozita. [99] Ugljikova vlakna se primjenjuju u raznim oblicima, kao kratka i duga vlakna ili kao platna, tkanine i mreže. Dodavanjem vlakana se pokušava utjecati primarno na mehanička svojstva geopolimera, a dodavanjem masenog udjela većeg od 2 % dolazi do nepovoljnog utjecaja na čvrstoće i smanjenja obradivosti. Duga vlakna je moguće dodati u većim količinama bez negativnih posljedica na mehanička svojstva, no

istovremeno se znatnije smanjuje obradivost pasta. Također, ova vlakna umanjuju intenzitet kemijskog skupljanja pasta uz pojavu minimalnih unutarnjih naprezanja. Takva naprezanja se javljaju kao posljedica promjene dimenzija matrice tijekom očvršćivanja, dok ih velike elastičnosti ovih vlakana poništavaju. [100,101] Pleteni oblici ugljikovih materijala, uz već konstatirana bolja mehanička svojstva, doprinose i toplinskim svojstvima geopolimera, unatoč djelomičnoj oksidaciji ugljikovih materijala pri visokim temperaturama. Ova vrsta materijala se najčešće slaže u slojevima ili 3D strukturama u kompozitima, što nema značajan utjecaj na obradivost pasti, no pojava slabe adhezije matrice i punila zahtjeva predobradu punila ili dodatak aditiva. Uz upotrebu u uvjetima povišenih temperatura, ovi kompoziti se ispituju i kao materijali za zaštitu od raznih vrsta zračenja. [102,103] Ostale vrste punila na bazi ugljika se mogu svrstati u čestična, odnosno dispergirana punila, a uz cilj poboljšanja mehaničkih svojstava često se koriste za geopolimerne materijale specifičnih svojstava poput vodljivih geopolimera ili materijala za upotrebu u svemirskoj tehnologiji. Mehanizam utjecaja na čvrstoće je drugačiji nego kod vlaknastih punila gdje mikro ili nanočestice popunjavaju pore prisutne u geopolimerima. Ovime dolazi do povećane gustoće geopolimera, a geopolimerni gel koji se razvija može popuniti dio pora neispunjen punilima. Ugljikove nanocjevčice uz popunjavanje mogu imati hibridni efekt čestičnog nanopunila i vlaknastog punila te se često dodaju za stvaranje vodljivih geopolimera. Glavni nedostatak ovih vrsta punila je visoka cijena, posebice grafena, hidrofobnost koja otežava umješavanje i obradivost, te velika sklonost aglomeraciji čestica koja ima najnegativniji utjecaj na krajnja svojstva. Kako bi se doskočilo ovim problemima, moguće je dodavati i mijenjati površinske funkcionalne grupe, posebice na skupine grafena i grafen oksida, te utjecati na oblik i morfologiju čestica. Maseni udjeli veći od 2 % u prosjeku negativno utječu na mehanička svojstva ove vrste kompozita, dok je često potrebno dodati i veće udjele od toga s ciljem postizanja drugih željenih svojstava. Shodno tome potrebno je pomno odabrati udio ove vrste punila kako bi se mogao dobiti kompozit optimalnih svojstava. [104,105]

U skupinu polimernih vlakana mogu se svrstati i prirodna vlakna, točnije polimerna vlakna biljnog i životinjskog porijekla. Vlakna biljnog porijekla baziraju se na celulozi, dok su vlakna životinjskog porijekla građena od različitih proteina. U izradi geopolimernih kompozita veći je fokus na kompozite s vlaknima biljnog porijekla u odnosu na životinjska vlakna. Dok obje vrste vlakana imaju prednosti poput male gustoće, niske toplinske provodljivosti, zadovoljavajućih mehaničkih svojstava, niske cijene i ekološke prihvatljivosti, biljna vlakna su jeftinija i lakše

dostupna. Vlakna konoplje, jute, sisala, kenafa, pamuka, šećerne trske i kokosa su materijali koji su najčešće istraživani kao najbolja zamjena sintetičkim polimernim vlaknima u geopolimernim kompozitima. [106] Unatoč svim navedenim prednostima vlakana, i dalje postoje negativne strane kao što su kratkotrajnost, smanjena obradivost paste u koju su umiješana prirodna vlakna, značajno upijanje vode, izrazito varijabilna svojstva istovrsnih vlakana te slaba adhezija odnosno interakcija između vlakana i matrice. [107] Kako i struktura i svojstva biljnih vlakana ovise o vrsti i podneblju uzgoja biljke, tako ovise i svojstva njihovih kompozita. Shodno tome, optimalni maseni udio vlakana koji se može dodati u geopolimer kako bi se dobila najbolja mehanička svojstva varira od vlakna do vlakna, ali nikako ne prelazi vrijednosti od 10 %. Kod ovih kompozita česta je i pojava smanjenja tlačnih čvrstoća uz povećanje savojnih i vlačnih čvrstoća. [108]

Nova vrsta prirodnih kompozita koja je od nedavno u fokusu znanstvenih istraživanja su kompoziti koji koriste micelije i hife raznih vrsta gljiva. Miceliji su vegetativni i podzemni dijelovi gljiva koji kemijskim reakcijama otapaju anorganski dio tla i time osiguravaju gljivama potrebne minerale. Također, služe kao kanal i za razmjenu hranjivih tvari između drugih gljiva i biljaka čije korijenje raste u njihovoj blizini. Korišteni su u raznim izvedbama kompozitnih materijala u ulozi veziva, punila ili u kombinaciji te dvije uloge. Ove vrste kompozita se ispituju kao zamjena za polimerne spužve i izolacijske materijale (toplinski i zvučni) koji se koriste u građevinskoj industriji, kao materijali za pročišćavanje zraka, ambalažni materijali itd. [109] K. Brudny i dr. [110] su prvi koji su upotrijebili ovu vrstu prirodnog punila u geopolimernim kompozitima. U svom istraživanju upotrijebili su lanenu kudelju koja je nakon pasterizacije inokulirana micelijima 3 različite vrste gljiva. Nakon 6 tjedana rasta micelija, kudelja je stavljena u kalupe u kojima je i sušena. Geopolimerni mort je pripremljen iz standardnog pijeska i lebdećeg pepela i aktiviran miješanom otopinom natrijevog hidroksida i vodenog stakla u omjeru 1 : 2. Osušena i oblikovana kudelja je stavljena u kalupe koji su bili dopola ispunjeni geopolimernim mortom, nakon čega je zalivena ostatkom morta, a kalupi su stavljeni na vibrirajući stol kako bi se uklonili mjehurići zraka i kako bi mort bolje obavio punilo. Vezanje je provedeno pri 75 °C 24 h te su čvrstoće, gustoće i toplinske provodljivosti kompozita određene nakon 28 dana očvršćivanja. Najravnomjernija i najbolja svojstva su pokazali kompoziti pripremljeni s micelijima bukovače (Pleurotus osteatus L.). Tlačne čvrstoće ovih kompozita su nažalost bile i do tri puta niže od čvrstoća običnog geopolimernog morta (12,1 MPa), dok su

gustoće bile skoro dvostruko manje (815,60 kg m-3), a toplinska provodnost je smanjena s 0,22 na 0,169 W m-1 K-1. Bitno je napomenuti kako disproporcija tlačne čvrstoće proizlazi iz usporedbe s običnim geopolimernim mortom u nedostatku sličnih sustava.

Drugi najčešće proizvođeni i istraživani oblik geopolimernih kompozita čine porozni i lagani geopolimerni materijali (slika 13). Porozni geopolimeri su jedni od obećavajućih naprednih anorganskih materijala zbog svojih izrazito povoljnih svojstava poput niske cijene i značajno jednostavnije proizvodnje. Uz prethodno navedena svojstva poroznih geopolimera, nikako manje bitna i zanimljiva su lako mijenjanje svojstava kompozita mijenjanjem sastava aktivacijskih otopina i/ili čvrstih prekursora, visoka kemijska i toplinska stabilnost te široka lepeza mogućih primjena. [111]



Slika 13. Kompozitni materijal dobiven od geopolimerne pjene[111]

Porozni geopolimerni kompoziti se proizvode tradicionalnim metodama direktnog pjenjenja, dodavanjem punila niske gustoće ili poroznih punila. Naprednije i novoistraživane metode pripreme su metoda replike, metoda žrtvovanog punila, aditivnom proizvodnjom, metoda uranjanja i impregnacije, reakcije s reaktivnim emulzijama te njihove kombinacije. Metoda direktnog dodavanja pjenila u paste je najčešća metoda dobivanja, ne samo geopolimernih materijala i njihovih kompozita, nego i monolitnih poroznih materijala općenito. Uz direktno dodavanje pjenila, koji mogu djelovati kemijski ili fizikalno, često se dodaju i surfaktantni koji uzorkuju nastanak mjehurića plinova usred miješanja i/ili uz pomoć direktnog dovođenja plinova

u pastu. Geopolimeri sami po sebi imaju visoku poroznost (do 63 %), a dodavanjem aditiva i mijenjanjem uvjeta vezanja može se utjecati na količinu i vrstu pora. U geopolimerne kompozite se najčešće dodaju razni oksidi kako bi se modificirala njihova svojstva te u svrhu dobivanja poroznih materijala povezanih pora koji mogu služiti kao nosači katalizatora ugrađenog u strukturu. [112,113]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Predobrada otpadne ljuske te priprema geopolimera i biokompozita

3.1.1. Uvjeti predobrade i ispitivanja otpadne ljuske

Otpadne ljuske badema (B) donirane su od strane uzgajivača s područja Šibensko-kninske županije, dok su otpadne ljuske lješnjaka (L) donirane od strane uzgajivača s područja Sisačko-moslavačke i Zagrebačke županije. Dobivene ljuske su usitnjene ručnom drobilicom te je ručnim prosijavanjem na 3 sita, dimenzija očica 2,5; 1,25 i 0,8 mm, određena masena raspodjela veličina čestica koja je dana za obje otpadne ljuske u tablici 1. Za daljnja ispitivanja prisutna fina prašina je iz mljevene otpadne ljuske odvojena na situ promjera 0,8 mm, dok su čestice >0,8 mm zaostale na situ korištene za daljnje eksperimente. Otpadne ljuske su predobrađene mercerizacijom u dvjema lužinama: otopinom natrijeva hidroksida i suspenzijom kalcijevog hidroksida (vapneno mlijeko). Otopine za mercerizaciju natrijevim hidroksidom, koncentracija 3, 6 i 9 mas.%, dobivene su otapanjem mikroperli natrijevog hidroksida (NaOH, p.a., Gram-mol, Hrvatska) u demineraliziranoj vodi nakon čega su ostavljene na sobnoj temperaturi 24 h kako bi se postigla potpuna homogenizacija. Vapneno mlijeko pripremljeno je dodavanjem CaO (dobivenog žarenjem $CaCO_3$, p.a., Merck, Darmstadt, Germany) u demineraliziranu vodu u omjeru 1:7, nakon čega je provedeno miješanje na magnetskoj miješalici 20 minuta kako bi se suspenzija ohladila i homogenizirala. Usitnjene otpadne ljuske tretirane su u trajanju od 1 i 2,5 h pri 80 °C sa svim navedenim otopinama i suspenzijama, dok je dodatna šarža otpadne ljuske tretirana vapnenim mlijekom pri sobnoj temperaturi 24 h uz konstantno miješanje. Maseni omjer otpadne ljuske i otopina za predobradu u svim sustavima bio je 1:8. Ljuske predobrađene mercerizacijom su nakon predtretmana ispirane i namakane u demineraliziranoj vodi do postizanja neutralnog pH. Ljuske predobrađene vapnenim mlijekom su procijeđene te zatim isprane pod mlazom demineralizirane vode kako bi se zadržala određena količina istaloženih kalcijevih faza na njihovoj površini. Na slici 14 su vidljive cjelovite, mljevene i obrađene otpadne ljuske lješnjaka i badema. Kroz daljnji tekst u nazivima uzoraka obrada natrijevom lužinom bit će označena sa skraćenicom N, dok će obrada vapnenim mlijekom biti označena s V.

Tablica 1. Masena raspodjela ručno mljevenih otpadnih ljuski badema i lješnjaka

Veličina sita / mm	>2,5	2,5-1,25	1,25-0,8	0,8
Ljuska badema (B) / %	4,35	69,90	11,18	13,77
Ljuska lješnjaka (L) / %	6,7	68,21	12,05	12,18

Kako bi se ispitao utjecaj vrste i parametara predobrade, ljuska je podvrgnuta različitim analizama. Rendgenskom difrakcijom na prahu utvrđen je indeks kristaliničnosti (eng. *crystallinity indeks, CI*) svih uzoraka ljuske. Elektronskom mikroskopijskom analizom ispitan je utjecaj predobrade na površinu otpadne ljuske. Infracrvenom spektroskopijskom analizom s Fourierovom transformacijom te simultanom diferencijalnom toplinskom i termogravimetrijskom analizom ispitano je uklanjanje nepoželjnih sastavnica otpadne ljuske. Kako bi se dobili preparati prikladni za mjerenja na uređajima za rendgensku difrakciju na prahu i infracrvenu spektroskopijsku analizu s Fourierovom transformacijom, uzorci ljuske su mljeveni u električnom mlincu u svrhu dobivanja tableta na kojima je moguće odraditi potrebna mjerenja. Dobiveni praškasti uzorak ljuske je tabletiran uz pomoć ručne preše u kalupima promjera 22 mm pri pritisku od 52 MPa u trajanju od 2 minute. Također, koristeći pripremljene tablete ispitan je utjecaj predobrade mjerenjem kontaktnog kuta uz pomoć goniometra te proračunavanjem adhezijskih parametara.



Slika 14. Otpadne ljuske badema i lješnjaka: (a) sirove ljuske, (b) mljevene ljuske i (c) mljevene ljuske predobrađene vapnenim mlijekom 2,5 h na 80 °C

3.1.2. Priprema geopolimera i biokompozita

Geopolimerna veziva pripremljena su u 4 kombinacije iz dvije vrste čvrstog prekursora i dvije vrste aktivacijskih otopina. Čvrsti prekursori koji su korišteni su lebdeći pepeo dobiven iz termoelektrane Plomin (Plomin, Hrvatska) te metakaolin dobiven žarenjem komercijalnog kaolina (*purum*, VWR Chemicals, Pariz, Francuska). Aktivacijske otopine su pripremljene miješanjem 12 M otopina alkalijskih hidroksida i njihovih otopina topljivih silikata tj. vodenih stakala. Otopine hidroksida su pripremljene otapanjem mikroperli natrijevog (NaOH, p.a., Gram-mol, Hrvatska) i kalijevog (KOH p.a., Gram-mol, Zagreb, Hrvatska) hidroksida u demineraliziranoj vodi, nakon čega su otopine ostavljene 24 h na sobnoj temperaturi. Prvi korak pripreme geopolimera je bilo miješanje komercijalnog natrijevog (*purum*, VWR Chemicals, Pariz, Francuska) i kalijevog (*purum*, Ivero, Zagreb, Hrvatska) vodenog stakla s otopinama hidroksida kako bi se pripravila aktivacijska otopina. Aktivacijske otopine su zatim dodane u čvrste prekursore te je tako pripremljena pasta miješana 5 minuta, nakon čega je izlivena u kalupe. Omjer otopina u aktivacijskoj otopini i omjer čvrstog prekursora i aktivacijske otopine je podešen kako bi vodocementni omjer (voda/čvrsta tvar) bio 0,66 te kako bi se zadovoljio uvjet molarnog omjera Al:Na,K = 1:1. Izračunata količina potrebnog alkalijskog iona dobivena prema sastavu čvrstog prekursora zadovoljena je otopinom alkalijskog hidroksida. Dok je ostatak aktivacijske otopine koju je bilo potrebno dodati kako bi se postigao željeni vodocementni omjer sačinjavalo vodeno staklo. Kako bi se spriječio gubitak vlage iz geopolimernih pasta, kalupi su obavijeni folijom, a vezanja su provedena na sobnoj temperaturi te pri povišenim temperaturama od 40 i 80 °C. Na očvrsnulim geopolimernim uzorcima (Slika 15) Najprije su provedena ispitivanja kontaktnog kuta kako bi se odredili adhezijski parametri i pokušalo predvidjeti ponašanje komponenata u biokompozitima.

Biokompoziti otpadne ljuske i geopolimera pripremljeni su direktnim umješavanjem usitnjenih neobrađenih i obrađenih ljuski badema i lješnjaka. Nakon miješanja paste u trajanju od 5 minuta, dodane su ljuske te je uslijedilo daljnje miješanje od 2 minute ili sve dok čestice ne bi bile podjednako obavijene geopolimernom pastom. Uz osnovnu ideju ispitivanja utjecaja predobrade, ispitan je utjecaj masenog omjera geopolimerne paste i otpadne ljuske korištenjem omjera 1:1; 1,5:1 i 2:1. Nadalje, ispitan je utjecaj prirode čvrstog prekursora i aktivacijske otopine, a utjecaj temperature istražen je vezanjem biokompozita pri sobnoj temperaturi, 40 i 80

°C. Tlačne čvrstoće, kao glavno mjerilo utjecaja prethodno navedenih varijabli u pripremi biokompozita, ispitane su na uzorcima dobivenim u cilindričnim kalupima promjera 16 mm i visine 37 mm. Vrstama biokompozita koji su pokazali zadovoljavajuće tlačne čvrstoće, izmjerene su i savojne čvrstoće određene na kompozitima dobivenima u kalupima dimenzija 50×15×10 mm. Pripremljeni biokompoziti će u daljnjem tekstu biti imenovani kraticama koje označavaju njihov sastav, vrstu ljuske, predobrade i geopolimera koji ih sačinjavaju. Kratice će biti sastavljene od komponenti prema

CMTL-OPV,

gdje se prvi dio kratice odnosi na predobradu i vrstu ljuske u biokompozitu kako slijedi:

C - koncentracija natrijeve lužine korištene za predobradu i može biti 3, 6 i 9 za 3, 6 i 9 mas. % otopina;

M - način predobrade, N za mercerizaciju natrijevom lužinom i C za obradu vapnenim mlijekom;

T trajanje predobrade 1 i 2 za 1 i 2,5 h pri 80 °C te 24 za 24 h pri sobnoj temperaturi;

L – vrsta ljuske u biokompozitu, L za ljusku lješnjaka i B za ljusku badema, gdje je za neobrađene ljuske samo oznaka L i B.

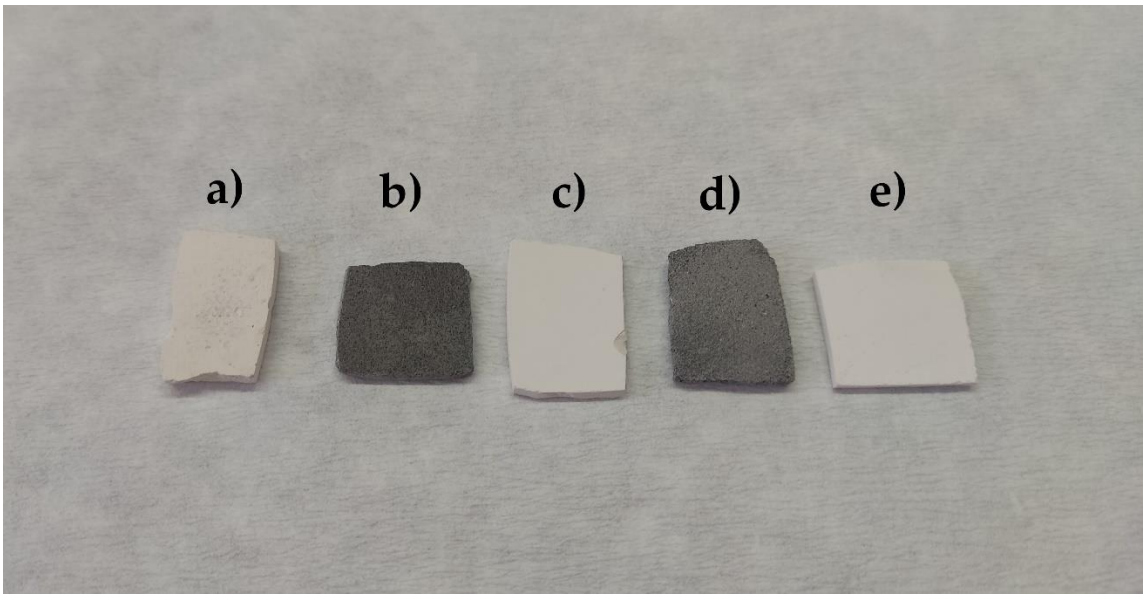
Drugi dio kratice odnosi se na vrstu geopolimera i način pripreme:

O – otopina korištena za aktivaciju čvrstog prekursora, N ako je korištena natrijeva aktivacijska otopina, odnosno K ako je korištena kalijeva aktivacijska otopina;

P– korišteni čvrsti prekursor, P za lebdeći pepeo i M za metakaolin;

V – temperatura vezanja; bez oznake ukoliko je vezanja geopolimera, odnosno biokompozita, provedenoo pri sobnoj temperaturi te 40 za vezanje pri 40 °C.

Tako primjerice 6N2B-KM40 znači da je uzorak biokompozita pripremljen iz ljuske badema obrađene 6 mas.% otopinom NaOH 2,5 h pri 80 °C i metakaolina aktiviranog kalijevom aktivacijskom otopinom uz vezanje pri 40 °C.



Slika 15. Pločice pet različitih uzoraka geopolimera za ispitivanje površinskih svojstava: (a) metakaolin aktiviran natrijevim otopinama pri sobnim uvjetima, (b) lebdeći pepeo aktiviran natrijevim otopinama pri sobnoj temperaturi, (c) metakaolin aktiviran kalijevim otopinama pri sobnoj temperaturi, (d) lebdeći pepeo aktiviran kalijevim otopinama pri sobnoj temperaturi i (e) metakaolin aktiviran natrijevim otopinama vezan na 40 °C

3.2. Metode karakterizacije prekursora, otpadne ljuske i geopolimera

3.2.1. Rendgenska difrakcija na prahu

Svi uzorci čvrstih prekursora i očvrsnulih geopolimernih uzoraka su karakterizirani rendgenskom difrakcijom na prahu (eng. *X-ray diffraction analysis*, **XRD**) s ciljem određivanja prisutnih kristalnih faza. XRD analiza provedena je na neobrađenoj i predobrađenoj ljusci kako bi se utvrdio udio kristalne faze, odnosno njihov indeks kristaliničnosti te njegova promjena s uvjetima predobrade. Difraktogrami su dobiveni pomoću uređaja Shimadzu XRD 6000 s CuKα zračenjem pri naponu od 40 kV i struji od 30 mA, koračnim načinom rada u rasponu kutova od 5 do 40 °2θ, s korakom od 0,02 °2θ i zadržavanjem po koraku od 0,6 sekundi. Izračun indeksa kristaliničnosti (*CI*) je proveden upotrebom jednadžbe (2) [114] uz pomoć programa za utočnjavanje modela Fityk (verzija 1.3.1) [115], gdje je $A_{Kristalno}$ površina ispod difrakcijskih maksimuma koji odgovaraju kristalnom dijelu celuloze (15,25 °, 18,52 °, 21,84 ° i 38,4 °2θ) te A_{Model} sveukupna površina kristalnih pikova i amorfnog doprinosa (široki difrakcijski brijeg na 22 °2θ) neuređenih dijelova lignoceluloznog materijala.

$$CI = \frac{A_{\text{Kristalno}}}{A_{\text{Model}}} \tag{2}$$

3.2.2. Rendgenska fluorescencijska spektrometrija

Maseni udjeli oksida raznih elemenata u čvrstim prekursorima određeni su uz pomoć rendgenske fluorescencijske spektrometrije (eng. *X-ray fluorescence*, **XRF**) koristeći uređaj Rigaku NEX CG 138 uz silicijski detektor visoke djelotvornosti. Mjerenja su provedena u inertnoj atmosferi helija pri sobnoj temperaturi koristeći Pd metu. Uzorci praškastih prekursora su prešani u tablete promjera 31,5 mm kojima su određene masa i površina kako bi se mogao izračunati sastav oksida.

3.2.3. Elektronska mikroskopija (SEM i EDS)

Pretražna elektronska mikroskopija (eng. *scanning electron microscopy*, **SEM**) je upotrebljena za određivanje strukture i površinskih svojstava otpadne ljuske badema i lješnjaka te određivanje utjecaja predobrade na površinu ljuske i količinu istaloženih alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata. Nadalje, njome je ispitan oblik i veličina čestica čvrstih prekursora. Mikrografije su izrađene na uređaju Tescan Vega 3 s naponom od 10 kV. Uzorci su pričvršćeni na nosač uzorka pomoću dvostrane ugljične vodljive trake te pomoću Quorum SC 7620 naparivača obloženi slojem zlata i paladija. EDS Bruker Quantax Compact detektor za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (eng. *energy dispersive X-ray spectrometry*, **EDS**) korišten je za elementnu analizu površine ljuske orašastih plodova i pripremljenih biokompozita.

3.2.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (Prigušena totalna refleksija)

Specifične apsorpcijske vrpce i njihove promjene koje se javljaju upotrebom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR) ukazuju na sastav te učinkovitostt obrade otpadnih ljuski. Mjerenja su provedena na uređaju Bruker Vertex 70 spectrometer u načinu rada prigušene totalne refleksije (eng. *Attenuated total reflection,* ATR). Uzorcima je nakon prislanjanja na dijamant izmjeren prosječni spektar od 32 mjerenja u rasponu od 400 do 4000 cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom od 2 cm^{-1}.

