

Karakterizacija pirolitičkih produkata dobivenih pirolizom sječke hrasta

Plenča, Karla

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:515761>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Karla Plenča

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, svibanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Karla Plenča

**KARAKTERIZACIJA PIROLITIČKIH PRODUKATA DOBIVENIH PIROLIZOM
SJEČKE HRASTA**

***CHARACTERISATION OF PYROLYTIC PRODUCTS PRODUCED BY PYROLYSIS OF
WOOD CHIPS MADE FROM OAK***

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Prof.dr.sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva :

1. Prof. dr. sc. Hrvoje Kušić
2. Doc. dr. sc. Anita Šalić
3. Doc. dr. sc. Matija Cvetnić

Zagreb, svibanj 2023.

Zahvaljujem se mentoru, prof. dr. sc. Hrvoju Kušiću te asistentici Sari Cvetnić, mag. ing. cheming. na strpljenju i pomoći, mnoštvu savjeta i uloženom trudu prilikom izrade ovog rada. Također se zahvaljujem i doc. dr. sc. Matiji Cvetniću, doc. dr. sc. Marinu Kovačiću te prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na njihovom trudu i izdvojenom vremenu, bez čega ovaj rad ne bi bio kompletan. Uistinu mi je bilo zadovoljstvo svo ovo vrijeme raditi s vama.

Jedno veliko hvala mojoj obitelji, prijateljima i dečku na svoj podršci i ohrabrenju te potpori i strpljenju tijekom studiranja. Hvala vam što ste vjerovali u mene, što ste me gurali naprijed i što ste uvijek bili tu kada je trebalo.

SAŽETAK:

Biomasa predstavlja obnovljiv, ugljično neutralan i lako dostupan izvor sirovine za dobivanje energije i raznih drugih produkata. Tehnologija pirolize omogućava pretvaranje biomase u vrijedne nusprodukte, kao što su bioplina i bio-ulje s posebnim naglaskom na bio-ugljen. Njegova raznolika primjena predmet je mnogih istraživanja, dok se u posljednje vrijeme ispituje mogućnost korištenja bio-ugljena kao prekursora za proizvodnju grafena.

Svrha ovog rada bila je u laboratorijskom mjerilu pronaći najoptimalniju sirovinu i procesne uvjete u cilju smanjenja nastanka dioksina i furana te dobivanja što većeg prinosa bio-ugljena kao željenog produkta. Nakon preliminarnih rezultata dobivenih pomoću analize plinova, kalorijske vrijednosti, elementarne analize te analize teških metala, odabrani uzorak „Hrast“ podvrgnut je pirolizi u poluindustrijskom mjerilu pri 800 °C. Dobiveni bio-ugljen modificiran je s ciljem dobivanja grafena oksida i to na dva načina. Dio uzorka podvrgnut je Hummersovoj metodi, a dio persulfatnoj interkalaciji grafitnog materijala. Tako interkalirani uzorak stavljen je u mufolnu peć kako bi se dodatno termički ekspanirao.

Rezultati morfološke, strukturne i elektrokemijske analize pokazali su kako svi uzorci imaju grafitnu strukturu sa slobodnim π -elektronima, dok najveći potencijal za daljnju obradu ima upravo uzorak modificiran po Hummersu. On ima najjednostavniji kemijski sastav, najuređeniju strukturu i najveći doprinos sp^2 hibridizirane veze.

Ključne riječi: biomasa, piroliza, bio-ugljen, grafitni materijal, grafen oksid

ABSTRACT:

Biomass is a renewable, carbon-neutral and easily available source of raw material for obtaining energy and various other products. Pyrolysis enables the conversion of biomass into valuable by-products, such as biogas and bio-oil with a special emphasis on biochar. Its diverse application is the subject of many studies, while recently the possibility of using bio char as a precursor for the production of graphene has been examined.

The purpose of this work was to find the most optimal raw material and process conditions on a laboratory scale in order to reduce the formation of dioxins and furans and obtain the highest possible yield of biochar as the desired product. After preliminary results obtained using gas analysis, calorific value, elemental analysis and heavy metal analysis, the selected sample "Oak" was subjected to pyrolysis on a semi-industrial scale at 800 °C. The obtained biochar was modified with the aim of obtaining graphene oxide in two ways. Part of the sample was subjected to the Hummers method, and part to persulfate intercalation of graphite material. The thus intercalated sample was placed in a muffle furnace to further expand thermally.

The results of the morphological, structural and electrochemical analysis showed that all samples have a graphite structure with free π -electrons, while the sample modified according to Hummers has the greatest potential for further processing. It has the simplest chemical composition, the most ordered structure and the largest contribution of hybridized sp^2 bonds.

Key words: biomass, pyrolysis, biochar, graphite material, graphene oxide

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Biomasa	3
2.1.1. Sastav biomase.....	4
2.1.2. Energija biomase.....	6
2.2. Piroliza	8
2.2.1. Podjela pirolitičkih procesa.....	8
2.2.2. Mehanizam pirolize.....	10
2.2.3. Vrste reaktora.....	11
2.2.4. Pirolitički produkti	12
2.2.5. Primjena bio-ugljena.....	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	21
3.1. Kemikalije	22
3.2. Prikupljanje uzoraka	22
3.3. Priprema uzorka	23
3.4. Analiza ulazne sirovine	23
3.4.1. Kalorijska vrijednost.....	23
3.4.2. Elementarna CHNS analiza	23
3.4.3. Teški metali.....	24
3.5. Preliminarno ispitivanje pirolize na mikro-pirolizatoru	24
3.5.1. Analiza nastalih plinova na GC/MS instrumentu.....	24
3.6. Piroliza na šaržnom pirolitičkom uređaju	25
3.7. Modificiranje nastalog bio-ugljena	26
3.7.1. Interkalacija grafitnog materijala pomoću persulfata.....	26
3.7.2. Ekspanzija persulfatom interkaliranog grafitnog materijala	27
3.7.3. Priprema grafen oksida Hummersovom metodom	28
3.8. Analiza dobivenih produkata	29
3.8.1. SEM analiza	29
3.8.2. EDS analiza.....	29
3.8.3. XPS analiza	30
3.8.4. RAMAN analiza	30
3.8.5. Ispitivanje vodljivosti metodom cikličke voltametrije (CV).....	30
3.8.6. Ispitivanje specifičnog kapaciteta	31
3.8.7. Električna provodnost	32
4. REZULTATI I RASPRAVA	33

4.1.	Kalorijska vrijednost	33
4.2.	Elementarna CHNS analiza	34
4.3.	Analiza teških metala	35
4.4.	Rezultati preliminarnih pokusa mikro-pirolize	37
4.4.1.	Rezultati GC/MS analize	37
4.4.2.	Dioksini i furani	41
4.5.	Rezultati šaržnog pirolitičkog uređaja i modificiranih uzoraka	43
4.5.1.	SEM analiza	43
4.5.2.	EDS analiza.....	45
4.5.3.	XPS analiza	46
4.5.4.	RAMAN analiza	48
4.5.5.	Ispitivanje vodljivosti metodom cikličke voltametrije (CV).....	50
4.5.6.	Ispitivanje specifičnog kapaciteta	51
4.5.7.	Električna provodnost	52
5.	ZAKLJUČAK	53
6.	LITERATURA	54

1. UVOD

Održivi ekonomski razvoj, sigurnost opskrbe hranom te upravljanje okolišem postali su jedni od najvećih prioriteta modernog svijeta jer se tiču sadašnjih, ali i budućih generacija. Višedimenzijske krize globalnih klimatskih promjena, nestašice vode i energije kao i degradacija poljoprivrednog zemljišta zbog iscrpljenosti hranjivih tvari uzrokuju velike društvene, političke i ekonomske izazove današnjeg vremena. [1] Danas postoje brojni dokazi koji objašnjavaju globalno zatopljenje kao posljedicu antropoloških emisija stakleničkih plinova zbog čega dolazi do klimatskih promjena uključujući: dezertifikaciju, topljenje arktičkog leda, porast razine oceana te sve češće pojave ekstremnih vremenskih uvjeta kao što su uragani, toplinski valovi i tropske oluje. Povećanje emisija stakleničkih plinova može se povezati s povećanjem potrošnje fosilnih goriva. Globalna upotreba nafte i njenih derivata bila je 90 milijuna barela dnevno u 2012., dok se pretpostavlja da će ona iznositi 103 odnosno 112,2 milijuna barela dnevno 2025. tj. 2035. godine. Strategije obnovljive energije sposobne su izbalansirati emisije stakleničkih plinova, ali ne mogu preokrenuti klimatske promjene. Kako bi se smanjila ovisnost o zalihama fosilnih goriva, prijeka je potreba za očuvanjem energije i korištenjem obnovljivih izvora energije.[2]

Biomasa i njeni derivati (bio-ulje i bio-ugljen) prepoznati su kao ugljično neutralni i obnovljivi izvori koji bi se mogli koristiti u zamjenu za fosilna goriva s prednostima ublažavanja globalnog zatopljenja te poboljšanja kvalitete tla za poljoprivrednu produktivnost.[3] Smatra se da je biomasa jedan od najodrživijih izvora obnovljive energije, koji se koristi od davnina za kuhanje i grijanje. Trenutačno, biomasa doprinosi oko 11 % svjetskih potreba za energijom, međutim njen potencijal je puno veći. Postoje mnoge dobre strane upotrebe biomase kao konvencionalnog goriva poput: lokalne dostupnosti, pristupačne cijene i CO₂ neutralnosti, zatim visoka reaktivnost te niski sadržaj sumpora u proizvedenom bio-ugljenu. Međutim visok udio vlage i katrana, niska nasipna gustoća, aglomeracija pepela te niska kalorična vrijednost neki su od nedostataka goriva dobivenih iz biomase.[4]

Tehnologije termo-kemijske pretvorbe koje uključuju: izgaranje, pirolizu i rasplinjavanje, privukle su povećan interes budući da nude fleksibilan i jednostavan način pretvorbe biomase u goriva i kemikalije.[5] Tijekom posljednjeg desetljeća provedena su opsežna istraživanja u području pirolize biomase upravo zbog toga što se piroliza pokazala kao najisplativija, skalabilna i najjednostavnija tehnologija koja može pretvoriti biomasu i druge sirovine u energiju i druge korisne nusproizvode.[6] U samom procesu pirolize dolazi do termalne

dekompozicije organske tvari u odsutnosti kisika, pri čemu nastaju tri tipa produkata: kruti (bio-ugljen), tekući (bio-ulje) i plinoviti (bioplina). Pirolitički procesni uvjeti uvelike utječu na fizikalno-kemijska svojstva, kvalitetu i prinos nastalih produkata, a kao najvažniji ističu se maksimalna temperatura i vrijeme zadržavanja.

