

# Doprinos istraživanju energijske vrijednosti maslinove komine preradene trofaznim postupkom

---

**Verhas, Toni**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2020**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:108:463667>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-01-12**



*Repository / Repozitorij:*

[University of Zagreb Faculty of Forestry and Wood Technology](#)



**ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU**

**DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**DRVNOTEHNOLOŠKI PROCESI**

**TONI VERHAS**

**DOPRINOS ISTRAŽIVANJU ENERGIJSKE VRIJEDNOSTI  
MASLINOVE KOMINE PRERAĐENE TROFAZNYM  
POSTUPKOM**

**DIPLOMSKI RAD**



**ZAGREB, 2020**

**ŠUMARSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU**

**DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**DRVNOTEHNOLOŠKI PROCESI**

**DOPRINOS ISTRAŽIVANJU ENERGIJSKE VRIJEDNOSTI  
MASLINOVE KOMINE PRERAĐENE TROFAZNYM POSTUPKOM**

**DIPLOMSKI RAD**

Diplomski studij: Drvnotehnološki procesi

Predmet: Energetika drvne industrije

Ispitno povjerenstvo:

1. prof. dr. sc. Stjepan Risović
2. doc. dr. sc. Branimir Šafran
3. doc. dr. sc. Kristijan Radmanović

Student: Toni Verhas

JMBAG: 0068224651

Broj indeksa: 1030/18

Datum odobrenja teme: 22.03.2020.

Datum predaje rada: 18.08.2020.

Datum obrane rada: 25.09.2020.

Zagreb, srpanj, 2020.

|   |   |                    |
|---|---|--------------------|
|  | <b>IZJAVA<br/>O IZVORNOSTI<br/>RADA</b> | <b>OB ŠF DS 01</b> |
|   |   | Revizija: 2        |
|   |   | Datum: 18.2.2019.  |

„Izjavljujem da je moj *diplomski rad* izvorni rezultat mojega rada te da se u izradi istoga nisam *koristio* drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni“.

---

*Vlastoručni potpis*

*Toni Verhas*

U Zagrebu, 18.09.2020.

## DOKUMENTACIJSKA KARTICA

|                     |  |
|---------------------|--|
| Naslov              | Doprinos istraživanju energijske vrijednosti maslinove komine prerađene trofaznim postupkom  |
| Title               | Contribution to the rerearch into the energy value of olive pomace processed by a three-phase process  |
| Autor               | Toni Verhas  |
| Adresa autora       | Ljudevita Gaja 36, 31400 Đakovo  |
| Mjesto izrade       | Šumarski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Drvnotehnoški odsjek  |
| Vrsta objave        | Diplomski rad  |
| Mentor              | prof. dr. sc. Stjepan Risović  |
| Izradu rada pomogao | Marko Rastija mag. ing. mech.  |
| Godina objave       | 2020.  |
| Obujam              | V + 33 stranice + 20 slika + 37 tablica  |
| Ključne riječi      | Maslinova komina, ogrjevna vrijednost, udio pepela, sadržaj vode   |
| Key words           | Olive pomace, calorific value, ash content, water content  |
| Sažetak             | <p>U ovom diplomskom radu ispitivala se maslinova komina. Postupci koji su se koristili su ispitivanje kalorijske vrijednosti, udjel pepela i sadržaja vode gravimetrijskom metodom i pomoću IC analizatora. Na temelju dobivenih rezultata, zaključci su navedeni u daljnjem tekstu. Prosječna ogrjevna vrijednost iznosila je 22 667 J/g, prosječni udio pepela iznosio je 2,61 %, dok je prosječni sadržaj vode gravimetrijskom metodom iznosio 2,26 %, te prosječni sadržaj vode određen IC analizatorom iznosi 2,21 %. Ostaci maslinove komine su nusproizvodi poljoprivredne proizvodnje, a njihovim korištenjem, kao energenta smanjuje se velika količina otpada, reducira se emitiranje stakleničkih plinova u atmosferu, te se ostvaruje velika dobit kod proizvođača.</p> |

Ovaj diplomski rad izrađen je na Zavodu za procesne tehnike, drvnotehnološkog odsjeka Šumarskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, pod vodstvom mentora prof. dr. sc. Stjepana Risović i predan na ocjenu u akademskoj godini 2019./2020.

# SADRŽAJ

|   |     |
|---|-----|
| <b>POPIS SLIKA</b> .....  | II  |
| <b>POPIS TABLICA</b> .....  | III |
| <b>PREDGOVOR</b> .....  | V   |
| <b>1. UVOD</b> .....  | 1   |
| <b>2. CILJ ISTRAŽIVANJA</b> .....   | 2   |
| <b>3. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA</b> .....                                   | 3   |
| 3.1. Maslina .....  | 3   |
| 3.1.1. Opis biljke .....  | 4   |
| 3.1.2. Prerada ploda.....   | 7   |
| 3.1.3. Maslinova komina.....  | 9   |
| <b>4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA</b> .....                          | 11  |
| 4.1. Određivanje ogrjevne vrijednosti prema HRN EN ISO 18125 : 2017 ..... | 12  |
| 4.2. Određivanje sadržaja vode prema HRN EN ISO 18134 – 1 : 2015.....     | 16  |
| 4.3. Određivanje udjela pepela prema HRN EN ISO 18122 – 2015.....         | 19  |
| <b>5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA</b> .....                                    | 22  |
| 5.1. Analiza gornje ogrjevne vrijednosti .....                            | 22  |
| 5.2. Analiza sadržaja vode .....  | 24  |
| 5.3. Analiza udjela pepela .....  | 29  |
| <b>6. ZAKLJUČAK</b> .....   | 32  |
| <b>7. LITERATURA</b> .....  | 33  |

## POPIS SLIKA

1. Stablo masline  
([https://www.istra.hr/public/uploads/photos/articles/\\_stablo\\_masline.jpg](https://www.istra.hr/public/uploads/photos/articles/_stablo_masline.jpg) ,  
10.09.2020.)
2. Kategorije zrelosti ploda masline (<https://i.stack.imgur.com/wnoZv.jpg> ,  
10.09.2020.)
3. Građa ploda masline ([https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcQiBd7OvgINa7WofBdQ1HLPZIRj35LpXf\\_UMA&usqp=CAU](https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcQiBd7OvgINa7WofBdQ1HLPZIRj35LpXf_UMA&usqp=CAU) , 10.09.2020.)
4. Shematski prikaz ekstrakcije maslinovog ulja tradicionalnim prešanjem
5. Shematski prikaz ekstrakcije maslinovog ulja dvofaznim (lijevo) i trofaznim (desno) centrifugiranjem
6. Maslinova komina (Gržan, 2018.)
7. Satelitska snimka, otok Pag  
(<https://www.google.com/maps/@44.4561135,15.2832579,48171m/data=!3m1!1e3> 17.09.2020.)
8. Kalorimetar IKA C200
9. Dijelovi kalorimetarske bombe i oprema za mjerenje
10. Postavljanje uzorka
11. Zatvaranje kalorimetarske bombe i punjenje kisikom
12. Ispuštanje kisika i pražnjenje kalorimetrijske bombe
13. Sušionik Sutjeska
14. Uzorci u sušioniku
15. Eksikator s posudicama
16. Određivanje sadržaja vode IC analizatorom Sartorius MA 150
17. Analitička vaga Sartorius Talent TE214SOCE
18. Dijagram zagrijavanja mufolne peći, norma HRN EN ISO 18122-2015
19. Mufolna peć Nabertherm L9/13/B180
20. Porculanske posudice prije žarenja (desno) i poslije žarenja (lijevo) i pribor za čišćenje



## **POPIS TABLICA**

1. Kemijski sastav maslinove komine (Brlak Savić i sur., 2009)
2. Gornja ogrjevna vrijednost uljare 1
3. Gornja ogrjevna vrijednost uljare 2
4. Gornja ogrjevna vrijednost uljare 3
5. Gornja ogrjevna vrijednost uljare 4
6. Gornja ogrjevna vrijednost uljare 5
7. Gornja ogrjevna vrijednost uljare 6
8. Gornja ogrjevna vrijednost uljare 7
9. Gornja ogrjevna vrijednost uljare 8
10. Gornja ogrjevna vrijednost uljare 9
11. Sadržaj vode uljare 1 određen gravimetrijskom metodom
12. Sadržaj vode uljare 2 određen gravimetrijskom metodom
13. Sadržaj vode uljare 3 određen gravimetrijskom metodom
14. Sadržaj vode uljare 4 određen gravimetrijskom metodom
15. Sadržaj vode uljare 5 određen gravimetrijskom metodom
16. Sadržaj vode uljare 6 određen gravimetrijskom metodom
17. Sadržaj vode uljare 7 određen gravimetrijskom metodom
18. Sadržaj vode uljare 8 određen gravimetrijskom metodom
19. Sadržaj vode uljare 9 određen gravimetrijskom metodom
20. Sadržaj vode uljare 1 određen IC analizatorom
21. Sadržaj vode uljare 2 određen IC analizatorom
22. Sadržaj vode uljare 3 određen IC analizatorom
23. Sadržaj vode uljare 4 određen IC analizatorom
24. Sadržaj vode uljare 5 određen IC analizatorom
25. Sadržaj vode uljare 6 određen IC analizatorom
26. Sadržaj vode uljare 7 određen IC analizatorom
27. Sadržaj vode uljare 8 određen IC analizatorom
28. Sadržaj vode uljare 9 određen IC analizatorom
29. Udio pepela uljare 1
30. Udio pepela uljare 2
31. Udio pepela uljare 3
32. Udio pepela uljare 4

- 33.**Udio pepela uljare 5
- 34.**Udio pepela uljare 6
- 35.**Udio pepela uljare 7
- 36.**Udio pepela uljare 8
- 37.**Udio pepela uljare 9

## **PREDGOVOR**

Zahvaljujem se svome mentoru, koji mi je omogućio realizaciju ovoga diplomskog rada, prof. dr. sc. Stjepanu Risoviću, na posvećenom vremenu i trudu, stručnim savjetima, pristupu svoj potrebnoj literaturi i pomoći pri eksperimentalnom radu. Također, veliko hvala doc. dr. sc. Branimiru Šafranu i mag. ing. mech. Marku Rastiji koji su mi pomogli u izradi ovog diplomskog rada.