3.2.5. Toplinske metode analize

Dodatne informacije o efikasnosti uklanjanja sastavnica ljuske tijekom predobrade dobivene su upotrebom simultane diferencijalne toplinske i termogravimetrijske analize (DTA/TGA). Uzorci ljuske ispitani su zagrijavanjem od sobne temperature do 1000 °C brzinom zagrijavanja 10 °C min^{-1} uz protok sintetskog zraka od 30 mL min^{-1} u uređaju Netzsch STA 409.

3.2.6 Mjerenje kontaktnog kuta

Metodom viseće kapi uz pomoć goniometra DataPhysics OCA 20 određen je kontaktni kut između uzoraka ljuske i geopolimera te dvije testne kapljevine, vode i dijodometana. Kontaktni kut mjeren je na računalno projektiranoj slici kapi na površini uzorka uz točnost položaja od ± 1 mm. Iz dobivenih vrijednosti kontaktnih kutova uz pomoć Owens-Wendt-Rabel-Kaeble (OWRK) modela izračunata je slobodna površinska energija uzoraka ljuske i raznih geopolimera γ, njezina polarna (γ^p) i disperzna (γ^d) komponenta te parametri adhezije binarnog sustava ljuske i geopolimera (rad adhezije i koeficijent razlijevanja) prema niže navedenim jednadžbama:

Jednadžba za slobodnu površinsku energiju OWRK modela:

$$\gamma_{12} = \gamma_{12} + \gamma_{12} - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \tag{3}$$

Rad adhezije (W_{12}):

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \tag{4}$$

Koeficijent razlijevanja (S_{12}):

$$S_{12} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12} \tag{5}$$

Gdje su γ_1 slobodne površinske energije geopolimera, a γ_2 slobodne površinske energije otpadnih ljuski.

3.3. Metode karakterizacije pripremljenih biokompozita

3.3.1. Određivanje tlačnih čvrstoća

Tlačne čvrstoće računate su iz mjerenih sila loma valjkastih oblika biokompozita (priprema opisana u poglavlju 3.1.2.) prema jednadžbi:

$$\sigma_C = \frac{F}{A} \tag{6}$$

gdje je σ_C tlačna čvrstoća, F sila loma biokompozita (N) i A površina (m^2).

Mjerenja su provedena na na univerzalnoj kidalici WEB Thüringer Industriewerk Rauenstein maksimalne sile 4800 N. Sile loma potrebne za proračun čvrstoća dobivene su kao srednja vrijednost mjerenja 3 uzorka. Tlačne čvrstoće su također bile mjerodavno svojstvo za odabir omjera veziva i punila, načina predobrade i vrste prekursora za daljnja ispitivanja svojstava biokompozita.

3.3.2. Određivanje savojnih čvrstoća

Savojne čvrstoće (σ_F) izračunate su prema formuli:

$$\sigma_F = \frac{3 * F * L}{2 * b * h} \tag{7}$$

gdje je F sila loma pri savojnom opterećenju, L razmak između oslonaca kidalice, b širina uzorka i h visina uzorka biokompozita.

Potrebne vrijednosti sile dobivene su na univerzalnoj kidalici WEB Thüringer Industriewerk Rauenstein maksimalne sile 4800 N s konstantnim razmakom između oslonaca od 4 cm iz uzoraka dimenzija opisanih u poglavlju 3.1.2. Sile loma potrebne za proračun čvrstoća dobivene su kao srednja vrijednost mjerenja minimalno 3 uzorka.

3.3.3. Proračun konzistentnosti podataka

Kako bi se utvrdilo postoji li značajna razlika između vrijednosti čvrstoća dobivenih za biokompozite pripremljene iz različitih prekursora i na različite načine predobrađenih ljuski, proveden je Welchov t-test kojim se testiraju hipoteze.

Za izračun t-testa korištena su jednadžbe:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}, \tag{8}$$

$$df = \frac{\left(\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{\sigma_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{\sigma_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}}, \tag{9}$$

gdje su X_1 i X_2 srednje vrijednosti varijabli dva sustava, σ_1 i σ_2 njihove standardne devijacije te n_1 i n_2 njihov broj uzoraka. Vrijednost *df* daje stupnjeve slobode koji su potrebni za dobivanje kritične vrijednosti varijable t_{krit} koja se uspoređuje sa vrijednosti varijable *t* dobivene jednadžbom (8). U slučaju $t > t_{krit}$ možemo odbaciti postavljenu nul hipotezu kako su vrijednosti dobivenih čvrstoća dvaju različita uzorka jednake s obzirom na odstupanja odnosno standardnu devijaciju.

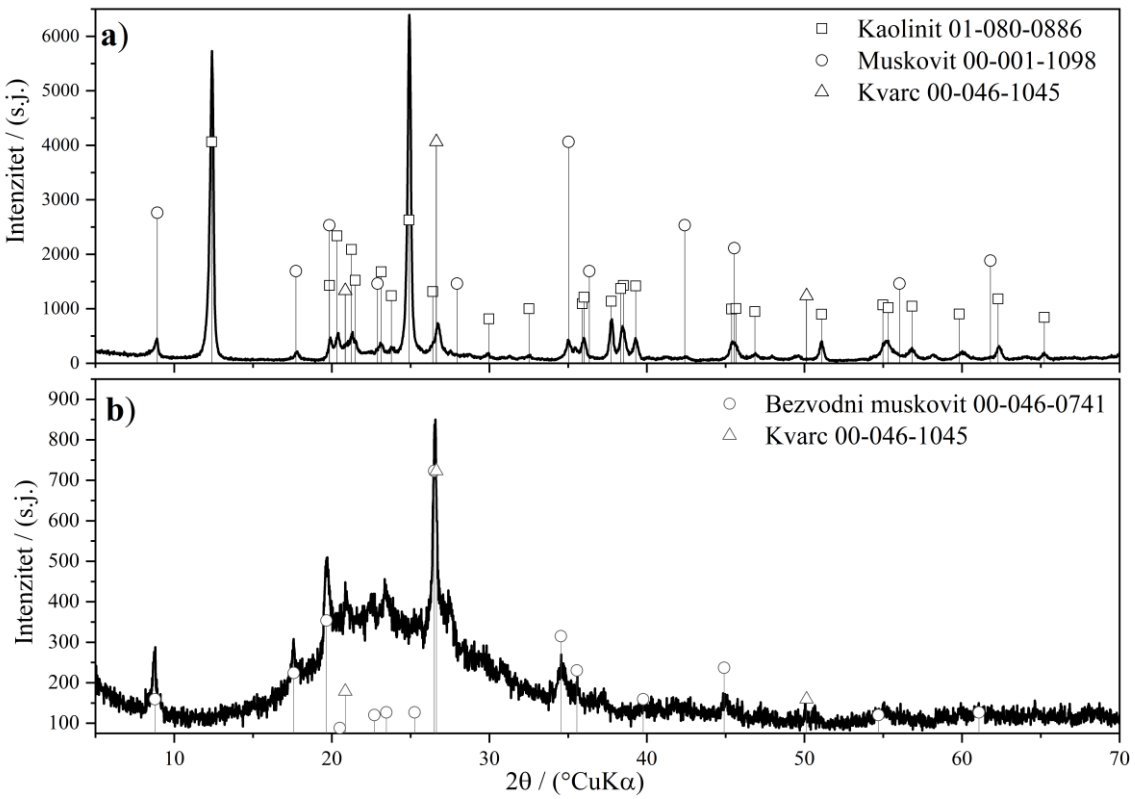
3.3.4 Određivanje toplinske provodnosti biokompozita

Toplinska provodnost biokompozita određena je uz pomoć komercijalnog uređaja Linseis THB-100 na uzorcima dimenzija 50×30×10 mm, gdje je u standardnom nosaču senzor postavljen između dva istovrsna uzorka. Vrijednosti toplinske provodnosti su dobivene iz prosjeka 10 mjerenja pri konstantnoj struji od 50 mA te u trajanju od 15 sekundi za biokompozit bademove ljuske i 5 sekundi za biokompozit ljuske lješnjaka.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija čvrstih prekursora

Na slici 16a prikazan je difraktogram tehničkog kaolina iz kojeg je vidljivo kako je uz kaolinit, $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ (ICDD PDF 80-0886), kao glavnu fazu, prisutan tinjac muskovit, $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$ (ICDD PDF 29-1489) koji je učestala sekundarna faza u kaolinu. U literaturi se kao još jedna učestala faza navodi kvarc, čiji je difrakcijski maksimum prisutan pri 27 °2θ. Nedostatak ostalih maksimuma kvarca može biti posljedica preklapanja i izrazito visokih intenziteta difrakcijskih maksimuma kaolinita i muskovita. [116] Potvrda dobivanja metakaolina žarenjem tehničkog kaolina pri 750 °C vidljiva je na slici 16b, kroz gubitak difrakcijskih maksimuma koji odgovaraju kaolinitu. Prethodno jasno definirani maksimumi nakon žarenja prelaze u amorfni brijeg centriran na ~ 23,5 °2θ. Nastankom amorfne faze razaranjem kristalne strukture olakšava se otapanje čvrstog materijala u aktivacijskim otopinama. Posljedica razaranja slojevite kristalne strukture kaolinita je promjena koordinacijskog stanja aluminija. Pretežito oktaedarski aluminij pod utjecajem termičke obrade prelazi u kombinaciju oktaedarskog, tetraedarskog i pentaedarskog stanja, gdje potonja dva imaju manju stabilnost i samim time veću reaktivnost prilikom geopolimerizacije. [50] Nestankom difrakcijskih maksimuma kaolinita s termičkom obradom do izražaja dolaze maksimumi termički stabilnog kvarca, SiO_2 (ICDD PDF 46-1045), te bezvodnog muskovita, $KAl_3Si_3O_{11}$ (ICDD PDF 46-0741) koji nastaje dehidroksilacijom muskovita tijekom termičke obrade. [116] Udio pojedinih oksida, određen pomoću XRF metode, za uzorak metakaolina dan je u tablici 2. Kako je udio kalcijevog oksida u sustavu manji od 10 mas.% može se tvrditi da je glavni mehanizam očvršćivanja materijala nastajanje geopolimernog M-A-S-H gela. [44,62]

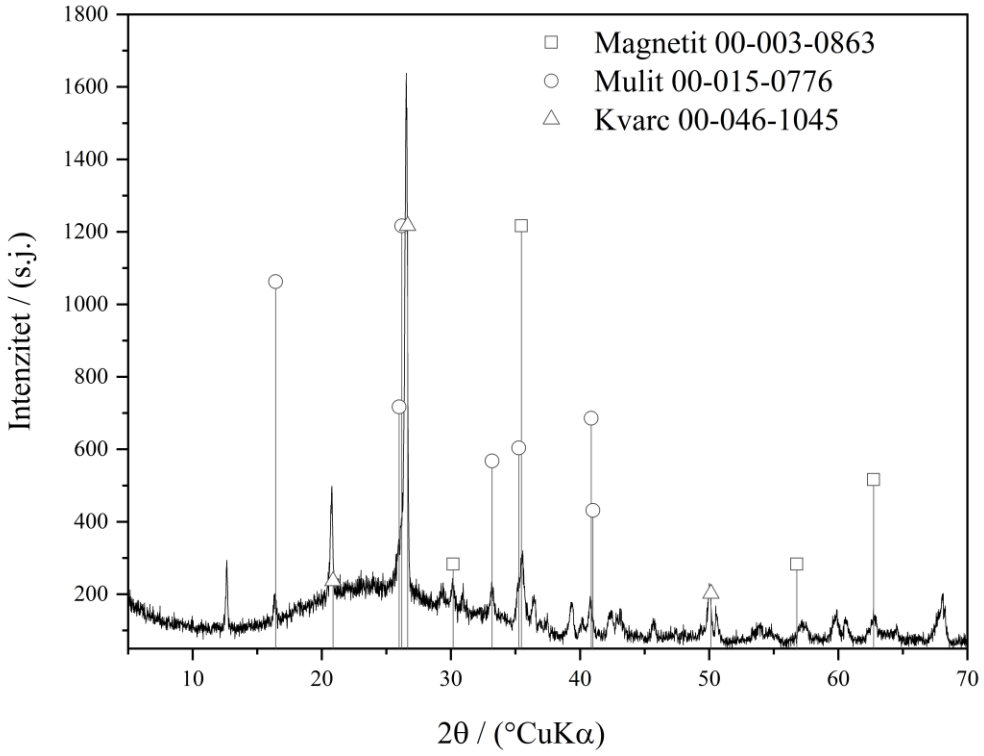


Slika 16. Difraktogrami a) kaolina i b) metakaolina

Tablica 2. Udjeli oksida u čvrstim prekursorima određeni XRF metodom

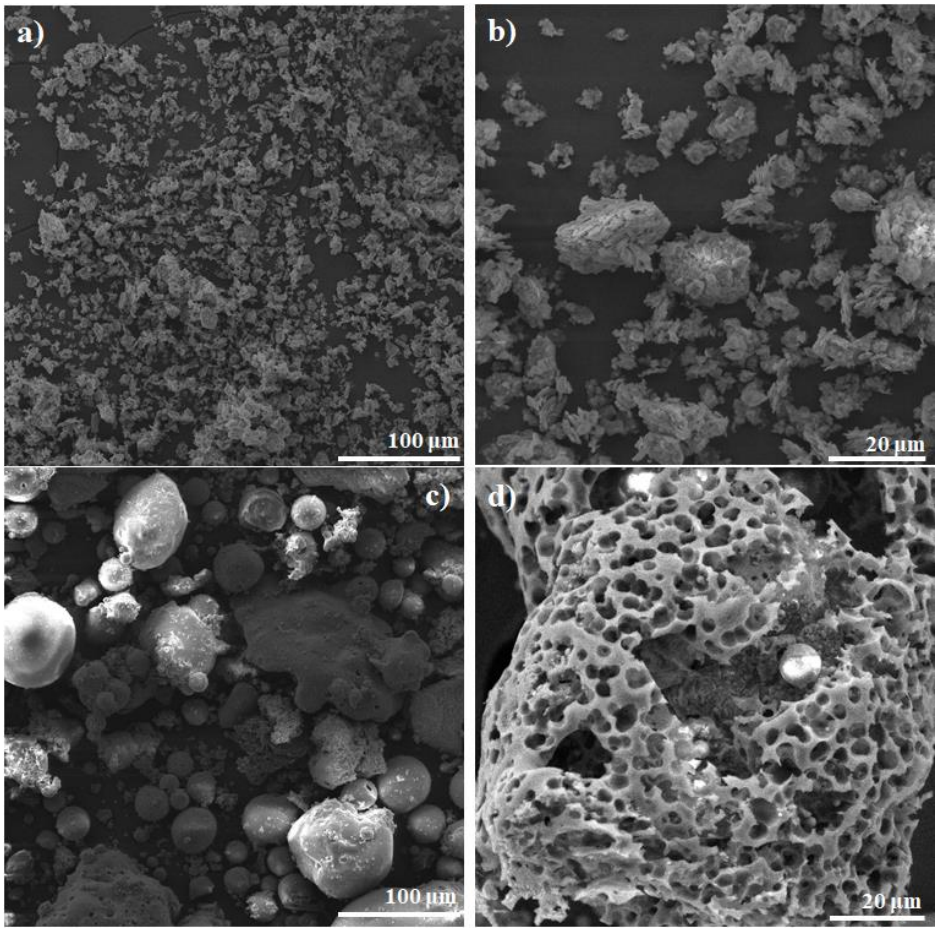
	Oksidi i njihov maseni udio (%)										
	SiO_2	**Al_2O_3**	**CaO**	**Na_2O**	**K_2O**	**Fe_2O_3**	**P_2O_5**	**MgO**	**TiO_2**	**MnO**	**SO_3**
Metakaolin	55,6	38,4	1,8	0,3	2,0	1,1	<0,01	0,8	0,03	<0,01	0,02
Lebdeći pepeo	56,9	22,1	6,1	2,1	2,1	7,2	0,3	1,9	0,7	0,1	0,5

Faze prisutne u lebdećem pepelu prikazane su na difraktogramu na slici 17. Amorfni dio očituje se kao difrakcijski brijeg centriran oko 25° 2θ, dok prisutni difrakcijski maksimumi odgovaraju sljedećim kristalnim fazama: kvarc, SiO_2 (ICDD PDF 046-1045), mulit, $Al_6Si_2O_{13}$ (ICDD PDF 015-0776) i magnetit, Fe_3O_4 (ICDD PDF 003-0863). Prema udjelima oksida određenim XRF metodom može se tvrditi kako ovaj uzorak lebdećeg pepela spada u klasu F te je kao i kod metakaolina tijekom aktivacije glavni mehanizam očvršćivanja nastanak i razvoj M-A-S-H gela. [44,62]



Slika 17. Difraktogram lebdećeg pepela

SEM analizom utvrđena je morfologija te oblik čestica metakaolina i lebdećeg pepela. Na slikama 18a i b vidljivo je kako se metakaolin sastoji od aglomerata široke raspodjele veličina koji su sačinjeni od manjih pločastih čestica ne većih od 10 μm. Na slikama 18c i d je vidljiva raznolika raspodjela oblika, veličina i morfologija čestica pepela. Većina čestica je sferičnog oblika, no vidljivi su i aglomerati izrazito nepravilnog oblika. Čestice i aglomerati su puno veći nego u slučaju metakaolina, dok je morfologija raznovrsna, od izrazito poroznih do glatkih monolitnih čestica. Heterogenost u obliku, veličinama i morfologiji je posljedica sastava i načina dobivanja lebdećeg pepela [50]



Slika 18. SEM mikrografije uzoraka: a) i b) metakaolin, c) i d) lebdeći pepeo

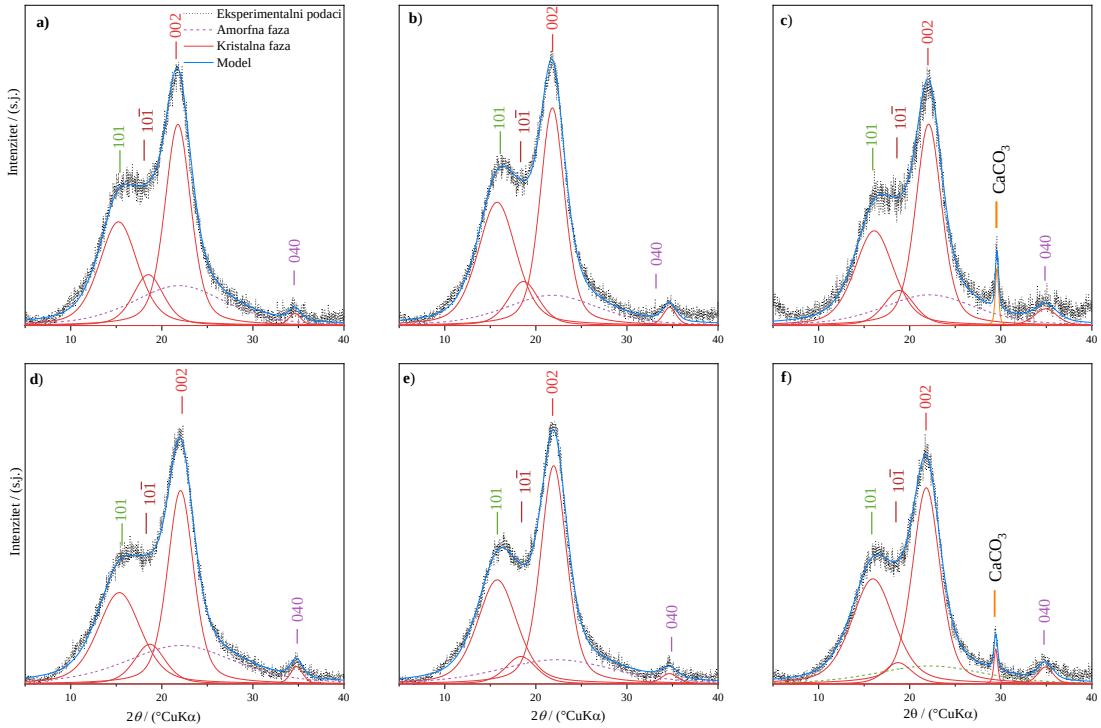
4.2. Karakterizacija i ispitivanje utjecaja predobrade na svojstva ljuske orašastih plodova

Ljuske orašastih plodova spadaju u lignocelulozne materijale te zbog svojih inherentnih svojstava zahtijevaju neku vrstu predobrade kako bi ih se što efikasnije iskoristilo u kompozitnim materijalima. Utjecaj predobrade može se ispitati raznim analitičkim metodama koje će ovisiti o vrsti lignoceluloznog materijala te načinu njihovog tretiranja.

4.2.1. Određivanje indeksa kristaliničnosti

Kristaliničnost lignoceluloznog materijala ovisi o udjelu amorfnih komponenti te o strukturi celuloze, tj. uređenosti njenog kristalnog dijela strukture. Celuloza posjeduje više modifikacija koje može poprimiti, a one se postižu raznim načinima tretiranja celuloznih materijala. Za biokompozite ljuski orašastih plodova pripremljenih u ovome radu poželjno je zadržati izvorni oblik celuloze, celulozu I, te povećati udio kristaliničnosti ljuske. Uz povećanje uređenosti

strukture celuloze, indeks kristaliničnosti (*CI*) dobiven XRD analizom može poslužiti kao indikator uklanjanja lignina, hemiceluloze i ekstraktiva. [117] Difraktogrami na slici 19 prikazuju utjecaj predobrade odabranih L i B uzoraka, dok su sve vrijednosti određenog *CI* dane u tablici 3. Prikazani oštri difrakcijski maksimum na 22 °2θ, dva slabija maksimuma na 15 i 17 °2θ, te širi maksimum pri 35 °2θ odgovaraju odzivima uređenog dijela celuloze te potvrđuju prisutnost celuloze I (ICDD PDF 00-056-1718). [118] Na slikama 19a, b, d i e vidljivo je kako nema značajnih pomaka položaja prethodno navedenih maksimuma, što potvrđuje zadržavanje oblika celuloze I. Niske koncentracije i blaži uvjeti predobrade ne utječu značajno na strukturu celuloze što potkrjepljuju razna istraživanja. Chen i suradnici su ispitali utjecaj predobrade bambusovih vlakana sa 6, 8 i 10 mas.% otopinama NaOH te su potvrdili zadržavanje strukture celuloze I. Za slučaj obrade vlakana topole vapnenim mlijekom niske koncentracije, Sun i suradnici također utvrđuju nepromjenjivost strukture celuloze. [118,119] Uz smanjenje intenziteta amorfnog brijega, što je najvažnija promjena na difraktogramima, za uzorke obrađene vapnenim mlijekom javlja se maksimum na 29 °2θ (slike 19c i g) za uzorke obrađene vapnenim mlijekom. Istu pojavu primjećuju Ferreira i sur., te Sanchez-Echeverri i sur., pri obradi vlakana bambusa i sisala. Ovaj maksimum odgovara kalcijevom karbonatu koji nastaje iz $Ca(OH)_2$ istaloženog na površini kroz reakcije sa CO_2 prisutnim u zraku. [117,120]



Slika 19. Difraktogrami a) neobrađene L ljuske, b) L obrađene sa 6 % NaOH 1 h i 80 °C, c) L obrađene sa vapnenim mlijekom 24 h pri sobnoj temperaturi, d) neobrađene B ljuske, e) B obrađene sa 6 % NaOH 1 h i 80 °C i f) B obrađene sa vapnenim mlijekom 24 h pri sobnoj temperaturi

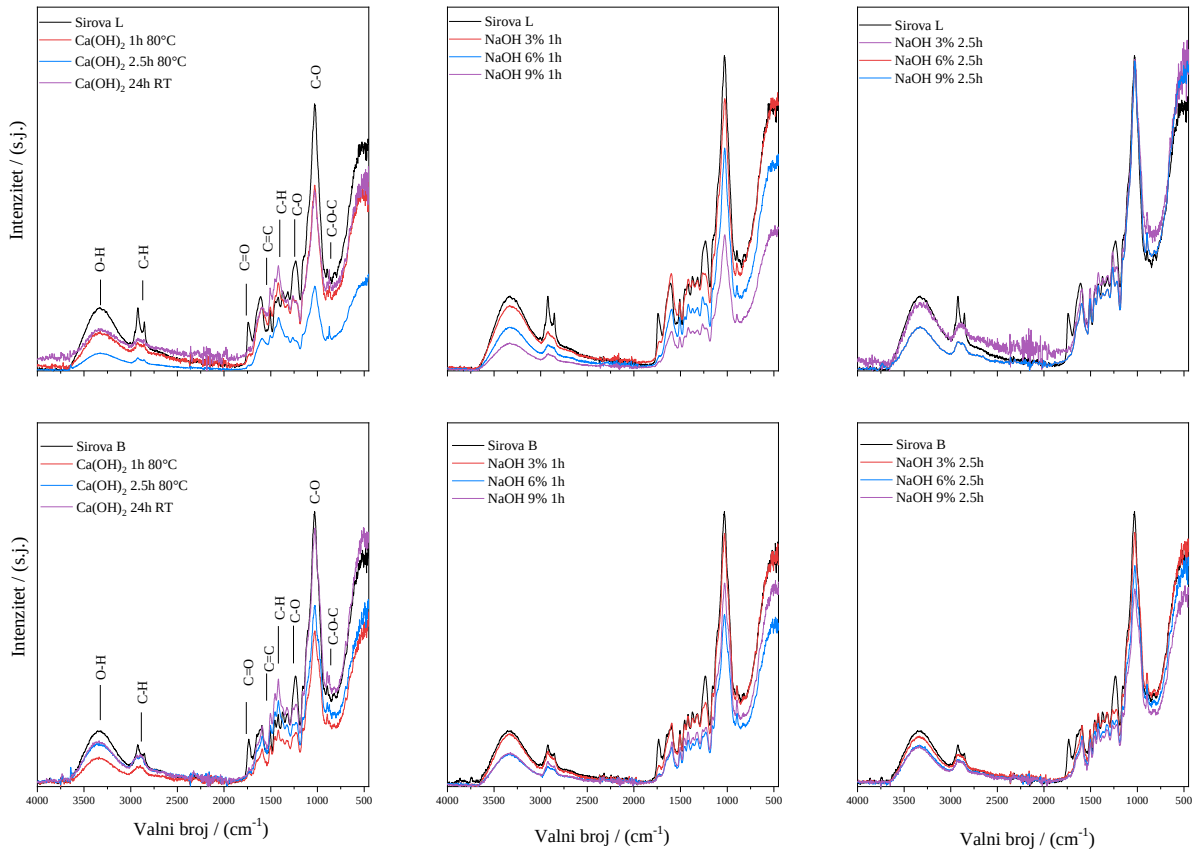
Kako je vidljivo iz izračunatih rezultata *CI* danih u tablici 3, s povećanjem koncentracije otopina te pooštravanjem uvjeta predobrade za obje ljuske u pravilu raste indeks kristaliničnosti. Porast se temelji na već navedenom uklanjanju nepoželjnih sastavnica poput hemiceluloze, lignina, pektina itd., te na preslagivanju lanaca celuloze u uređeniju strukturu. [117,121]