Među navedenim produktima, bio-ugljen je privukao globalnu pozornost zahvaljujući svom velikom potencijalu primjene u širokom području.[7] Može se izravno koristiti kao gorivo ili se podvrgava daljnjoj kemijskoj obradi kako bi dao korisnije i vrijednije kemijske proizvode.[4] Međutim, u posljednje vrijeme predmet je studija na mnogim područjima upravo zbog svojih posebnih karakteristika. Osim već spomenutog, može se primijeniti kao gnojivo za rasta usjeva ili kao adsorbent, u remedijaciji i dopuni tla, u pročišćavanju otpadnih voda, ublažavanju klimatskih promjena, hvatanju CO₂, kao (foto)katalizator u mnogim procesima ili pak kao superkondenzator za skladištenje energije te u gospodarenju otpadom.[7,8]

Nadalje, od nedavno se ispituje mogućnost korištenja bio-ugljena, kao prekursora grafitne strukture, za proizvodnju grafena oksida (GO), odnosno grafena. Nanostrukture na bazi grafena od velikog su interesa za mnoge tehnološke primjene (kemijski izvori struje, senzori, adsorbenti, polimerni kompoziti i dr.) upravo zbog svojih jedinstvenih toplinskih, mehaničkih, električnih i optičkih svojstava. [9,10] Grafenski papir već se koristi za stvaranje zaštitnih slojeva, kemijskih filtera, komponenata električnih baterija i superkondenzatora, elektroničkih i optoelektroničkih komponenti te antibakterijskih i medicinskih zavoja. [11] Dvije najčešće alternativne metode pretvorbe grafita u grafen oksid (GO) primijenjene su u ovom radu. Hummersova metoda omogućuje sintezu GO koristeći KMnO₄, NaNO₃ te koncentriranu H₂SO₄, pri čemu je vrlo sigurna i učinkovita. [12,13] Dok se interkalacija grafita provodi uz pomoć amonijeva persulfata i sumporne kiseline. [10,14]

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Biomasa

Pojam biomasa obično se odnosi na sav biološki organski materijal dobiven od živućih ili donedavno živućih organizama, što ne uključuje fosilna goriva.[15] To je složen, biogeni, organsko-anorganski kruti produkt nastao prirodnim ili antropogenim (tehnoškim) procesom, a obuhvaća:

- I. Prirodne sastojke nastale vegetacijskim putem fotosinteze - uzgojem na kopnu i u vodi ili stvorene metaboličkim putem razgradnje hrane od strane ljudi i životinja
- II. Tehničke proizvode dobivene preradom gore navedenih prirodnih sastojaka [16]

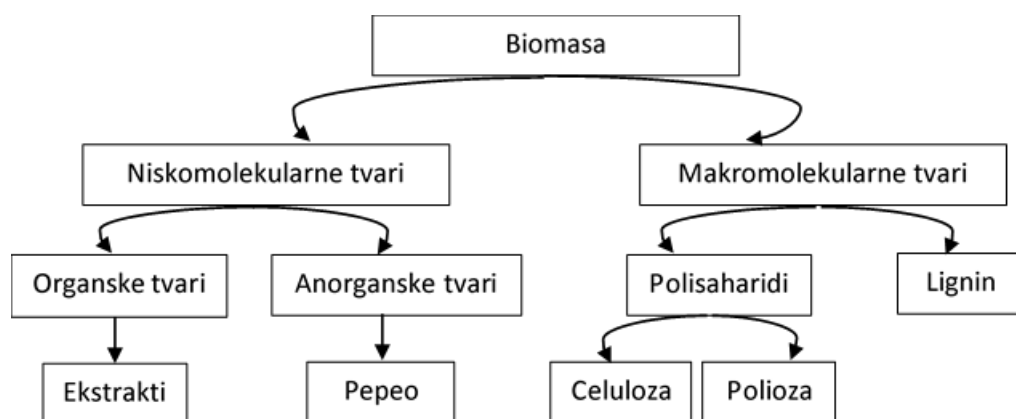
Opća klasifikacija vrsta biomase kao izvora goriva može se preliminarno i grubo podijeliti u nekoliko skupina i podskupina, prema njihovim biološkim raznolikostima te sličnostima izvora i podrijetla. Navedena podjela prikazana je u Tablici 1.

Tablica 1. Podjela biomase prema biološkoj raznolikosti, izvoru i podrijetlu [16]

Grupa biomase	Podskupine, sorte i vrste biomase
1. Drvo i drvna biomasa	Crnogorična ili listopadna; meka ili tvrda; stabljike, grane, lišće, kora, iverje, pelete, brikete, piljevina i dr.
2. Zeljasta i poljoprivredna biomasa	2.1. Trave i cvijeće (lucerna, bambus, trska i dr.)
	2.2. Slama (ječam, lan, kukuruz, riža, suncokret, pšenica i dr.)
	2.3. Ostali ostaci (voće, ljuske, koštice, sjemenke, stočna hrana, pulpe i dr.)
3. Vodena biomasa	Morske ili slatkovodne alge (plave, zelene, modrozeleno, crvene, smeđe) Makroalge (alga kelp, morska trava, vodeni zumbul i dr.)
4. Otpad životinjske i ljudske biomase	Kosti, mesno-koštano brašno, pileća stelja, razna gnojiva i dr.
5. Kontaminirana biomasa i industrijski otpad od biomase (polu-biomasa)	Čvrsti komunalni otpad, drvo za rušenje, gorivo dobiveno iz otpada, kanalizacijski mulj, bolnički otpad, kožarski otpad i dr.
6. Mješavine biomase	Mješavine gore navedenih sorti

2.1.1. Sastav biomase

Sve vrste biomase kompozitni su materijali izgrađeni od organskih polimera koji sadržavaju kisik. Strukturne kemijske komponente s velikim molarnim masama su ugljikohidratni polimeri i oligomeri (65-75 %) te lignin (18-35 %). Manje zastupljeni su i materijali niske molarne mase, uglavnom organski ekstrakti i anorganski minerali (4-10 %). Na temelju navedenoga, glavne sastavnice biomase mogu se okarakterizirati kao: celuloza (polimer glukoze), hemiceluloza (koja se naziva još i polioza), lignin, organski ekstrakti i anorganski materijali, prikazani na Slici 1. Postotak udjela celuloze, hemiceluloze i lignina varira u različitim tipovima biomase.



Slika 1. Osnovne komponente biomase [18]

- I. Celuloza – Celuloza je visokomolekularni linearni polimer β -(1-4)-D-glukopiranoze u konformaciji 4C_1 . Potpuno ekvatorijalna konformacija β -glukopiranoznih ostataka stabilizira strukturu stolca, smanjujući fleksibilnost. Upravo zbog te karakteristike, celuloza je zaslužna za održavanje čvrstoće same biljke. Glukoza anhidrid, koji nastaje uklanjanjem vode iz glukoze, polimerizira se u dugačke celulozne lance koji sadrže 5-10 tisuća jedinica glukoze. Osnovna ponavljajuća jedinica je jedinica celobioze, koja se sastoji od dvije jedinice anhidrida glukoze. Celuloza je netopiva, kristalna struktura kojoj velike količine unutarmolekulskih i međumolekulskih vodikovih veza omogućuju potpunu netopivost u vodenim otopinama, ali je topiva u nekim egzotičnim otapalima poput vodenog N-metilmorfolin-N-oksida. Dugi lanci celuloze, povezani vodikovim vezama, uvijaju se u prostoru kako bi tvorili trake mikrofibrilnih vlakana koja su osnovne građevne jedinice za razna složena vlakna. Do razgradnje celuloze dolazi na 240-350 °C pri čemu nastaju anhidroceluloza i levoglukozan.

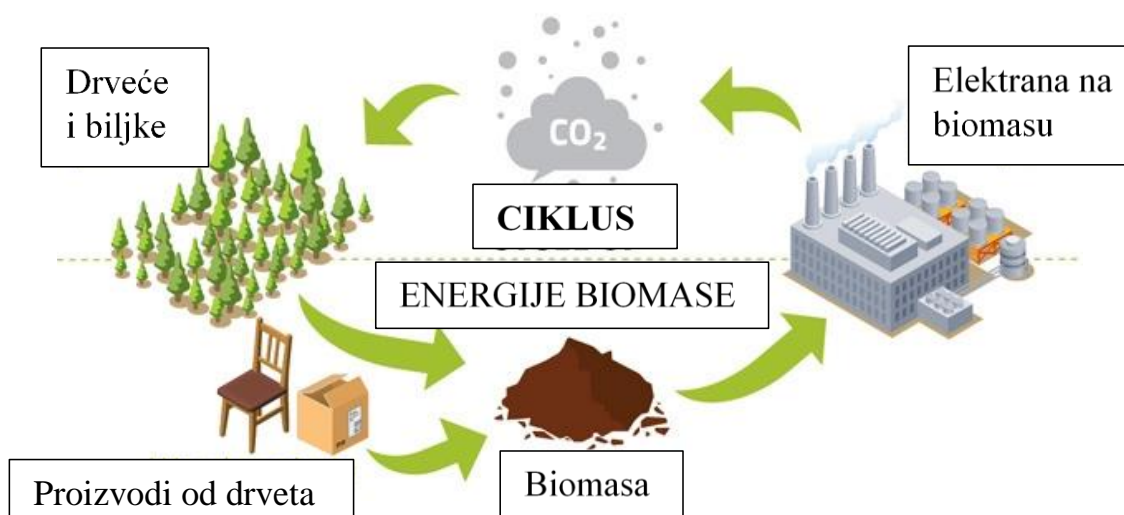
- II. Hemiceluloza – Drugi glavni kemijski sastojak biomase je hemiceluloza, poznata i pod nazivom polioza. To je mješavina različitih polimeriziranih monosaharida kao što su: glukoza, manoza, galaktoza, ksiloza, arabinoza, 4-O-metil glukuronska kiselina i ostatci galakturonske kiseline. Hemiceluloza ima manju molarnu masu od celuloze i manji broj ponavljajućih jedinica, samo 150. Dok celuloza u svojoj strukturi ima samo glukoze, hemiceluloza ima sastav heteropolisaharida, koji mogu sadržavati kratke grane bočnih lanaca koje vise duž glavnog polimernog lanca. Hemiceluloza se razgrađuje na temperaturama od 200-260 °C, stvarajući više hlapivih tvari, a manje katrana i ugljena, nego celuloza.
- III. Lignin – Lignin je amorfna umrežena smola bez točne strukture. To je glavno vezivo za aglomeraciju vlaknastih celuloznih komponenti dok ujedno pruža i zaštitu od mikroba i gljivica koji uništavaju celulozna vlakna. Lignin je trodimenzionalna, visoko razgranata polifenolna tvar koja se sastoji od nepravilnog niza različito povezanih hidroksi- i metoksi- supstituiranih fenilpropanskih jedinica. Zagrijavanjem na 280-500 °C lignin se raspada na fenole cijepanjem eterske i ugljik-ugljik veze. Teže se dehidrira nego celuloza ili hemiceluloza, a pirolizom lignina nastaje više ugljena nego pirolizom celuloze.
- IV. Anorganski minerali – Biomasa također sadrži i mali udio mineralnog sadržaja koji nakon provedbe procesa pirolize završava kao pepeo.
- V. Organski ekstrakti – Ekstrakti djeluju kao međuproizvodi u metabolizmu, kao rezerva energije i kao obrana od napada mikroba i insekata. Ekstrahirati se mogu pomoću polarnih otapala (voda, metilen klorid, alkohol) ili nepolarnih otapala (toluen, heksan). Primjeri nekih od njih su sljedeći: masti, voskovi, proteini, fenoli, jednostavni šećeri, pektini, sluzi, smole, gume, eterična ulja i slično. [18]

2.1.2. Energija biomase

Biomasa je biljni materijal dobiven u reakciji između CO₂ iz zraka, vode i sunčeve svjetlosti, pomoću procesa fotosinteze, pri čemu nastaju ugljikohidrati koji čine gradivne blokove biomase. Sunčeva energija, koja pokreće fotosintezu, pohranjuje se u kemijskim vezama unutar strukturnih komponenata biomase, a obično se u tom procesu manje od 1 % Sunčeve energije konvertira u pohranjenu kemijsku energiju.[19] Jednadžbom u nastavku prikazan je proces fotosinteze, gdje [CH₂O] predstavlja ugljikohidrate (celulozu, lignin, škrob, šećere i dr.).