Posebno se zahvaljujem uljarama na ustupljenoj sirovini potrebnoj za izradu ovog diplomskog rada.

Veliko hvala i mojim roditeljima, što su mi omogućili školovanje i poticali me na rad.

## 1. UVOD

Proizvodnjom maslinovog ulja dobiva se velika količina maslinove komine kao čvrste faze, te vegetativne vode kao tekuće faze. Zbrinjavanje tog otpada je zakonska obaveza u Europskoj uniji, no još nije definiran točan način zbrinjavanja.

Nakon prerade masline za proizvodnju maslinovog ulja nastaje otpad u obliku lišća, maslinove komine (kruti ostatak) i otpadne vode. Iz otpadne vode odstranjeni su fenolni spojevi kako bi se voda mogla ispustiti u okoliš bez rizika o onečišćenju, dok maslinova komina ima veliki energetska učinak, međutim još nije dovoljno primijenjena u privredi.

U posljednje vrijeme maslinova komina je prestala biti otpad i postala je veoma kvalitetno gnojivo za upotrebu u maslinicima (Frančeski, 2015.) (Šafran i sur., 2018.). Pokazalo se kako maslinici imaju prihode veće i do 30%.

## **2. CILJ ISTRAŽIVANJA**

Cilj ovog diplomskog rada je istražiti energijsku vrijednost maslinove kome. Na temelju dobivenih rezultata utvrdit će se energijski potencijal maslinove kome dobivene preradom klasičnim dvofaznim i trofaznim postupkom iz uljara na otoku Pagu i srednjoj Dalmaciji.

### 3. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

#### 3.1. Maslina

Maslina (*Olea europea* L.) je vrlo stara biljna vrsta čije su plodove sakupljali ljudi još u kamenom dobu. Prva stabla su kultivirana i posađena prije 5 do 6 tisuća godina na području Mezopotamije, Sirije i Palestine, odakle se proširila Mediteranom. Uzgoj masline rasprostranjen je u Grčkoj, Italiji, Francuskoj, Španjolskoj, te u Meksiku, ali i u Australiji.



Slika 1. Stablo masline

([https://www.istra.hr/public/uploads/photos/articles/\\_stablo\\_masline.jpg](https://www.istra.hr/public/uploads/photos/articles/_stablo_masline.jpg) , 10.09.2020.)

U Hrvatskoj se maslina rasprostranila duž cijelog priobalja, uključujući i otoke. Uzgajaju se domaće ali i strane sorte maslina. U istarskom području i Kvarneru najčešće se uzgajaju Istarska bjelica i Slivnjača, dok u dalmatinskom području Levantika, Lastovka i Žutica. Od stranih sorti koje potječu iz Italije i Francuske najčešće su Grossa di spanga, Pendolino, Carolea, Picholine i mnoge druge.

Danas se u svijetu daje prednost onim sortama masline koje su prikladne za dobivanje ulja i za konzerviranje jela. Takva je naša sorta Oblica, koja je u sortimentu maslina na području Dalmacije zastupljena s oko 80 % (Kuštrak, 2005).

Stablo masline osjetljivo je na nagle promjene vremena. Izloženost jakim vjetrovima ne odgovara maslinama jer joj lomi grane i skida plodove. Zbog toga se

preporučuje saditi masline u zaklonjenim položajima. Pitoma se maslina uzgaja u većoj ili manjoj mjeri duž cijelog obalnog područja, a katkad sporadično i drugdje, ako to klimatski uvjeti dopuštaju.

Maslina voli umjerenu klimu pa gornja granica vertikalnog rasprostranjenja ovisi o klimatskim čimbenicima. U sjevernoj Dalmaciji maslina doseže 100 – 150 m, u srednjoj 200 – 250 m, a u okolini Dubrovnika sve do 400 m visine nad morem. U posebno povoljnim klimatskim uvjetima raste i do 1000 m, ali i više; na Etni do 2 200 m, a na Sierra Navadi i do 4 000 m.

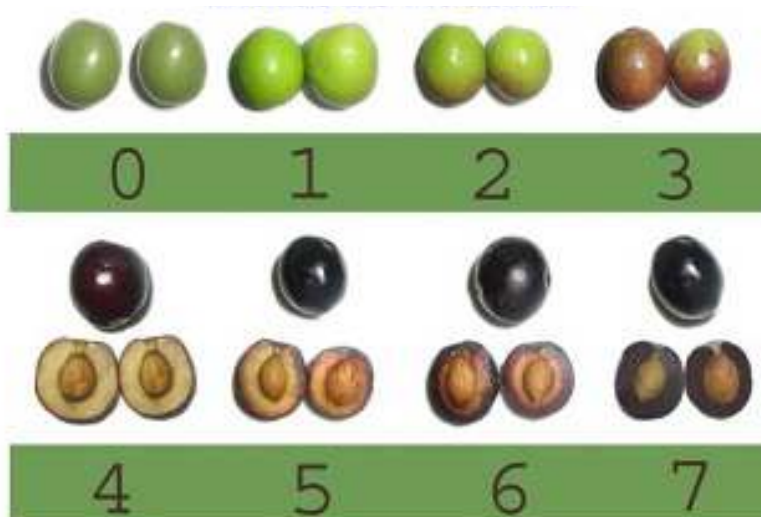
### 3.1.1. Opis biljke

Korijen masline razvija se dublje ili pliće, ovisno o sastavu tla, o udaljenosti stabala u masliniku te o tome je li stablo uzgojeno iz sjemena ili od izboja. Stablo uzgojeno iz sjemena prodire žilom provodnicom vrlo duboko u zemlju te se širi koliko je široka krošnja. Takvo stablo najbolje se razvija, odolijeva jakim vjetrovima i ne trpi posljedice suše. Sasvim je suprotno kod stabala uzgojenih od mladica kod kojih se korijen grana tek malo dublje od pedlja ispod površine zemlje. Stablo slabije napreduje i neotporno je na sušu i vjetrove. (Kantoci, 2006).

Deblo masline kod nas ipak nije jako visoko te se krošnja počinje granati na visini od 1 m, rijetko od 2 m ili više od 2 m nad zemljom. Debljina debela doseže do 1 m u promjeru, a može biti i više ovisno o biotski i abiotskim čimbenicima. Obično se u starim maslinicima može vidjeti da je glavno deblo uginulo, a da iz panja raste nekoliko mladih stabala koja često na 2 do 3 m promjera u panju imaju do 15 m široku krošnju. (Gržan, 2018).

Listovi su duguljasti, kožasti, s gornje strane tamnozeleni, a s donje srebrnasti. Lišće je pravilno raspoređeno tako da po dva lista rastu nasuprotno, a vrh grane završava vegetativnim pupom. U pravilu na jednogodišnjim granama rastu cvjetovi, iz kojih se razvijaju plodovi. Cvjetovi su dvospolni, jednodomni, pravilni, sitni, ugodna mirisa, skupljeni u rahle metličaste cvatove i rastu iz pazušca listova. Cvate u travnju i svibnju. Cvjetove posjećuju pčele te sakupljaju pelud.

Plod je prvo zelen, a pred zriobu mijenja boju u tamnoljubičastu ili gotovo crnu. Dok je plod zelen, meso je gorko. Dozrijevanjem se gubi gorčina i povećava se sadržaj ulja u plodu. (Kantoci, 2006).



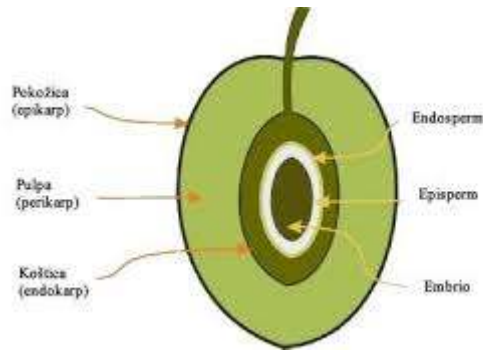
Slika 2. Kategorije zrelosti ploda masline (<https://i.stack.imgur.com/wnoZv.jpg> , 10.09.2020.)