Tablica 3. Rezultati indeksa kristaliničnosti svih neobrađenih i obrađenih L i B uzoraka

Sredstvo	Netretirana	$Ca(OH)_2$			NaOH					
Koncentracija (%)	-	12,5			3		6		9	
Temperatura (°C)	-	80		25	80					
Trajanje (h)	-	1	2,5	24	1	2,5	1	2,5	1	2,5
CI Lješnjak (%)	55	66	71	66	60	67	63	65	77	61
CI Badem (%)	51	63	68	66	63	61	65	63	65	68

4.2.2. Rezultati FTIR analize obrađenih ljuski

Spektri lignocelulozних materijala dobiveni FTIR analizom mogu dati uvid u učinkovitost učinkovitosti uklanjanja nepoželjnih sastavnica tijekom predobrade kroz promjene i nestanak određenih vrpci u spektrima. Na slici 20 prikazani su FTIR spektri svih L i B uzoraka koji ne pokazuju značajne razlike u vrsti vrpca i njihovim pozicijama zbog čega će rezultati promjene s predobradom biti zajednički objašnjeni. Također, dobiveni rezultati usporedivi su s drugim istraživanjima temeljenim na sličnim sustavima. [117,122,123]



Slika 20. FTIR spektri sirovih i tretiranih uzoraka ljuske badema i lješnjaka

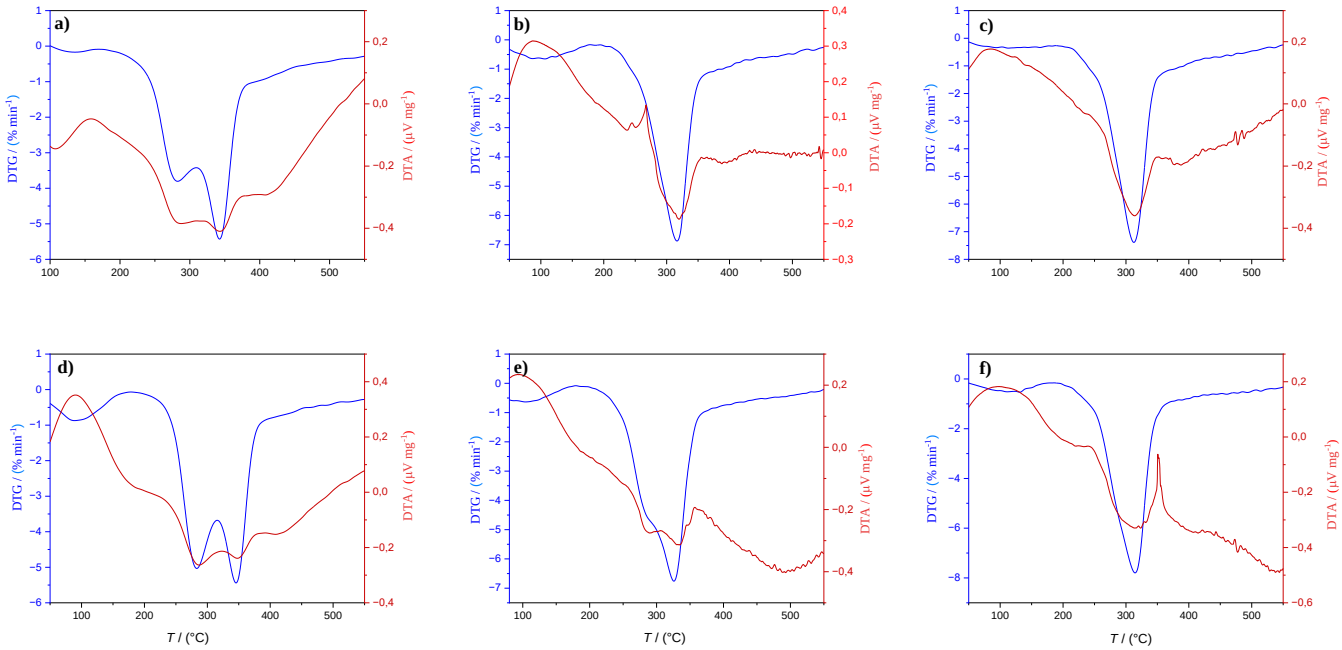
U svim danim spektrima primjetno je sniženje intenziteta karakterističnih vrpci od kojih je posebice zamjetan gubitak intenziteta vrpce prisutne na 3200 cm^{-1} koja je posljedica vibracija –OH skupina. Hidroksilne skupine prekrivaju površinu lignocelulozних materijala, nalaze se u vodi prisutnoj u ljusci te imaju ulogu mosta između lignina, celuloze i hemiceluloze. [118] Vibracije istezanja C–H veza, prisutnih u alifatskim lancima celuloze i hemiceluloze, prilikom

apsorpcije infracrvenog zračenja javljaju se u FTIR spektrima kao vrpca na 2900 cm^{-1}. Gubitak intenziteta ovih vrpci ukazuje na uklanjanje površinskih hidroksilnih skupina, koje mogu ometati dobru adheziju između lignoceuloznog materijala i veziva u kompozitima, te na uklanjanje hemiceluloze iz ljuske. [117,120] Područje između 1750 i 800 cm^{-1} sadrži vrpce čije smanjenje intenziteta dodatno potvrđuje efikasnost uklanjanja nepoželjnih sastavnica. Karbonilna skupina (C=O) prisutna u hemicelulozi i ekstraktivima daje odziv na 1730 cm^{-1}, dok vibracije veza između ugljikovih atoma u aromatskim prstenima, koji su prisutni u strukturi lignina i ekstraktiva, daju vrpce u području od 1650 do 1500 cm^{-1}. [120,123,124] Istezanju veza karbonilnih skupina prisutnih u ligninu, savijanju O–H veza unutar ravnine i savijanju C–H veza u ligninu, hemicelulozi i celulozi odgovaraju vrpce u području od 1500 do 1350 cm^{-1}. Intenziteti ovih vrpca se također smanjuju, iako s manje primjetnom promjenom, prilikom tretmana vapnenim mlijekom, što može ukazati na slabiju efikasnost uklanjanja lignina i hemiceluloze ovom vrstom predobrade. Vrpca prisutna na 1232 cm^{-1} odgovara istezanju C–O veza u polisaharidima te savijanju O–H veza unutar ravnine. Ona također smanjenjem intenziteta i oštrine indicira uspješno uklanjanje tih komponenti. Istezanje C–O veza u celulozi daje vrpcu na 1029 cm^{-1} koja ne gubi značajno na intenzitetu te joj se ne mijenja značajno oblik s predobradom. Dvije bliske vrpce na 896 i 873 cm^{-1} posljedica su C1–H deformacija u molekulama celuloze te vezama unutar $CaCO_3$, gdje se potonja javlja samo u uzorcima obrađenim vapnenim mlijekom, što je u skladu s rezultatima XRD analize i pojavom difrakcijskog maksimuma kalcijevog karbonata. [117,124,125]

4.2.3. Rezultati toplinske analize ljuski

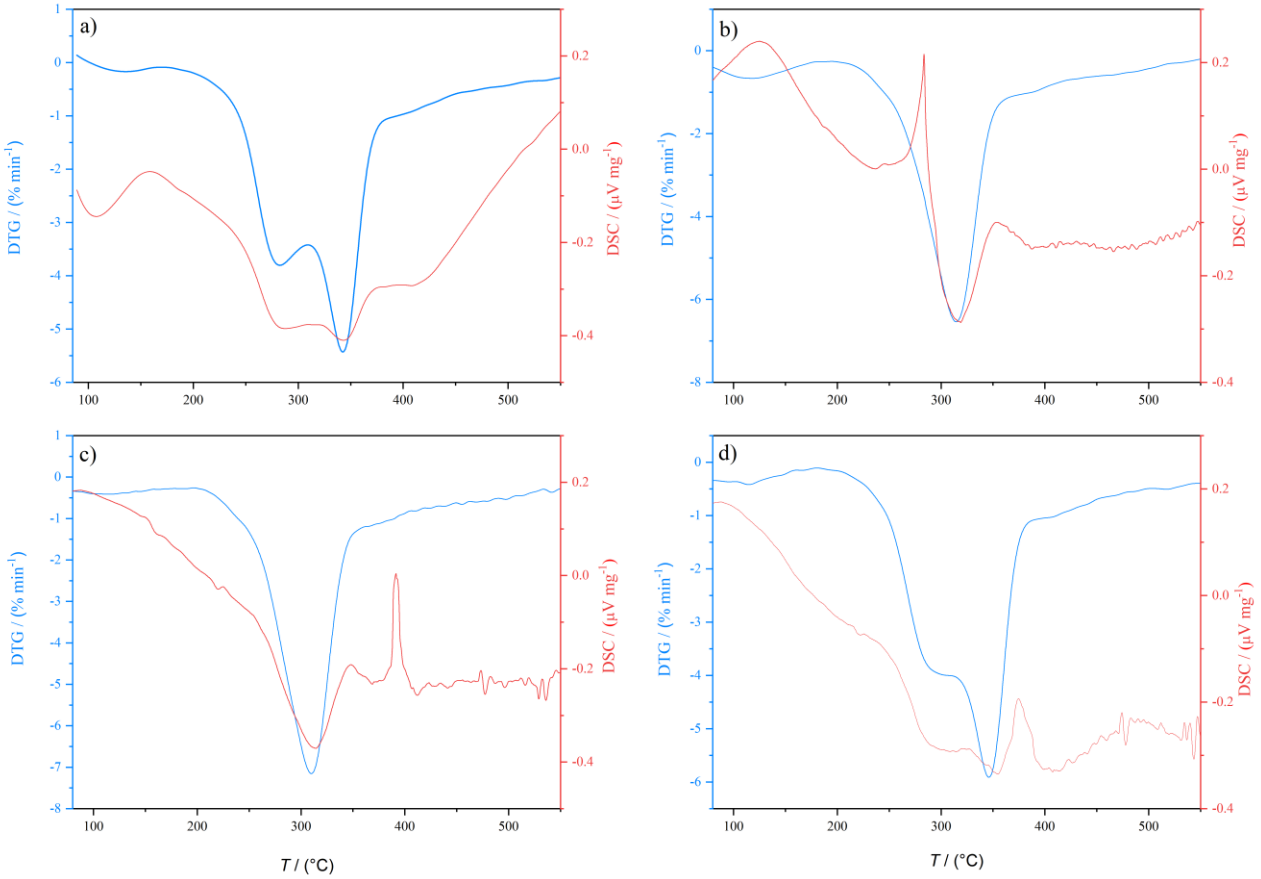
Termička stabilnost ljuske i efekti koji se javljaju prilikom toplinske analize mogu ukazati na uspješnost uklanjanja nepoželjnih sastavnica te poslužiti kao potvrda rezultata ostalih analiza. Uobičajeni rezultati ispitivanja toplinske stabilnosti lignoceluloznih materijala sadrže konvoluirane egzotermne pikove nastale pri procesu izgaranja.. Početno gorenje materijala javlja se pri nižim temperaturama (200 do 350 °C) kao odvojeni pik ili rame glavnog pika. Prvi gubitak mase i oslobađanje energije odgovara izgaranju lignina i hemiceluloze, dok se raspad i gorenje celuloze manifestira kao druga egzotermna pojava u području temperatura od 350 do 500 °C. Potpuno ili djelomično uklanjanje prvog egzotermnog pika ili gubitka mase govori o razini uklanjanja nepoželjnih komponenti. [126] Kako je vidljivo iz prikazanih termograma na slici 21,

u uzorku obrađenom 3 % NaOH ne dolazi do potpunog uklanjanje lignina i hemiceluloze čak i nakon predobrade od 2,5 h. Isto tako na FTIR spektrima smanjenje intenziteta određenih vrpci nije toliko značajno, zbog čega B i L uzorci obrađeni ovom otopinom nisu ispitani daljnjim metodama te nisu pripremljeni njihovi biokompoziti.

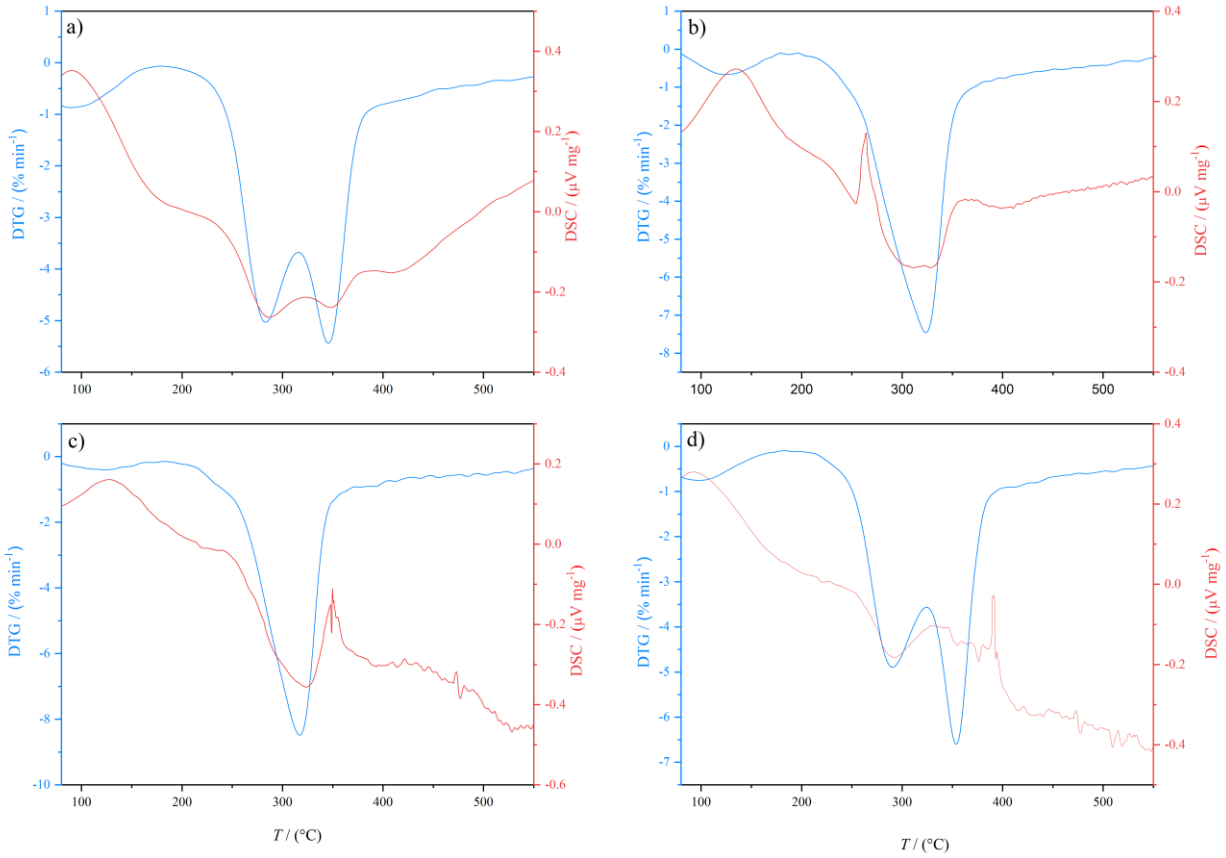


Slika 21. Difraktogrami a)neobrađenog L uzorka, b) L uzorka obrađenog 3 % otopinom NaOH 1 h pri 80 °C, c) L uzorka obrađenog 3 % otopinom NaOH 2,5 h pri 80 °C, d) neobrađenog B uzorka, e) B uzorka obrađenog 3 % otopinom NaOH 1 h pri 80 °C i f) B uzorka obrađenog 3 % otopinom NaOH 2,5 h pri 80 °C

Rezultati analize utjecaja trajanja i vrste predobrade za obje ljuske dani su na slikama 22 i 23. Prikazani termogrami pokazuju slične promjene te smanjenje pika koji odgovara izgaranju nepoželjnih sastavnica s predobradom potvrđuje rezultate koji su potvrdili uspješnost njihovog uklanjanja. Ono što je uočljivo iz prikazanih rezultata jest da duže trajanje obrade ima veći utjecaj na uklanjanje egzotermnog efekta izgaranja lignina i hemiceluloze (Slike 22b i c i 23b i c). Također, predobrada vapnenim mlijekom ne pokazuje veliku učinkovitost njihovog uklanjanja što se slaže s rezultatima FTIR analize. Unatoč tome što su termogrami indicirali još slabije rezultate uklanjanja lignina i hemiceluloze nego je to bio slučaj s predobradom 3 mas.% otopinom NaOH, zbog mogućeg poboljšanja adhezije kroz istaložene kalcijeve faze na površini ljuske, provedena su daljnja ispitivanja na ovim uzorcima.



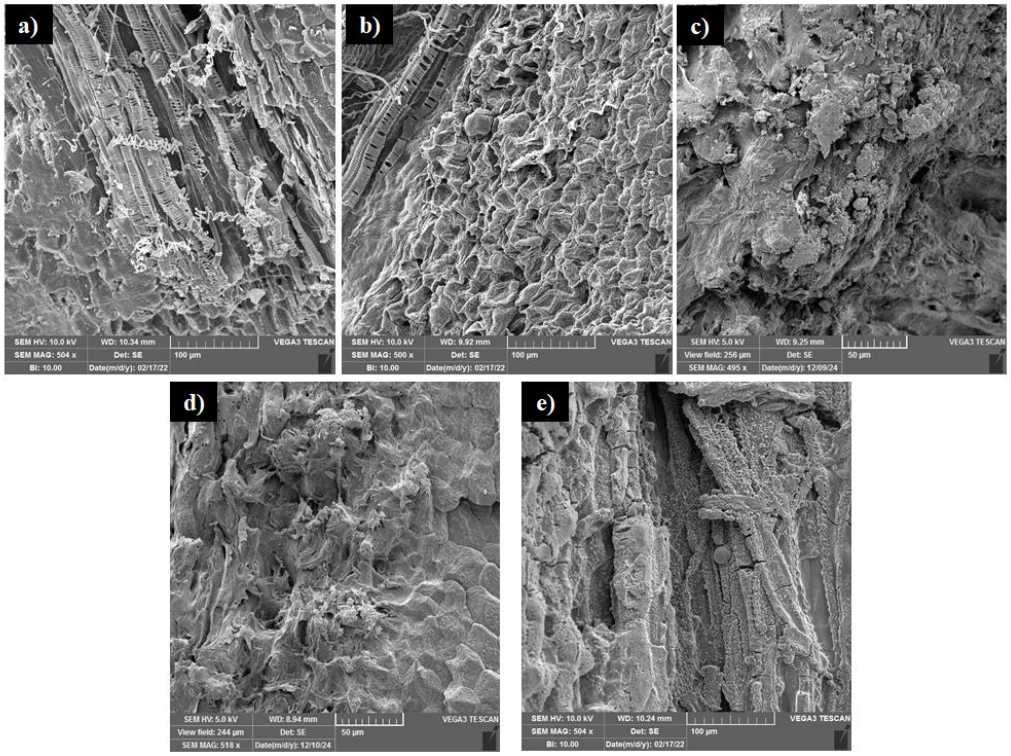
Slika 22. DTA/TGA termogrami a) neobrađene ljuske lješnjaka, b) ljuske lješnjaka obrađene 9 % NaOH 1 h pri 80 °C, c) ljuske lješnjaka obrađene 9 % NaOH 2,5 h pri 80 °C i d) ljuske obrađene vapnenim mlijekom 1 h pri 80 °C



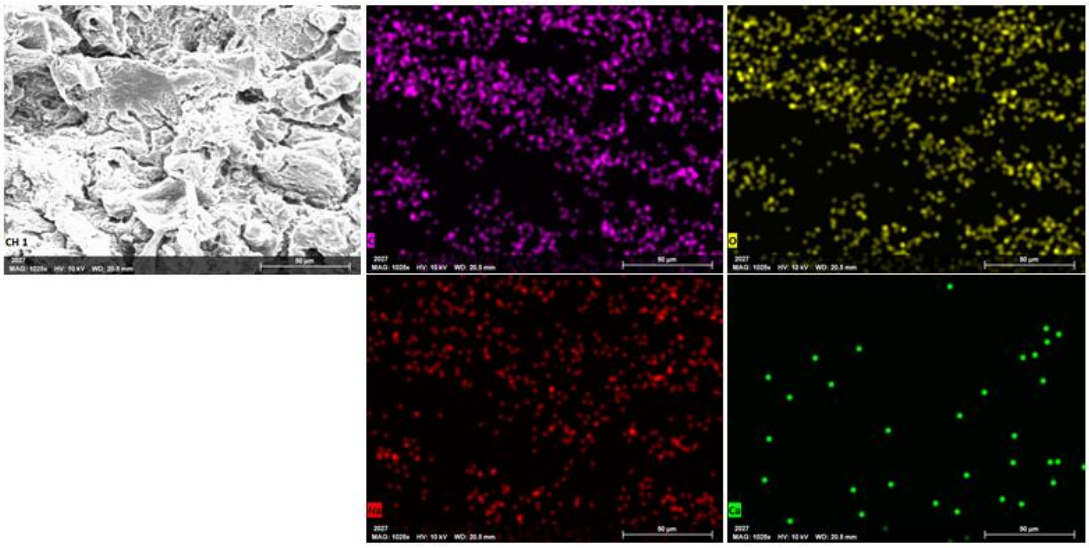
Slika 23. DTA/TGA termogrami a) neobrađene ljuske badema, b) ljuske badema obrađene 9 % NaOH 1 h pri 80 °C, c) ljuske badema obrađene 9 % NaOH 2,5 h pri 80 °C i d) ljuske badema obrađene vapnenim mlijekom 1 h pri 80 °C

4.2.4. SEM analiza uzoraka obrađene i neobrađene ljuske

Rezultati SEM analize ukazuju na promjene morfologije površine ljuske i taloženje poželjnih anorganskih faza nakon predobrade. Na slici 24 prikazane su mikrografije uzoraka L obrađenih natrijevim otopinama. Vidljivo je kako s obradom dolazi do promjene morfologije, odnosno naboravanja oblika koji sačinjavaju ljusku, što može pozitivno utjecati na čvrstoće biokompozita zbog povećanja površine sučelja. [30] Također, tek kod uzoraka obrađenih 2,5 h vidljivo je da dolazi do taloženja natrijevih faza. Iz EDS mapiranja, čiji su rezultati prikazani na slici 25, vidljivo je kako su one raspoređene ravnomjerno po površini ljuske.