Energija dobivena iz biomase vrsta je obnovljive energije, koja za razliku od fosilnih goriva ne doprinosi novim količinama ugljičnog dioksida u atmosferi. Uspoređujući sve izvore obnovljive energije, biomasa se ističe kao jedinstvena po tome što učinkovito skladišti Sunčevu energiju. Nadalje, ona je jedini obnovljiv izvor ugljika i moguće ju je konvertirati u kruto, tekuće i plinovito gorivo. Bioenergija je u biti obnovljiva ili ugljično neutralna. Ugljični dioksid koji se oslobađa tijekom pretvorbe energije biomase (u procesu: pirolize, izgaranja, rasplinjavanja, anaerobne digestije ili fermentacije) cirkulira kroz biosferu te se ponovno apsorbira u ekvivalentnim zalihama biomase kroz fotosintezu.[20]



Slika 2. Grafički prikaz kruženja energije biomase [21]

Kao i svaka sirovina, odnosno vrsta goriva, i biomasa ima neke prednosti i nedostatke navedene u Tablici 2.

Tablica 2. Prikaz glavnih prednosti i nedostataka biomase i goriva dobivenog iz biomase [16]

Prednosti	Nedostatci
Obnovljiv izvor energije	Nepotpuni obnovljivi izvor energije za gorivo biomase s obzirom na ocjenu cjelokupnog životnog ciklusa
CO ₂ neutralnost i pogodnosti za klimatske promjene	Nedostatak prihvaćene terminologije, klasifikacijskih sustava i standarda širom svijeta
Obično nizak sadržaj pepela, C, S, N i elemenata u tragovima	Nedovoljno poznavanje i varijabilnost sastava, svojstava i kvalitete
Redovno visoke koncentracije hlapivih tvari, Ca, H, Mg, O i P	Uobičajeno visok sadržaj vlage, Cl, K, Na, Mn i nešto elemenata u tragovima
Velika reaktivnost tijekom pretvorbe	Niska gustoća energije
Ublažavanje štetnih emisija (CH ₄ , CO ₂ , NO _x , SO _x , elementi u tragovima) i odvojeni otpad	Potencijalna konkurencija proizvodnji hrane i stočne hrane
Hvatanje nekih opasnih komponenti pepelom tijekom izgaranja	Moguća oštećenja tla i gubitak biološke raznolikosti
Velika dostupnost i relativno jeftin resurs	Miris, potencijalna emisija i ispiranje opasnih komponenti tijekom odlaganja
Diverzifikacija opskrbe gorivom i energetska sigurnost	Moguće opasne emisije tijekom toplinske obrade
Ruralna revitalizacija uz otvaranje radnih mjesta	Mogući tehnološki problemi tijekom toplinske obrade
Potencijalno korištenje oceana i tla niske kvalitete te obnova degradiranih zemljišta	Veliki troškovi sakupljanja, transporta, skladištenja i predtretmana
Smanjenje otpada koji sadrži biomasu	Nejasna upotreba otpadnih proizvoda
Jeftin proizvod za proizvodnju sorbenata, gnojiva, sredstava za kalcifikaciju i neutralizaciju, građevinskih materijala i za neke sinteze ili obnavljanje nekih određenih elemenata i spojeva	Regionalna dostupnost

2.2. Piroliza

Tehnologija pirolize predstavlja razgradnju zagrijavane organske tvari u inertnoj atmosferi, gdje je zagrijavanje kontrolirano temperaturnim rasponima i osigurava energiju potrebnu za razbijanje strukture makromolekula prisutnih u biomasi.[22] Za vrijeme pirolize biomasa podliježe nizu reakcija pri čemu nastaju: krutine (bio-ugljen), kondenzirane pare (bio-ulje) te nekondenzirane pare (bioplín/ engl. *syngas*). Prinos nastalih produkata ovisi o karakteristikama ulazne sirovine – biomase i uvjetima provedbe procesa kako je prikazano u Tablici 3.[8,23]

Tablica 3. Procesni parametri različitih pirolitičkih procesa [22]

Proces	Vrijeme (sec)	Brzina zagrijavanja (K/sec)	Veličina (mm)	Temperatura (K)	Prinos ulja (%)	Prinos ugljena (%)	Prinos plina (%)
Spora	450-550	0,1-1	5-50	550-950	30	35	35
Brza	0,5-10	10-200	<1	850-1250	50	20	30
Ultra brza	<0,5	>1000	<0,2	1050-1300	75	12	13

2.2.1. Podjela pirolitičkih procesa

Obzirom na pirolitičko vrijeme, temperaturu i brzinu zagrijavanja, proces se može podijeliti na: sporu (*slow*), brzu (*fast*) i na ultra brzu (*flash*) pirolizu.[8]

2.2.1.1. Spora (*slow*) piroliza

Spora ili konvencionalna piroliza je pirolitička tehnologija koja datira iz ranih 1900-ih, kada se drvo industrijski piroliziralo u svrhu dobivanja: octene kiseline, metanola, etanola i ugljena. Pirolitički proces naziva se još i kontinuirani ili „*charcoal*“ proces koji polagano zagrijava organsku tvar u anaerobnim uvjetima pri temperaturama većim od 400 °C. Brzina zagrijavanja je između 5-7 °C/min odnosno 20-100 °C/min, a maksimalna temperatura procesa iznosi 650 °C. Vrijeme zadržavanja nalazi se u rasponu od 5-30 minuta pa sve do nekoliko dana, pri čemu se hlapivi organski spojevi podvrgavaju krekiranju i rekombiniranju, kako bi se proizveo ugljen i druge frakcijske tekućine. Ova kombinacija niske temperature, niste stope grijanja te dugog vremena zadržavanja rezultira većim prinosom visokokvalitetnog ugljena, uz minimalno

nastajanje tekućih i plinovitih produkata. Upravo zbog toga spora piroliza koristi se za ciljanu proizvodnju bio-ugljena. [6,8,22]

2.2.1.2. *Brza (fast) piroliza*

Brzu pirolizu karakterizira termička obrada organske tvari na temperaturama višim od 650 °C te velika brzina zagrijavanja do 1000 °C/min pri čemu se maksimalno povećava prinos tekuće faze (bio-ulja). Nastalo ulje je srednje gusto i može se nadograditi do ugljikovodika u benzinu i dizelu. U ovakvom tipu pirolitičkog procesa biomasa se brzo razgrađuje pri čemu nastaju uglavnom pare i aerosoli te manji udio plinova i ugljena jer su zbog velike brzine zagrijavanja i kratkog vremena zadržavanja onemogućene sekundarne reakcije. Nakon hlađenja i kondenzacije, formira se mobilna tamnosmeđa tekućina čija kalorijska vrijednost odgovara polovici kalorijske vrijednosti konvencionalnog loživog ulja. Tehnologija brze pirolize koristi se globalno, u velikim količinama, za proizvodnju bio-ulja, upravo zbog velikog interesa tehnologije među istraživačima bio-goriva. Osim toga, ovakav tip procesa je izuzetno skalabilan te ga je moguće provoditi u mnogim tipovima reaktora (vakuumaska peć, reaktor s mjehurićima u fluidiziranom sloju, vortex reaktor i drugi). [6,8,22]

2.2.1.3. *Ultra brza (flash) piroliza*

Kao glavne karakteristike ultra brze pirolize ističu se iznimno velike brzine zagrijavanja i veoma kratka vremena zadržavanja biomase unutar reaktora. Ovakvi uvjeti pogoduju nastanku para, a proces čine vrlo sličnim procesu gasifikacije. Zbog velike brzine zagrijavanja i zadržavanja biomase svega nekoliko sekundi, potrebni su posebni reaktori koji će zadovoljiti takve potrebe za grijanjem. Ultra brza piroliza provodi se pri temperaturama od oko 1000 °C, s brzinama zagrijavanja većim od 700 °C/sec i vremenom zadržavanja manjim od 0,5 sec. Stoga postoje određeni čimbenici koji uključuju potrebu da se sirovinu podvrgava optimalnim temperaturama kako bi se omogućila reakcija. I to na način da se koriste male čestice u reaktoru s fluidiziranim slojem, za manje stvaranje koksa te za brži prijenos topline na površinu čestica. Ovaj tip pirolize pati od slabe toplinske stabilnosti, a osim toga, nastali ugljen pokazuje katalizatorski učinak koji rezultira proizvodnjom viskoznijeg ulja koje ponekad sadrži kruti ostatak, što ga čini ekonomski neodrživim zbog potrebe za daljnjom obradom. [6,8,22]

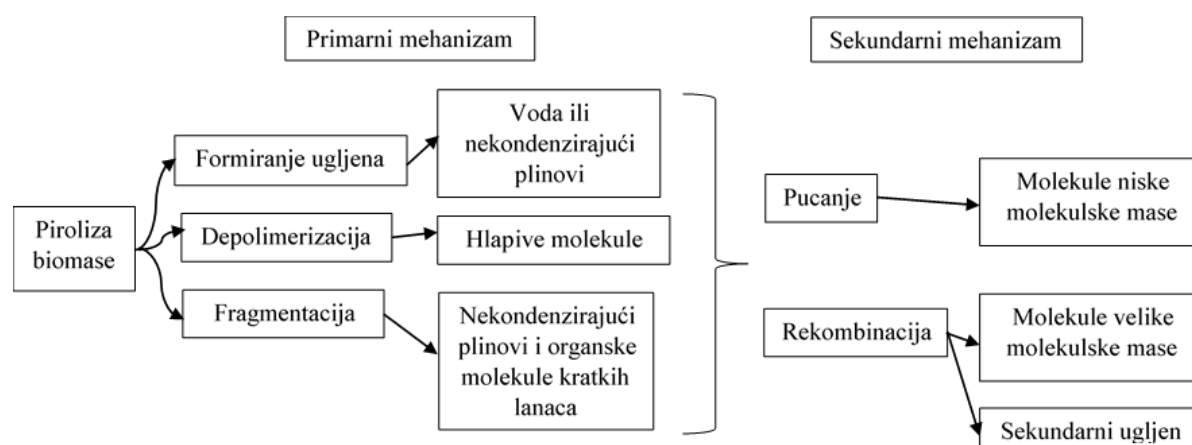
2.2.2. Mehanizam pirolize

Piroliza je kompleksan, višestupnjeviti proces u kojem se organska tvar toplinski razgrađuje pod utjecajem kontrolirane primjene topline, unutar različitih temperaturnih raspona, koji osiguravaju potrebnu energiju za razgradnju kemijske strukture sirovine – biomase. Ovaj proces uglavnom emitira ugljične plinove, metan i vodik, s konačnim proizvodom koji se sastoji od različitih udjela plinova, ulja i ugljena. [6]

Osnovne promjene koje se događaju tijekom pirolize mogu se pojednostavljeno prikazati kroz ovih 6 točaka:

- I. Prijenos topline iz izvora topline na korištenu sirovinu i njeno zagrijavanje
- II. Pokretanje primarnih reakcija pirolize na višim temperaturama oslobađa hlapive tvari i stvara ugljen
- III. Tok vrućih hlapivih tvari prema hladnijim krutinama rezultira prijenosom topline između vrućih hlapivih tvari i hladnije nepirolizirane sirovine
- IV. Kondenzacija nekih hlapivih tvari u hladnijim dijelovima sirovine uzrokuje sekundarne reakcije i potencijalnu proizvodnju katrana
- V. Autokatalitičke reakcije sekundarne pirolize odvijaju se istovremeno kao i primarne (II.) pri čemu dolazi do kompeticije
- VI. Daljnja toplinska razgradnja, reakcije vodene pare, rekombinacije radikala te dehidracija mogu se odvijati kao funkcija vremena zadržavanja, temperature ili tlaka [18]

Općenito, piroliza se sastoji od dva mehanizma – primarnog i sekundarnog prikazanih na Slici 3.