Kategorije zrelosti ploda masline:

- 0 – boja kože je potpuno zelena – plod je tvrd
- 1 – boja kože je žuto zelena – plod je blago omekšan
- 2 – manje od polovice ploda mijenja boju u crvenu, ružičastu ili crnu točkastu pigmentaciju
- 3 – više od polovice ploda mijenja boju u crvenu, ružičastu ili crnu točkastu pigmentaciju
- 4 – kožica je cijela ružičasta ili crna s potpuno bijelim ili zelenim mesom
- 5 – kožica je cijela ružičasta ili crna s manje od polovice mesa bijelog ili zelenog
- 6 – kožica je cijela ružičasta ili crna s više od polovice mesa bijelog ili zelenog
- 7 – kožica je cijela ružičasta ili crna s potpuno obojenim mesom (do koštice)

Plod je bobica duguljastog ili okruglastog oblika koja se sastoji od kožice (epikarp), mesa (mezokarp), i koštice (endokarp). Veličina i oblik ploda, odnos koštice i mesa te količina ulja i drugih sastojaka prvenstveno su sortna svojstva, a ovise također i o utjecaju drugih čimbenika (Škarica i sur., 1996).





Slika 3. Građa ploda masline ([https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcQiBd7OvgINa7WofBdQ1HLPZIRj35LpXf\\_UMA&usqp=CAU](https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn%3AANd9GcQiBd7OvgINa7WofBdQ1HLPZIRj35LpXf_UMA&usqp=CAU) , 10.09.2020.)

Maslina je najtipičniji predstavnik flore Sredozemlja, pogoduje joj maritimna klima, za koju je karakteristično da nema ekstremno vrućih ljeta, a zime su relativno blage. Najprikladniji položaji za maslinu su oni gdje nema velikih kolebanja temperatura tijekom dana i noći, a također i tijekom godine. Srednja godišnja temperatura u zoni uzgoja maslina kreće se oko 15 – 20 °C. Apsolutna maksimalna temperatura može biti i do 40 °C bez štetnih posljedica za maslinu ako je stablo dobro opskrbljeno vodom. Maslina u pojedinim periodima vegetacije ne podnosi vrlo visoke temperature. Za uzgoj maslina smatraju se nepovoljnim temperature iznad 32 °C u svibnju i lipnju, a iznad 36 °C u srpnju i kolovozu. U literaturi se kao gornja granica za uzgoj maslina navodi temperatura od 50 °C, a za našu sortu Oblicu iznosi čak 52 °C (Miljković, 1991.).

Minimalna temperatura niža od - 7 °C može prouzročiti ozbiljne štete ako zahlađenje traje dulje od 8 - 10 dana. Ne preporučuje se uzgoj maslina na područjima gdje temperatura obično pada niže od - 4 do - 5 °C. Najniže temperature podnosi u periodu dubokog zimskog mirovanja, u prosincu i siječnju. Štetan utjecaj niskih temperatura ovisi o vremenu trajanja zahlađenja, amplitudama, stanju stabala, starosti stabala, sortama i dr. Utvrđeno je da starija stabla naše najraširenije sorte Oblice u periodu mirovanja mogu izdržati temperaturu od -15 °C (Miljković, 1991.). U periodu mirovanja u prosincu, siječnju i veljači važno je da srednja dnevna temperatura ne prelazi 7 °C, odnosno za neke sorte iznad 10 °C. Ako su temperature veće, tada je cvatnja slabijeg intenziteta, odnosno, slabija diferencijacija cvatnih pupova (Miljković, 1991.).

Prosječan kemijski sastav ploda masline je 50 % vode, 22 % ulja, 19,1 % ugljikohidrata, 5,8 % celuloze, 1,6 % proteina, 1,5 % minerala (pepeo). Plod masline sadrži i do 70 % vode u obliku vegetabilne vode (Boskou, 1996). U vodi su otopljene organske kiseline, tanini, oleuropein i drugi vodotopivi spojevi sadržani u plodu. Udio vode u plodu ovisi o stupnju zrelosti, sorti, klimatskim prilikama, opskrbljenosti vodom, kondiciji biljke i dr. Plodovi s visokim udjelom ulja imaju manje vode i obratno (Ročak, 2005).

### 3.1.2. Prerada ploda

Proces proizvodnje maslinovog ulja provodi se kroz faze:

1. Pranje i čišćenje ploda
2. Mljevenje ploda
3. Miješanje tijesta
4. Ekstrakcija ulja
5. Odvajanje ulja od biljne vode
6. Filtracija ulja

Masline se prije proizvodnje moraju prozračivati od prašine, te odvojiti od grančica, lišća, zemlje, kamenja itd. Također je važno i uklanjanje oštećenih i trulih plodova. Veće grančice se uklanjaju usipavanjem maslina u prijemni koš kroz rešetku, lišće i sitnije grančice uklanjaju se strujom zraka, a zaostaci zemlje i pesticida peru se kratkotrajnim namakanjem u hladnoj vodi.

Tijekom mljevenja može doći i do stvaranja emulzija koje su nepoželjne reakcije, tako da je bitno da se iz pulpe oslobodi što više ulja i da se ulje ne rasprši u sitne kapljice. Jer ukoliko dođe do raspršivanja u sitne kapljice, doći će do smanjenja privlačnih sila između kapljica ulja pa tako i manjeg izdvajanja ulja iz samljevene mase (Koprivnjak, 2006.).

Mljevenje se može obavljati kamenim mlinovima ili mlinovima čekićarima. Tradicionalni postupak mljevenja maslina obavlja se u kamenim mlinovima. Tijekom mljevenja treba paziti da ne dođe do velike oksidacije a posebna se pažnja posvećuje vremenu trajanja ove operacije naspram kvalitete i stupnja zriobe masline. Mljevenje mlinovima čekićarima postoji mogućnost umanjivanja aromatskog profila ulja putem vaporizacije (Gržan, 2018).

Kako bi se manje kapljice ujedinile u veće, provodi se postupak miješanja maslinovog tijesta. Miješanje može trajati od 15 do 60 minuta, ovisno o stupnju zriobe, profilu frakcije i slično (Gržan, 2018).

Nakon miješanja slijedi ekstrakcija ulja, koja se temelji na jednom od tri principa: prešanju, centrifugiranju ili selektivnoj filtraciji (Kiritsakis, 1998). pritom nastaju tri frakcije: ulje, otpadna voda i čvrsti ostatak. Prešanjem se iz maslinovog tijesta izdvaja tzv. uljni mošt, tj. mješavina ulja i vode, iz koje se odvaja ulje pomoću različitih filtera (Di Giovacchino, 1998). Diskontinuirani proces prešanja, najstariji je proces i najrasprostranjenija je metoda obrade ploda masline za ekstrahiranje ulja. Nakon mljevenja, kaša maslina se razmazuje po vlaknastim diskovima koji su poredani jedan na vrh drugog i onda umetnuti u prešu. Prešanje se izvodi na diskovima zbog zbijanja čvrstog ostatka i cijeđenja tekuće faze (ulje i voda). Mala količina vode dodaje se radi lakšeg odvajanja ulja od ostatka tekuće faze. Čvrsta faza koja se zove komina masline sadrži pulpu, kožicu, koštice i vodu. Ova smjesa nusprodukta zajedno s emulzijom koja sadrži ulje odvaja se od otpadne vode dekantacijom (Trgovčević, 2016).



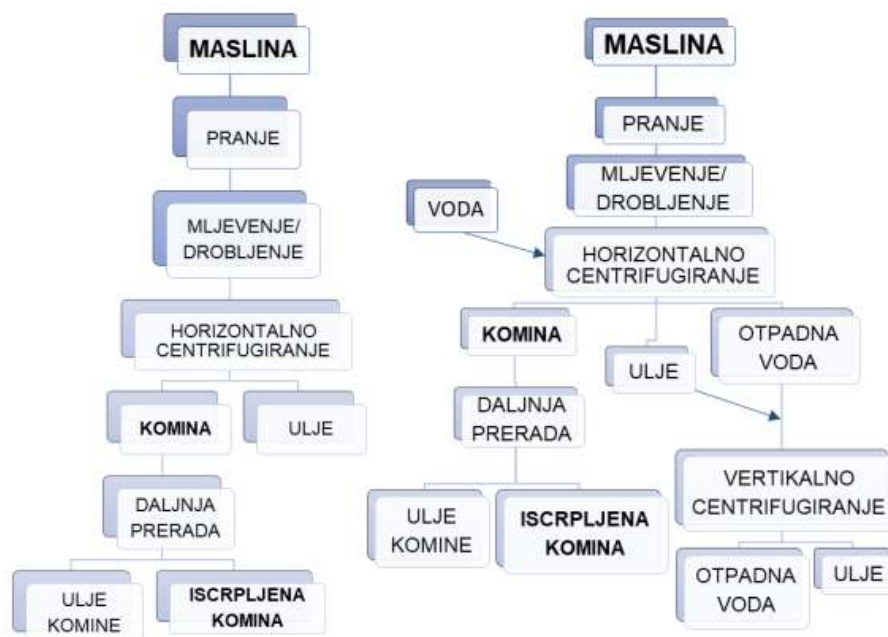
Slika 4: Shematski prikaz ekstrakcije maslinovog ulja tradicionalnim prešanjem

Proces kontinuirane ekstrakcije maslinovog ulja koristi industrijsku posudu za odvajanje svih faza centrifugiranjem. Odvajanje se temelji na razlikama u gustoći komponenata kaše (maslinovo ulje, voda i netopljivi ostaci). Posuda se, s manjim

modifikacijama, može koristiti i u trofaznom i u dvofaznom sustavu ekstrakcije (Trgovčević, 2016).