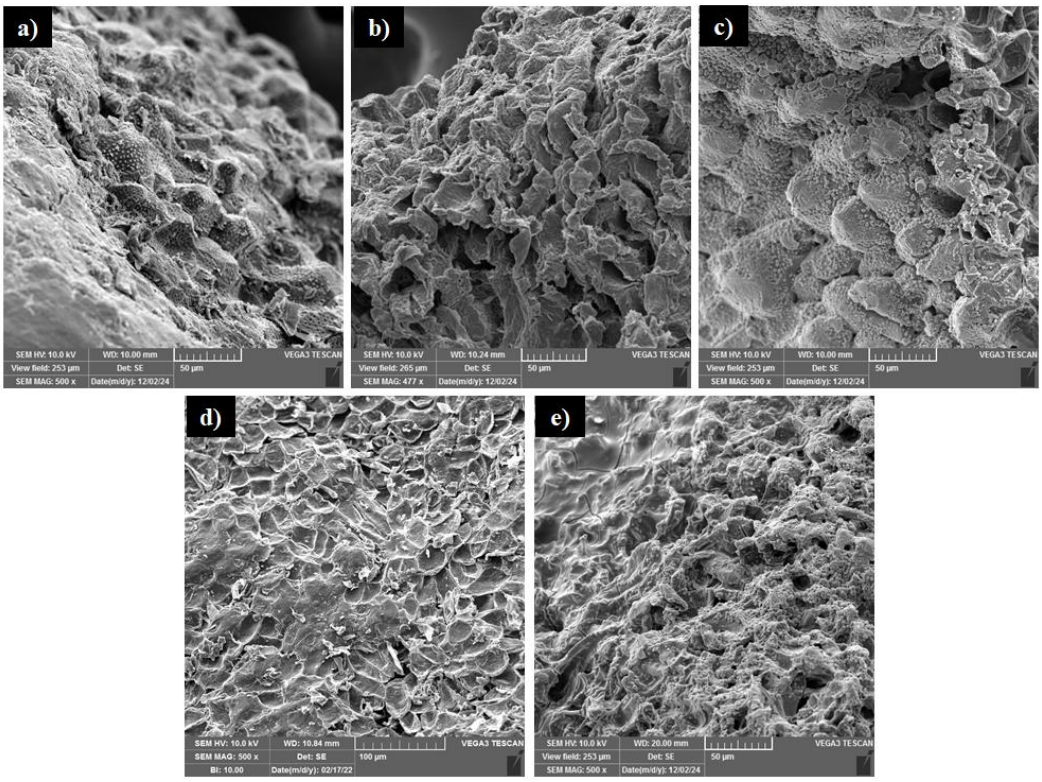
Slika 24. SEM mikrografije a) sirove ljuske lješnjaka, b) ljuske lješnjaka obrađene 6 % NaOH 1 h pri 80 °C, c) ljuske lješnjaka obrađene 6 % NaOH 2,5 h pri 80 °C, d) ljuske lješnjaka obrađene 9 % NaOH 1 h pri 80 °C i e) ljuske lješnjaka obrađene 9 % NaOH 2,5 h pri 80 °C



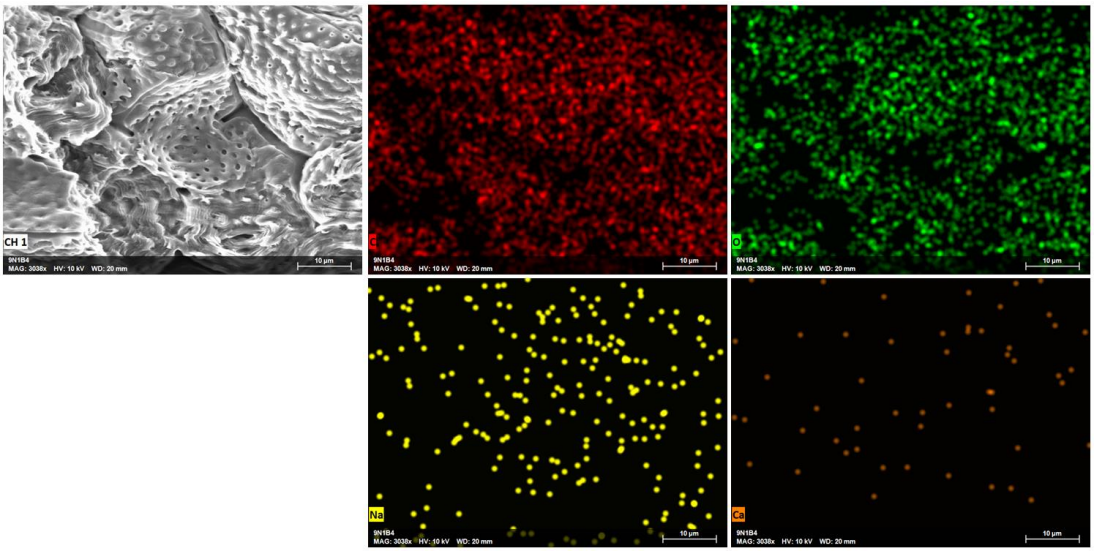
Slika 25. EDS mapa elementnog sastava površine ljuske lješnjaka tretirane 9 % NaOH 2,5 h pri 80 °C

Mikrografije ljuske badema prikazane su na slici 26. Za predobradu s NaOH uočljive su slične promjene kao i kod ljuske lješnjaka. Obradom se povećava hrapavost površine ljuske te se pri dužim vremenima obrade talože veće količine natrijevih faza na površini. Također, EDS mapiranjem je vidljivo kako se istaloženi natrij nalazi ravnomjerno raspoređen po površini uzoraka ljuske, što je i prikazano na slici 27. Može se zaključiti kako istaloženi natrij u obje vrste uzoraka nalazi na površini ili unutar lignocelulozne strukture zbog čega dolazi do efekta mineralizacije ljuske. Kako je riječ o prirodnim materijalima kompleksne i raznolike strukture, dobivene mikrografije i SEM-EDS mape su reprezentativni primjeri rezultata ovih analiza za proučavane materijale.

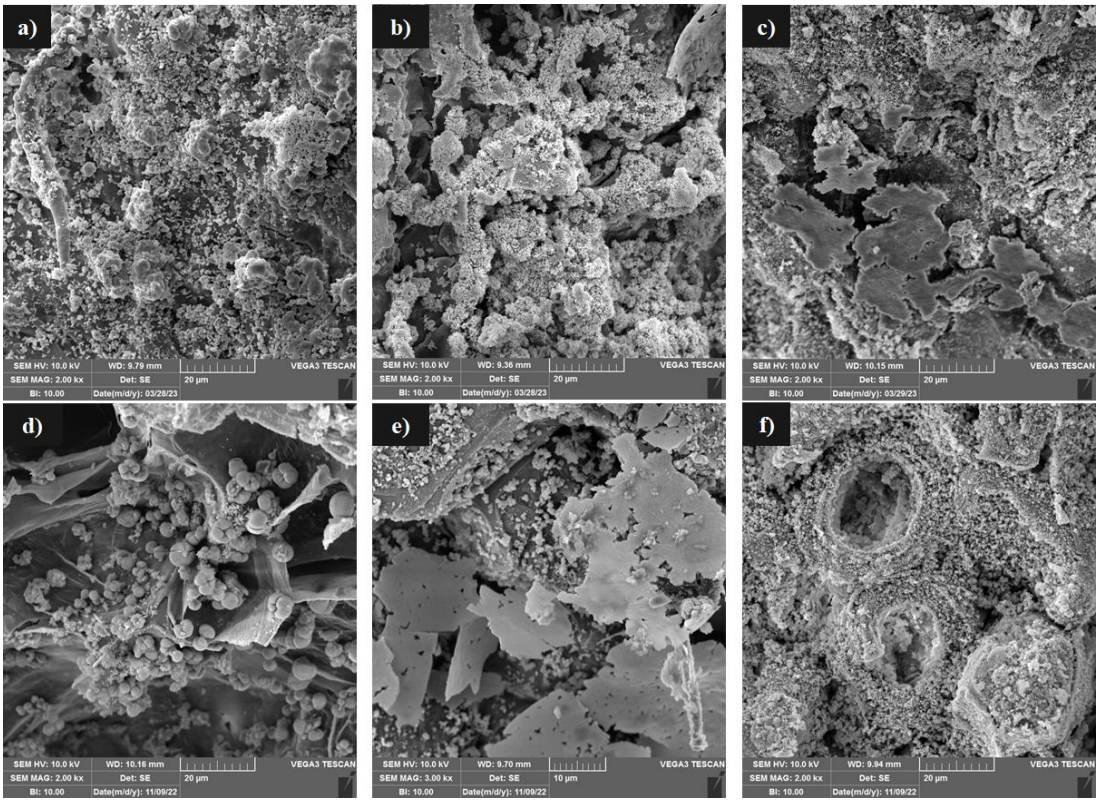
Mikrografije koje odgovaraju obradi vapnenim mlijekom za obje vrste ljuske su dane na slici 28. Vidljive su velike količine istaloženih vrsta koje su posljedica blažeg ispiranja nakon tretmana te je također vidljiv trend povećanja količine istaloženih faza s povećanjem vremena obrade ljuski. Istaložene faze su poželjene jer bi mogle poslužiti kao izvor za nastajanje C-A-S-H gela koji bi mogao poboljšati svojstva biokompozita. Na slici 29 prikazane su SEM-EDS mape uzoraka obje ljuske iz kojih je vidljivo kako je kalcij raspoređen ravnomjerno po površini uz primijećene male količine natrija koji je prirodni dio sastava ljuske.



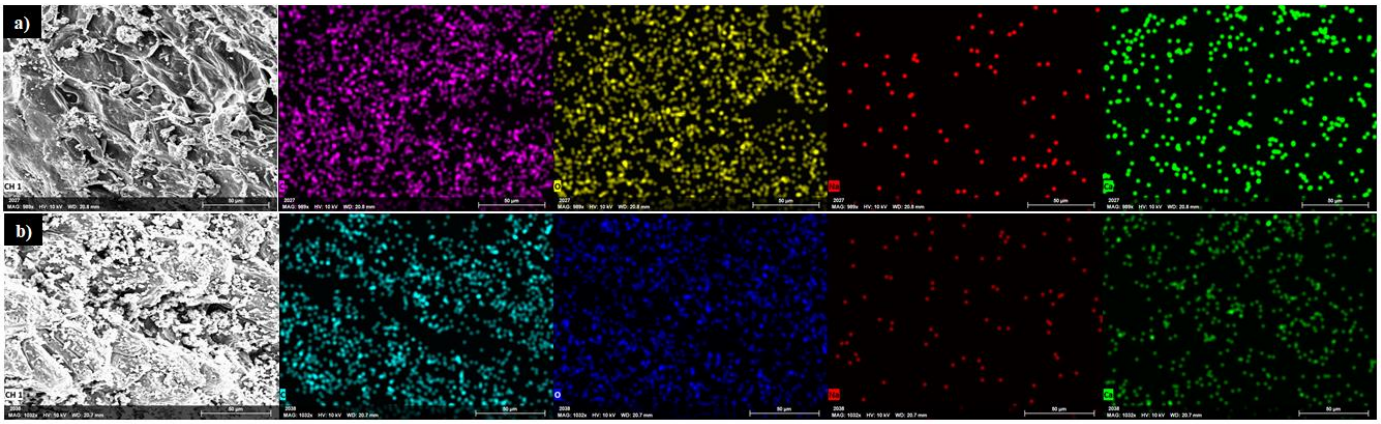
Slika 26. SEM mikrografije a) sirove ljuske badema, b) ljuske badema obrađene 6 % NaOH 1 h pri 80 °C, c) ljuske badema obrađene 6 % NaOH 2,5 h pri 80 °C, d) ljuske badema obrađene 9 % NaOH 1 h pri 80 °C i e) ljuske badema obrađene 9 % NaOH 2,5 h pri 80 °C



Slika 27. SEM-EDS mapa elementnog sastava površine ljuske lješnjaka tretirane 6 % NaOH 1 h pri 80 °C



Slika 28. Mikrografije uzoraka nakon tretmana vapnenim mlijekom: a) ljuska lješnjaka pri 80 °C tijekom 1h, b) ljuska lješnjaka pri 80 °C tijekom 2,5 h, c) ljuska lješnjaka pri sobnoj temperaturi tijekom 24h, d) ljuska badema pri 80 °C tijekom 1h, e) ljuska badema pri 80 °C tijekom 2,5 h, f) ljuska badema pri sobnoj temperaturi tijekom 24h



Slika 29. SEM-EDS mape uzoraka a) ljuske lješnjaka i b) ljuske bademaobrađene vapnenim mlijekom na 80 °C tijekom 1 h

4.2.5. Slobodne površinske energije i parametri adhezije

Slobodne površinske energije (SPE), njihove komponente (γ^p i γ^d) i njihova promjena s predobradom svih uzoraka ljuske dani su u tablici 4. Promjena ukupnih površinskih energija uzoraka L ne pokazuje trend s predobradom, dok su za B uzorke sve dobivene vrijednosti za tretiranu ljusku nešto niže od sirove ljuske. Polarna komponenta (γ^p) uzoraka L pokazuje značajnu promjenu s predobradom vapnenim mlijekom, tj. oštri pad, dok je kod predobrade natrijevom lužinom pri oštrijim uvjetima tretmana vidljiv porast u vrijednostima navedene komponente.

Tablica 4. SPE i njihove komponente

OWRK			γ^d (mJ m^{-2})		γ^p (mJ m^{-2})		γ (mJ m^{-2})	
			Lješnjak	Badem	Lješnjak	Badem	Lješnjak	Badem
Sirova ljuska			25,0	36,7	5,2	13,8	30,2	50,5
$Ca(OH)_2$	1 h, 80 °C		30,1	29,8	0,3	2,1	30,4	31,9
	2,5 h, 80 °C		33,5	39,9	0,1	3,4	33,6	43,3
	24 h, 25 °C		32,6	38,7	0,4	1,6	33	40,3
NaOH	6 %	1 h, 80 °C	18,0	29,1	6,5	3,9	24,5	33,0
		2,5 h, 80 °C	30,7	38,4	9,2	4,6	39,9	43,0
	9 %	1 h, 80 °C	13,4	22,4	7,3	6,6	20,7	29,0
		2,5 h, 80 °C	32,3	34,4	8,8	1,7	41,1	36,1

Obrada vapnenim mlijekom, iako ne uklanja u potpunosti nepoželjne sastavnice, ima za posljedicu taloženje velike količine kalcijevih faza na površinu ljuske koje se blažim procesom ispiranja ne uklanjaju. Površinski istaložene anorganske faze će utjecati na smanjenje polarne komponente u slučaju obrade vapnenim mlijekom, dok je u slučaju obrade natrijevom lužinom provedeno temeljito ispiranje što je rezultiralo minimalnom količinom istaloženih faza. Morfologija površine ljuske koja se mijenja s predobradom također može utjecati na vrijednosti slobodnih površinskih energija. [127,128] Kako nema značajnog trenda i pravila u promjenama vrijednosti SPE, osim smanjenja polarnih komponenti predobradom vapnenim mlijekom, teško ih je povezati s vrstom i uvjetima predobrade.

Kako bi se pokušao procijeniti najefikasniji način predobrade ljuske te optimalni sastav i način priprave geopolimera u svrhu dobivanja biokompozita najboljih mehaničkih svojstava, izračunati su različiti parametri adhezije. U tablici 5 dane su vrijednosti SPE i njihovih komponenti za ispitivane geopolimere u kojima su čvrsti prekursori (M = metakaolin i P = lebdeći pepeo) aktivirani raznim lužnatim otopinama (N = natrijeve aktivacijske otopine i K = kalijeve aktivacijske otopine) i vezani u raznim uvjetima (RT = sobna temperatura i 40 = 40 °C).

Tablica 5. Slobodne površinske energije uzoraka različito pripremljenih geopolimera

Uzorak geopolimera	OWRK		
	γ^d (mJ m^{-2})	γ^p (mJ m^{-2})	γ (mJ m^{-2})
MN40	38,0	24,4	62,4
MNRT	36,2	31,5	67,7
MKRT	38,5	37,7	76,2
PNRT	11,2	63,7	74,9
PKRT	20,3	52,6	72,9

Izračunate vrijednosti slobodnih površinskih energija za ljusku i geopolimere iskorištene su za dobivanje parametara adhezije u koje spadaju rad adhezije (W_{12}), međupovršinska slobodna energija (γ_{12}) te koeficijent razlijevanja (S_{12}). U tablicama 6 i 7 dane su vrijednosti parametara adhezije izračunate OWRK modelom za uzorke L i B u kombinaciji sa svim geopolimernim uzorcima. Najbolja kombinacija ljuske, predobrade i vrste geopolimera daje najveću vrijednost rada adhezije W_{12}, pozitivan koeficijent razlijevanja S_{12} i minimalnu vrijednost međupovršinske slobodne energije γ_{12}.

Tablica 6. Parametri adhezije OWRK modela za ljuske lješnjaka i geopolimere

Ljuska lješnjaka		MN40			MNRT			MKRT			PNRT			PKRT		
		γ_{12}	W_{12}	S_{12}	γ_{12}	W_{12}	S_{12}	γ_{12}	W_{12}	S_{12}	γ_{12}	W_{12}	S_{12}	γ_{12}	W_{12}	S_{12}
Sirova ljuska		8,4	84,2	28,4	12,1	85,7	25,3	16,3	90,0	27,0	34,4	70,7	10,3	24,9	78,1	17,7
$Ca(OH)_2$	1 h 80 °C	16,7	73,1	12,4	25,8	72,2	11,5	31,6	75,0	14,2	58,6	56,7	−14,1	45,7	57,5	−3,3
	2,5 h 80 °C	21,4	74,7	7,5	27,9	73,3	6,1	33,9	76,0	8,7	63,3	45,2	−22,0	49,5	56,9	−10,2
	24 h RT	19,0	76,5	10,5	25,1	75,5	9,5	30,8	78,4	12,4	58,8	49,1	−16,9	45,6	60,3	−5,7
NaOH	6% 1 h 80 °C	9,4	77,5	28,5	12,5	79,6	30,6	16,8	83,9	34,9	29,7	69,7	20,7	22,2	75,1	26,1
	6% 2,5 h 80 °C	4,0	98,3	18,5	6,9	100,7	20,9	10,0	106,0	26,2	28,4	86,4	6,6	18,8	93,9	14,1
	9% 1 h 80 °C	11,3	71,8	30,5	14,0	74,3	33,0	18,3	78,6	37,2	27,4	68,2	26,8	21,4	72,1	30,8
	9% 2,5 h 80 °C	4,1	99,4	17,2	7,0	101,7	19,5	10,3	107,0	24,8	29,7	86,4	4,2	19,7	94,2	12,0

Tablica 7. Parametri adhezije OWRK modela za ljuske badema i geopolimere

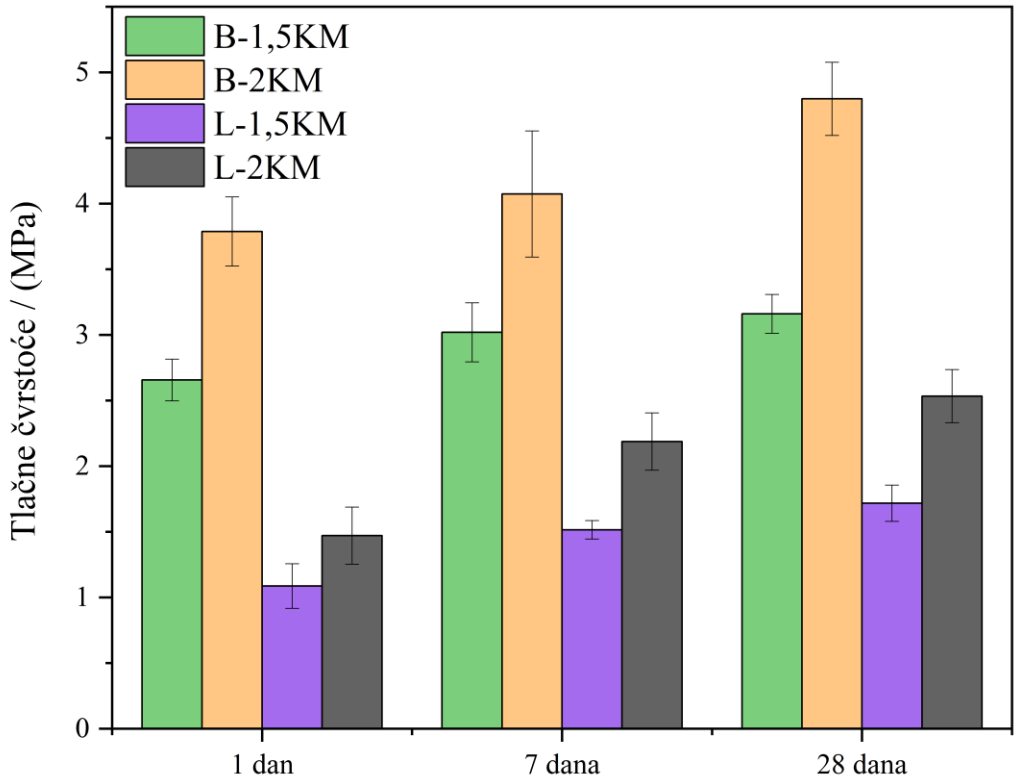
Ljuska badema		MN40			MNRT			MKRT			PNRT			PKRT		
		γ_{12}	W_{12}	S_{12}	γ_{12}	W_{12}	S_{12}	γ_{12}	W_{12}	S_{12}	γ_{12}	W_{12}	S_{12}	γ_{12}	W_{12}	S_{12}
Sirova ljuska		8,4	84,2	28,4	12,1	85,7	25,3	16,3	90,0	27,0	34,4	70,7	10,3	24,9	78,1	17,7
$Ca(OH)_2$	1 h 80 °C	16,7	73,1	12,4	25,8	72,2	11,5	31,6	75,0	14,2	58,6	56,7	−14,1	45,7	57,5	−3,3
	2,5 h 80 °C	21,4	74,7	7,5	27,9	73,3	6,1	33,9	76,0	8,7	63,3	45,2	−22,0	49,5	56,9	−10,2
	24 h RT	19,0	76,5	10,5	25,1	75,5	9,5	30,8	78,4	12,4	58,8	49,1	−16,9	45,6	60,3	−5,7
NaOH	6% 1 h 80 °C	9,4	77,5	28,5	12,5	79,6	30,6	16,8	83,9	34,9	29,7	69,7	20,7	22,2	75,1	26,1
	6% 2,5 h 80 °C	4,0	98,3	18,5	6,9	100,7	20,9	10,0	106,0	26,2	28,4	86,4	6,6	18,8	93,9	14,1
	9% 1 h 80 °C	11,3	71,8	30,5	14,0	74,3	33,0	18,3	78,6	37,2	27,4	68,2	26,8	21,4	72,1	30,8
	9% 2,5 h 80 °C	4,1	99,4	17,2	7,0	101,7	19,5	10,3	107,0	24,8	29,7	86,4	4,2	19,7	94,2	12,0

Uzevši u obzir rezultate parametara adhezije, dane u tablici 6 biokompozite najboljih svojstava tvorit će ljuska lješnjaka obrađena sa 6 mas.% NaOH tijekom 2,5 h pri 80 °C, što se i slaže sa svim dosadašnjim rezultatima ispitivanja utjecaja predobrade. Parametri adhezije ljuske badema ukazuju da bi neobrađena ljuska trebala tvoriti biokompozite s najboljim mehaničkim svojstvima. Ovakav rezultat u neskladu je s literaturnim podacima [129] kao i s potrebom uklanjanja svih ekstraktivnih spojeva i smanjenja površinskih -OH skupina. Stoga je ovaj zaključak odbačen te je odabrana slijedeća najbolja vrsta predobrade s 6 mas.% NaOH u trajanju od 2,5 h pri 80 °C, osim za geopolimere pripremljene iz lebdećeg pepela aktiviranog natrijevim otopinama gdje je optimalna predobrada s 9 mas.% NaOH tijekom 2,5 h pri 80 °C.

4.3. Mehanička i toplinska svojstva pripremljenih biokompozita

4.3.1. Tlačne čvrstoće

Ispitivanje tlačnih čvrstoća kompozita često se koristi za ocjenu učinkovitosti načina njihove pripreme. [130] Tako su i u ovome radu tlačne čvrstoće korištene kao mjerodavno svojstvo za odabir optimalnih uvjeta pripreme i predobrade biokompozita ljuske orašastih plodova i geopolimera. Nadalje, kako bi se utvrdila signifikantnost dobivenih rezultata korišten je Welchov t-test uz nul hipotezu koja glasi: srednje vrijednosti čvrstoća dvaju različitih uzoraka biokmpozita su iste uzimajući u obzir veličinu odstupanja odnosno standardnu devijaciju. Welchov t-test prikladan je za primjenu u slučaju malog broja uzoraka. [131,132] Na slici 30 prikazane su izmjerene tlačne čvrstoće uzoraka i njihova odstupanja za uzorke pripremljene s varirajućim omjerima matrice (geopolimera) i punila (ljuske orašastih plodova). Omjeri ljuske i geopolimera koji su ispitani bili su 1, 1,5 i 2 no podaci uzoraka s omjerom 1 nisu prikazani budući da su se kompoziti s ovim omjerom raspadali već tijekom vađenja iz kalupa. Za ove uzorke mehanička svojstva nije bilo moguće utvrditi čak ni nakon 28 dana očvršćivanja. Biokompoziti ljuske badema imaju 35 % veće čvrstoće pri omjeru 2 u odnosu na omjer 1,5, te nakon 28 dana dostižu tlačne čvrstoće od 4,8 MPa. Ljuske lješnjaka imaju sličnu razliku od 31 %, dok su im maksimalne čvrstoće 2,5 MPa.