Slika 3. Detaljan mehanizam pirolitičkog procesa [22]

2.2.2.1. *Primarni mehanizam*

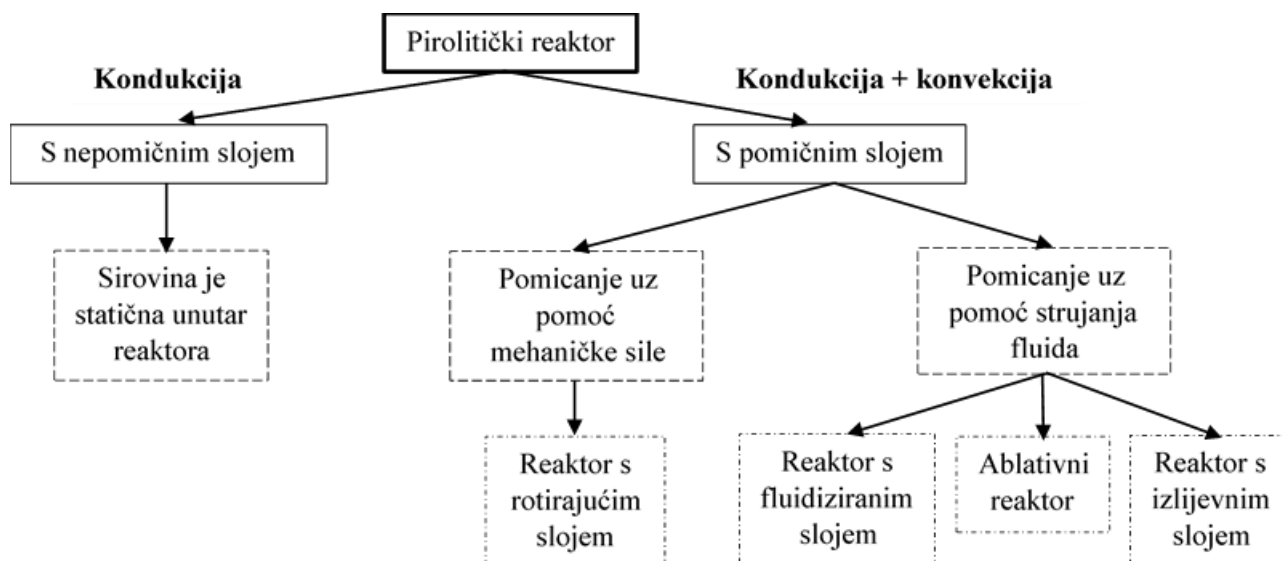
Primarni mehanizam obuhvaća procese u kojima se pod utjecajem topline razgrađuje kemijska veza biomase pri čemu se oslobađaju hlapivi spojevi u reaktoru, a potom podliježu daljnjim reakcijama kao dio sekundarnog mehanizma.[6] Bolje se može opisati korištenjem tri različita pristupa: formiranje ugljena, depolimerizacija i fragmentacija. U procesu pougljenjavanja na početku nastaju benzenski prstenovi koji se potom spajaju u čvrsti ostatak poznat kao ugljen - aromatske policikličke strukture. Tijekom ovog procesa također se oslobađaju i voda ili plin koji se ne kondenzira. U procesu depolimerizacije, polimeri se razgrađuju u monomerne jedinice koje smanjuju stupanj polimerizacije. Postupak razgradnje se nastavlja sve dok se ne proizvedu hlapive molekule. Na posljétku, u fragmentaciji, kroz povezivanje mnogih kovalentnih veza unutar monomernih jedinica, nastaje plin koji se ne može kondenzirati i male lančane organske molekule. [22]

2.2.2.2. *Sekundarni mehanizam*

U sekundarnom mehanizmu nestabilni spojevi ili pucaju ili se rekombiniraju radi restrukturiranja. Tijekom pucanja, ti se spojevi razgrađuju i tvore molekule s malim molekulskim masama, dok se tijekom rekombinacije hlapivi spojevi spajaju da bi tvorili inertne ili hlapive spojeve velikih molekulskih masa. U nekim slučajevima, tijekom sekundarnog mehanizma može doći do formiranja sekundarnog bio-ugljena. [6,22]

2.2.3. Vrste reaktora

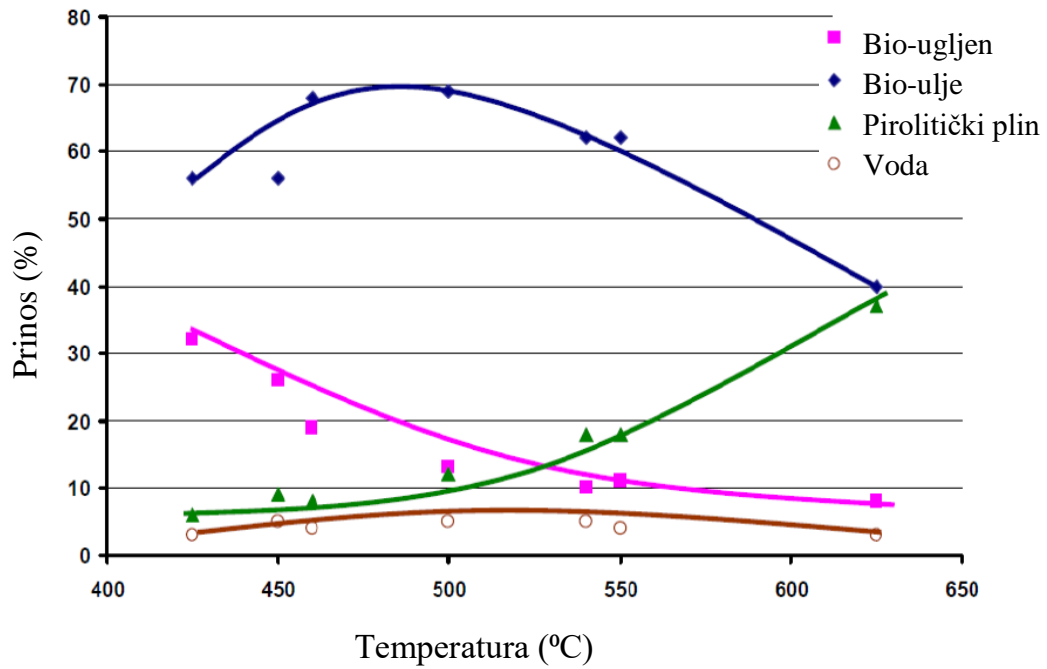
Tijekom pirolitičkog procesa vrsta reaktora određuje uspješnost pretvorbe organske tvari u energiju i druge korisne produkte. Reaktori su samo srce procesa i neophodni su za proces pirolize zbog toga što se u njima provodi termička razgradnja, a dizajnirani su na način da zadovolje specifične procesne uvjete poput: temperature reakcije, tlaka, vremena zadržavanja para i drugih parametara. Uobičajene konfiguracije reaktora koji se koriste za pirolizu uključuju: šaržne i polu-šaržne reaktore, reaktore s fiksnim i fluidiziranim slojem, konusne reaktore s izljevnim slojem i reaktore potpomognute mikrovalnim tehnologijama. [6,22] Na Slici 4. su prikazani tipovi reaktora obzirom na prijenos topline te na prijenos sirovine.



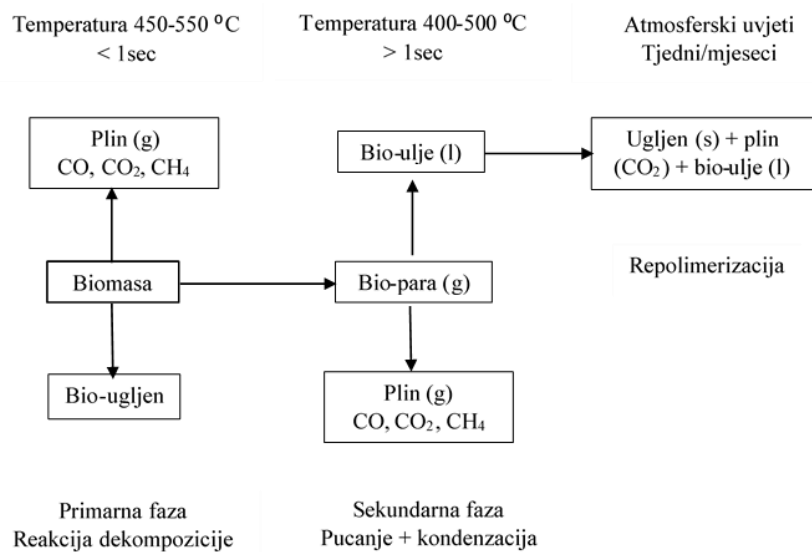
Slika 4. Vrste reaktora prema kretanju sirovine i prijenosu topline [6]

2.2.4. Pirolitički produkti

Proces pirolize okarakteriziran je kao termalna degradacija krute tvari – biomase, koja uključuje kidanje ugljik-ugljik veza i nastajanje ugljik-kisik veza. Dio biomase reducira se u ugljik, dok se preostali dio oksidira i hidrolizira do ugljikovodika, fenola, aldehida, ketona, alkohola i karboksilnih kiselina koji potom reagiraju formirajući još kompleksnije molekule poput: estera, polimernih produkata i drugih. [22] Piroliza biomase daje tri glavna produkta: bio-ugljen, stalne plinove (bioplin) te pare koje se kondenziraju u viskoznu smeđu tekućinu na sobnoj temperaturi (bio-ulje). Pojedini produkti zahtijevaju posebne procesne uvjete kako bi ostvarili maksimalni prinos i to redom: bio-ugljen – niže temperature i niža brzina zagrijavanja, bio-ulje – niže temperature i viša brzina zagrijavanja, bioplin – više temperature i niže brzine grijanja. Navedene ovisnosti prinosa pirolitičkih produkata o temperaturi procesa prikazane su na Slici 5., dok je na Slici 6. prikazana kemijska reakcija samoga procesa.



Slika 5. Prikaz udjela pirolitičkih produkata u ovisnosti o temperaturi reakcije [22]



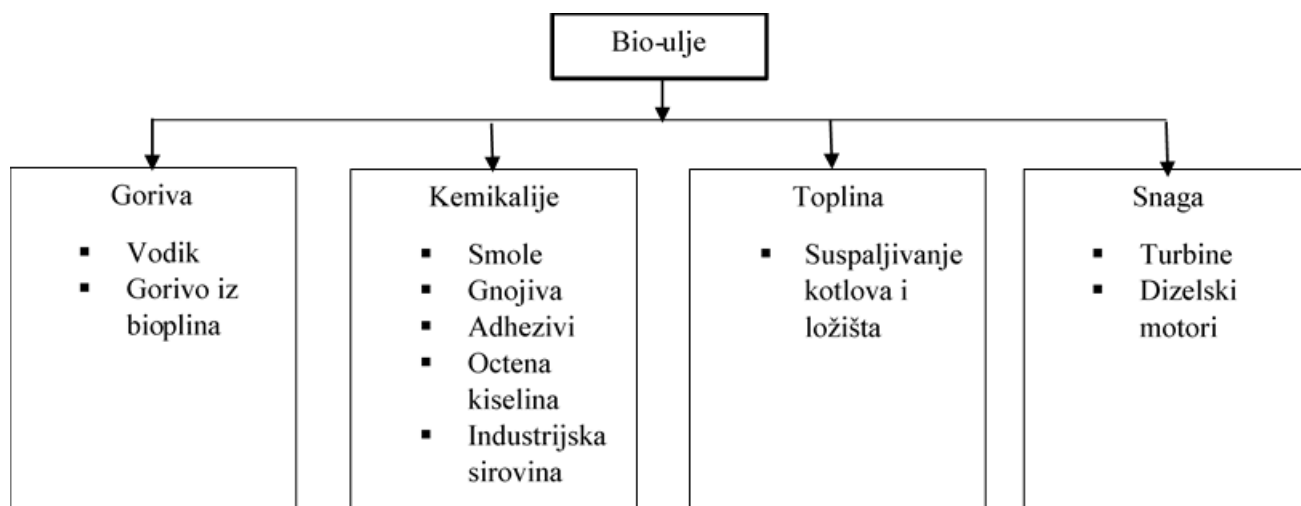
Slika 6. Shematski prikaz kemijske reakcije tijekom pirolitičkog procesa [6]