Kod trofaznog sustava dodaje se vruća voda u korak centrifugiranja od 1,25 do 1,75 puta više u usporedbi s ekstrakcijom prešanja što rezultira stvaranjem većih količina otpadne vode, i to od 80 litara do 120 litara na 100 kilograma maslina. Prednosti trofaznog centrifugiranja su potpuna automatizacija procesa, bolja kvaliteta ulja, rad na malom prostoru, također ima i nedostatke poput potrošnje velikih količina energije i vode, skupi uređaji i montaža. Bez obzira na veliku potrošnju vode i energije trofazni sustav je najviše korištena metoda za proizvodnju maslinovog ulja.

Dvofazni sustav poznat pod nazivom „ekološka“ posuda zbog redukcije potrošnje vode, ali s dobivenom otpadnom vodom od 10 litara na 100 kilograma maslina. Najčešće se koristi u Španjolskoj gdje 90 % mlinova koristi takvu tehnologiju. Široko je primijenjen u Hrvatskoj, dok u ostalim zemljama nije prihvaćen zbog problema s rukovanjem otpadnom vodom.



Slika 5: Shematski prikaz ekstrakcije maslinovog ulja dvofaznim (lijevo) i trofaznim (desno) centrifugiranjem

### 3.1.3. Maslinova komina

Maslinova komina je otpadni materijal koji nastaje pri proizvodnji maslinova ulja. Može se koristiti kao prirodno organsko gnojivo, ali sve više se upotrebljava kao bioenergent.



Slika 6: Maslinova komina (Gržan, 2018.)

Komina masline sastoji se od kožice ploda, pulpe i dijelova koštice, a glavni kemijski sastojci su celuloza, bjelančevine, voda, polifenoli i ulje. Udio vode u komini varira ovisno o procesu prerade maslina. U komini dobivenoj prešanjem je niži nego kod one dobivene procesom centrifugiranja. Udio bjelančevina je uglavnom nizak, a aminokiselinski sastav je sličan onome kod zrna ječma (Niaounakis i Halvadakis, 2006).

Kemijski sastav maslinove komine ovisi o tipu, stanju i podrijetlu maslina te načinu prerade. Parametar koji može najviše varirati je udio ulja jer je on najviši o sorti, uvjetima uzgoja, klimatskim uvjetima i slično (Brlek Savić i sur., 2009). U maslinovoj komini zaostane oko 5 % ulja, koje se nije moglo istisnuti iz ploda i koje joj daje iznadprosječnu ogrjevnu vrijednost.

Tablica 1: Kemijski sastav maslinove komine (Brlek Savić i sur., 2009)

| <i>Parametar</i> | <i>Udio (%)</i> |
|------------------|-----------------|
| Voda             | 20 – 25         |
| Bjelančevine     | 4,5 – 9         |
| Vlakna           | 40 – 55         |
| Ulje             | 2 – 10          |
| Pepeo            | 3 – 6           |

Dobivanje energije iz maslinove komine može se postići na dva načina :

1. Biokemijski – anaerobnom fermentacijom uz proizvodnju bioplina
2. Termokemijski – sagorijevanjem u pećima za biomasu

Energetska vrijednost komine masline (20,7 MJ/kg) je približno jednaka onoj drveta (17 MJ/kg) i ugljena (23 MJ/kg), što nam ukazuje na kominu kao visoko vrijedni energent (Brlek Savić i sur., 2009), (Frančeski, 2015.), Šafran i sur., 2018).

#### 4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

Za ovo istraživanje korišteni su uzorci iz uljara na otoku Pagu i srednjoj Dalmaciji. Metode koje su se koristile, provedene su prema normama Hrvatskog zavoda za norme.



Slika 7: Satelitska snimka, otok Pag

(<https://www.google.com/maps/@44.4561135,15.2832579,48171m/data=!3m1!1e3>  
17.09.2020.)

#### 4.1. Određivanje ogrjevne vrijednosti prema HRN EN ISO 18125 : 2017

Ispitivanje gornje ogrjevne vrijednosti određeno je kalorimetrom marke IKA C200 prema normi HRN EN ISO 18125 : 2017. Za ispitivanje potrebne su određene pripreme koje su opisane u daljnjem tekstu.



Slika 8: Kalorimetar IKA C200

U kvarcnu posudicu (kalorimetarska posudica) dodano je  $1 \pm 0,1$  grama uzorka maslinove komine. Nakon što je uzorak izvagan uslijedilo je ispitivanje gornje ogrjevne vrijednosti  $H_g$ , koje je provedeno kalorimetrom. Osnovni dijelovi kalorimetra su: kalorimetarska bomba, posuda kalorimetra, miješalica, temperaturni senzor i konektor koji služi za zapaljenje uzorka.

Maslinova komina je postavljena u posudicu žlicom, te je izvagana i zabilježena je njena masa ( $m_u$ ) i spremna za paljenje. Na platinastu žicu za zapaljenje, koja spaja elektrode poklopca kalorimetarske bombe, postavljena je celulozna nit za zapaljenje uzorka. Dijelovi bombe su: elektrode, platinasta žica, celulozna nit, posuda s uzorkom, posuda bombe, ventil za kisik i poklopac bombe.



Slika 9: Dijelovi kalorimetarske bombe i oprema za rukovanje

Izvagani uzorak spreman je da se postavi na držač koji se nalazi na poklopcu kalorimetarske bombe. Nakon toga se celulozna nit spušta u posudicu na način da dodiruje uzorak, kako bi došlo do zapaljenja u kalorimetru.



Slika 10: Postavljanje uzorka

Poklopac kalorimetarske bombe pažljivo je umetnut u kalorimetarsku bombu i zatvoren prstenom s navojem. Kalorimetarska bomba puni se kisikom na 30 bara i čistoće 99,5 %.





Slika 11: Zatvaranje kalorimetarske bombe i punjenje kisikom

Tako pripremljena i spremna kalorimetarska bomba postavlja se u kalorimetar na 3 šiljka koji služe kao držači bombe. U spremnik kalorimetra usipano je 3 litre vode, temperature 18 °C – 25 °C. Voda služi za određivanje promjene temperature unutar sustava tijekom izgaranja. U kalorimetar je unesena masa uzorka, te je započelo mjerenje gornje ogrjevnice u trajanju od 15 minuta.

Mjerenje se odvijalo u 3 faze:

1. faza – miješanje vode i stabilizacija temperature
2. faza – paljenje uzorka i izgaranje
3. faza – izjednačavanje temperature vode

Kada je proces završio, voda iz kalorimetra se ispustila, te se izvadila kalorimetrijska bomba. U kalorimetrijskoj bombi uslijed izgaranja ostaje voda i CO<sub>2</sub>, koji se ispušta (Šafran, 2015.). Nakon toga se prsten s navojem otpušta i otvara se kalorimetarska bomba, koja se suhom krpom obriše i spremna je za drugo testiranje.

Po završetku mjerenja, izmjerena vrijednost očitana je na zaslonu kalorimetra i izražena je u J/g.



Slika 12: Ispuštanje kisika i pražnjenje kalorimetarska bombe

Pošto svi ispitivani uzorci nisu istog sadržaja vode dobivene gornje ogrjevne vrijednosti nema svrhe uspoređivati, stoga se svi rezultati svedu na apsolutno suho stanje, tj. dodana im je energija koja je bila utrošena za isparavanje vode iz uzoraka prema izrazu (1), pri stalnom volumenu. Izražena je u J/g.

$$Q_{go} = Q_g \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (1)$$

pri čemu su :

$Q_{go}$  – gornja ogrjevna vrijednost apsolutno suhog uzorka pri stalnom volumenu, J/g

$Q_g$  – gornja ogrjevna vrijednost uzorka pri sadržaju vode  $M_{ad}$  i pri stalnom volumenu

$M_{ad}$  – sadržaj vode uzorka (%)

## 4.2. Određivanje sadržaja vode prema HRN EN ISO 18134 – 1 : 2015

Sadržaj vode uzoraka određen je gravimetrijskom metodom, vaganjem i sušenjem prema normi HRN EN ISO 18134 – 1 :2015 za čvrsta biogoriva. Gravimetrijska metoda je najtočnija metoda za određivanje sadržaja vode.