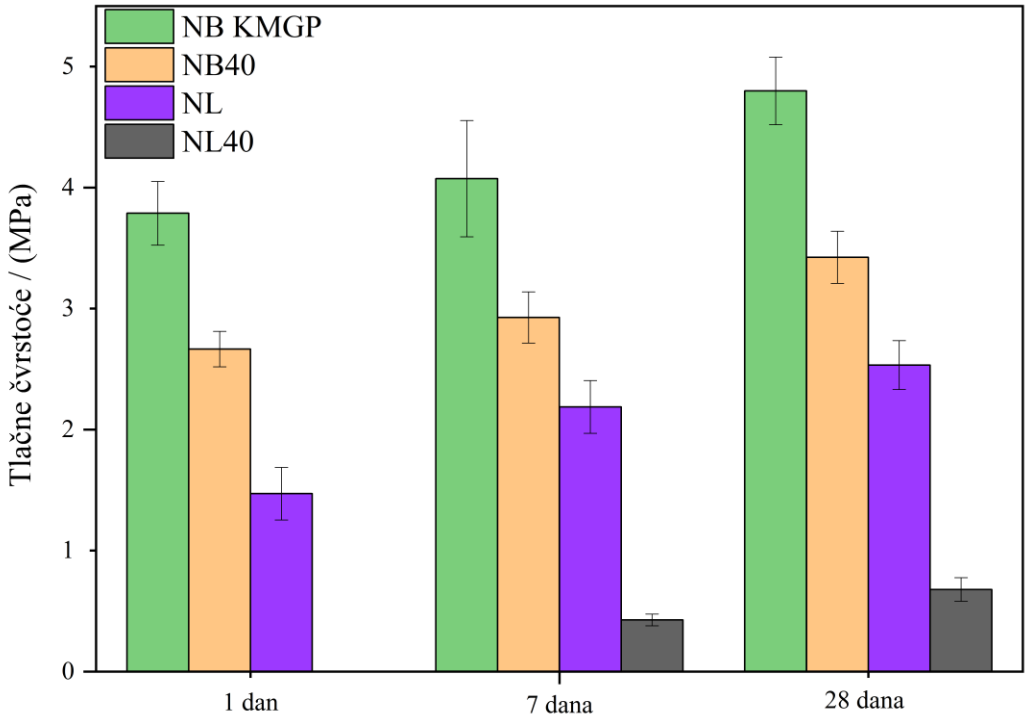
Slika 30. Tlačne čvrstoće uzoraka biokompozita neobrađenih ljuski i kalijevih metakaolin geopolimera s varirajućim omjerima ljuske i geopolimera

Korištenjem jednadžbe (9) izračunati su parametari slobode (*df*) te je potom iz tablice vrijednosti za dvosmjerni t-test i razinu signifikantnosti 0,05 očitana kritična vrijednost (t_{krit}) varijable *t*. [133] U tablici 8 dani su podaci za ovaj sustavna temelju kojih je nul hipoteza potvrđena ili odbačena. Vidljivo je kako su u skoro svim slučajevima izračunate *t* vrijednosti veće od kritičnih te se za njih nul hipoteza može odbaciti. Jedini slučaj u kojem se nul hipoteza ne može odbaciti jest čvrstoća uzoraka L-1,5KM nakon 1 dana očvršćivanja. Međutim, kako je riječ o vremenu u kojem ovakvi uzorci pokazuju najmanje čvrstoće te kako je nul hipoteza za isti uzorak nakon 7 i 28 dana očvršćivanja odbačena, može se tvrditi kako postoji signifikatna razlika u čvrstoćama bikompozita s različitim omjerom otpadne ljuske lješnjaka i geopolimernog veziva. U daljnjoj pripremi kompozita koristio se omjer 2 koji je pokazao najveće tlačne čvrstoće.

Tablica 8. Parametri Welchovog t testa za određivanje signifikantnosti omjera geopolimera i otpadne ljuske

	df			t_{krit}			$\|t\|$			Nul hipoteza odbačena	
Dani	1	7	28	1	7	28	1	7	28	1	7	28
B-1,5KM x B-2KM	3,08	4,26	4,56	3,15	2,72	2,66	6,60	3,97	10,38	+	+	+
L-1,5KM x L-2KM	3,72	3,61	5,29	2,89	2,93	2,53	2,53	5,86	6,66	-	+	+

S odabranim omjerom u sljedećem koraku je provedena priprema biokompozita pri različitim temperaturama vezanja kako bi se odabrali optimalni uvjeti vezanja. Već tijekom pripreme uzoraka za ispitivanje površinskih svojstava mjerenjem kontaktnog kuta, geopolimeri vezani na 80 °C raspadali su se prilikom vađenja iz kalupa. Uzevši to u obzir, pripremljeni B-KM i L-KM kompoziti su vezani samo na sobnoj temperaturi i 40 °C te su njihove čvrstoće prikazane na slici 31. Povišene temperature vezanja u pravilu pozitivno utječu na povećanje čvrstoća geopolimera, no u ovome sustavu to očito nije slučaj. Glavni razlog razvoja većih čvrstoća pri povišenim temperaturama je kinetika raekcija geopolimerizacije, brža reakcija dovodi do ranijeg razvoja veće čvrstoće. Međutim, u sustavima koji nisu dobro izolirani moguć je gubitak vode isparavanjem tijekom vezanja, što inhibira reakcije geopolimerizacije jer je voda medij u kojem se one odvijaju. Također, prevelike brzine reakcija geopolimerizacije mogu uzrokovati brzi nastanak produkta koji obavija zrno te tako sprječava njegovo daljnje otapanje. Naposlijetku, pri povišenim temperaturama vezanja geopolimera nastaje poroznija struktura koja također može imati slabija mehanička svojstva. [50,51] Alsina i suradnici ispitali su upijanje vode raznih biokompozita i njihovih lignoceluloznih punila u ovisnosti o temperaturi. Iako nema značajne razlike u maksimalnoj količini apsorbirane vode nakon 450 h namakanja, rezultati apsorpcije vode unutar prvih 50 h sati ukazuju na veću apsorpciju pri povišenim temperaturama. [134] Rezultati tlačnih čvrstoća L-KM i B-KM biokompozita ukazuju na negativan trend s porastom temperature vezanja. Biokompoziti B vezani na sobnoj temperaturi imaju 29 % veće čvrstoće, dok je ta razlika za L uzorke 79 %.



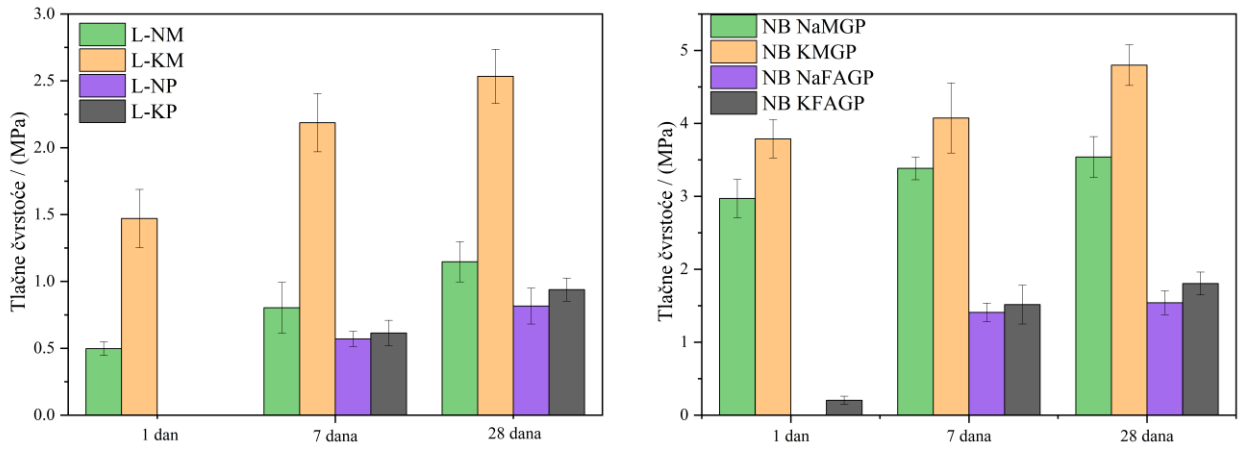
Slika 31. Tlačne čvrstoće uzoraka biokompozita neobrađenih ljuski i kalijevih metakaolin geopolimera vezanih na sobnoj temperaturi i 40 °C

Manje čvrstoće uzoraka koji su vezali pri višim temperaturama mogu se objasniti dvojakim efektom. Ljuske pri višim temperaturama upijaju više vode čime se uklanja medij u kojem se razvija geopolimerni gel te bržim i nepotpunim razvojem geopolimerne faze čime se smanjuje veza između geopolimerne matrice i punila. Iz statističke analize prikazane u tablici 9 vidljivo je kako su sve nul hipoteze odbačene te se može tvrditi kako su uvjeti vezanja pri sobnoj temperaturi bolji za pripremu ove vrste biokompozita.

Tablica 9. Parametri Welchovog t testa za određivanje signifikantnosti temperature vezanja biokompozita

	df			t_{krit}			$\|t\|$			Nul hipoteza odbačena		
Dani	1	7	28	1	7	28	1	7	28	1	7	28
B-KM x B-KM40	3,14	4,12	4,96	3,13	2,75	2,58	6,45	4,37	7,35	+	+	+
L-KM x L-KM40	/	3,29	4,32	/	3.26	2.71	/	15,76	16,52	/	+	+

S odabranim omjerom i temperaturom vezanja pripremljeni su biokompoziti neobrađenih ljuski i geopolimera dvaju različitih čvrstih prekursora aktiviranih kalijevim i natrijevim otopinama. Svrha ovog koraka je odabir čvrstog prekursora za daljnju pripremu biokompozita. Na slici 32 dane su tlačne čvrstoće, a u tablici 10 prikazani su parametri Welchovog t-testa za uzorke biokompozita sirove ljuske lješnjaka i badema pripremljenih iz različitih aktivacijskih otopina i čvrstih prekursora. Iz grafičkog prikaza je vidljivo kako biokompoziti pripremljeni aktivacijom metakaolina imaju značajno bolja svojstva od biokompozita lebdećeg pepela za obje sirove ljuske.



Slika 32. Tlačne čvrstoće biokompozita sirove ljuske lješnjaka i badema s varirajućim čvrstim prekursorima i aktivacijskim otopinama

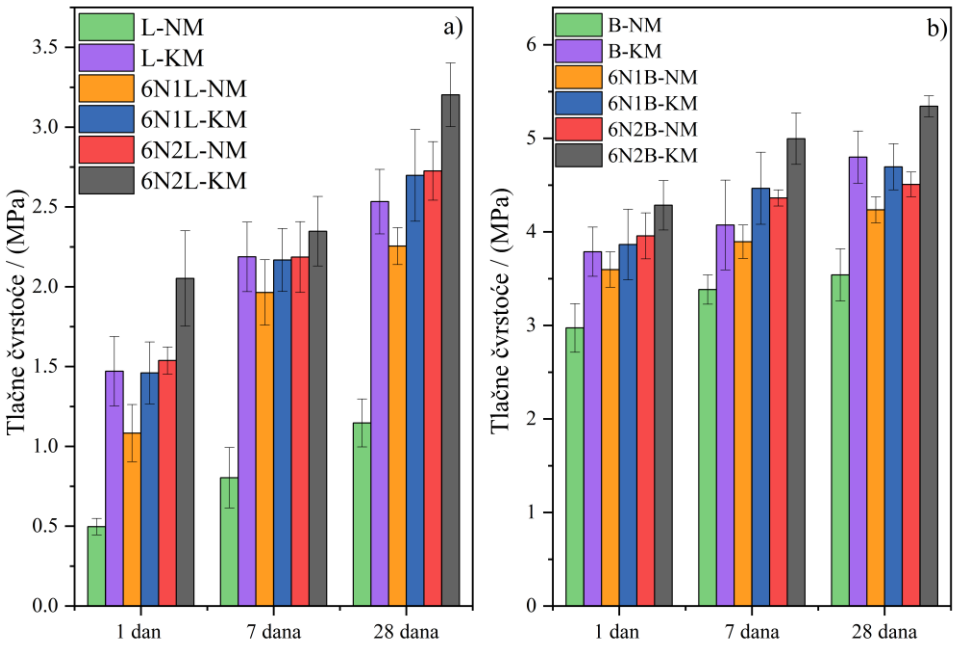
Krajnje čvrstoće metakaolin biokompozita L u kojima je aktivacija provedena natrijevim otopinama veće su za 28 % od biokompozita lebdećeg pepela. Također, aktiviranje kalijevim otopinama daje 73 % veće čvrstoće metakaolin biokompozita L. Za biokompozite B moguće je primijetiti slične razlike gdje metakaolin geopolimeri aktivirani natrijevim i kalijevim otopinama imaju 56 % i 62 % veće čvrstoće od geopolimera lebdećeg pepela. Najveće čvrstoće za ljusku L imao je uzorak L-KM s 2,53 MPa te za ljusku B uzorak B-KM s 4,79 MPa. Nadalje, uzorcima biokompozita s lebdećim pepelom nije bilo moguće izmjeriti čvrstoće nakon jednog dana očvršćivanja, s iznimkom B-KP uzorka. Manje čvrstoće geopolimera pripremljenih iz čistog lebdećeg pepela u usporedbi s geopolimerima dobivenim iz drugih poznatih čvrstih prekursora su česta pojava. Velike količine izrazito kristalnih faza prisutnih u lebdećem pepelu su slabo reaktivne te ne doprinose razvoju čvrstoća, a stvorena geopolimerna struktura je izrazito porozna. [135] Parametri t-testa ukazuju na odbacivanje nul hipoteze u svim slučajevima, osim u slučaju

usporedbe uzoraka metakaolina i lebdećeg pepela aktiviranih natrijevim aktivacijskim otopinama mjerenim nakon 7 dana očvršćivanja. Na temelju rezultata prikazanih na slici 32 i statističke analize prikazane u tablici 10 zaključeno je da će se za pripremu kompozita s obje vrste ljuske geopolimer pripravljati iz metakaolina kao čvrstog prekursora.

Tablica 10. Parametri Welchovog t-testa za određivanje signifikantnosti utjecaja vrste čvrstog prekursora za ljusku lješnjaka

	df			t_{krit}			$\|t\|$			Nul hipoteza odbačena	
Dani	1	7	28	1	7	28	1	7	28	1	7	28
L-NM x L-NP	/	3,67	5,92	/	2,91	2,46	/	2,33	3,29	/	-	+
L-KM x L-KP	/	4,29	4,06	/	2,72	2,76	/	12,89	14,50	/	+	+
B-NM x B-NP	/	5,77	4,87	/	2,47	2,59	/	19,53	12,33	/	+	+
B-KM x B-KP	2,18	4,68	4,72	4,10	2,64	2,63	23,04	9,31	18,71	+	+	+

Kao zadnji korak ispitivanja uvjeta pripreme bio je provjeren utjecaj vrste aktivacijske otopine na tlačne čvrstoće biokompozita. Uz kompozite neobrađene ljuske pripremljeni su i kompoziti ljuske obrađene 6 mas.% otopinom NaOH koristeći metakaolin aktiviran natrijevim i kalijevim otopinama. Poznato je kako natrijeve aktivacijske otopine karakterizira bolji prvi korak geopolimerizacije, odnosno efikasnije otapanje čvrstih prekursora te nastajanje manje porozne mikrostrukture tijekom očvršćivanja. Glavna razlika u ishodu procesa geopolimerizacije kalijevog i natrijevog iona je viši stupanj kondenzacije i veća poroznost. No, iako natrijevi geopolimeri često imaju veće čvrstoće, one ne ovise samo o aktivacijskoj otopini te je za razne sustave potrebno naći optimalne uvjete za dobivanje poželjnih mehaničkih i ostalih svojstava. Nadalje, kalijevim otopinama dobivaju se lakše obradive paste koje imaju brže vrijeme vezanja, dok njihovi geopolimeri imaju manje toplinske provodljivosti kao posljedicu poroznije strukture. [74,136,137]



Slika 33. Tlačne čvrstoće biokompozita a) ljuske lješnjaka i b) ljuske badema s različitim aktivacijskim otopinama

Slika 33 sadrži tlačne čvrstoće za obje vrste ljuske s varijajućim aktivacijskim otopinama. Može se uočiti kako veće tlačne čvrstoće daje metakaolin aktiviran kalijevim otopinama, što potvrđuje i statistička analiza dana u tablicama 11 i 12. Također, kako kalijem aktivirani geopolimeri imaju manje toplinske provodljivosti [137] a cilj ovoga rada je biokompozitni izolacijski materijal, za pripremu biokompozita i ispitivanje utjecaja predobrade ljuske na njihova svojstva odabrana je kalijeva aktivacijska otopina.

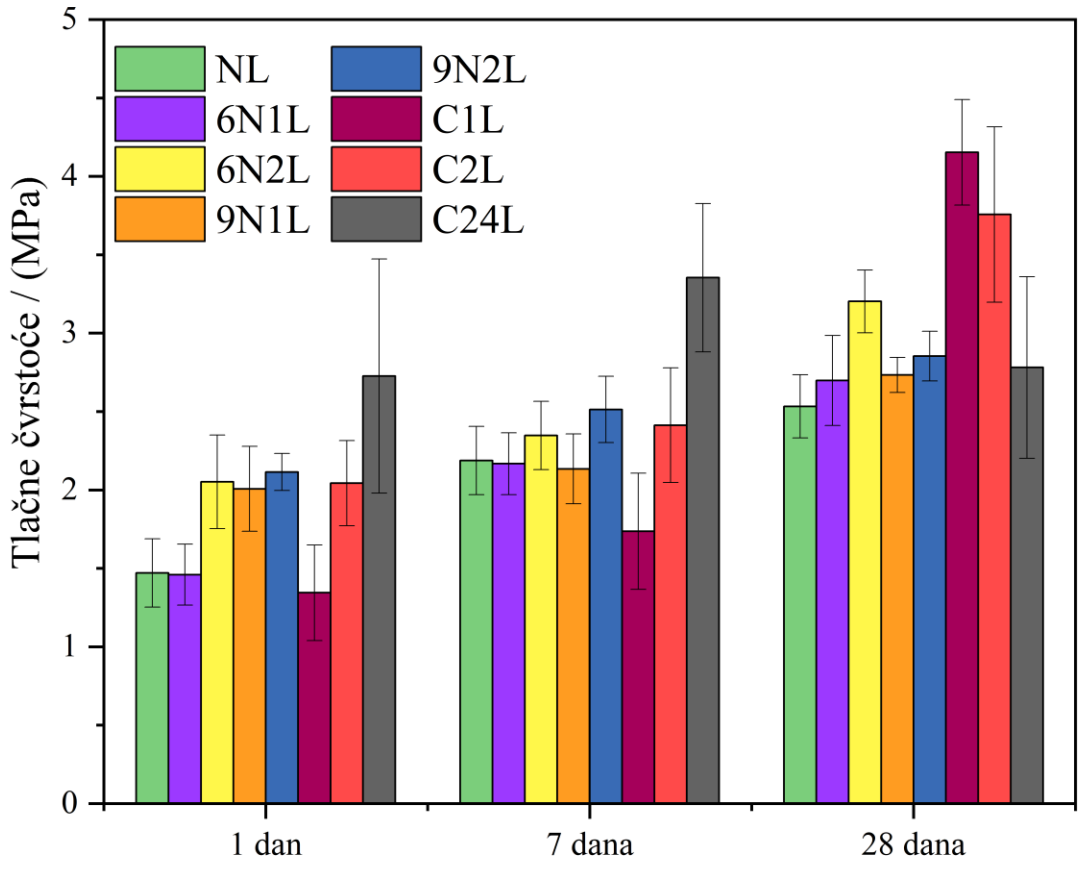
Tablica 11. Parametri Welchovog t-testa za određivanje signifikantnosti utjecaja aktivacijske otopine za ljusku lješnjaka

	df			t_{krit}			$\|t\|$			Nul hipoteza odbačena		
Dani	1	7	28	1	7	28	1	7	28	1	7	28
L-NM x L-KM	2,22	5,88	5,53	4,05	2,46	2,51	7,55	9,58	11,01	+	+	+
6N1L-NM x 6N1L-KM	5,96	5,98	3,95	2,44	2,45	2,77	2,84	1,42	2,85	+	-	+
6N2L-NM x 6N2L-KM	3,48	4,50	4,20	2,98	2,67	2,74	3,31	0,97	3,23	+	-	+

Tablica 12. Parametri Welchovog t-testa za određivanje signifikantnosti utjecaja aktivacijske otopine za ljusku badema

	df			t_{krit}			$\|t\|$			Nul hipoteza odbačena		
Dani	1	7	28	1	7	28	1	7	28	1	7	28
B-NM x B-KM	3,99	3,63	6	2,78	2,936	2,45	3,82	2,74	6,39	+	-	+
6N1B-NM x 6N1B-KM	4,63	4,51	4,74	2,65	2,67	2,62	1,28	2,69	3,24	-	+	+
6N2B-NM x 6N2B-KM	5,97	3,60	4,83	2,45	2,93	2,61	1,81	4,4	9,00	-	+	+

Budući da se rad nadalje bavi samo uzorcima sirovih i različito predobrađenih ljuski zamiješanih s metakaolinom aktiviranim alkalnim kalijevim otopinama, u kraticama uzoraka će biti izostavljen dio koji označava vrstu geopolimera u biokompozitnom materijalu. Prema rezultatima parametara adhezije danima u tablicama 6 i 7, najbolju adheziju, odnosno najveće čvrstoće trebale bi imati obje ljuske predobrađene 6 % otopinom NaOH pri 80 °C tijekom 2,5 h, no to nije tako slučaj za sve vrste predobrade. Obrada vapnenim mlijekom, iako slabije uklanja nepoželjne komponente, utječe na povećanje tlačnih čvrstoća. Ovo zapažanje potvrđuje hipotezu o poboljšanju svojstava zbog taloženja kalcijevih spojeva na površini, koji će tvoriti C-S-H ili C-A-S-H gel kroz reakcije s gepolimernom pastom tijekom očvršćivanja. Kako ne bi došlo do nepreglednosti i komplikacija tijekom statističke analize, rezultati Welchevog t-testa bit će dani samo za rezultate nakon 28 dana očvršćivanja geopolimera u biokompozitima. Uz to će biti prikazani rezultati samo za odabrane kombinacije uzoraka kako bi se ispitale tvrdnje vezane uz poboljšanje čvrstoća.



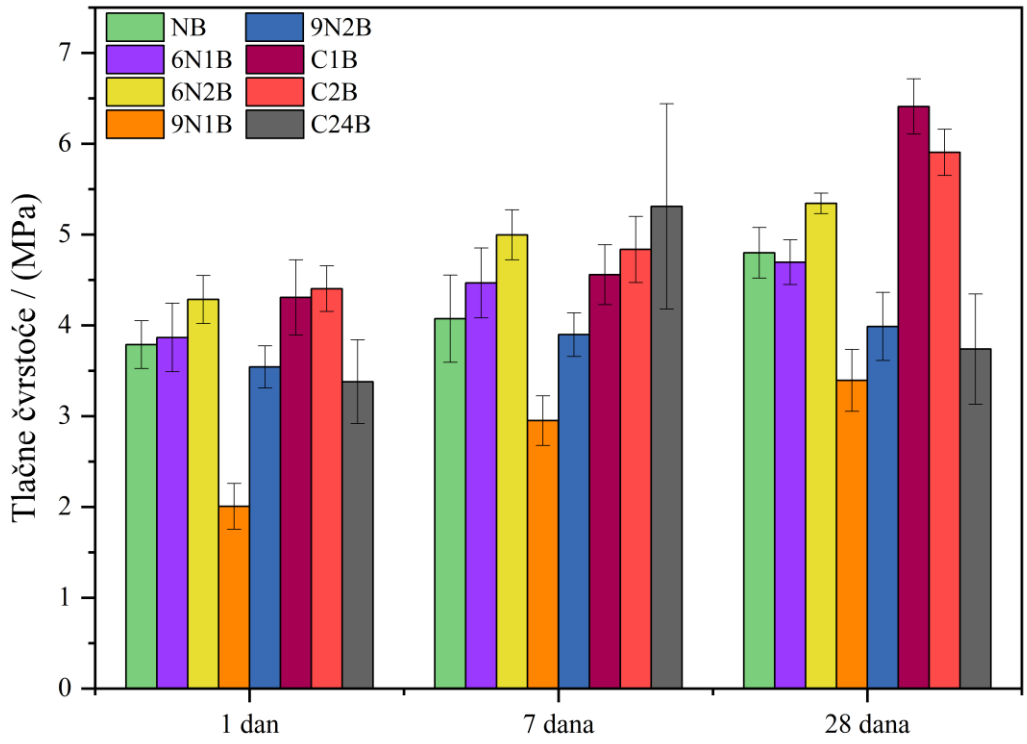
Slika 34. Tlačne čvrstoće biokompozita sirovih i obrađenih ljuski lješnjaka s geopolimerom dobivenim aktivacijom metakaolina kalijevim otopinama

Najveće čvrstoće biokompozita ljuske lješnjaka od 4,15 MPa, nakon 28 dana očvršćivanja daju C1L uzorci koji imaju 23 % veće čvrstoće od 6N2L biokompozita koji su prema parametrima adhezije trebali tvoriti najbolje kompozitne materijale. Također, C1L uzorci imaju 39 % veće čvrstoće od biokompozita pripremljenih sa sirovom ljuskom. Na prvi pogled iz slike 34 se čini kao da bi najbolja svojstva trebala dati C24L ljuska prema čvrstoćama nakon 1 i 7 dana očvršćivanja. Međutim, zbog izrazito velikih odstupanja izmjerenih čvrstoća za sve uzorke, ne može sa sigurnošću tvrditi da uzorak C24L pokazuje najveće čvrstoće u ranijim danima niti da izmjereni pad čvrstoće u mjerenju nakon 28 dana odražava stvarno stanje. Rezultati statističke analize dani u tablici 13 potvrđuju prethodne tvrdnje. Jedino prihvaćanjem nul hipoteze u slučaju usporedbe C1L i C2L uzoraka, možemo ustvrditi kako ne postoji značajan utjecaj trajanja predobrade vapnenim mlijekom na 80 °C za biokompozite ljuske lješnjaka.