2.2.4.1. *Bioplin (engl. Syngas)*

Bioplin se sastoji uglavnom od vodika (H_2) te ugljičnog monoksida (CO). Osim toga, može sadržavati manje količine dušika (N_2), ugljičnog dioksida (CO_2), vode, ugljikovodika poput metana (CH_4), etena (C_2H_4), etana (C_2H_6), pepela ili katrana te drugih spojeva, ovisno o pirolitičkim uvjetima i korištenoj biomasi. Ove komponente nastaju tijekom nekoliko endotermnih reakcija na visokim temperaturama, pri čemu je njihov nastanak pod velikim utjecajem same temperature procesa. Veći prinosi mogu se očekivati kod ultra brze pirolize i visokih temperatura, gdje se dobiva oko 75-80 % bioplina. On se može koristiti kao alternativni obnovljivi izvor goriva za industrijske procese izgaranja, kao i za motore s unutarnjim izgaranjem. U proizvodnji električne energije, transportu i drugim sektorima, prerađeno plinovito gorivo može se koristiti u komercijalnim benzin i dizel motorima. [22]

2.2.4.2. *Bio-ulje*

Bio-ulje, također poznato i kao: pirolitičko ulje, sirovo bio-ulje, pirolitički katran, drvena tekućina, drveno ulje itd., tekućina je tamnosmeđe, gotovo crne boje, karakterističnog mirisa na dim te sastava vrlo sličnog sastavu biomase. To je kompleksna smjesa koja sadrži oksigenirane spojeve i veliki udio vode, koji potječe od vlage biomase i prisutnih reakcija. Također može sadržavati manju količinu otopljenih alkalijskih metala iz pepela i čestice ugljena. Sastav ukupne smjese ovisi o vrsti biomase, procesnim uvjetima, opremi i učinkovitosti odvajanja ugljena i kondenzata. Bio-ulje se smatra i mikro emulzijom, u kojoj kontinuiranu fazu predstavlja vodena otopina produkata fragmentacije celuloze i hemiceluloze koja stabilizira diskontinuiranu fazu makromolekula pirolitičkog lignina. Primjena bio-ulja je izrazito široka, a naglašava se potražnja za pretvorbom biomase u tekuća goriva za korištenje u brodovima, vlakovima i zrakoplovima kao zamjena za konvencionalna goriva. Ostale potencijalne primjene prikazane su na Slici 7.



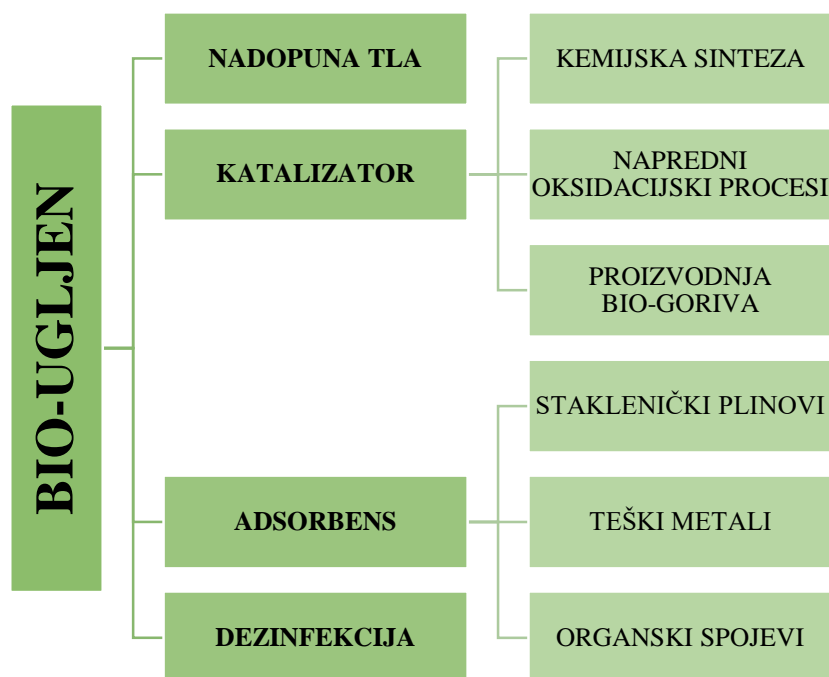
Slika 7. Različite primjene pirolitičkog bio-ulja [22]

2.2.4.3. Bio-ugljen

Termalna razgradnja lignina i hemiceluloze rezultira značajnim gubitkom mase u obliku hlapivih tvari, pri čemu zaostaje kruta amorfnu matricu koja se naziva bio-ugljen. On se sastoji uglavnom od ugljika te vodika i raznih anorganskih tvari koje čine dvije strukture: nasumično poredane amorfne aromatske strukture i naslagane ploče kristalnog grafena. U aromatskim prstenima, H, O, N, P i S su obično ugrađeni kao heteroatomi koji imaju značajan utjecaj na kemijska i fizikalna svojstva bio-ugljena. Međutim, sastav, distribucija i udio ovih molekula u bio-ugljenu ovisi o različitim faktorima, uključujući vrstu sirovine te procesne uvjete, koji također utječu i na prinos bio-ugljena koji varira između 10 i 35 %. Ipak, na temelju sastava i fizičkih svojstava, bio-ugljen se može koristiti u raznim industrijskim procesima kao što su: kruto gorivo u kotlovima, proizvodnja aktivnog ugljena, izrada ugljikovih nanocjevčica, proizvodnja plina bogatog vodikom i dr. [24] Osim toga, naglašene su i potencijalne koristi primjene bio-ugljena kao sredstva za obogaćivanje tla pri čemu se bavi pitanjima kao što su: gospodarenje otpadom, proizvodnja bioenergije, povećana plodnost tla, promjena pH vrijednosti tla, zadržavanje hranjivih tvari putem adsorpcije kationa, smanjenje emisija metana (CH₄), ugljičnog dioksida (CO₂) i dušikovog oksida (N₂O), adsorpcija organskih onečišćivala i poboljšanje produktivnosti. [22]

2.2.5. Primjena bio-ugljena

Većina problema povezanih s okolišem rješava se korištenjem bio-ugljena na mnoštvo načina prikazanih na Slici 8. U nastavku su istaknute samo neke od primjena i ukratko su opisane.



Slika 8. Sažeti prikaz primjene bio-ugljena

2.2.5.1. Katalizator na bazi bio-ugljena

I. Za kemijsku sintezu

Reakcije hidrolize, izomeracije i dehidracije ili pak rehidracije mogu biti katalizirane uz pomoć bio-ugljena. On pomaže u pucanju glikozidnih veza unutar polisaharida pri čemu nastaju monomeri koji sudjeluju u novim reakcijama, na posljetku stvarajući korisne kemikalije, što je detaljnije prikazano na Slici 9.

II. Za proizvodnju bio-goriva

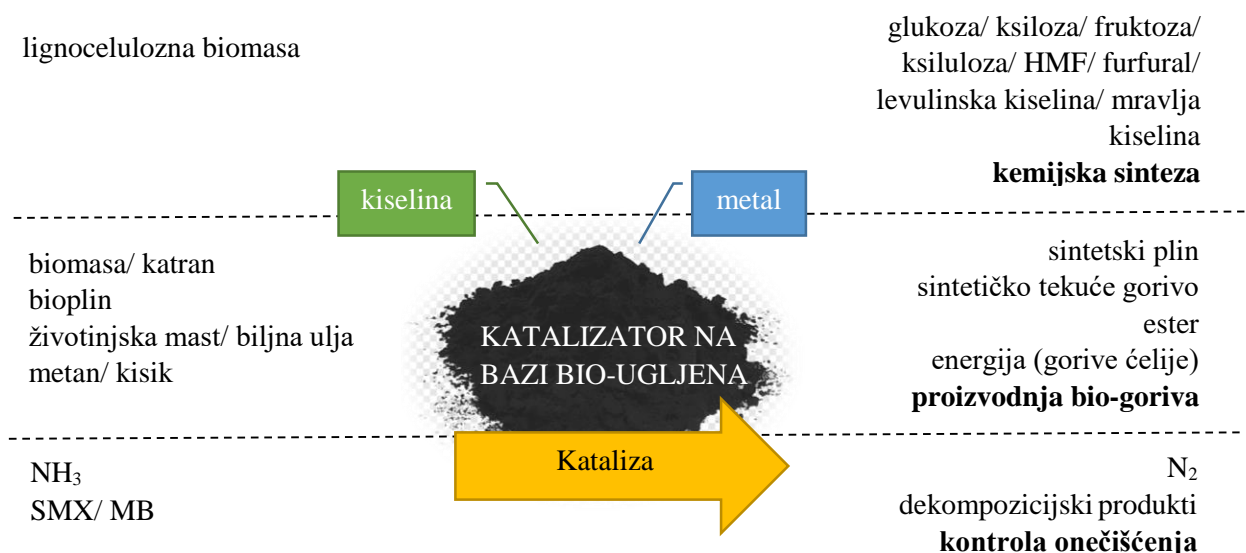
Bio-ugljen koristi se za reformiranje katrana ili pak za proizvodnju vodika i biodizela. Reformiranje katrana odnosi se na pretvaranje smjese ugljikovodika (npr. fenola, olefina i policikličkih aromatskih spojeva), koji neizbježno nastaju tijekom procesa rasplinjavanja i pirolize biomase, u vrijedan sintetički plin. U usporedbi s konvencionalnim tehnikama reformiranja katrana (suho/mokro čišćenje plinom, toplinsko i plazma krekiranje), katalitičko krekiranje preko bio-ugljena predstavlja troškovno učinkovitiju i zeleniju opciju zbog manje potrošnje energije. Stoga zaslužuje više istraživačkih napora u razvijanju otpornosti na neželjene reakcije koje deaktiviraju katalizator.

Nadalje, vodik je još jedna održiva alternativa fosilnim gorivima, obzirom na niske emisije, koja može biti proizvedena reformacijom bioplina. U prisustvu bio-ugljena, metan (CH₄) se katalitički konvertira u vodik uz iskorištenje reakcije i preko 80 %.