Slika 13: Sušionik Sutjeska

Postupak gravimetrijske metode započinje tako da se prvo posudice s poklopcem izvažu, za svaku vrstu uzoraka po 5 posudica, te se dodalo po  $1 \pm 0,1$  gram uzorka, i zabilježena je masa. Uzorci su se postavljali u sušionik, u otklopljenim posudicama radi isparavanja vode. Sušili su se u sušioniku, pri stalnoj temperaturi  $103 \pm 2$  °C. Sušenje traje 6 do 7 sati, do stalne mase odnosno do apsolutno suhog stanja uzoraka (0 % sadržaja vode). Po završetku sušenja posudice s uzorkom poklopljene su i ohlađene u eksikatoru do sobne temperature. Nakon hlađenja posudice s uzorkom su izvagane i zabilježena im je masa.



Slika 14: Uzorci u sušioniku

Eksikator je laboratorijska posuda koja služi za čuvanje suhih uzoraka da ne vežu vodu iz zraka. Izrađen je od debelog lijevanog stakla, a porculanska ploča dijeli ga na dva dijela. Donji dio u kojem se nalazi sredstvo za prikupljanje vlage, najčešće silika gel, i gornji dio gdje se odlažu posudice s uzorkom do postizanja sobne temperature u eksikatoru,



Slika 15: Eksikator s posudicama

Nakon vaganja, prema izrazu (2) za izračun sadržaja vode izračuna se  $M_{ad}$ .

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (2)$$

pri čemu su :

$M_{ad}$  – sadržaj vode uzorka, %

$m_1$  – masa prazne posudice s poklopcem, g

$m_2$  – masa posudice s poklopcem i uzorkom prije sušenja, g

$m_3$  – masa posudice s poklopcem i uzorkom nakon sušenja, g

Za sve uzorke u svrhu kontrole i usporedbe rezultata određen je i sadržaj vode, pomoću infracrvenog analizatora Sartorius MA 150. Postupak je proveden za svaki uzorak, po 5 ponavljanja. Za svaki uzorak korišteno je  $1 \pm 0,1$  grama uzorka maslinove komine. Unatoč ispitivanju kao referentna metoda koristila se gravimetrijska metoda određivanja sadržaja vode.



Slika 16: Određivanje sadržaja vode IC analizatorom Sartorius MA 150

Postupak je trajao 3 minute, a sadržaj vode je određen i ispisan na zaslonu infracrvenog analizatora. Izražen je u postotku mase.

Sva vaganja pri određivanju sadržaja vode odrađena su na analitičkoj vagi, marke Sartorius Talent TE214SOCE, s točnošću od 0,1 gram.

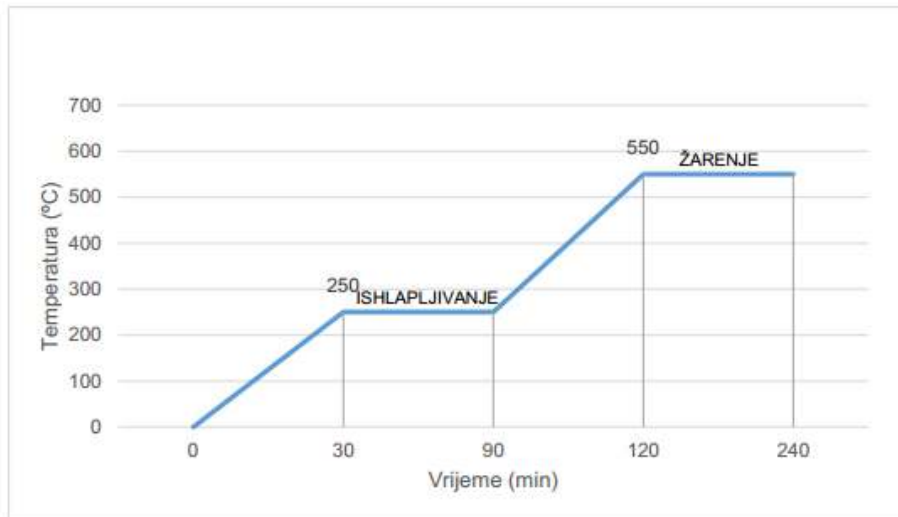


Slika 17: Analitička vaga Sartorius Talent TE214SOCE

#### 4.3. Određivanje udjela pepela prema HRN EN ISO 18122 – 2015

Ispitivanje udjela pepela određeno je masom anorganskog ostatka koji ostaje nakon žarenja uzoraka u mufolnoj peći, marke Nabertherm L9/13/B180. Temperatura ispitivanja je  $550\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ , prema normi HRN EN ISO 18122 – 2015.

Postupak je započeo vaganjem praznih porculanskih posudica, zabilježena im je masa i u njih je dodano po  $1 \pm 0,1\text{ g}$  uzorka. Porculanske posudice s uzorcima su postavljene u hladnu mufolnu peć. Peć se jednoliko zagrijava do temperature od  $250\text{ °C}$ , u vremenskom intervalu od 30 minuta. Takva temperatura zadržava se 60 minuta da bi ishlapili svi hlapivi elementi prije procesa žarenja. Nakon toga ponovno slijedi zagrijavanje od 30 minuta do temperature od  $550\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$ . Takva temperatura se održava sljedećih 120 minuta.



Slika 18: Dijagram zagrijavanja mufolne peći, norma HRN EN ISO 18122-2015

Nakon što je proces žarenja završio, peć se gasi i temperatura se počinje snižavati. Nakon 60 minuta porculanske posudice se izvade iz peći i ostavljaju dodatnih 5 minuta da bih se ohladile, zatim se stavljaju u eksikator do postizanja sobne temperature. Nakon hlađenja, svi lončići s pepelom su izvagani i masa im je zabilježena.



Slika 19: Mufolna peć Nabertherm L9/13/B180

Sva vaganja pri određivanju udjela pepela odrađena su na analitičkoj vagi, marke Sartorius Talent TE214SOCE, s točnošću od 0,1 gram.

Udio pepela  $A_d$  izračunat je prema izrazu (3), a izražen je kao postotak mase na suhoj bazi,

$$A_d = \frac{(m_3 - m_1)}{m_2 - m_1} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (3)$$

pri čemu su :

$A_d$  – sadržaj pepela na suhoj bazi, %

$m_1$  – masa prazne porculanske posudice, g

$m_2$  – masa porculanske posudice i uzorka, g

$m_3$  – masa porculanske posudice i pepela, g

$M_{ad}$  – sadržaj vode uzorka, %



Slika 20: Porculanske posudice prije žarenja (desno) i poslije žarenja (lijevo) i pribor za čišćenje



## 5. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Usljed laboratorijskih ispitivanja analizirani su: gornja ogrjevna vrijednost, sadržaj vode i udio pepela. S ciljem na što točnije rezultate provedeno je 5 ponavljanja po uzorku za svaku analizu. Kao pokazatelj svih rezultata uzeta je aritmetička sredina.

### 5.1. Analiza gornje ogrjevne vrijednosti

Rezultati gornje ogrjevne vrijednosti prikazani su u tablicama:

Tablica 2: Gornja ogrjevna vrijednost uljare 1

| Redni broj | Uzorak   | Qg, J/g | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|---------|--------------------------|
| 1          | Uljara 1 | 23330   | 23370                    |
| 2          |          | 23087   |                          |
| 3          |          | 23575   |                          |
| 4          |          | 24131   |                          |
| 5          |          | 22727   |                          |

Tablica 3: Gornja ogrjevna vrijednost uljare 2

| Redni broj | Uzorak   | Qg, J/g | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|---------|--------------------------|
| 1          | Uljara 2 | 22579   | 22942,8                  |
| 2          |          | 22740   |                          |
| 3          |          | 23169   |                          |
| 4          |          | 23133   |                          |
| 5          |          | 23093   |                          |

Tablica 4: Gornja ogrjevna vrijednost uljare 3

| Redni broj | Uzorak   | Qg, J/g | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|---------|--------------------------|
| 1          | Uljara 3 | 22406   | 22605,4                  |
| 2          |          | 22582   |                          |
| 3          |          | 23049   |                          |
| 4          |          | 22309   |                          |
| 5          |          | 22681   |                          |

Tablica 5: Gornja ogrjevna vrijednost uljare 4

| Redni broj | Uzorak   | Qg, J/g | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|---------|--------------------------|
| 1          | Uljara 4 | 23324   | 23366,6                  |
| 2          |          | 23470   |                          |
| 3          |          | 23427   |                          |
| 4          |          | 23395   |                          |
| 5          |          | 23217   |                          |

Tablica 6: Gornja ogrjevna vrijednost uljare 5

| Redni broj | Uzorak   | Qg, J/g | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|---------|--------------------------|
| 1          | Uljara 5 | 22133   | 22331,2                  |
| 2          |          | 22557   |                          |
| 3          |          | 22148   |                          |
| 4          |          | 22562   |                          |
| 5          |          | 22256   |                          |