Tablica 13. Parametri Welchovog t-testa za određivanje signifikantnosti utjecaja predobrade ljuske lješnjaka na tlačne čvrstoće pripremljenih biokompozita

Uzorci	NLx6N2L	NLx9N2L	NLxC1L	6N2Lx9N2L	C1LxC2L	6N2LxC1L
df	4,48	5,67	4,92	4,79	5,66	4,87
t_{krit}	2,67	2,48	2,59	2,61	2,49	2,60
$\|t\|$	4,36	2,49	8,26	2,62	1,08	4,66
Nul hipoteza odbačena	+	+	+	+	-	+

Na slici 35 dane su tlačne čvrstoće biokompozita ljuske badema iz kojih je vidljivo kako kao i kod lješnjaka, ljuske predobrađene vapnenim mlijekom postižu najveće vrijednosti. C1B kompoziti imaju prosječne čvrstoće od 6,41 MPa, što je razlika od 25 i 17 % za biokompozite sirove i 6N2B ljuske. Uzorci dobiveni C24B ljuskom pokazuju slična svojstva kao i C24L biokompoziti, dok statistička analiza dana u tablici 14 ukazuje na odbacivanje svih nul hipoteza te za uzorke C1B možemo tvrditi da daju bolja svojstva od uzoraka C2B. Moguće je kako prevelika količina istaloženih kalcijevih faza na površini uzrokuje pad čvrstoća, tj. negativno doprinosi njihovom razvoju tijekom vezanja geopolimera u ovoj vrsti biokompozita zbog čega uzorci C1L/B i C24L/B imaju lošija svojstva.



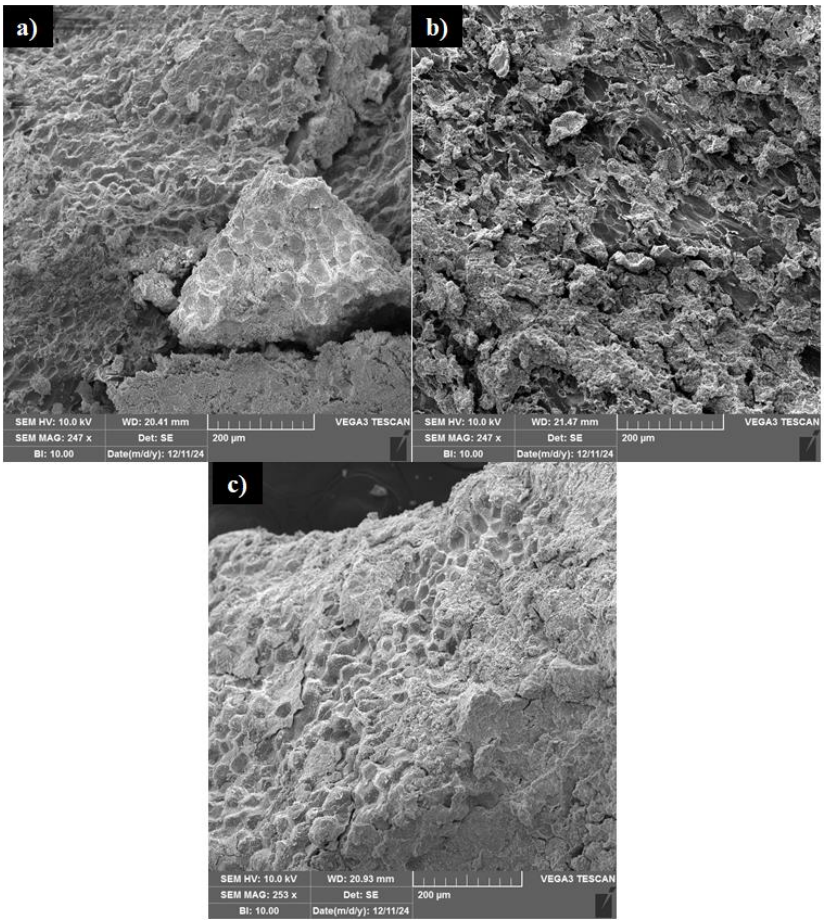
Slika 35. Tlačne čvrstoće biokompozita sirovih i obrađenih ljuski badema sa geopolimerom dobivenim aktivacijom metakaolina kalijevim otopinama

Tablica 14. Parametri Welchovog t-testa za određivanje signifikantnosti utjecaja predobrade ljuske badema na tlačne čvrstoće pripremljenih biokompozita

Uzorci	NBx6N2B	NBx9N2B	NBxC1B	6N2Bx9N2B	C1BxC2B	6N2BxC1B
df	4,15	5,54	5,95	3,68	5,81	3,99
t_{krit}	2,74	2,50	2,45	2,90	2,47	2,78
$\|t\|$	3,54	3,47	7,80	6,83	2,55	6,44
Nul hipoteza odbačena	+	+	+	+	+	+

Kako bi se pokušala potvrditi hipoteza poboljšanja svojstava geopolimera nastankom kalcijevih faza iz istaloženog površinskog kalcijevog karbonata, uzorci biokompozita B-KMGP, 6N2B-KMGP te C1B-KMGP ispitani su SEM-EDS i FTIR analizama. Rezultati primjene SEM metode (slika 36) su ukazali na lošiju adheziju sirovih od 6N2B te C1B ljuski i geopolimera. Iako je vidljiva poboljšana adhezija za 6N2B uzorke, kod C1B ljuski ona je puno značajnija. Na mikrografiji 36b je vidljiva geopolimerna faza u obliku manjih nepravilnih komadića koja

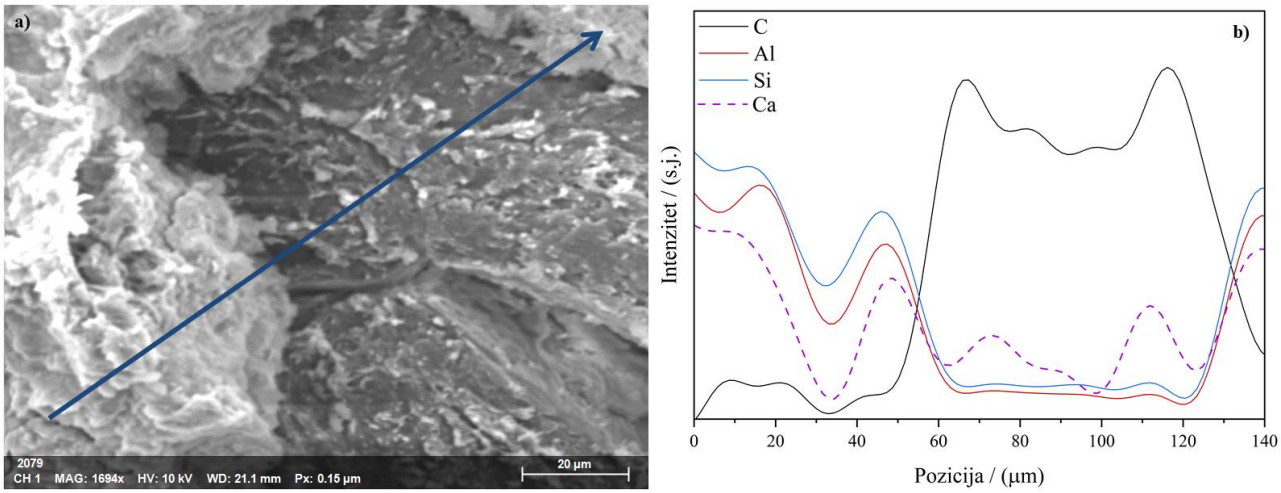
nepotpuno prekriva površinu ljuske, dok je kod C1B ljuske odvojene iz biokompozita vidljivo bolje prekrivanje površine gepolimerom.



Slika 36. SEM mikrografije a) komadića ljuske izdvojenih iz B-KM, b) 6N2B-KM i c) C1B-KM biokompozita.

SEM-EDS mapiranjem površine ljuske provedena je elementalna analiza iz koje slijedi da je kalcij ravnomjerno raspoređen po cijeloj površini uzoraka, bilo ljuske, bilo geopolimera. Također, na uzorcima B i 6N2B nije bilo moguće odrediti maseni udio kalcija, iako je prisutan u metakaolinu, čiji je sastav dan na početku ovoga poglavlja, dok je kod C1B dobiven maseni udio od ~ 0,6 %. Također, snimanjem linijskog EDS profila, prikazanog na slici 37, utvrđeno je da je udio kalcija neznatno veći u geopolimernoj fazi. Intenziteti karakterističnog zračenja kalcija duž linije na slici 37a uvećani su 10 puta kako bi odziv bio vidljiv grafičkom prikazu raspodjele udjela elemenata po liniji (slika 37b). Na točnost EDS analize utječe morfologija uzorka, a

budući da se ovdje radi o uzorcima izrazito nepravilne, reljefne površine, teško je odrediti stvarni udio kalcija i njegovu raspodjelu.

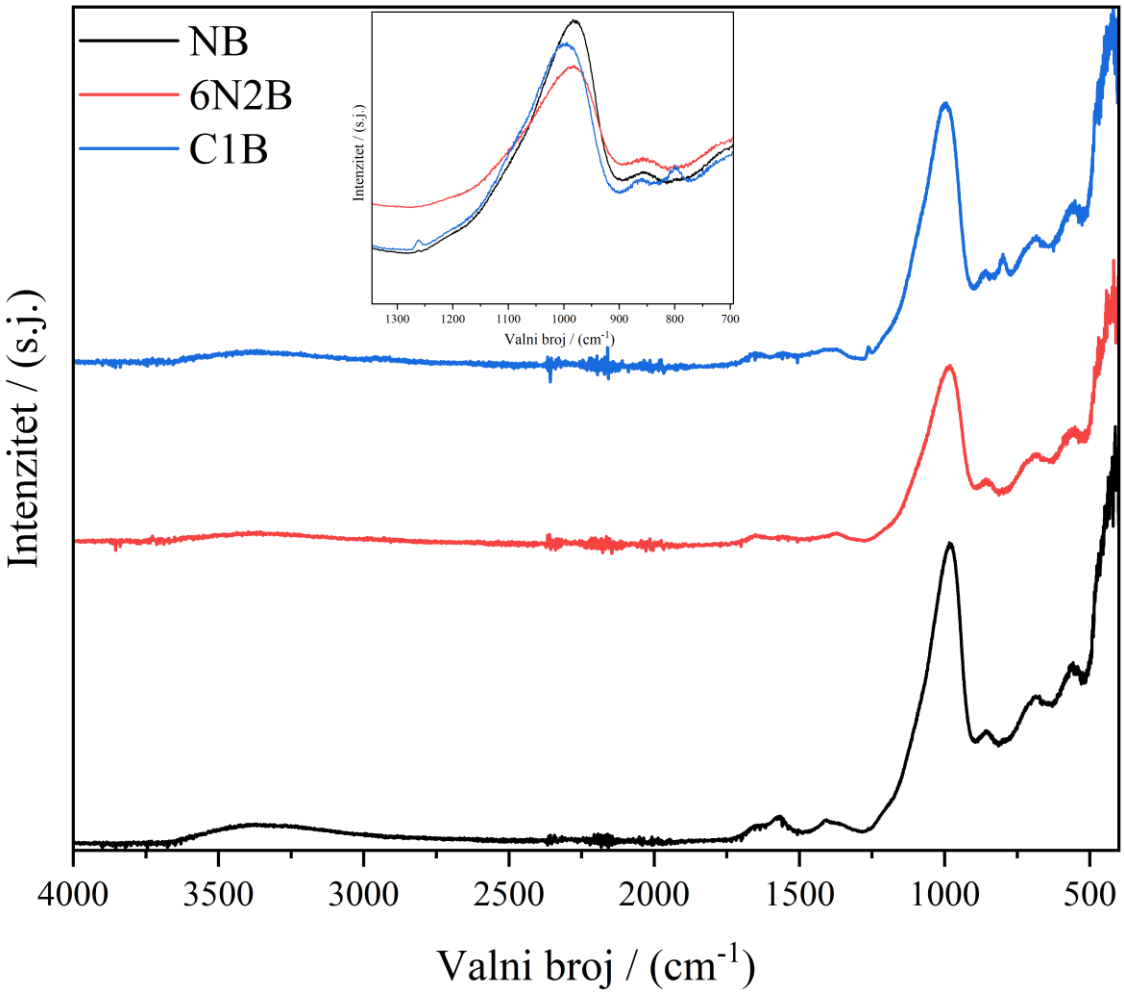


Slika 37. SEM-EDS linijsko mapiranje C1B ljuske izdvojene iz biokompozita s a) mikrografijom i označenom linijom po kojoj je određen sastav i b) grafički prikaz raspodjele udjela elemenata po liniji

Kako bi se dobili dodatni podaci odnosno potvrdila dodatna ugradnja kalcija u geopolimernu strukturu, nastanak C-S-H ili C-A-S-H gela i posljedično povećanje provedena je i FTIR analiza geopolimernih uzoraka izdvojenih iz biokompozita.

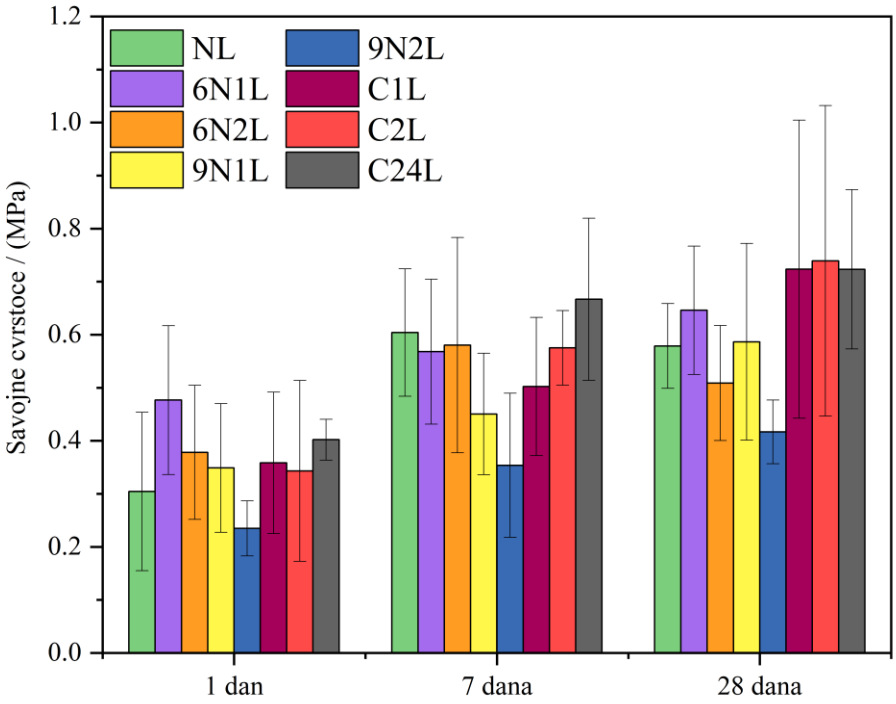
FTIR spektri (slika 38) imaju standardne vrpce koje odgovaraju ovoj vrsti materijala. Prikazani su spektri geopolimera izdvojenog iz B, 6N2B i C1B uzorka biokompozita. Tako su široke vrpce u području 3600 do 3000 cm^{-1} te manja vrpca na 1650 cm^{-1} posljedica strukturne i adsorbirane vode u uzorku geopolimera. Sljedeća vrpca koja ima značajan intenzitet u uzorku B, dok je slabije vidljiva u ostalim uzorcima, na ~1570 cm^{-1} odgovara vibracijama veza u neuklonjenim ili nepotpuno uklonjenim ekstraktivima i ligninu. U rasponu valnih brojeva 1450 - 1300 cm^{-1} javljaju se vrpce karbonata koji nastaju reakcijom s CO_2 iz zraka i suviška alkalija i istaloženog kalcija. Mala vrpca na 1260 cm^{-1} vidljiva na spektru C1B uzorka odgovara vibracijama C-O veze prisutne u organskim fazama, što se opet može pripisati nepotpunom procesu uklanjanja nepoželjnih sastavnica obradom vapnenim mlijekom. Glavna značajka ovih spektara je široka vrpca velikog intenziteta centrirana oko 1000 cm^{-1}. Ona je rezultat vibracija Si–O veza unutar geopolimerne matrice te njezin položaj u spektru može ukazivati na umreženost

strukture i doseg reakcije geopolimerizacije. Pomak prema nižim valnim brojevima govori o većem broju nemosnih kisika, tj. terminiranih Si–O veza koje ukazuju na slabiju umreženost geopolimernog gela. Pomak prema višim valnim brojevima, indicira bolju umreženost, ali može biti i posljedica doprinosa vrpci koje se javljaju zbog kemijskih veza u celulozi koja bi u uzorku geopolimera mogla zaostala iz biokompozita. U spektrima B i C1B uzoraka vidljivo je i rame na vrpci od ~1195 do 1080 cm^{-1} (vibracije C–O veza), što je opet indikacija neuklonjenih ekstraktiva i sastavnica koji u uzorku geopolimera zaostaju iz biokompozita. Iako iz ovih informacija nije moguće potvrditi potvrditi nastanak C-S-H ili C-A-S-H gela, iz pomaka glavne vrpce na spektru C1B uzorka prema višim valnim duljinama može se zaključiti da je došlo do veće polimerizacije geopolimernog gela. Kako je kod uzoraka B i 6N2B ova vrpca na sličnim pozicijama možemo pretpostaviti da C–O veze iz sastavnica ljuske, koje daju odziv na ovim valnim brojevima, ne utječu na pomak u C1B uzorku. Također, glavni doprinos ovoj vrpci u spektru lignoceluloznih materijala daje celuloza koja je teško izdvojiva zbog čega je mala šansa da će se naći u geopolimernom gelu. Dodatna potvrda ovoj pretpostavki je vrpca uzorka C1B na 795 cm^{-1} koja odgovara konvoluiranom efektu vibracija Si–O veza u amorfnoj strukturi te Al-O vezama u tetraedarskoj koordinaciji. Iz svega se može zaključiti kako biokompoziti C1B ljuske, odnosno njihovi geopolimeri imaju veći udio amorfne strukture, bolje izgrađenu umreženu Si-O strukturu i veći udio aluminija u tetraedarskoj koordinaciji. Sve ove pojave, uz prikazanu veću adheziju na mikrografijama, objašnjavaju veće čvrstoće biokompozita pripremljenih iz ljuske predobrađene vapnenim mlijekom. [138,139,140,141,142]

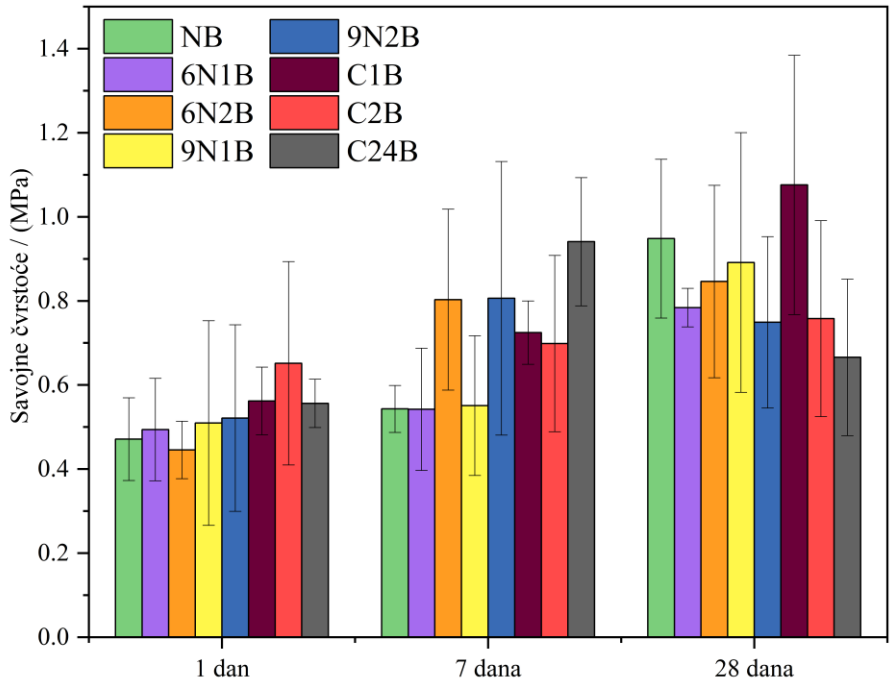


Slika 38. FTIR spektri geopolimera iz B, 6N2B i C1B uzoraka.

Na uzorcima različito predobrađene ljuske i KM geopolimera provedena su i ispitivanja savojnih čvrstoća, a rezultati su prikazani na slici 39 za ljusku lješnjaka te na slici 40 za ljusku badema. Nažalost, zbog kombiniranog efekta malih savojnih čvrstoća ove vrste materijala te male osjetljivosti kidalice, mjerenja pokazuju velika odstupanja. Zbog toga niti provođenje statističke analize nije imalo smisla te se iz dobivenih ne mogu izvući signifikantni zaključci o utjecaju predobrade.



Slika 39. Savojne čvrstoće biokompozita sirovih i obrađenih ljuski lješnjaka s geopolimerom dobivenim aktivacijom metakaolina kalijevim otopinama



Slika 40. Savojne čvrstoće biokompozita sirovih i obrađenih ljuski badema s geopolimerom dobivenim aktivacijom metakaolina kalijevim otopinama

Pretraživanjem literature nisu pronađena slična istraživanja gdje su se koristile čestice lignoceluloznih materijala sličnih raspodjela veličina u kombinaciji s geopolimernom matricom, osim jednog. U ovome su istraživanju Roper i sur. ispitali savojne čvrstoće biokompozita pripravljenog od čestica pluta, prosječne veličine 2 mm, i metakaolina aktiviranog natrijevim vodenim staklom. Variranjem masenog udjela čestica pluta od 0 do 60 % zaključili su kako udio od 60 % daje najveće savojne čvrstoće od 2,5 MPa. Kako je vidljivo na slikama 39 i 40, biokompoziti pripravljeni u ovom radu postižu savojne čvrstoće do 1 MPa (C1B-KM uzorak) što je manje od vrijednosti o kojima izvješravaju Roper i sur. Kako predobrada ne bi trebala utjecati na toplinsku provodljivost i difuzivnost, ona je određena isključivo za L-KM i B-KM uzorke. Njihove vrijednosti toplinske provodljivosti od 0,04 i 0,037 W m^{-1} K^{-1} te difuzivnosti od 2,68 i 5,31 mm^2 s^{-1} pripadaju vrijednostima karakterističnim za izolatore te potvrđuju mogućnost upotrebe ove vrste materijala kao toplinskog izolatora.

5. ZAKLJUČCI

Iz svih prikazanih rezultata moguće je izvući sljedeće zaključke:

1. Predobradom otopinama 3, 6 i 9 mas.% NaOH tijekom 1 i 2,5 h na 80 °C i 12,5 mas.% suspenzijom vapnenog mlijeka tijekom 1 i 2,5 h pri 80 °C i 24 h na sobnoj temperaturi moguće je utjecati na svojstva i sastav otpadne ljuske lješnjaka i badema. Različiti načini i uvjeti predobradbe dovode i do značajnih razlika u svojstvima ljuski.
2. Primjetan je porast vrijednosti indeksa kristaliničnosti ljuski određenih XRD analizom, ali ne uočava se jasan trend s promjenom uvjeta predobrade. Uz povećanje uređenosti strukture celuloze, na povećanje indeksa kristaliničnosti utječe i uklanjanje strukturno neuređenih sastavnica, odnosno lignina i hemiceluloze. Također, difraktogrami uzoraka obrađenih vapnenim mlijekom ukazuju na prisutnost istaloženog kalcija u obliku kalcijevog karbonata.
3. Rezultati FTIR analize ukazuju na uspješno uklanjanje nepoželjnih sastojaka ljuske. Smanjenjem i uklanjanjem intenziteta vrpci koje odgovaraju vibracijama veza u ekstraktivima, ligninu i hemicelulozi potvrđuje se veća učinkovitost predobrade otopinama NaOH. FTIR analiza također ukazuje da u slučaju predobrade vapnenim mlijekom dolazi do taloženja kalcijevog karbonata.
4. DTA/TGA termogrami potvrđuju rezultate XRD i FTIR analize budući da u obrađenim uzorcima dolazi do djelomičnog ili potpunog nestanka egzotermnih pikova koji odgovaraju izgaranju lignina i hemiceluloze. Nadalje, rezultati toplinske analize u kombinaciji s rezultatima dosad navedenih analiza uzoraka obrađenih s 3 mas.% otopinom NaOH ukazuju na slabije uklanjanje nepoželjnih komponenti. Zbog toga ljuske dobivene ovim načinom predobrade nisu dalje istraživane niti su iz njih ispitane daljnjim metodama analize niti su iz njih pripremljeni biokompoziti.
5. SEM mikrografije i EDS mapiranje ukazuju da je došlo do poželjne promjene morfologije površine ljuski, odnosno povećanja hrapavosti, što povoljno utječe na adheziju punila i matrice. Mapiranjem je dokazana ravnomjerna raspodjela natrija i kalcija u ljuskama. Natrij se nalazi unutar mineralizirane ljuske te u na površini istaloženim natrijevim fazama. Kalcij se uglavnom nalazi u kalcijevom karbonatu istaloženom na površini materijala koji zaostaje zbog namjerno slabijeg ispiranja ljuske nakon predobrade.
6. Određivanjem slobodnih površinskih energija i parametara adhezije ispitan je utjecaj predobrade i mogućnost predviđanja najbolje kombinacije predobrade ljuske i vrste

geopolimera za dobivanje biokompozita najboljih mehaničkih svojstava. Za ljusku lješnjaka na temelju parametara adhezije može se predvidjeti da će kompozit s ljuskom predobrađenom sa 6 mas.% otopinom NaOH tijekom 2,5 h pri 80 °C imati najveće čvrstoće u kombinaciji sa svim geopolimerima. Na temelju parametara adhezije ljuske badema može se predvidjeti isto, osim u slučaju geopolimera dobivenog aktiviranjem lebdećeg pepela natrijevim aktivacijskim otopinama vezanim pri sobnoj temperaturi gdje su predviđeni najbolji uvjeti predobrade s 9 mas.% otopinom NaOH tijekom 2,5 h pri 80 °C.