U proizvodnji biodizela primjenjuje se katalizator na bazi ugljena, koji potpomaže postupak esterifikacije slobodnih masnih kiselina, iz biljnog ulja i životinjske masti, te niskomolekularnih alkohola pri čemu nastaju esteri kao bio-gorivo. Sulfonirani bio-ugljen na taj način održava visoku konverziju slobodnih masnih kiselina u rasponu od 70 do 100 %. [25]

III. Za kontrolu onečišćenja

Primjena katalizatora na bazi bio-ugljena za uklanjanje onečišćenja novija je pojava, koja svoju primjenu pronalazi u redukciji NO_x spojeva i ozonaciji amonijaka. U dosadašnjim studijama pokazano je kako KOH-aktivirani bio-ugljen dobiven iz riže i kanalizacijskog mulja postiže uklanjanje od 86 %, odnosno 46 % NO_x, što se pripisuje obilju kisikovih funkcionalnih skupina, velikoj površini, velikom volumenu pora, a time i visokom kapacitetu adsorpcije. Nadalje, aktivni bio-ugljen korišten je i za katalitičku ozonaciju plinovitog amonijaka, a proizveden je pirolizom peletiziranih ljuški kikirikija pod vodenom parom. Postignuta je visoka konverzija amonijaka od 65 % pod minimalnom opskrbom ozonom. Površina ugljika i vodena para pospješuju stvaranje hidroksilnih radikala (•OH) za katalitičku ozonaciju, čime se naglašava značaj potpore bio-ugljena.[25]



Slika 9. Grafički prikaz reakcija kataliziranih pomoću bio-ugljena [25]

IV. U naprednim oksidacijskim procesima

S razvojem polja katalize, bio-ugljen kao jeftin i dostupan, nemetalni katalizator bio je predmet mnogih istraživanja. Naširoko je primijenjen u Fentonu sličnim sustavima, PS aktivacijskom te fotokatalitičkom sustavu za postizanje učinkovite razgradnje onečišćivala u vodenom mediju.[26] Bio-ugljen sa svojom ogromnom površinom, poroznom strukturom, aktivnim funkcionalnim skupinama i vodljivom prirodom ima razne uloge u naprednim oksidacijsko/redukcijskim procesima. Zadužen je za aktiviranje vodikovog peroksida, podupiranje metala i kompozita metalnih oksida, djeluje kao katoda za stvaranje vodikovog peroksida u elektro-Fenton procesu te osigurava prijenos elektrona i odvaja foto-pobuđene šupljine (h^+) i elektrone (e^-) u reakcijama koje uključuju fotokatalizu. [8]

a) Fenton proces

Fenton proces smatra se tradicionalnim naprednim oksidacijskim procesom gdje u reakciji između željeznih iona i vodikovog peroksida (H_2O_2) nastaje $\bullet OH$, koji posjeduje visoki redoks potencijala, i koji može razgraditi ili čak u potpunosti mineralizirati organske tvari u vodenom mediju. Međutim, zbog nepovoljnog učinka Fenton sustava, koji uključuje proizvodnju velikih količina mulja i stroge zahtjeve kiselog stanja, razmatra se upotreba heterogenih katalizatora. Među raznim heterogenim katalitičkim materijalima, kao što su metalni oksid, grafit, aktivni ugljen i ugljikove nanocjevčice, bio-ugljen je ekonomski i ekološki najprihvatljiviji. [26]

b) Persulfatni (PS) aktivacijski proces

Persulfatni aktivacijski sustav stvara sulfatni radikal ($SO_4^{\bullet-}$) koji ima redoks potencijal sličan redoks potencijalu $\bullet OH$. Osim toga, pogodan je za transport i skladištenje i može nadići neke nedostatke klasičnog Fenton procesa. Nedavno je mnoštvo studija primijenilo bio-ugljen u aktivaciji PS sustava za postizanje učinkovitijeg uklanjanja onečišćujuće tvari čime je pokazano da $\bullet OH$, $SO_4^{\bullet-}$, $O_2^{\bullet-}$ i procesi direktnog prijenosa elektrona dokazano funkcioniraju u bio-ugljen/PS sustavu i podijeljeni su na radikalne i neradikalne puteve. [26]

c) Fotokatalitički sustav

Modificirani bio-ugljen potencijalni je fotokatalizator za razgradnju organskog onečišćenja. Dokazano je da se antibiotik sulfametoksazol (SMX) može razgraditi i do 91 % preko dobro raspršene granule TiO_2 poduprte bio-ugljenom pod ultraljubičastim zračenjem, koja je napravljena tretmanom s kiselinom i titanijevim izopropoksidom. Isto tako, uklanjanje metilenskog modrila (MB) kao bojila, pomoću bio-ugljena od kokosove ljuske aktiviranog

pomoću pare, pokazalo je veću fotokatalitičku aktivnost od samog TiO₂ (100 % naspram 61 %), vjerojatno zbog povoljne adsorpcije metilenskog modrila i ravnomjerno raspršenog TiO₂ na potpori od bio-ugljena kao i zbog velike aktivne površine. [25]

2.2.5.2. *Bio-ugljen kao dopuna tla*

Bio-ugljen ima vitalnu ulogu u poboljšanju kapaciteta apsorpcije gnojiva i svojstava apsorpcije hranjivih tvari (NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻), u smanjenju mogućnosti ispiranja nutrijenata te olakšavanju razgradnje pesticida i dr., čime se poboljšava plodnost tla, rast biljaka i prihodi. Dodatkom bio-ugljena u tlo kojem nedostaje hranjiva, mijenjaju se kemijska svojstva tla na način da bio-ugljen povećava poroznost tla te pomaže u prožimanju hranjivih tvari, vode i zraka što dovodi do poboljšanja kvalitete samog tla. Osim toga, dokazano je da se povećava sadržaj organskog ugljika, kapacitet zadržavanja vode, kapacitet izmjene kationa te se smanjuje nasipna gustoća. [27]

2.2.5.3. *Apsorpcija i adsorpcija tvari pomoću bio-ugljena*

1) Apsorpcija stakleničkih plinova

Smatra se kako je 60 % globalnog zatopljenja posljedica otpuštanja CO₂, a može se smanjiti ukoliko se kontrolira otpuštanje ili apsorpcija CO₂. Količine otpuštenog CO₂ danas se smanjuju primjenom različitih metoda poput: apsorpcije, membranske separacije, bioloških metoda itd. Među njima, apsorpcija se pokazala kao jednostavna, pouzdana, održiva i jeftina metoda koja ne stvara nikakve štetne nusprodukte. Za redukciju CO₂ koriste se različiti adsorbensi poput: ugljičnih nanocjevčica, aktivnog ugljena, zeolita, silike, poroznih polimera i dr., međutim mana im je što imaju visoke troškove proizvodnje i regeneracije adsorbensa. U novije vrijeme postignuta je i adsorpcija pomoću bio-ugljena zahvaljujući njegovoj velikoj aktivnoj površini i velikoj poroznosti. [27]

2) Uklanjanje teških metala iz industrijskih efluenata

Okoliš se nalazi pod velikim pritiskom zbog otpuštanja teških metala poput: kroma (Cr), olova (Pb), kadmija (Cd), žive (Hg), arsena (As), bakra (Cu) i dr. iz raznih industrija kao što su papirna i metalna industrija, industrija stakla, pesticida, gnojiva, baterija itd. Dugotrajna akumulacija ovih metala može izazvati značajne zdravstvene posljedice na sva živa bića kroz proces zvan biomagnifikacija te je potrebno pronaći metode za uklanjanje istih. Adsorpcija se pokazala kao najbolja metoda jer je jeftina, a ne stvara sekundarne probleme poput formiranja mulja i njegovog odlaganja, koji nastaju u procesima ionske izmjene, reverzne osmoze, flotacije, kemijske precipitacije i drugih. [27]

3) Uklanjanje organskih spojeva

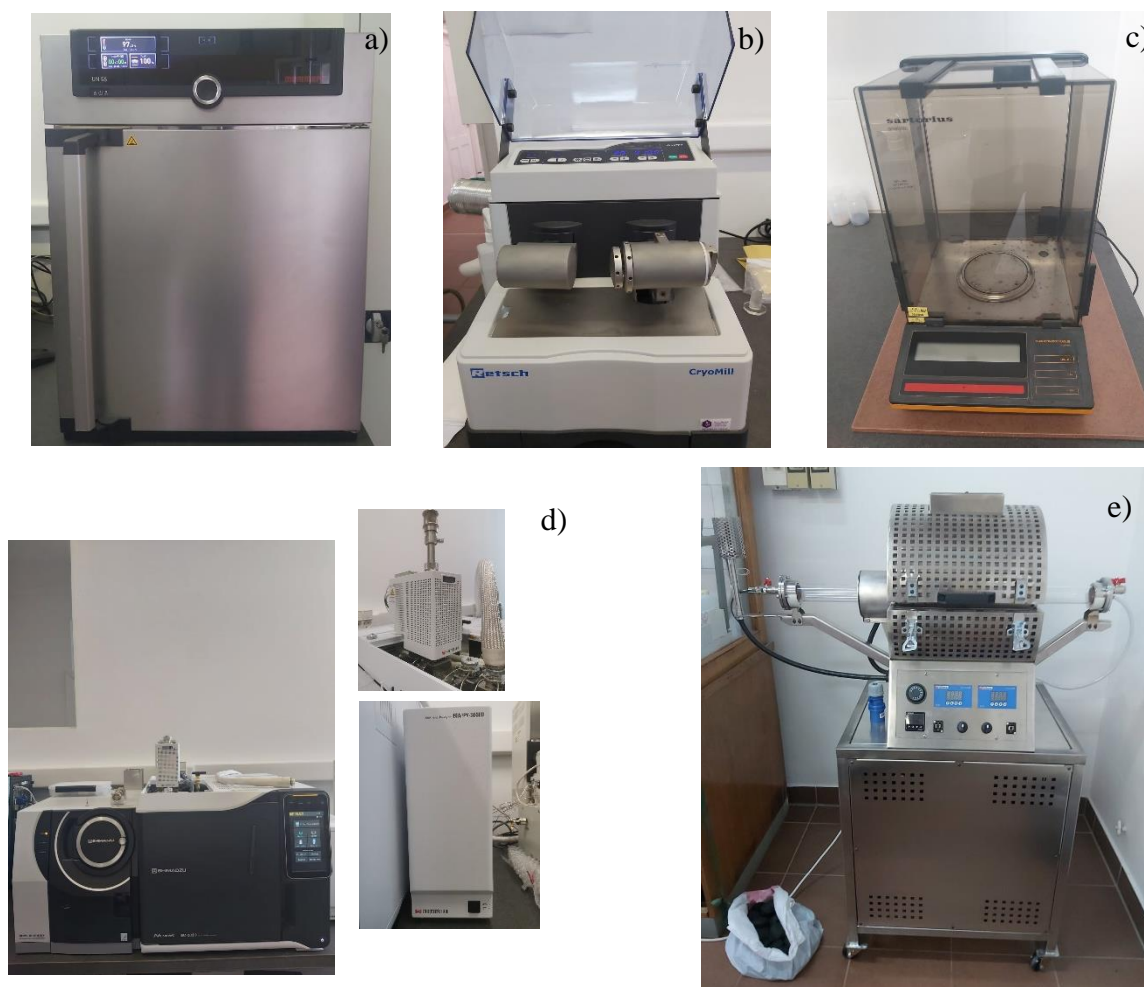
Hlapivi organski spojevi, pesticidi, dioksini, spojevi koje sadrže nitrane i fenole, čestice plastike i mnogi drugi spojevi, prisutni su u onečišćenoj vodi. Oni su se konvencionalno uklanjali koristeći oksidanse poput Fentonovog reagensa, vodikovog peroksida (H_2O_2), ozona (O_3) i ostalih pri čemu u reakciji s onečišćujućom tvari nastaju dezinfekcijski nusprodukti koji sadrže funkcionalnu skupinu s kisikom. Upravo ti nusprodukti zaslužni su za citotoksične, mutagene i genotoksične aktivnosti u živim bićima. Ovakve pojave mogu se spriječiti korištenjem bio-ugljena kao adsorbensa pri čemu je efikasnost adsorpcije organske tvari uvjetovana hidrofobnom i elektrostatskom interakcijom, punjenjem pora, stvaranjem vodikovih veza i π - π interakcije između bio-ugljena i organske tvari. [27]

2.2.5.4. *Primjena bio-ugljena u dezinfekciji*

Patogeni mikroorganizmi prisutni u pitkoj vodi, kao i nusprodukti nastali za vrijeme dezinfekcije mogu prouzročiti značajne zdravstvene probleme. Međutim, bio-ugljen modificiran s atomima srebra, ne samo da može uništiti mikroorganizme već može i eliminirati sekundarne učinke koje nastaju kao rezultat nusproizvoda. [27]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog istraživanja bio je pronaći optimalnu sirovinu i procesne uvjete u cilju dobivanja što veće količine bio-ugljena iz korištene biomase te minimalne proizvodnje toksičnih nusprodukata – dioksina i furana. Nakon karakterizacije i modifikacije, bio-ugljen bit će korišten za proizvodnju grafen oksida u svrhu katalizatora i adsorbenta u naprednim procesima obrade voda.