Tablica 7: Gornja ogrjevna vrijednost uljare 6

| Redni broj | Uzorak   | Qg, J/g | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|---------|--------------------------|
| 1          | Uljara 6 | 22197   | 22094,4                  |
| 2          |          | 21868   |                          |
| 3          |          | 21961   |                          |
| 4          |          | 22448   |                          |
| 5          |          | 21998   |                          |

Tablica 8: Gornja ogrjevna vrijednost uljare 7

| Redni broj | Uzorak   | Qg, J/g | Aritmetička sredina , J/g |
|------------|----------|---------|---------------------------|
| 1          | Uljara 7 | 22242   | 22233,2                   |
| 2          |          | 22410   |                           |
| 3          |          | 22090   |                           |
| 4          |          | 22116   |                           |
| 5          |          | 22308   |                           |

Tablica 9: Gornja ogrjevna vrijednost uljare 8

| Redni broj | Uzorak   | Qg, J/g | Aritmetička sredina , J/g |
|------------|----------|---------|---------------------------|
| 1          | Uljara 8 | 22190   | 22126,8                   |
| 2          |          | 21922   |                           |
| 3          |          | 22117   |                           |
| 4          |          | 22295   |                           |
| 5          |          | 22110   |                           |

Tablica 10: Gornja ogrjevna vrijednost uljare 9

| Redni broj | Uzorak   | Qg, J/g | Aritmetička sredina , J/g |
|------------|----------|---------|---------------------------|
| 1          | Uljara 9 | 23532   | 22932,6                   |
| 2          |          | 22858   |                           |
| 3          |          | 22459   |                           |
| 4          |          | 23112   |                           |
| 5          |          | 22702   |                           |

Svi dobiveni rezultati gornje ogrjevne vrijednosti svedeni su na apsolutno suho stanje, točnije dodana im je energija koja je bila utrošena za isparavanje vode iz uzoraka, te kao takvi su uspoređeni.

Iz gore navedenih rezultata vidljivo je da najmanju prosječnu gornju ogrjevnu vrijednost ima uljara 6, a najveću uljara 1. Međutim, vidljivo je da su sve uljare približno iste prosječne gornje ogrjevne vrijednosti, što znači da sve dobivaju približno isti sadržaj ulja iz maslina.

## 5.2. Analiza sadržaja vode

Rezultati sadržaja vode analiziranih uzoraka, određeni su gravimetrijskom metodom, prikazani su u sljedećim tablicama:

Tablica 11: Sadržaj vode uljare 1 određen gravimetrijskom metodom

| R. Br. | uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|-------------|
| 1      | Uljara 1 | 29,5047 | 1,0034 | 30,5081 | 30,4735 | 3,45    | 3,30        |
| 2      |          | 31,7525 | 1,0513 | 32,8038 | 32,7690 | 3,31    |             |
| 3      |          | 30,9932 | 1,0049 | 31,9981 | 31,9653 | 3,26    |             |
| 4      |          | 31,4547 | 1,0249 | 32,4796 | 32,4465 | 3,23    |             |
| 5      |          | 28,0550 | 1,0356 | 29,0906 | 29,0570 | 3,24    |             |

Tablica 12: Sadržaj vode uljare 2 određen gravimetrijskom metodom

| R. Br. | uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|-------------|
| 1      | Uljara 2 | 27,5491 | 1,0009 | 28,5500 | 28,5354 | 1,46    | 1,45        |
| 2      |          | 29,6043 | 1,0081 | 30,6124 | 30,5975 | 1,48    |             |
| 3      |          | 28,2043 | 1,0088 | 29,2131 | 29,1982 | 1,48    |             |
| 4      |          | 35,1613 | 1,0273 | 36,1886 | 36,1742 | 1,40    |             |
| 5      |          | 31,3546 | 1,0012 | 32,3558 | 32,3412 | 1,46    |             |

Tablica 13: Sadržaj vode uljare 3 određen gravimetrijskom metodom

| R. Br. | uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|-------------|
| 1      | Uljara 3 | 31,1063 | 1,0512 | 32,1575 | 32,1407 | 1,60    | 1,57        |
| 2      |          | 30,2121 | 1,0107 | 31,2228 | 31,2064 | 1,62    |             |
| 3      |          | 30,7781 | 1,0069 | 31,7850 | 31,7697 | 1,52    |             |
| 4      |          | 31,5886 | 1,0197 | 32,6083 | 32,5926 | 1,54    |             |
| 5      |          | 31,0835 | 1,0466 | 32,1301 | 32,1136 | 1,58    |             |

Tablica 14: Sadržaj vode uljare 4 određen gravimetrijskom metodom

| R. Br. | uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|-------------|
| 1      | Uljara 4 | 30,5823 | 1,0175 | 31,5998 | 31,5847 | 1,48    | 1,49        |
| 2      |          | 29,3523 | 1,0130 | 30,3653 | 30,3501 | 1,50    |             |
| 3      |          | 31,8632 | 1,0180 | 32,8812 | 32,8661 | 1,48    |             |
| 4      |          | 33,0666 | 1,0041 | 34,0707 | 34,0555 | 1,51    |             |
| 5      |          | 29,5850 | 1,0031 | 30,5881 | 30,5732 | 1,49    |             |

Tablica 15: Sadržaj vode uljare 5 određen gravimetrijskom metodom

| R. Br. | uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|-------------|
| 1      | Uljara 5 | 30,5823 | 1,0120 | 31,5943 | 31,5641 | 2,98    | 2,95        |
| 2      |          | 29,3522 | 1,0353 | 30,3875 | 30,3572 | 2,93    |             |
| 3      |          | 31,8628 | 1,0181 | 32,8809 | 32,8517 | 2,87    |             |
| 4      |          | 33,0664 | 1,0660 | 34,1324 | 34,0997 | 3,07    |             |
| 5      |          | 29,5848 | 1,0443 | 30,6291 | 30,5988 | 2,90    |             |

Tablica 16: Sadržaj vode uljare 6 određen gravimetrijskom metodom

| R. Br. | uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|-------------|
| 1      | Uljara 6 | 29,5042 | 1,0385 | 30,5427 | 30,5164 | 2,53    | 2,45        |
| 2      |          | 31,7525 | 1,0280 | 32,7805 | 32,7548 | 2,50    |             |
| 3      |          | 30,9935 | 1,0185 | 32,0120 | 31,9874 | 2,42    |             |
| 4      |          | 31,4554 | 1,0349 | 32,4903 | 32,4654 | 2,41    |             |
| 5      |          | 28,0555 | 1,0059 | 29,0614 | 29,0371 | 2,42    |             |

Tablica 17: Sadržaj vode uljare 7 određen gravimetrijskom metodom

| R. Br. | uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|-------------|
| 1      | Uljara 7 | 27,5491 | 1,0061 | 28,5552 | 28,5167 | 3,83    | 3,80        |
| 2      |          | 29,6042 | 1,0469 | 30,6511 | 30,6110 | 3,83    |             |
| 3      |          | 28,2040 | 1,0215 | 29,2255 | 29,1864 | 3,83    |             |
| 4      |          | 35,1612 | 1,0066 | 36,1678 | 36,1306 | 3,70    |             |
| 5      |          | 31,3545 | 1,0585 | 32,4130 | 32,3727 | 3,81    |             |

Tablica 18: Sadržaj vode uljare 8 određen gravimetrijskom metodom

| R. Br. | uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|-------------|
| 1      | Uljara 8 | 31,1066 | 1,0288 | 32,1354 | 32,1166 | 1,83    | 1,78        |
| 2      |          | 30,2122 | 1,0351 | 31,2473 | 31,2282 | 1,85    |             |
| 3      |          | 30,7784 | 1,0288 | 31,8072 | 31,7894 | 1,73    |             |
| 4      |          | 31,5888 | 1,0089 | 32,5977 | 32,5796 | 1,79    |             |
| 5      |          | 31,0836 | 1,0133 | 32,0969 | 32,0794 | 1,73    |             |

Tablica 19: Sadržaj vode uljare 9 određen gravimetrijskom metodom

| R. Br. | uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|-------------|
| 1      | Uljara 9 | 31,6243 | 1,0186 | 32,6429 | 32,6251 | 1,75    | 1,58        |
| 2      |          | 29,5648 | 1,0056 | 30,5704 | 30,5564 | 1,39    |             |
| 3      |          | 27,8433 | 1,0288 | 28,8721 | 28,8554 | 1,62    |             |
| 4      |          | 30,2069 | 1,0200 | 31,2269 | 31,2108 | 1,58    |             |
| 5      |          | 29,6339 | 1,0360 | 30,6699 | 30,6539 | 1,54    |             |

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da najmanji prosječni sadržaj vode ima uljara 2 , a najveći uljara 7. Također, vidljivo je i da rezultati odstupaju, sadržaj vode nije približno jednak kod svake uljare. Razlika u odstupanju je i do 2,35 % aritmetičke sredine.