7. Rezultati mjerenja tlačne čvrstoće biokompozita pripremljenih u različitim uvjetima, vrednovani Welchovim t-testom, korišteni su kao indikator učinkovitosti odabranih uvjeta pripreme biokompozita. Na taj način utvrđeno je da su optimalni uvjeti pripreme biokompozita: omjer geopolimer : ljuska = 2 i vezanje na sobnoj temperaturi. Također, određeno je da je najbolji geopolimer za pripravu biokompozita onaj pripremljen iz metakaolina aktiviranog kalijevim aktivacijskim otopinama.
8. I utjecaj načina predobrade ljuske vrednovan je na temelju tlačnih čvrstoća pripremljenih biokompozita iz sirovih i različito predobrađenih ljuski lješnjaka i badema. Za predobradu s NaOH najbolji rezultati za obje ljuske, odnosno najveće čvrstoće, dobiveni su s 6 mas.% otopinom u trajanju od 2,5 h pri temperaturi od 80 °C. Za predobradu s vapnenim mlijekom najbolji rezultati za obje ljuske dobiveni su za uzorke predobrađene vapnenim mlijekom pri 80 °C. Ovaj način predobrade ujedno je rezultirao i s ukupno najvećim čvrstoćama kompozita.
9. Nesklad između rezultata predviđanja na temelju parametara adhezije, prema kojima bi najveće čvrstoće trebali imati biokompoziti ljuski predobrađenih s 6 mas.% otopinom NaOH tijekom 2,5 h pri 80 °C, i rezultata vrednovanja predobrade na temelju tlačne čvrstoće, prema kojima najveće čvrstoće postižu biokompoziti ljuski predobrađenih vapnenim mlijekom na 80 °C objašnjen je stvaranjem C-S-H ili C-A-S-H gela u potonjim uzorcima. Kalcijeve faze unutar geopolimernog gela, ili na sučelju ljuske i geopolimera, doprinose povećanju čvrstoća. Rezultati SEM/EDS analize potvrđuju bolju adheziju geopolimera i ljuske u slučaju predobrade vapnom te povećani udio kalcija u geopolimeru biokompozita. Pomak i pojava određenih vrpci u FTIR spektrima geopolimera iz biokompozita s ljuskom tretiranom vapnenim mlijekom ukazuju na veću umreženost te

veći udio tetraedarskog aluminija u strukturi geopolimernog gela. Sve navedeno doprinosi čvrstoćama geopolimera, a samim time i biokompozita.

10. Uzorci kompozita za koje je predobrada ljuski provedena s vapnenim mlijekom pokazuju veće savojne čvrstoće, no zbog malih vrijednost savojnih čvrstoća i velike mjerne nesigurnosti, razlike u odnosu na ostale uzorke nisu statistički signifikantne.
11. Određene vrijednosti toplinske provodnosti i difuzivnosti pripravljenih kompozita ukazuju da biokompoziti s obje vrste ljuski pokazuju izolacijska svojstva te da biokompoziti pripremljeni iz otpadnih ljuski lješnjaka i badema s geopolimernom matricom pripadaju kategoriji izolacijskih materijala.

6. LITERATURA

1. N. Kengkhetkit, T. Wongpreedee, T. Amornsakchai, Pineapple Leaf Fiber: From Waste to High-Performance Green Reinforcement for Plastics and Rubbers, u S. Kalia, Lignocellulosic Composite Materials. Vol. 1, Springer, Cham, 2018, str. 271-291.
2. Z. Jwaida, A. Dulaimi, N. Mashaan, M. A. O. Mydin, Geopolymers: The Green Alternative to Traditional Materials for Engineering Applications, Infrastructures 8 (2023) 1-38 https://doi.org/10.3390/infrastructures8060098.
3. A. Orue, A. Eceiza, A. Arbelaiz, Pretreatments of Natural Fibers for Polymer Composite Materials, u S. Kalia, Lignocellulosic Composite Materials, Vol. 1, Springer, Cham, 2018, str. 137-175.
4. P. Basera, S. Chakraborty, N. Sharma, Lignocellulosic biomass: insights into enzymatic hydrolysis, influential factors, and economic viability, Discov Sustain. 5 (2024) 311 https://doi.org/10.1007/s43621-024-00543-5.
5. M. R. M. Asyraf, A. Syamsir, M. R. Ishak, S. M. Sapuan, N. M. Nurazzi, M. N. F. Norrrahim, R. A. Ilyas, T. Khan, M. Z. A. Rashid, Mechanical Properties of Hybrid Lignocellulosic Fiber-Reinforced Biopolymer Green Composites: A Review, 24 (2023) 337-353 https://doi.org/10.1007/s12221-023-00034-w.
6. A. Valencia Isaza, J. M. Mejía Arcila, J. W. Restrepo, M. F. Valencia García, L. V. Wilches Peña, Performance and applications of lightweight geopolymer and alkali activated composites with incorporation of ceramic, polymeric and lignocellulosic wastes as aggregates: A review, Helyon 9 (2023) https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20044.
7. E. Ros, Health Benefits of Nut Consumption, Nutrients 2 (2010) 652-682 https://doi.org/10.3390/nu2070652.
8. D. C. McNeill, A. K. Pal, D. Nath, A. Rodriguez-Uribe, A. K. Mohatny, S. Pilla, S. Gregori, P. Dick, M. Misra, Upcycling of ligno-cellulosic nutshells waste biomass in biodegradable plastic-based biocomposites uses - a comprehensive review, 14 (2024) 100478 https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2024.100478.
9. D. Broitman, O. Raviv, O. Ayalon, I. Kan, Designing an agricultural vegetative waste-management system under uncertain prices of treatment-technology output products, Waste Manage. 75 (2018) 37–43 https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.041.
10. A. Sujatha, S.D. Balakrishnan, Properties of coconut shell aggregate concrete: a review, Adv. Civil Eng. (2020) 759–769 https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-15-5644-9_60.
11. N. Quaranta, M. Caligaris, G. Pelozo, A. Cesari, A. Cristobal, Use of wastes from the peanut industry in the manufacture of building materials, Int. J. Sustain. Dev. Plan. 13 (8) (2018) 662–670 https://doi.org/10.2495/SDP-V13-N4-662-670.
12. L. P. Cruz-Lopez, J. Martins, B. Esteves, L. Teixeira De Lemos, New products from hazelnut shell, u zborniku radova ECOWOOD 2012, 5th International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products, M. Petrič, M. Humar (ur.) Porto, Portugal, 2012, 83-90.
13. A. Demirbaş, Calculation of higher heating values of biomass fuels, Fuel 76 (1997) 431-434.

14. Y. Baran, H. S Gökçe, M. Durmaz, Physical and mechanical properties of cement containing regional hazelnut shell ash wastes, J. Clean. Prod. 259 (2020) 120965.
15. M. A. Al-Ajji, M. A. Al-Ghouti, Novel insights into the nanoadsorption mechanisms of crystal violet using nano-hazelnut shell from aqueous solution, J. Water Process Eng. 44 (2021) 102354.
16. G. Cimino, A. Passerini, G. Toscano, Removal of Toxic Cations and Cr(VI) from Aqeous Solution by Hazelnut Shell, Water Res. 34 (2000) 2955-2962.
17. M. Contini, S. Baccelloni, R. Massantini, G. Anelli, Extraction of Natural Antioxidants from Hazelnut (*Corylus avellana* L.) Shell and Skin wastes by Long Maceration at Room Temperature, Food Chem. 110 (2008) 659-669.
18. M.S. Guney, Utilization of hazelnut husk as biomass, Sustainable Energy, Technol. Assess. 4 (2013) 72–77 https://doi.org/10.1016/j.seta.2013.09.004.
19. M. Kalinowski, K. Chilmon, J. Bogacki, P. Woyciechowski, Organic and Inorganic Modifications to Increase the Efficiency in Immobilization of Heavy Metal (Zn) in Cementitious Composites—The Impact of Cement Matrix Pore Network Characteristics, Mater. 17 (2024) 5281.
20. A. Demirbaş, A. Aslan, Effects of ground hazelnut shell, wood, and tea waste on the mechanical properties of cement, Cem. Concr. Res. 28 (1998) 1101–1104 https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00064-7.
21. G. Huang, K. Lapsley, Almonds, u Z. Pan, R. Zhang, S. Zicari, Integrated Processing Technologies for Food and Agricultural By-Products. Vol. 1 Academic Press, London, 2019, str. 373-390.
22. A. Demirbas, Fuel characteristics of olive husk and walnut, hazelnut, sunflower, and almond shells, Energy Sources 24 (2002) 215-221.
23. T. Yalchi, Determination of digestibility of almond hull in sheep, Afr. J. Biotechnol. 10 (2011) 3022-3026.
24. T. Aktas, P. Thy, R. B. Williams, Z. McCaffrey, R. Khatami, B. M. Jenkins, Characterization of almond processing residues from the Central Valley of California for thermal conversion, Fuel 140 (2015) 147.
25. G. R. Takeoka, L. T. Dao, Antioxidant constituents of almond (*Prunus dulcis* L.) hulls, J. Agric. Food Chem. 51 (2003) 496-501.
26. A. M. Rahmani, P. Gahlot, K. Moustakas, A. A. Kazmi, C. S. P. Ojha, V. K. Tyagi, Pretreatment methods to enhance solubilization and anaerobic biodegradability of lignocellulosic biomass (wheat straw): Progress and challenges, Fuel 319 (2022) 123726 https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123726.
27. Y. Messaoudi, N. Smichi, F. Bouachir, M. Gargouri, Fractionation and biotransformation of lignocelluloses-based wastes for bioethanol, xylose and vanillin production, Waste Biomass Valoriz. 10 (2017) 357–367 https://doi.org/10.1007/s12649-017-0062-3.
28. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. Dufresne, Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: effect of silane coupling agents and fibres loading, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 1627–1639.

29. M. Jędrzejczyk, E. Soszka, M. Czapnik, A. M. Ruppert, J. Grams, Physical and chemical pretreatment of lignocellulosic biomass, u A. Basile, F. Dalena, Second and Third Generation of Feedstocks, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2019, str. 143-196.
30. X, Li, G. L. Tabil, S. Panigrahi, Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review, J. Polym. Environ. 15 (2007) 25–33.
31. A. Ali, S. Khubab, Y. Nawab, M. Jabbar, T. Hussain, J. Militky, V. Baheti. Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review, J. Ind. Text. 47 (2016) 2153–2183. https://doi.org/10.1177/1528083716654468
32. A. Hassan, M. S. Rabbi, Md. M. Billah, Making the lignocellulosic fibers chemically compatible for composite: A comprehensive review, Clean. Mater. 4 (2022) 100078.
33. D. Zhu, N. Hu, D. W. Schaefer, Water-based sol–gel coatings for military coating applications, u P. Zarras, M. D. Soucek, A. Tiwari, Handbook of Waterborne Coatings, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2020, str. 1–27.
34. A. Pietak, S. Korte, E. Tan, A. Downard, M. P. Staiger, Atomic force microscopy characterization of the surface wettability of natural fibres, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 3627–3635.
35. A. Woźniak, K. Kuligowski, L. Świerczek, A Ceinan, Review of Lignocellulosic Biomass Pretreatment Using Physical, Thermal and Chemical Methods for Higher Yields in Bioethanol Production, Sustain. 17 (2025) 287 https://doi.org/10.3390/su17010287/
36. A. L. Bychkov, E. M. Podgorbunskikh, E. I. Ryabchikova, O. I. Lomovsky, The role of mechanical action in the process of the thermomechanical isolation of lignin, Cellulose 25 (2018) 1-5 https://doi.org/10.1007/s10570-017-1536-y.
37. N. Peŕez-Rodríguez, D. García-Bernet, J. M. Domínguez, Faster methane production after sequential extrusion and enzymatic hydrolysis of vine trimming shoots, Environ. Chem. Lett. 16 (2017) 1-5 https://doi.org/10.1007/s10311-017-0668-5.
38. E. T. Kostas, D. Beneroso, J. P. Robinson, The application of microwave heating in bioenergy: a review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass, Renew. Sustain. Energy Rev. 77 (2017) 12-27 https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.135.
39. A. W. Bhutto, K. Qureshi, K. Harijan, R. Abro, T. Abbas, A. A. Bazmi, Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass, Energy 122 (2017) 724-745. https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.01.005.
40. M. G. Contreras-Hernández, L. A. Ochoa-Martínez, J. G. Rutiaga-Quiñones, N. E. Rocha-Guzmán, T. E. Lara-Ceniceros, J. C. Contreras-Esquivel, Effect of ultrasound pre-treatment on the physicochemical composition of Agave durangensis leaves and potential enzyme production, Bioresour. Technol. 249 (2018) 439-446 https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.009.
41. J. L. Provis, J. S. J. van Deventer, Geopolymers Structure, Processing, Properties and Industrial Applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2009.

42. T. Xie, P. Visintin, X. Zhao, R. Gravina, Mix design and mechanical properties of geopolymer and alkali activated concrete: Review of the state-of-the-art and the development of a new unified approach, Constr. Build. Mater. 256 (2020) 119380.
43. S. Ma, Z. Zhang, X. Liu, Comprehensive Understanding of Aluminosilicate Phosphate Geopolymers: A Critical Review, Mater. 15 (17) (2022) 5961.
44. J. Davidovits, R. Davidovits, Ferro-sialate Geopolymers, *Technical papers # 27, Geopolymer Institute Library*, (2020) www.geopolymer.org https://doi.org/10.13140/RG.2.2.25792.89608/2.
45. D. Jozić, S. Zorica, D. Tribljaš, S. Bernstoff, Insitu SAXS/WAXS study of developing process of geopolymer structures, ECCM15 –15th European Conference on Composite Materials, Venecija, 2012.
46. Y. Wu, B. Lu, Z. Yi, F. Du, Y. Zhang, The properties and latest application of geopolymers, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 472 (2019) 012029.
47. A.S. Wagh, Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications, Elsevier, Amsterdam, 2004.
48. H. Celerier, J. Jouin, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Influence of various metakaolin raw materials on the water and fire resistance of geopolymers prepared in phosphoric acid, J. Non Cryst. Solids 500 (2018) 493–501.
49. Y. S. Wang, Y. Alrefaei, J. G. Dai, Silico-aluminophosphate and alkali-aluminosilicate geopolymers: a comparative review, Front. Mater. 6 (2019) 106
50. J. Davidovits, Geopolymer Chemistry and Application, Institut Geopolymere, Saint-Quentin, 2011.
51. H. Celerier, J. Jouin, V. Mathivet, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Composition and properties of phosphoric acid-based geopolymers, J. Non. Cryst. Solids 493 (2018) 94–98.
52. H. Lin, H. Liu, Y. Li, X. Kong, Properties and reaction mechanism of phosphoric acid activated metakaolin geopolymer at varied curing temperatures, Cem. Concr. Res. 144 (2021) 106425.
53. H. Guo, P. Yuan, B. Zhang, Q. Wang, L. Deng, D. Liu, Realization of high-percentage addition of fly ash in the materials for the preparation of geopolymer derived from acid-activated metakaolin, J. Clean. Prod. 285 (2021) 125430.
54. M. Zribi, S. Baklouti, Phosphate-based geopolymers: a critical review, Polym. Bull. 79 (2022) 6827–6855.
55. M. Zribi, B. Samet, S. Baklouti, Mechanical, microstructural and structural investigation of phosphate-based geopolymers with respect to P/Al molar ratio, J. Solid. State. Chem. 281 (2020) 121025.
56. M. Zribi, S. Baklouti, Investigation of phosphate based geopolymers formation mechanism, J. Non-Cryst. Solids. 562 (2021) 120777.
57. S. Louati, S. Baklouti, B. Samet, Acid based geopolymerization kinetics: Effect of clay particle size, Appl. Clay. Sci. 132 (2016) 571–578.

58. D. S. Perera, J. V. Hanna, J. Davis, M.G. Blackford, B. A. Latella, Y. Sasaki, E. R.Vance, Relative strengths of phosphoric acid-reacted and alkali-reacted metakaolin materials, J. Mater. Sci. 43 (2008) 6562–6566.
59. J. Jouin, H. Celerier, L. Ouamara, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Study of the formation of acid-based geopolymer networks and their resistance to water by time/temperature treatments, J. Am. Ceram. Soc. 104 (2021) 5445–5456.
60. Y. Han, X. Cui, X. Lv, K. Wang, Preparation and characterization of geopolymers based on a phosphoric-acid-activated electrolytic manganese dioxide residue, J. Clean. Prod. 205 (2018) 488–498.
61. L. P. Liu, X. M. Cui, Y. He, S. D. Liu, S. Y. Gong, The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures, Mater. Lett. 66 (2012) 10–12.
62. J. Davidovits, Properties of geopolymer cements, In: Proceedings of First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials, VIPOL Stock Company, Ukraine, (1994) 131-149.
63. P. Cong, Y. Cheng, Advances in geopolymer materials: A comprehensive review, J. Traffic Transp. Eng. 8 (2021) 283–314.
64. L. Le-Ping, C. Xue-Min,Q. Shu-Heng,Y. Jun-Li, Z. Lin, Preparation of phosphoric acidbased porous geopolymers, Appl. Clay Sci. 50 (2010) 600–603.
65. A. S. Wagh, Recent progress in chemically bonded phosphate ceramics, Int. Sch. Res. Notices 2013 (2013).
66. V. F. Barbosa, K. J. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, Int. J. Inorg. Mater. 2 (2000) 309–317.
67. Y. Wu, B. Lu, T. Bai, H. Wang, F. Du, Y. Zhang, L. Cai, C. Jiang, W. Wang, Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges, Constr. Build. Mater. 224 (2019) 930–949.
68. M. Zhang, T. El-Korchi, G. Zhang, J. Liang, Synthesis factors affecting mechanical properties, microstructure and chemical composition of red mud-fly ash based geopolymers, Fuel 134 (2014) 315–325.
69. M. F. Nurruddin, S. Haruna, B. S. Mohammed, I. G. Sha´aban, Methods of curing geopolymer concrete: A review, Adv. Appl. Sci. 5 (2018) 31-36.
70. P. Rovnanik, Effect of curing temperature on the development of hard structure of Metakaolin-based geopolymer, Constr. Build. Mater. 24 (2010) 1176-1183.
71. D. S. Perera, O. Uchida, E. Vance, K. Finnie, Influence of curing schedule on the integrity of Geopolymers. J. Mater. Sci. 42 (2007) 3099-3106.
72. M. Nodehi, V. M. Taghvaee, Alkali-Activated Materials and Geopolymer: a Review of Common Precursors and Activators Addressing Circular Economy, Circ. Econ. Sustainability 2 (2022) 165-196.
73. H. Xu, J. S. J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, Int. J. Miner. Process. 59 (2000) 247–266.

74. J. Yuan, L. Li, P. He, Z. Chen, C. Lao, D. Jia, Y. Zhou, Effects of kinds of alkali-activated ions on geopolymerization process of geopolymer cement pastes, Constr. Build. Mater. 293 (2021) 123536.
75. A. A. Melo Neto, M. A. Cincotto, W. Repette, Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 565–574.
76. P. Sturm, G. J. G. Gluth, S. Simon, H. J. H. Brouwers, H. C. Kühne, The effect of heat treatment on the mechanical and structural properties of one-part geopolymer-zeolite composites, Thermochim. Acta 635 (2016) 41–58.
77. F. Pacheco-Torgal, Z. Abdollahnejad, A. F. Camões, M. Jamshidi, Y. Ding, Durability of alkaliactivated binders: a clear advantage over Portland cement or an unproven issue?, Constr. Build. Mater. 30 (2012) 400–405.
78. T. Phoo-ngernkham, V. Sata, S. Hanjitsuwan, C. Ridtirud, S. Hatanaka, P. Chindprasirt, High calcium fly ash geopolymer mortar containing Portland cement for use as repair material, Constr. Build. Mater. 98 (2015) 482–488.
79. R. D. Moser, P. G. Allison, B. A. Williams, C. A. Weiss, A. J. Diaz, E. R. Gore, P. G. Malone, Improvement in the geopolymer-to-steel bond using a reactive vitreous enamel coating, Constr. Build. Mater. 49 (2013) 62–69.
80. Y. M. Liew, C. Y. Heah, L. Y. Li, N. A. Jaya, M. M. A. B. Abdullah, T. S. Jin, K. Hussin, Formation of one-part-mixing geopolymers and geopolymer ceramics from geopolymer powder, Constr. Build. Mater. 156 (2017) 9–18.
81. N. Waijarean, S. Asavapisit, K. Sombatsompop, Strength and microstructure of water treatment residue-based geopolymers containing heavy metals, Constr. Build. Mater. 50 (2014) 486–491.
82. K. Z. Farhan, M. A. M. Johari, R. Demirboğa, Impact of fiber reinforcements on properties of geopolymer composites: A review, J. Build. Eng. 44 (2021) 106628.
83. F.J. Silva, C. Thaumaturgo, Fibre reinforcement and fracture response in geopolymeric mortars, Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 26 (2003) 167–172.
84. J. E. Alleman, B. T. Mossman, Asbestos revisited, Sci. Am. 277 (1997) 70–75.
85. R. F. Zollo, Fiber-reinforced concrete: an overview after 30 years of development, Cement Concr. Compos. 19 (1997) 107–122.
86. A. Bentur, M. Ben-Bassat, D. Schneider, Durability of glass-fiber-reinforced cements with different alkali-resistant glass fibers, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 203–208.
87. T. F. Cooke, Inorganic fibers—a literature review, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2959–2978.
88. A. Bentur, M. Ben-Bassat, D. Schneider, Durability of glass-fiber-reinforced cements with different alkali-resistant glass fibers, J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) 203–208.
89. B. Wei, H. Cao, S. Song, Tensile behavior contrast of basalt and glass fibers after chemical treatment, Mater. Des. 31 (2010) 4244–4250.
90. D. Ribero, W. M. Kriven, Properties of Geopolymer Composites Reinforced with Basalt Chopped Strand Mat or Woven Fabric, J. Am. Ceram. Soc. 99 (2016) 192-199.

91. T. Ishikawa, Advances in Inorganic Fibers u A. Abe, A. c. Albertsson, R. Duncan, K. Dušek, W. H. de Jeu, J. F. Joanny, H. H. Kausch, S. Kobayashi, K. S. Lee, L. Leibler, T. E. Long, I. Manners, M. Möller, O. Nuyken, E. M. Terentjev, B. Voit, G. Egner (ur.), Polymeric and Inorganic Fibers. Vol. 1, Springer, Berlin, 2005, str. 109–144.
92. A. Demirbaş, Calculation of higher heating values of biomass fuels, Fuel 75 (1997) 431-434.
93. J. Katzer, Steel fibres and steel fibre reinforced concrete in civil engineering, Pacific J. Sci. Technol. 7 (2006) 53–58.
94. A. M. Rashad, Effect of steel fibers on geopolymer composites – The best synopsis for civil engineer, Constr. Build. Mater. 246 (2020) 118534.
95. K. Korniejenko, W. T. Lin, H. Šimonová, Mechanical Properties of Short Polymer Fiber-Reinforced Geopolymer Composites, J. Compos. Sci. 4 (2020) 128.
96. R. Siddique, J. Khatib, I. Kaur, Use of recycled plastic in concrete: a review, Waste Manag. 28 (2008) 1835–1852.
97. V. C. Li, C. Wu, S. Wang, A. Ogawa, T. Saito, Interface tailoring for strainhardening polyvinyl alcohol-engineered cementitious composite (PVA-ECC), ACI Mater. J. 99 (2002) 463–472.
98. N. Ranjbar, M. Zhang, Fiber-reinforced geopolymer composties: A review, Cem. Concr. Compos. 107 (2020) 103498.
99. V. Růžek, A. M. Dostajeva, J. Walter, T. Grab, K. Korniejenko, Carbon Fiber-Reinforced Geopolymer Composites: A Review, Fibers 11 (2023) https://doi.org/10.3390/fib11020017.
100. M. Amran, R. Fediuk, H. S. Abdelgader, G. Murali, T. Ozbakkaloglu, Y. H. Lee, Y. Y. Lee, Fiber-reinforced alkali-activated concrete: A review, J. Build. Eng. 45 (2022) 103638.
101. S. M. Abbasi, H. Ahmadi, G. Khalaj, B. Ghasemi, Microstructure and mechanical properties of a metakaolinite-based geopolymer nanocomposite reinforced with carbon nanotubes, Ceram. Int. 42 (2016) 15171–15176.
102. S. Samal, N. Phan Thanh, I. Petríková, B. Marvalová, K. A. M. Vallons, S. V. Lomov, Correlation of microstructure and mechanical properties of various fabric reinforced geo-polymer composites after exposure to elevated temperature, Ceram. Int. 41 (2015) 12115–12129.
103. A. Hajimohammadi, S. Masoumi, T. Kim, E. McCaslin, M. F. Alnahhal, J. D. Almer, C. E. White, Chemo-mechanical properties of carbon fiber reinforced geopolymer interphase, J. Am. Ceram. Soc. 105 (2022) 1519–1532.
104. F. A. Shilar, S. V. Ganachari, V. B. Patil, Advancement of nano-based construction materials—A review, Constr. Build. Mater. 359 (2022) 129535.
105. C. H. Tay, M. Norkhairunnisa, Mechanical Strength of Graphene Reinforced Geopolymer Composites: A Review, Front. Mater. 8 (2021) 661013.