Slika 10. Prikaz korištenih uređaja

- (a) Sušionik, Memmet, Njemačka; (b) Kuglični mlin, Retsch CryoMill, Njemačka;
(c) Analitička vaga, Sartorius, Njemačka; (d) GC/MS-QP2020 NX, Shimadzu, Japan;
(e) Šaržni reaktor, Estherm – LPT 50-200, Hrvatska

3.1. Kemikalije

Tablica 4. Popis kemikalija korištenih u radu

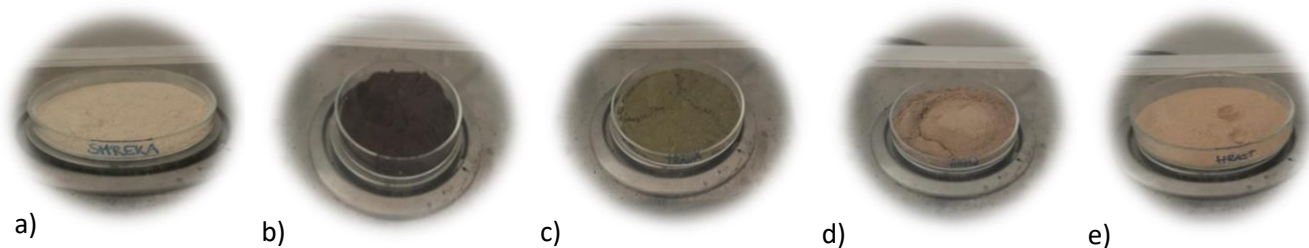
Naziv	Molekulska formula	Proizvođač	Čistoća
Amonijev persulfat	$(\text{NH})_4\text{S}_2\text{O}_8$	Kemika	p.a.
Koncentrirana sumporna kiselina	97 % H_2SO_4	Lach Ner	p.a.
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Sigma Aldrich	p.a.
Natrijev karbonat	Na_2CO_3	Sigma Aldrich	p.a.
Klorovodična kiselina	HCl	Carlo Erba Group	p.a.
Vodikov peroksid	H_2O_2	Kemika	p.a.
Kalijev permanganat	KMnO_4	Kemika	p.a.
Natrijev nitrat	NaNO_3	Kemika	p.a.
Kalijev klorid	KCl	Kemika	p.a.
N-metil pirolidona	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	Sigma Aldrich	p.a.
Poliviniliden fluorid	$-(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n-$	Sigma Aldrich	p.a.

3.2. Prikupljanje uzoraka

Prikupljeni uzorci biomase su: kava (ostatak od kuhanja kave), trava, hmelj (ostatak od proizvodnje piva), sječka/piljevina hrasta i smreke. Uzorci hrasta i smreke, kao i biootpad nastao u proizvodnji piva, dobiveni su od Veleučilišta u Karlovcu. Biootpad, nastao kuhanjem kave, prikupljen je u laboratoriju Zavoda za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, dok je pokošena trava uzorkovana na području općine Pokupsko.

3.3. Priprema uzorka

Uzorci su prvo usitnjeni u kugličnom mlinu (Slika 10.b)) tijekom 40 sec i 30 Hz. Nakon usitnjavanja, uzorci su u obliku praha (Slika 11.) sušeni u sušioniku na 105 °C do konstantne mase, prije svake pojedinačne analize. Tako pripremljeni uzorci poslani su na elementarnu CHNS analizu, kalorimetriju i na analizu teških metala ICP-MS tehnikom, a podvrgnuti su i samoj pirolizi.



Slika 11. Pripremljeni uzorci (a) smreka; (b) kava; (c) trava; (d) hmelj; (e) hrast

3.4. Analiza ulazne sirovine

3.4.1. Kalorijska vrijednost

Kalorimetrija je mjerna metoda za određivanje količine topline. Za razliku od mjerenja temperature (termometrije), kalorimetrija mjeri količinu toplinske energije koja se veže ili oslobađa pri nekom fizikalnom ili kemijskom procesu, odnosno mjeri ogrjevnu vrijednost pojedinog uzorka.

Ispitivanje uzoraka je proveo Fakultet strojarstva i brodogradnje, Laboratorij za vodu, gorivo i mazivo, a ogrjevne vrijednosti su utvrđene prema normi HRN EN 14918.

3.4.2. Elementarna CHNS analiza

CHNS analizator se temelji na klasičnoj PreglDumas metodi gdje uzorci izgaraju u čistom kisiku, pri čemu se dobiveni plinovi mjere na automatizirani način. Sustav se sastoji od četiri glavne zone: zona izgaranja, zone kontrole plina, zona odvajanja i zona detekcije. Pristup izgaranju je statičan i dinamičan, a kombinacijom dva načina izgaranja osigurava se potpuno sagorijevanje uzorka.

Ispitivanje uzoraka proveo je Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, a rezultati o udjelima pojedinačnih elemenata dani su tablično u sljedećem poglavlju.

3.4.3. Teški metali

Analiza teških metala provedena je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije ICP-MS tehnikom, koja kao ionizacijski izvor koristi induktivno spregnutu plazmu, a za detekciju nastalih iona koristi se maseni spektrometar. Instrument na kojem se provodila analiza je Perkin Elmer ELAN DRCE ICP-MS (ICP-MS PerkinElmer SCIEX™ ELAN® DRC-e, Concord, ON, Kanada), a prethodio mu je Milestone ETHOS 1600 (Advanced Microwave Labstation) na kojem su uzorci bili pripremljeni mikrovalnom digestijom.

3.5. Preliminarno ispitivanje pirolize na mikro-pirolizatoru

3.5.1. Analiza nastalih plinova na GC/MS instrumentu

U cilju preliminarne analize, provedena je piroliza na pirolizatoru EGA/PY-3030D povezanim s GC/MS instrumentom za određivanje sastava plina dobivenog pirolitičkim procesom.

Proces pirolize provodio se pri tri različite temperature 400, 600 i 800 °C, a sama analiza nastalih plinovitih produkata provodi se na GC/MS instrumentu. Kombinacija plinske kromatografije i plinske spektrometrije (GC/MS) omogućuje identifikaciju različitih spojeva nastalih od ispitivanog uzorka – „Hrast“.

Metoda koja se koristila u procesu pirolize imala je navedena obilježja: temperatura procesa pirolize 400/600/800 °C; *split* 100; temperaturni interval zagrijavanja plinovitih produkata 80-230 °C.

Određivanje sastava plinovitog produkta provodi se analizom dobivenih kromatograma pomoću NIST tablica. Izdvojeni pikovi i njima pripadajući spojevi grupirani su i analizirani te su njihovi podaci prikazani u rezultatima. Nadalje, u literaturi su pronađene molarne mase različitih dioksina i furana čijim je uvrštavanjem u softver omogućeno njihovo izdvajanje. Na taj način određuju se površine ispod kromatografskih pikova za svaku izdvojenu molarnu masu (MW) čime se određuje povećanje, odnosno smanjenje nastalih plinovitih produkata pri različitim temperaturama.

3.6. Piroliza na šaržnom pirolitičkom uređaju

Postupak pirolize proveden je korištenjem laboratorijskog šaržnog reaktora, prikazanog na Slici 10.e). Konstrukcija vanjskog omotača napravljena je od nehrđajućeg lima, a radni prostor izrađen je od aluminijske izolacione ploče s grijačima u utorima. Peć je podijeljena u dvije odvojene zone s temperaturnom regulacijom i konstruirana je s dvije zasebne polutke pri čemu se kućište peći odvaja prema gore. Automatika peći smještena je u posebnom ormariću na peći i sastoji se od dva digitalna temperaturna regulatora koji imaju mogućnost namještanja temperature, brzine grijanja i vremena grijanja na krajnjoj temperaturi, te prijenosa snage, glavne sklopke i indikacije rada grijača. Peć je samostojeća, sa digitalnim regulatorom vakuuma. Volumen radnog prostora iznosi dvije litre (2 L), pri čemu kvarcna cijev koja čini radni prostor ima dimenzije $\varnothing 50 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$, podijeljene u dvije zone po 100 mm. Maksimalna radna temperatura iznosi 1150 °C, a snaga uređaja 2,5 kW.

Na temelju preliminarnih mjerenja odabrana je jedna temperatura za provedbu eksperimenta i to 800 °C, pri kojoj se uzorak zadržavao sat vremena. Otprilike 20 grama „Hrasta“ postavljeno je u inox lađicu, a potom i u sam reaktor. Desni ventil se zatvarao, a lijevi bi ostajao malo otvoren kako bi omogućio spaljivanje nastalih plinova na baklji. Inertna atmosfera postignuta je vakuum pumpom koja je ujedno uklanjala i plinove nastale pirolizom. Na taj način tlak unutar reaktora uvijek je bio u granicama 400-550 mbar. Bio-ulje se nakupljalo na stjenkama kvarcne cijevi te je uklonjeno spaljivanjem na povišenoj temperaturi i brisanjem etanolom. Željeni bio-ugljen zaostao je u navedenoj lađici te se spremao u plastične bočice, a potom modificirao i analizirao.

3.7. Modificiranje nastalog bio-ugljena

3.7.1. Interkalacija grafitnog materijala pomoću persulfata

Odvagati 1 g usitnjenog bio-ugljena u čašu od 50 mL i kvantitativno prenijeti u tarionik. Potom u istu čašu odvagati 5 g $(\text{NH})_4\text{S}_2\text{O}_8$ te kvantitativno prenijeti u tarionik u kojem je bio-ugljen. Dobro homogenizirati smjesu bio-ugljena i $(\text{NH})_4\text{S}_2\text{O}_8$, u trajanju od 5 minuta. Homogeniziranu smjesu kvantitativno prenijeti u Erlenmeyerovu tikvicu. Pripremiti 50 mL koncentrirane sumporne kiseline u menzuri. Kiselinu polako uliti u Erlenmeyerovu tikvicu sa smjesom bio-ugljena i persulfata, dobro promiješati staklenim štapićem. Ukoliko se ne prekrije sav bio-ugljen kiselinom, dodati još određenu količinu kiseline (zabilježiti dodani volumen). Nakon dodatka kiseline dolazi do polaganog razvijanja plinova prema jednadžbi:



Grlo Erlenmeyerice zatvoriti s parafilmom i probušiti rupicu u parafilmu s iglom. Važno je ne začepiti tikvicu staklenim čepom kako ne bi došlo do rasprskavanja tikvice uslijed razvijanja plinova. Erlenmeyericu s reakcijskom smjesom smjestiti u termostatiranu orbitalnu tresilicu, ostaviti miješati pri 120 okretaja u minuti na temperaturi pri 40 °C u trajanju od 24 h.

Uspješna interkalacija očitovat će se po tamno plavoj boji smjese.

Po isteku zadanog vremena, pripremiti veliku bocu za odsisavanje te u nju uliti oko 100 mL vode i dodati obilne količine leda (barem do polovine visine boce). Postaviti sinter lijevak i provjeriti brtvljenje lijevka s čepom te brtvljenje samog čepa s grlom boce za odsisavanje. Suspenziju interkaliranog grafita polako filtrirati preko sinter lijevka do naizgled suha. Važno je sporo provoditi vakuum filtriranje kako ne bi uslijed egzotermne reakcije konc. H_2SO_4 s vodom u boci za odsisavanje došlo do njenog pucanja uslijed naglog zagrijavanja stakla. Po dobivanju naizgled suhog filter kolača, ispirati s po tri obroka od ~33 mL etanola (ukupno 100 mL; PAŽNJA – ne ispirati filter kolač s vodom!). Produkt prenijeti špatulom na Petrijevu zdjelicu i osušiti u vakuum sušioniku preko noći pri temperaturi do 40 °C. Filtrat u boci neutralizirati sa zasićenom otopinom natrijeva hidrogenkarbonata ili natrijeva karbonata te baciti u izljev.