Zbog usporedbe i kontrole rezultata određenih gravimetrijskom metodom, provedeno je i ispitivanje uzoraka IC analizatorom. Svi rezultati prikazani su u sljedećim tablicama:

Tablica 20: Sadržaj vode uljare 1 određen IC analizatorom

| Redni broj | Uzorak   | Masa m,g | Sadržaj vode M,% | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|----------|------------------|--------------------------|
| 1          | Uljara 1 | 1,054    | 2,55             | 3,02                     |
| 2          |          | 1,022    | 2,64             |                          |
| 3          |          | 1,066    | 3,66             |                          |
| 4          |          | 1,077    | 3,63             |                          |
| 5          |          | 1,033    | 2,61             |                          |

Tablica 21: Sadržaj vode uljare 2 određen IC analizatorom

| Redni broj | Uzorak   | Masa m,g | Sadržaj vode M,% | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|----------|------------------|--------------------------|
| 1          | Uljara 2 | 1,031    | 1,16             | 1,23                     |
| 2          |          | 1,033    | 1,36             |                          |
| 3          |          | 1,069    | 1,3              |                          |
| 4          |          | 1,039    | 1,16             |                          |
| 5          |          | 1,039    | 1,16             |                          |

Tablica 22: Sadržaj vode uljare 3 određen IC analizatorom

| Redni broj | Uzorak   | Masa m,g | Sadržaj vode M,% | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|----------|------------------|--------------------------|
| 1          | Uljara 3 | 1,097    | 1,28             | 1,55                     |
| 2          |          | 1,082    | 1,66             |                          |
| 3          |          | 1,035    | 1,54             |                          |
| 4          |          | 1,04     | 1,72             |                          |
| 5          |          | 1,035    | 1,54             |                          |

Tablica 23: Sadržaj vode uljare 4 određen IC analizatorom

| Redni broj | Uzorak   | Masa m,g | Sadržaj vode M,% | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|----------|------------------|--------------------------|
| 1          | Uljara 4 | 1,085    | 2,56             | 1,83                     |
| 2          |          | 1,049    | 1,9              |                          |
| 3          |          | 1,083    | 1,48             |                          |
| 4          |          | 1,069    | 1,5              |                          |
| 5          |          | 1,052    | 1,7              |                          |

Tablica 24: Sadržaj vode uljare 5 određen IC analizatorom

| Redni broj | Uzorak   | Masa m,g | Sadržaj vode M,% | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|----------|------------------|--------------------------|
| 1          | Uljara 5 | 1,014    | 2,56             | 2,73                     |
| 2          |          | 1,002    | 2,78             |                          |
| 3          |          | 1,069    | 2,98             |                          |
| 4          |          | 1,057    | 2,64             |                          |
| 5          |          | 1,037    | 2,7              |                          |

Tablica 25: Sadržaj vode uljare 6 određen IC analizatorom

| Redni broj | Uzorak   | Masa m,g | Sadržaj vode M,% | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|----------|------------------|--------------------------|
| 1          | Uljara 6 | 1,076    | 2,79             | 2,72                     |
| 2          |          | 1,036    | 2,88             |                          |
| 3          |          | 1,057    | 2,82             |                          |
| 4          |          | 1,067    | 2,52             |                          |
| 5          |          | 1,031    | 2,61             |                          |

Tablica 26: Sadržaj vode uljare 7 određen IC analizatorom

| Redni broj | Uzorak   | Masa m,g | Sadržaj vode M,% | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|----------|------------------|--------------------------|
| 1          | Uljara 7 | 1,04     | 2,68             | 3,04                     |
| 2          |          | 1,049    | 3,24             |                          |
| 3          |          | 1,098    | 3,1              |                          |
| 4          |          | 1,05     | 3,04             |                          |
| 5          |          | 1,012    | 3,16             |                          |

Tablica 27: Sadržaj vode uljare 8 određen IC analizatorom

| Redni broj | Uzorak   | Masa m,g | Sadržaj vode M,% | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|----------|------------------|--------------------------|
| 1          | Uljara 8 | 1,075    | 1,95             | 1,94                     |
| 2          |          | 1,066    | 1,98             |                          |
| 3          |          | 1,006    | 2,07             |                          |
| 4          |          | 1,063    | 1,98             |                          |
| 5          |          | 1,03     | 1,74             |                          |

Tablica 28: Sadržaj vode uljare 9 određen IC analizatorom

| Redni broj | Uzorak   | Masa m,g | Sadržaj vode M,% | Aritmetička sredina, J/g |
|------------|----------|----------|------------------|--------------------------|
| 1          | Uljara 9 | 1,049    | 2,1              | 1,90                     |
| 2          |          | 1,045    | 1,72             |                          |
| 3          |          | 1,052    | 1,52             |                          |
| 4          |          | 1,012    | 2,16             |                          |
| 5          |          | 1,01     | 1,98             |                          |

Usporedbom rezultata, IC analizatorom i gravimetrijskom metodom može se zaključiti da nema velikih odstupanja u mjerenjima. Najveća razlika u mjerenju sadržaja vode je kod uljare 7, gdje je odstupanje 0,76 % sadržaja vode, a najmanje odstupanje je kod uljare 3 gdje je razlika odstupanja od 0,02 % sadržaja vode. Iz navedenih rezultata vidljivo je da je ispitivanje gravimetrijskom metodom bilo uspješno, jer nema velikih odstupanja u mjerenju. Međutim, jednostavnija i brža metoda je metoda IC analizatorom, koja je vremenski kraća, a iz rezultata je vidljivo da nema velikih odstupanja.

### 5.3. Analiza udjela pepela

Rezultati analize udjela pepela prikazani su u sljedećim tablicama:

Tablica 29: Udio pepela uljare 1

| R. Br. | Uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Ad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|-------------|
| 1      | Uljara 1 | 10,9389 | 1,0390 | 11,9779 | 10,9666 | 3,30    | 2,76   | 2,53        |
| 2      |          | 11,3297 | 1,0145 | 12,3442 | 11,3535 | 3,30    | 2,43   |             |
| 3      |          | 10,4165 | 1,0494 | 11,4659 | 10,4399 | 3,30    | 2,31   |             |
| 4      |          | 10,2017 | 1,0159 | 11,2176 | 10,2275 | 3,30    | 2,63   |             |
| 5      |          | 10,6796 | 1,0149 | 11,6945 | 10,7047 | 3,30    | 2,56   |             |

Tablica 30: Udio pepela uljare 2

| R. Br. | Uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Ad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|-------------|
| 1      | Uljara 2 | 10,4362 | 1,0152 | 11,4514 | 10,4567 | 1,45    | 2,05   | 2,23        |
| 2      |          | 10,6262 | 1,0119 | 11,6381 | 10,6497 | 1,45    | 2,36   |             |
| 3      |          | 11,1750 | 1,0033 | 12,1783 | 11,1975 | 1,45    | 2,28   |             |
| 4      |          | 11,3196 | 1,0622 | 12,3818 | 11,3433 | 1,45    | 2,26   |             |
| 5      |          | 10,6681 | 1,0696 | 11,7377 | 10,6913 | 1,45    | 2,20   |             |

Tablica 31: Udio pepela uljare 3

| R. Br. | Uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Ad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|-------------|
| 1      | Uljara 3 | 18,6626 | 1,0773 | 19,7399 | 18,6900 | 1,57    | 2,58   | 2,89        |
| 2      |          | 16,9874 | 1,0189 | 18,0063 | 17,0174 | 1,57    | 2,99   |             |
| 3      |          | 17,8643 | 1,0281 | 18,8924 | 17,8958 | 1,57    | 3,11   |             |
| 4      |          | 14,4707 | 1,0798 | 15,5505 | 14,4997 | 1,57    | 2,73   |             |
| 5      |          | 14,4880 | 1,0055 | 15,4935 | 14,5179 | 1,57    | 3,02   |             |

Tablica 32: Udio pepela uljare 4

| R. Br. | Uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Ad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|-------------|
| 1      | Uljara 4 | 10,2022 | 1,0394 | 11,2416 | 10,2219 | 1,49    | 1,92   | 2,19        |
| 2      |          | 11,4455 | 1,0448 | 12,4903 | 11,4674 | 1,49    | 2,13   |             |
| 3      |          | 11,3295 | 1,0083 | 12,3378 | 11,3507 | 1,49    | 2,13   |             |
| 4      |          | 10,4913 | 1,0268 | 11,5181 | 10,5169 | 1,49    | 2,53   |             |
| 5      |          | 10,9393 | 1,0153 | 11,9546 | 10,9618 | 1,49    | 2,25   |             |



Tablica 33: Udio pepela uljare 5

| R. Br. | Uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Ad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|-------------|
| 1      | Uljara 5 | 13,9228 | 1,0054 | 14,9282 | 13,9463 | 2,95    | 2,41   | 2,52        |
| 2      |          | 17,0094 | 1,0470 | 18,0564 | 17,0359 | 2,95    | 2,61   |             |
| 3      |          | 16,6157 | 1,0320 | 17,6477 | 16,6401 | 2,95    | 2,44   |             |
| 4      |          | 16,6578 | 1,0107 | 17,6685 | 16,6808 | 2,95    | 2,34   |             |
| 5      |          | 18,0771 | 1,0701 | 19,1472 | 18,1061 | 2,95    | 2,79   |             |