106. G. Silva, S. Kim, B. Bertolotti, J. Nakamatsu, Optimization of a reinforced geopolymer composite using natural fibers and construction wastes, Contr. Build. Mater. 258 (2020) 119697.
107. A. L. Bychkov, E. M. Podgorbunskikh, E. I. Ryabchikova, O. I. Lomovsky, The role of mechanical action in the process of the thermomechanical isolation of lignin. Cellulose 25 (2018) 1-5.
108. K. Korniejenko, M. Łach, N. Dogan-Saglamtimur, G. Furtos, Janus Mikuła, The overview of mechanical properties of short natural fiber reinforced geopolymer composites, Environ. Res. Technol. 3 (2020) 28-39
109. N. Attias, O. Danai, T. Abitbol, E. Tarazi, N. Ezov, I. Pereman, Y. J. Grobman, Mycelium bio-composites in industrial design and architecture: Comparative review and experimental analysis, J. Clean. Prod. 246 (2020) 119037.
110. K. Brudny, M. Łach, B. Kozub, K. Korniejenko, Development of fungal biocomposites for construction applications, Materialwiss. Werkstofftech. 55 (2024) https://doi.org/10.1002/mawe.202400018.
111. P. N. Lemougna, K. Wang, Q. Tang, U. C. Melo, X. Cui, Recent developments on inorganic polymers synthesis and applications, Ceram. Int. 42 (2016) 15142–1559.
112. X. Zhang, C. Bai, Y. Qiao, X. Wang, D. Jia, H. Li, P. Colombo, Porous geopolymer composites: A review, Compos. - A: Appl. Sci. Manuf. 150 (2021) 106629.
113. M. Łach, Geopolymer Foams—Will They Ever Become a Viable Alternative to Popular Insulation Materials?—A Critical Opinion, Materials 14 (2021) 3568 https://doi.org/10.3390/ma14133568.
114. K. S. Salem, N. K. Kasera, A. Rahman, H. Jameel, Y. Habibi, S. J. Eichorn, A. D. French, L. Pal, Lucian, A. Lucia, Comparison and assessment of methods for cellulose crystallinity determination, Chem. Soc. Rev. 56 (2023) 6417.
115. Fityk Curve Fitting and Data Analysis. Dostupno: https://fityk.nieto.pl (Pristup 12.04.2022.).
116. H. M. Zhou, X. C. Qiao, J. G. Yu, Influences of quartz and muscovite on the formation of mullite from kaolinite, Appl. Clay. Sci. 80-81 (2013) 176-181 https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.04.004.
117. L. A. Sanchez-Echeverri, J. A. Medina-Perilla, E. Ganjian, Nonconventional $Ca(OH)_2$ Treatment of Bamboo for the Reinforcement of Cement Composites, Materials 13 (2020) 1892.
118. H. Chen, Y. Yu, T. Zhong, Y. Wu, Effect of alkali treatment on microstructure and mechanical properties of individual bamboo fibers, Cellulose 24 (2016) 333–347.
119. Q. Sun, M. Foston, D. Sawada, S. V. Pingali, H. M. O'Neill, H. Li, C. E. Wyman, P. Langan,Y. Pu, A. J. Ragauskas, Comparison of changes in cellulose ultrastructure during different pretreatments of poplar, Cellulose 21 (2014) 2419–2431.
120. S. R. Ferreira, F. D. A. Silva, P. R. L. Lima, Toledo Filho, R.D. Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber-matrix bond in cement based systems. Constr. Build. Mater. 2015, 101, 730–740.

121. M. Le Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J. P. Bonnet, A. Smith, R. Guinebretiere, V. Gloaguen, P. Krausz, Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 39 (2008) 514–522.
122. A. Rahman, C. A. Ulven, M. A. Johnson, C. Durant, K. G. Hossain, Pretreatment of Wheat Bran for Suitable Reinforcement in Biocomposites, J. Renew. Mater. 5 (2017) 62–73.
123. A. C. H. Barreto, D. S. Rosa, P. B. A. Fechine, S. E. Mazzetto, Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 42 (2011) 492–500.
124. F. D. Zhang, C. Xu, M. Y. Li, X. D. Chen, Identification of Dalbergia cochinchinensis (CITES Appendix II) from other three Dalbergia species using FT-IR and 2D correlation IR spectroscopy, Wood Sci. Technol. 50 (2016) 693–704.
125. R. Javier-Astete, J. Jimenez-Davalos, G. Zolla, Determination of hemicellulose, cellulose, holocellulose and lignin content using FTIR in *Calycophyllum spruceanum* (Benth.) K. Schum. and *Guazuma crinita* Lam. PLoS ONE 16 (2021) e0256559.
126. X. Li, Y. Liu, J. Hao, W. Wang, Study of Almond Shell Characteristics, Materials 11 (2018) 1782.
127. D. Vrsaljko, S Lučić Blagojević, M. Leskovac, V. Kovačević, Effect of calcium carbonate particle size and surface pretreatment on polyurethane composite Part I: interface and mechanical properties, Mater. Res. Innov. 12 (2013) 40-46 http://dx.doi.org/10.1179/143307508X270820.
128. T. Suzuki, K. Takashi, M. Kawasaki, T. Kagami, Specific Surface Free Energy of As-Grown and Polished Faces of Synthetic Quartz, J. Cryst. Process Technol. 5 (2015) 43-47. 10.4236/jcpt.2014.44022.
129. F. Brleković, T. Fiolić, J. Šipušić, Sustainable insulating composite from almond shell. u Proceedings of the 2nd International Conference Construction Materials for a Sustainable Future, CoMS 2020/21, A, Šajna, A. Legat, S. Jordan, P. Horvat, E. Kemperle, S. Dolenec, M. Ljubešek, M. Michelizza (ur.) Slovenian National Building and Civil Engineering Institute, Ljubljana, Slovenia, 2020, 32–39.
130. H. U. Ahmed, A. A. Mohammed, S. Rafiq, A. S. Mohammed, A. Mosavi, N. M. Sor, S. M. A. Qaidi, Compressive Strength of Sustainable Geopolymer Concrete Composites: A State-of-the-Art Review, Sustainability 13 (2021) 13502. https://doi.org/10.3390/su132413502
131. B. L. Welch, The generalization of 'student's' problem when several different population variances are involved, Biometrika, 34 (1947) 28-35. https://doi.org/10.1093/biomet/34.1-2.28
132. N. A. Ahad, S. S. S. Yahaya, Sensitivity Analysis of Welch's t-Test, u AIP Conference Proceedings, M. T. Ismail, S. Ahmad, R. A. Rahman (ur.), AIP Publishing, Melville, New York, 2014, 888-893.
133. https://datatab.net/tutorial/t-distribution (Pristup 10.10.2024).
134. O. L. S. Alsina, L. H. de Carvalho, F. G. Ramos Filho, J. R. M. d'Almeida, Immersion Temperature Effects on the Water Absorption Behavior of Hybrid Lignocellulosic Fiber

Reinforced-Polyester Matrix Composites, Polym. Plast. Technol. Eng. 46 (2007) 515-520. https://doi.org/ 10.1080/03602550701297244.
135. S. Barbhuiya, E. Pang, Strength and Microstructure of Geopolymer Based on Fly Ash and Metakaolin, 15 (2022) 1-9. https://doi.org/10.3390/ma15103732.
136. R. A. A. Boca Santa, H. Gracher Riella, N. Cabral Kuhnen, Comparative study between geopolymers enabled with sodium and potassium hydroxides, u Proceedings of the 6th International Conference on Mechanics and Materials in Design, J. F. Silva Gomez, S. A. Meguid (ur.), Delgada, Portugal, 2015, 797-798.
137. S. O. Sore, A Messan, E Prud'Homme, G. Escadeillas, F. Tsobnang, Comparative Study on Geopolymer Binders Based on Two Alkaline Solutions (NaOH and KOH), J. Miner. Mater. Charact. Eng. 8 (2020) 407-420. https://doi.org/10.4236/jmmce.2020.86026
138. Y. Chen, L. M. de Lima, Z. Li, B. Ma, B. Lotenbach, S. Yin, Q. Yu, G. Ye, Synthesis, solubility and thermodynamic properties of N-A-S-H gels with various target Si/Al ratios, Cem. Concr. Res. 180 (2024) 107484 https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2024.107484.
139. I García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M. T. Blanco-Varela, A Palomo, FTIR study of the sol–gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H, 45 (2008) 63-72 http://dx.doi.org/10.1007/s10971-007-1643-6.
140. Y. Zheng, F. Rao, X. Tian, S. Lin, Synergistic gel formation in geopolymers of superior mechanical strength synthesized with volcanic ash and slag, Environ. Sci. Pollut. Res. 30 (2024) 26244-26255 https://doi.org/10.1007/s11356-022-23877-x.
141. M. Slaný, E. Kuzielová, M. Žemlička, M. Matejdes, A. Struhárová, M. T. Palou, Metabentonite and metakaolin-based geopolymers/zeolites: relation between kind of clay, calcination temperature and concentration of alkaline activator, J. Therm. Anal. Calorim. 148 (2023) 10531-10547 https://doi.org/10.1007/s10973-023-12267-1.
142. M. Sitarz, M. Handke, W. Mozgawa, Identification of silicooxygen rings in SiO2 based on IR spectra, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 56 (2000) 1819 doi: https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00241-9.

ŽIVOTOPIS

Filip Brleković rođen je 30.06.1993. u Sisku. Nakon završenog srednjoškolskog obrazovanja u Gimnaziji Sisak 2012. godine upisuje studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao je 2017. godine nakon čega se 2018. godine zapošljava kao asistent na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale. Iste godine upisuje i doktorski studij Kemijsko inženjerstvi i primjenjena kemija na istoimenom fakultetu. Kao asistent, u provođenju nastave sudjeluje kroz vođenje seminara i vježbi na 10 kolegija te neposrednim vođenjem u izvedbi završnih i diplomskih radova. Član je Hrvatskog i Europskog društvo za keramičke materijale, suradnik na 3 projekta, predstavnik suradničkih radnih mjesta te član tri povjerenstva matičnog fakulteta.

POPIS PUBLIKACIJA

Prilog u časopisu (Izvorni i pregledni znanstveni radovi)

1. Brleković, Filip; Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; The influence of alkaline pretreatment of waste nutshell for use in particulate biocomposites Journal of composites science, 8 (2024), 1; 26, 15. doi: 10.3390/jcs8010026.

2. Kurajica, Stanislav; Mužina, Katarina; Bauer, Leonard; Brleković, Filip; Single-step combustion synthesis of cerium aluminate in the presence of copper // Journal of materials engineering and performance, (2024), doi: 10.1007/s11665-024-09384-9.

3. Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Bach-Rojecky, Helena; Brleković, Filip; Duplančić, Marina; Combustion synthesis of zirconium-doped ceria nanocatalyst // Crystals, 14 (2024), 2; 108, 16. doi: 10.3390/cryst14020108

4. Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav; Panžić, Ivana; Bafti, Arijeta; Šipušić, Juraj; Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Gigli, Lara; Gaboardi, Mattia; Utilization of conventional PXRD apparatus for characterization of thin-films using reconsidered equations for XRR // Surfaces and interfaces, 36 (2023), 102554, 10. doi: 10.1016/j.surfin.2022.102554

5. Brleković, Filip; Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Characterization of sol-gel derived cobalt-doped willemite via 2D correlation spectroscopy // Chemical and biochemical engineering quarterly, 37 (2023), 3; 163-173. doi: 10.15255/CABEQ.2023.2189.

6. Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Brleković, Filip; Jozić, Dražan; Dražić, Goran; Volf, Lucija; Bach-Rojecky, Helena; Thermal stability study of hydrothermally derived copper-doped cerium (IV) oxide nanoparticles // Journal of thermal analysis and calorimetry, 148 (2023), 4; 1657-1667. doi: 10.1007/s10973-022-11375-8.

7. Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; Brleković, Filip; Jozić, Dražan; Dražić, Goran; Volf, Lucija; Bach-Rojecky, Helena; Thermal stability study of hydrothermally derived copper-

doped cerium (IV) oxide nanoparticles // Journal of thermal analysis and calorimetry, 148 (2022), 4; 1657-1667. doi: 10.1007/s10973-022-11375-8.

8. Macan, Jelena; Brleković, Filip; Kralj, Suzana; Supina, Antonio; Gracin, Davor; Šantić, Ana; Gajović, Andreja; Soft chemistry synthesis of CaMnO3 powders and films // Ceramics international, 46 (2020), 11A; 18200-18207. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.142.

9. Mužina, Katarina; Tkalčević, Marija; Brleković, Filip; Munda, Ivana Katarina; Mandić, Vilko; Šipušić, Juraj; Kurajica, Stanislav; Sol-gel Synthesis and Characterization of Lithium and Cerium Codoped Perovskite // Journal of materials and applications, 9 (2020), 1; 17-24. doi: 10.32732/jma.2020.9.1.17.

10. Kurajica, Stanislav; Munda, Ivana Katarina; Brleković, Filip; Mužina, Katarina; Dražić, Goran ; Šipušić, Juraj ; Mihaljević, Monika; Manganese-doped ceria nanoparticles grain growth kinetics // Journal of solid state chemistry, 291 (2020), 121600, 9. doi: 10.1016/j.jssc.2020.121600.

11. Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav; Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Munda, Ivana Katarina; Tailoring thermal development of gamma alumina sorbents material using combustion synthesis: the effect of amino acids (G, A, N) and equivalence ratio // Journal of thermal analysis and calorimetry, 142 (2020), 5; 1681-1691. doi: 10.1007/s10973-020-10258-0.

12. Šipušić, Juraj; Ercegović, Matej; Brleković, Filip; Porosity of acoustic wood-wool cement board // Engineering power : bulletin of the Croatian Academy of Engineering, 17 (2023), 4; 18-24.

Radovi u zbornicima skupova

1. Šipušić, Juraj ; Ercegović, Matej ; Brleković, Filip ; Mužina, Katarina ; Kurajica, Stanislav; Sol-gel synthesis of ceria: Study of cerium(III) acetylacetonate hydrolysis kinetics by thermochemical methods // 22th International Conference on Materials, Tribology & Recycling -MATRIB 2022: Conference Proceedings. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju (HDMT), 2022. str. 386-498.

2. Brleković, Filip ; Fiolić, Tamara ; Šipušić, Juraj; Sustainable Insulating Composite from Almond Shell // Proceedings of the 2nd International Conference CoMS 2020/21 Volume 1. 2021. str. 32-38.

3. Brleković, Filip ; Bafti, Arijeta ; Panžić, Ivana ; Mandić, Vilko; Thermal analysis of sol-gel derived precursors for alkali activated materials // 21th International Conference on Materials, Tribology & Recycling - conference proceeding. Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju (HDMT), 2021. str. 91-98.

4. Mužina, Katarina ; Mandić, Vilko ; Brleković, Filip ; Alić, Emina Ema ; Kurajica, Stanislav; Alumina combustion synthesis // Zbornik sažetaka - MATRIB 2018. ; Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju (HDMT), 2018, 34, 11.

Sažeci sa skupova

1. Mužina, Katarina; Bach-Rojecky, Helena; Dragić, Maja; Brleković, Filip; Kurajica, Stanislav; Photocatalytic activity of zirconium doped cerium(IV) oxide // MATRIB 2024 - International conference on Materials, Tribology, Recycling: conference proceedings / Rogina, Anamarija ; Bušić, Matija (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju (HDMT), 2024. str. 41-41.

2. Brleković, Filip; Lopac Škrinjar, Kristijana; Mužina, Katarina; Kurajica, Stanislav; SVOJSTVA BIOKOMPOZITA OTPADNE LJUSKE ORAŠASTIH PLODOVA I GEOPOLIMERA // 20. Ružičkini dani Danas znanost - sutra industrija / Jukić, Ante; Ocelić

Bulatović, Vesna; Kučić Grgić, Dajana (ur.). Osijek, Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa; Sveučilište Josipa Jurja Strosssmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2024. str. 49-49.

3. Lopac Šrkinjar, Kristijana; Brleković, Filip; Mužina, Katarina, Mužina; ISPITIVANJE SVOJSTAVA OTPADNE LJUSKE ORAŠASTIH PLODOVA I NJIHOVIH KOMPOZITA // XV Meeting Of Young Chemical Engineers : Book Of Abstracts / XV. susret mladih kemijskih inženjera: knjiga sažetaka / Ujević Andrijić, Željka; Vidak, Andrej (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2024. str. 153-153.

4. Brleković, Filip; Šipušić, Juraj; EFFECT OF NUTSHELL MERCERIZATION FOR USE IN BIOCOMPOSITES // Environmental resources, sustainable development and food production – OPORPH 2023: Book of Abstracts / Ćatić, Sead (ur.). Tuzla: Faculty of Technology, University in Tuzla, 2023. str. 9-9.

5. Ercegović, Matej; Šipušić, Juraj; Brleković, Filip; Hršak, Deni; Poroznost – ključni parametar akustičnog negorivog drvocementnog kompozita // 28th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers (28HSKIKI): Book of Abstracts / Rogošić, Marko (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2023. str. 186-186.

6. Brleković, Filip; Čugalj, Antonela; Drmić, Marija Katarina; Ercegović, Matej; Šipušić, Juraj; Vrbos, Nevenka; OBRADA LJUSKE ORAŠASTIH PLODOVA ZA POVEĆANJE KOMPATIBILNOSTI U KOMPOZITIMA // 22th International Conference on Materials, Tribology & Recycling - MATRIB 2022: Conference Proceedings. 2022. str. 39-39.

7. Brleković, Filip; Terzin, Andrej; Kurajica, Stanislav; Cobalt doped willemite synthesis // Book of Abstracts - 19th Ružička Days TODAY SCIENCE – TOMORROW INDUSTRY. Osijek : Zagreb: Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku ; Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2022. str. 10-10.

8. Bafti, Arijeta; Brleković, Filip; Pavić, Luka Pavić; Mandić, Vilko; Panžić, Ivana; Krajnc, Andraž; Mullite based geopolymer materials developed in a thin-film configuration suitable for the application in vertically mounted solar cells // 26th International Congress on Glass : Book of abstracts. 2022. str. 442-442.

9. Šego, Monika; Tomljanović, Josipa; Brleković, Filip; Vrbos, Nevenka; Preparation of geopolymer biocomposites // XIV Meeting of Young Chemical Engineers Book of Abstracts. 2022. str. 193-193.

10. Bafti, Arijeta; Brleković, Filip; Mandić, Vilko; Pavić, Luka; Panžić, Ivana; Mali, Gregor; Development of geopolymer network and following influence on conductivity properties // Ceramics in Europe 2022: Abstract book. 2022. str. 396-396.

11. Bafti, Arijeta; Brleković, Filip; Mandić, Vilko; Pavić, Luka; Panžić, Ivana; Krajnc, Andraž; Understanding configuration of geopolymer materials for application in solar-cells // 2022 IEEE 49th Photovoltaics Specialists Conference (PVSC) : Book of abstracts. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2022. str. 1196-1196. doi: 10.1109/PVSC48317.2022.9938833.

12. Kurajica, Stanislav; Mužina, Katarina; Dražić, Goran; Ivković, Ivana Katarina; Duplančić, Marina; Matijašić, Gordana; Mandić, Vilko; Guggenberger, Patrick; Župančić, Martina; Brleković, Filip et al.; Doped ceria nano catalysts // 19th Ružička days "Today science – tomorrow industry": book of abstracts = 19. međunarodni znanstveno-stručni skup Ružičkini dani "Danas znanost - sutra industrija" : knjiga sažetaka. Osijek : Zagreb: Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku ; Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2022. str. 15-15.

13. Bafti, Arijeta; Brleković, Filip; Višić, Lucija; Panžić, Ivana; Mandić, Vilko; Geopolymer paste in solar-cell system: how to make it possible?. 2021.

14. Bafti, Arijeta; Brleković, Filip; Panžić, Ivana; Pavić, Luka; Mandić, Vilko; The development of geopolymer materials into thin- films for the application in vertically mounted solar cells

// 14th ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics : Book of abstracts. 2021. str. 55-55.

15. Brleković, Filip; Šipušić, Juraj; Mandić, Vilko; Lightweight Concrete Foam from Saponified Almond Shell Extract // Advanced technologies for the processing and characterization of nanostructured materials - Conference programme and book of abstracts / Stachewicz, Urszula - Krakov, 2021, 58-58. 2021. str. 28-28.

16. Mužina, Katarina; Bach-Rojecky, Helena; Volf, Lucija; Brleković, Filip; Dražić, Goran; Kurajica, Stanislav; Thermal stability study of hydrothermally-derived copper-doped cerium (IV) oxide nanoparticles // CEEC-TAC6 & Medicta2021 - Book of Abstracts. Split: SITECH, Rumunjska, 2021. str. 64-64.

17. Ercegović,Matej; Brleković,Filip; Macan,Jelena; Šipušić,Juraj; IMPROVEMENT OF ACOUSTIC AND FIRE RESISTANT PROPERTIES OF WOOD-WOOL CEMENT COMPOSITE PANEL // 27th Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers and 5th Symposium Vladimir Prelog : Book of Abstracts / Marković, Dean ; Meštrović, Ernest ; Namjesnik, Danijel et al. (ur.). Zagreb: Hrvatsko kemijsko društvo, 2021. str. 369-369.
18. Brleković, Filip; Višić, Lucija; Bafti, Arijeta; Šipušić, Juraj; Mandić, Vilko; Optimiranje priprave sintetskog geopolimera u konfiguraciji tankog filma // 18th Ružička Days TODAY SCIENCE – TOMORROW INDUSTRY. Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI), 2020. str. 65-65.

19. Božičević, Marin; Horvat, Dominik; Brleković Filip; Vrbos Nevenka; Utjecaj litijevih soli na hidrataciju Portland cementa // XIII. SUSRET MLADIH KEMIJSKIH INŽENJERA KNJIGA SAŽETAKA. 2020. str. 126-126.

20. Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav; Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Munda, Ivana Katarina; The role of amino acids (G, A, N) in the wet chemistry synthesis and thermal development of gamma alumina with specific morphology // CEEC-TAC5 & Medicta2019 BOOK OF ABSTRACTS. Rim, 2019. str. 208-208.

21. Lozančić, Ana; Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Mandić, Vilko; Kurajica, Stanislav; Sinteza VO2 dopiranog Zr u cilju razvoja materijala za izradu pametnih prozora // e-SKIM, 1. Studentski kongres o inženjerstvu materijala, Knjiga sažetaka. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2019. str. 30-30.

22. Brleković, Filip ; Jazvo, Kristina ; Šandor, Biljana ; Šipić, Kata ; Šipušić, Juraj ; Vrbos, Nevenka; Waste Gypsum Recycling // OPORPH 2019: Book of Abstracts. 2019. str. 20-20.

23. Brleković, Filip ; Dragčević, Valentina ; Šipušić, Juraj; Utjecaj kemijske obrade drvene vune na zapaljivost drvo-cementnog kompozita // 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera s međunarodnim sudjelovanjem, 4. simpozij Vladimir Prelog - Knjiga sažetaka / Galić, Nives; Rogošić, Marko (ur.). - Zagreb : Hrvatsko društvo kemijskih inženjera, 2019. 199-199 (ISBN: 978-953-6894-67-3). 2019. str. 200-200.

24. Macan, Jelena ; Brleković, Filip ; Krstulović, Nikša ; Salamon, Krešimir ; Gajović, Andreja; Calcium manganite coatings for energy conversion // 2017 TO-BE Fall Meeting Towards oxide-based electronics.

Popularni rad

1. Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Silikati, oksidi ili dragulji mali, sve su to (nano) materijali! // 3. tjedan znanosti OPEN MIND. Zagreb: MUZZA; Sveučilište u Zagrebu, 2024. 26-27.

2. Ašperger, Danijela; Vuković Domanovac, Marija; Matijašić, Gordana; Sejdić, Marko; Šabić Runjavec, Monika; Maček, Zrinka; Brleković, Filip; Mužina, Katarina; Organizacija Dana otvorenih vrata Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Zagreb, 2024.

3. Mužina, Katarina; Ivković, Ivana Katarina; Brleković, Filip; Silikati, oksidi i dragulji mali, sve su to (nano)materijali, 2023.

4. Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Silikati, oksidi ili dragulji mali, sve su to (nano)materijali, 2023.

5. Vuković Domanovac, Marija; Šabić Runjavec, Monika; Ašperger, Danijela; Babić, Bruna; Mužina, Katarina; Brleković, Filip, Rakas, Anja; Radionice 3, 2022.

6. Mužina, Katarina; Ivković, Ivana Katarina; Brleković, Filip; Slatko-šareni svijet silikata, 2022.

7. Vuković Domanovac, Marija; Štefanović, Elza; Stojmilović, Ivana; Trtinjak, Martina; Ašperger, Danijela; Babić, Bruna; Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Radionice 1, 2022.

8. Vuković Domanovac, Marija; Findrik Blažević, Zvjezdana; Stojmilović, Ivana; Trtinjak, Martina; Ašperger, Danijela; Babić, Bruna; Mužina, Katarina; Brleković, Filip; Radionice 2, 2022.