Tablica 34: Udio pepela uljare 6

| R. Br. | Uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Ad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|-------------|
| 1      | Uljara 6 | 10,4169 | 1,0102 | 11,4271 | 10,4442 | 2,45    | 2,77   | 3,13        |
| 2      |          | 11,3197 | 1,0544 | 12,3741 | 11,3502 | 2,45    | 2,97   |             |
| 3      |          | 11,1594 | 1,0348 | 12,1942 | 11,1926 | 2,45    | 3,29   |             |
| 4      |          | 10,6804 | 1,0344 | 11,7148 | 10,7113 | 2,45    | 3,06   |             |
| 5      |          | 11,1986 | 1,0038 | 12,2024 | 11,2335 | 2,45    | 3,56   |             |

Tablica 35: Udio pepela uljare 7

| R. Br. | Uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Ad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|-------------|
| 1      | Uljara 7 | 10,9498 | 1,0103 | 11,9601 | 10,9766 | 3,80    | 2,76   | 2,76        |
| 2      |          | 10,4364 | 1,0452 | 11,4816 | 10,4627 | 3,80    | 2,62   |             |
| 3      |          | 11,2318 | 1,0203 | 12,2521 | 11,2627 | 3,80    | 3,15   |             |
| 4      |          | 11,1751 | 1,0144 | 12,1895 | 11,2019 | 3,80    | 2,75   |             |
| 5      |          | 10,6680 | 1,0163 | 11,6843 | 10,6927 | 3,80    | 2,53   |             |

Tablica 36: Udio pepela uljare 8

| R. Br. | Uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Ad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|-------------|
| 1      | Uljara 8 | 16,6580 | 1,0035 | 17,6615 | 16,6850 | 1,78    | 2,74   | 2,89        |
| 2      |          | 16,9881 | 1,0253 | 18,0134 | 17,0217 | 1,78    | 3,34   |             |
| 3      |          | 17,1348 | 1,0267 | 18,1615 | 17,1668 | 1,78    | 3,17   |             |
| 4      |          | 13,6311 | 1,0097 | 14,6408 | 13,6574 | 1,78    | 2,65   |             |
| 5      |          | 18,0772 | 1,0081 | 19,0853 | 18,1022 | 1,78    | 2,52   |             |

Tablica 37: Udio pepela uljare 9

| R. Br. | Uzorak   | m1      | mu     | m2      | m3      | Mad (%) | Ad (%) | Arit. Sred. |
|--------|----------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|-------------|
| 1      | Uljara 9 | 14,4709 | 1,0545 | 15,5254 | 14,4995 | 1,58    | 2,76   | 2,63        |
| 2      |          | 14,488  | 1,0092 | 15,4972 | 14,5124 | 1,58    | 2,46   |             |
| 3      |          | 16,6153 | 1,0019 | 17,6172 | 16,6403 | 1,58    | 2,54   |             |
| 4      |          | 17,8651 | 1,0062 | 18,8713 | 17,8924 | 1,58    | 2,76   |             |
| 5      |          | 13,9234 | 1,0272 | 14,9506 | 13,9504 | 1,58    | 2,67   |             |

Prema dobivenim rezultatima najveći udio pepela, ima uljara 6, dok najmanji udio pepela ima uljara 4. Također, vidljivo je i da su svi rezultati približno jednaki, što znači da sve uljare rade približno istim principom rada.

## 6. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata određeni su energijski potencijali maslinove komine dobivene klasičnom preradom dvofaznim i trofaznim postupkom. Ispitani su: gornja ogrjevna vrijednost maslinove komine, sadržaj vode i udio pepela. Dobiveni rezultati i zaključci navedeni su u daljnjem tekstu.

Gornje ogrjevne vrijednosti svedene su na apsolutno suho stanje kako bi se lakše usporedili rezultati. Gornja ogrjevna vrijednost u apsolutno suhom stanju, najmanja je bila kod uljare 6, kretala se od 21868 J/g do 22448 J/g, prosječna 22094,4 J/g. Najveću gornju ogrjevnju vrijednost u apsolutno suhom stanju imala je uljara 1, kretala se od 22727 J/g do 24131 J/g, prosječna 23370 J/g.

Sadržaj vode maslinove komine određivao se gravimetrijskom metodom i IC analizatorom. Najmanji sadržaj vode bio je kod uzoraka iz uljare 2, koji je kod ispitivanja gravimetrijskom metodom iznosio 1,45 %, a kod ispitivanja IC analizatorom 1,23 %. Kod gravimetrijskog ispitivanja sadržaj vode se kretao u rasponu od 1,40 % do 1,48 %, dok je kod ispitivanja sadržaja vode IC analizatorom raspon od 1,16 % do 1,36 %. Najveći sadržaj vode bio je kod uljare 7. Gravimetrijskim ispitivanjem sadržaja vode, prosječni sadržaj iznosi 3,80 %, dok kod ispitivanja IC analizatorom prosječni sadržaj vode iznosi 3,04 %. Gravimetrijskim ispitivanjem sadržaj vode se kretao u rasponu od 3,70 % do 3,83 %, a kod ispitivanja IC analizatorom od 2,68 % do 3,24 %. Odstupanja kod ove dvije metode nisu velika, i kreću se od 0,76 % do 0,02 %.

Najmanji prosječni udio pepela imala je uljara 4, prosječni 2,19 %, a kretao se od 1,92 % do 2,53 %, dok je najveći udio pepela imala uljara 6, prosječni 3,13 %, a kretao se od 2,77 % do 3,56 %. Najveće odstupanje, prosječno, svih 9 uljara iznosilo je 0,94 %.

Ostaci maslinove komine su nusproizvodi poljoprivredne proizvodnje, a njenim korištenje kao energentom smanjuje se velika količina otpada. Adekvatnim zbrinjavanjem smanjuje se količina stakleničkih plinova u atmosferi.

## 7. LITERATURA

1. Brlek-Savić, T., Voća, N., Krička, T., Jurišić, V. (2009.): Komina masline kao izvor energije, stručni rad, Glasnik zaštite bilja 3/2009, 13-17.
2. Di Giovacchino, L., (1998.): Olive processing systems. Separation of the oil from the must. Olive 26:21.
3. Frančeski, M. (2015.): Istraživanje proizvodnih veličina peleta biomase s otoka Brača. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet.
4. Gržan, T., (2018.): Doprinos istraživanju peleta od maslinove komine i vinove loze, završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Šumarski fakultet
5. HRN EN ISO 18122:2015 - Čvrsta biogoriva -- Određivanje udjela pepela (ISO 18122:2015; EN ISO 18122:2015)
6. HRN EN ISO 18125:2017 - Čvrsta biogoriva -- Određivanje ogrjevne vrijednosti (ISO 18125:2017; EN ISO 18125:2017)
7. HRN EN ISO 18134-3:2015 - Čvrsta biogoriva -- Određivanje udjela vlage -- Metoda sušionika -- 3. dio: Vlaga u općem uzorku za analizu (ISO 18134-3:2015; EN ISO 18134-3:2015)
8. Kantoci, D., (2006.): Glasnik zaštite bilja 6/2006, pregledni rad, 4-14.
9. Kiritsakis, K.A., (1998.): Olive oli – from the tree to the table, Food & Nutrition Press, Inc., Trumbull, Connecticut, USA, 75-85
10. Koprivnjak, O., (2006.): Djevičansko maslinovo ulje od masline do stola, Tiskara Sibra, Poreč, 7-13
11. Kuštrak, D., (2005.): Farmakognozija – fitofarmacija, Zagreb, Golden marketing, Tehnička knjiga, 192-193
12. Miljković, I., (1991.): Suvremeno voćarstvo, Nakladnik zavod Znanje, Zagreb, 1991.
13. Niaounakis, M., Halvadakis, P., (2006.): Olive processing waste management, Elsevier, Oxford, UK, 23-64.
14. Ročak, T., (2005.): Osnovne kemijske analize kakvoće Istarskih maslinovih ulja, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet
15. Šafran, B. (2015.): Ovisnost mehaničkih svojstava peleta o ulaznim veličinama drvene sirovine. Doktorska disertacija; 1-54.

16. Šafran, B., Jug, M., Radmanović, K., Rastija M., Frančeski, M., Risović, S. (2018.): Potential and Properties of Biomass on Island of Brač for Sustainable Pellet Production, 29th ICWST, Zagreb; 181-192.
17. Škarica, B., Žužić, I., Bonifačić, M., (1996.): Maslinai maslinovo ulje visoke kakvoće u Hrvatskoj.
18. Trgovčević M., (2016.): Optimizacija kombiniranog postupka ultrazvučne ekstrakcije i enkapsulacije za ekstrakciju polifenola masline, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko – biokemijski fakultet.