Slika 12. Filtriranje suspenzije interkaliranog grafita pomoću sinter lijevka

3.7.2. Ekspanzija persulfatom interkaliranog grafitnog materijala

Mufolnu peć zagrijati na 950 °C. Dobiveni interkalirani produkt izvagati. Poklopljene lončiče staviti u mufolnu peć zagrijanu na zadanu temperaturu i držati u trajanju od petnaest (15) sekundi, izvaditi i ostaviti hladiti lončiče na šamotnoj cigli. Volumen grafitnog materijala trebao bi se uvišestručiti, a pri hlađenju ekspandirani grafit pohraniti u staklenu bočicu.

3.7.3. Priprema grafen oksida Hummersovom metodom

Izvorna kemikalija iz koje se dobiva grafen je grafit. Prvotno se grafit oksidira u međuprodukt, grafenov oksid (GO), a zatim se GO reducira hidrotermalnom sintezom potpomognutom OMW u grafen.

U Erlenmeyerovu tikvicu od 500 mL se stavi 97 % otopine H_2SO_4 prethodno ohlađene na $0\text{ }^\circ\text{C}$, zatim odvage grafita 3 g i 1.5 g NaNO_3 (grafit - posušen i usitnjen). Smjesa se drži u ledu dok temperatura ne padne na nulu (ili $2\text{ }^\circ\text{C}$). Nakon toga se u smjesu, koja i dalje stoji u ledenoj kupelji, postepeno dodaje 9 g KMnO_4 pazeći da pri tome temperatura ne naraste iznad $20\text{ }^\circ\text{C}$ (polagano dodavati KMnO_4). Smjesa se drži na temperaturi ispod $20\text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 20 minuta, a nakon toga se premjesti u uljnu kupelj koja je prethodno zagrijana na $35\text{ }^\circ\text{C}$. Kada se smjesa zagrije na $35\text{ }^\circ\text{C}$ potrebno je temperaturu održavati uz miješanje 30 minuta. Zatim se u tikvicu postepeno dodaje toliko deionizirane vode dok se ne postigne temperatura od $98\text{ }^\circ\text{C}$ (otprilike 120 mL, vrlo polako se dodaje voda). Postignuta temperatura se održava tijekom 10 minuta, a potom se tikvica ohladi na sobnu temperaturu. Smjesa ohlađena na sobnu temperaturu se izlije u 1 L deionizirane vode, a potom se doda nekoliko mL 30 % otopine H_2O_2 čime ponovno dolazi do egzotermne reakcije uz pojavu mjehurića (H_2O_2 se dodaje dok se mjehurići ne prestanu stvarati).



Slika 13. Postupak pripreme grafenovog oksida Hummersovom metodom (ledena, vodena i uljna kupelj)

Tako dobivenu smjesu grafenovog oksida i zaostalog neoksidiranog grafitu potrebno je razdvojiti centrifugiranjem uz 5000 o/m tijekom 5 minuta. Postupak se ponavlja više puta. Grafit se centrifugiranjem taloži na dnu epruvete (bijeli talog) dok na vrhu zaostaje grafenov oksid (crni) koji se odvaja i ispiri s 5 % HCl radi prevođenja MnO₂ u topivi oblik Mn²⁺. Mn²⁺ je moguće ukloniti iz smjese centrifugiranjem uz 5000 o/m tijekom 5 minuta. Postupak se ponavlja više puta odnosno dok na vrhu zaostaje otopina žutog obojenja. Nakon što je ispirano žuto obojenje smjesa se ispiri deioniziranom vodom do neutralne pH vrijednosti. Pri tome treba paziti da se ne počne otapati grafenov oksid što se zapaža po smeđem obojenju. Priređeni grafenov oksid podvrgnut je ultrazvučnoj obradi tijekom 1 sata na sobnoj temperaturi (u kupelji se nalazi led). Na taj način je dobiven je GO.

3.8. Analiza dobivenih produkata

3.8.1. SEM analiza

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je metoda površinske karakterizacije koja povećava određeno područje uzorka pomoću snopa elektrona fokusiranog na visoku energiju. Uzorak se nalazi pod vakuumom kako bi se osiguralo da zraka elektrona ostane fokusirana i da ne stupa u interakciju s česticama u zraku. Kada snop elektrona pogodi uzorak, uzrokuje oslobađanje sekundarnih elektrona iz otkrivenog uzorka kako bi se dobila slika temeljena na površinskoj topografiji. Elektroni u interakciji s detektorom stvaraju sliku.

3.8.2. EDS analiza

Spektroskopija energetske disperzije je analitička tehnika koja se koristi za elementarnu analizu i kemijsku karakterizaciju uzorka. Zasniva se na interakciji nekog izvora pobude X-zraka i uzorka. Snop elektrona pobuđuje elektron u unutarnjoj ljusci, izbacujući ga iz nje, stvarajući pri tom prazno mjesto na koje dolazi elektron iz više ljuske. Energetska razlika više i niže energetske ljuske može se osloboditi u obliku X-zraka, koje su tada karakteristične za razliku u energiji između dviju ljudski i atomske strukture emitirajućeg elementa. EDS stoga omogućuje mjerenje elementarnog sastava uzorka, a često se koristi u kombinaciji sa skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM).

3.8.3. XPS analiza

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija je tehnika za analizu površine kemijskih materijala. Temelji se na fotoelektričnom učinku, pri čemu kao posljedica zračenja rendgenskim (X-zrakama) nastaju fotoelektroni kojima se mjeri energija vezivanja. Na taj način omogućuje se prepoznavanje prisutnih elemenata u najudaljenijim slojevima (5-10 nm) analiziranog uzorka i daje informacije o njihovom kemijskom sastavu.

3.8.4. RAMAN analiza

Ramanova spektroskopija je jedna od glavnih vibracijskih spektroskopskih tehnika, u kojima se spektri promatranih uzoraka dobivaju kao rezultat vibracija veza između atoma u molekulama uzorka. Interakcijom monokromatskog izvora svjetlosti (u području vidljivog, bliskog infracrvenog ili bliskog ultraljubičastog dijela spektra) i uzorka, dolazi do tzv. neelastičnog raspršivanja svjetlosti, u kojem izlazni fotoni imaju različitu valnu duljinu od ulaznih (Raman učinak). Detekcijom raspršenih fotona dobiva se spektar u kojem se Ramanov pomak prikazuje zajedno s intenzitetom detektiranih fotona.

Budući da prikazane vrpce u spektru odgovaraju pripadajućim vezama atoma unutar molekula, moguća je brza identifikacija materijala pomoću odnosa specifičnih položaja i intenziteta vrpce u Ramanovom spektru.

Sve četiri analize provedene su na Sveučilištu u Ljubljani.

3.8.5. Ispitivanje vodljivosti metodom cikličke voltametrije (CV)

Ciklička voltametrija jedna je od najčešće korištenih metoda za ispitivanje elektrokemijskog ponašanja uzoraka. Ta metoda brzo daje informacije o termodinamici redoks procesa, kinetici heterogenih reakcija prijenosa elektrona i o adsorbiranim procesima. Ciklički voltamogram dobiva se primjenom linearnog promjenjivog potencijala, na radnu elektrodu, što predstavlja signal pobude. Narinuti potencijal dovodi do oksidacije ili redukcije elektroaktivne specije u otopini, što rezultira signalom odziva odnosno strujom koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Struja je proporcionalna koncentraciji elektroaktivne specije u otopini. Osnovni princip metode je da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag. Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude, elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja (I-E krivulja).

Sustav korišten u eksperimentu sastojao se od tri elektrode uronjene u otopinu elektrolita (KCl 0,1M). Referentna elektroda bila je zasićena kalomel elektroda, protu elektroda platina, a kao radna elektroda korištena je elektroda od ugljikove paste (engl. *carbon paste*).

Elektroda od ugljikove paste pripremana je tako da se cilindrični držač ispunio ugljikovom pastom (grafit u parafinskom ulju), koja je potom polirana na papiru dok se nije dobila glatka, sjajna površina. Nakon ispitivanja takve elektrode, na istu su se lijepile čestice uzorka i ponavljalo se ispitivanje.

Mjerenje se provodilo na Potenciostatu/galvanostatu PalmSense uz korištenje PSTrace programskog paketa. Potencijal je varirao u rasponu vrijednosti od -0,8 V do 0,8 V, s brzinom promjene potencijala od 0,05 V/s.

3.8.6. Ispitivanje specifičnog kapaciteta

Navedeno ispitivanje provedeno je metodom cikličke voltametrije, a kako bi se ispitao specifični kapacitet uzorka (C_s) na elektrodu od staklastog ugljika nakapana je suspenzija uzorka. Suspenzija je pripremljena na način da je u 1 ml N-metil piroolidona (NMP) otopljeno 10 mg uzorka te je dodan 1 mg veziva (PVDF – poliviniliden fluorid), a potom je suspenzija tretirana u ultrazvuku. Nakon sušenja u vakuum sušioniku na površinu elektrode od staklastog ugljika ($A= 0,07 \text{ cm}^2$), nakapano je 10 μL suspenzije. Sustav i uvjeti mjerenja isti su kao i prethodni (platina kao protuelektroda, a zasićena kalomel kao referentna).

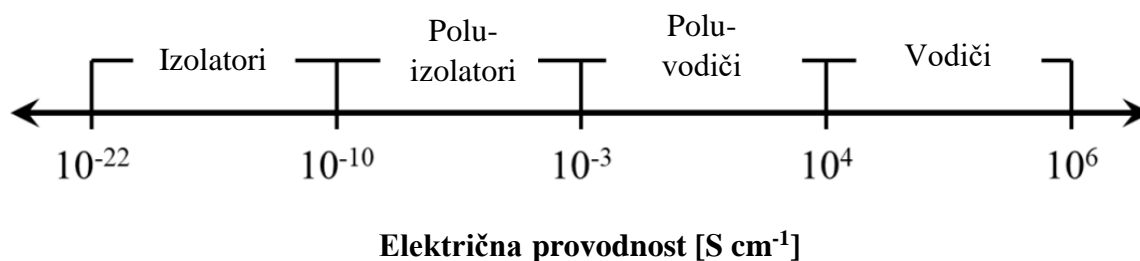
Jednadžba korištena za izračun specifičnog kapaciteta (C_s) prikazana je sljedećim izrazom:

$$C_s = \frac{A}{2mv(E_2 - E_1)}$$

Gdje C_s predstavlja specifični kapacitet [F/g], A područje ispod CV krivulje [AV], m je masa aktivnog materijala [g], v je brzina promjene potencijala CV [V/s], a $(E_2 - E_1)$ potencijalni prozor cikličke voltametrije tj. ukupni raspon napona.

3.8.7. Električna provodnost

Električna provodnost omogućuje usporedbu vodljivosti različitih materijala te određivanje kategorije u koju ti uzorci pripadaju.



Slika 14. Skala električne provodnosti [28]

Mjeren je električni otpor prešanih uzoraka, koristeći Keysight 34461A instrument i sondu s četiri mjerne točke. Električna vodljivost određena je prema navedenim jednačbama:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d \cdot R}{\ln 2}$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

gdje ρ predstavlja otpornost ($\Omega \text{ cm}$), R je otpor (Ω), d je debljina uzorka (m), a κ provodnost (S cm^{-1}). [29]

Sva elektrokemijska mjerenja provedena su na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, na Zavodu za elektrokemiju.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U radu je ispitana mogućnost dobivanja grafen oksida iz biomase pomoću procesa pirolize. U tu svrhu odabrano je pet sirovina koje su podvrgnute analizi kalorijske vrijednosti, teških metala i elementarnoj analizi. Nakon karakterizacije ulaznih sirovina, odabran je uzorak „Hrast“ pomoću kojeg su se analizirali nastali plinovi na mikropirolizatoru spojenom na GC/MS. Potom se na odabranoj temperaturi od 800 °C piroliza provodila u šaržnom reaktoru, nakon čega je dobiveni bio-ugljen modificiran persulfatnom interkalacijom i Hummersovom metodom sa ciljem dobivanja grafen oksida. Nastali produkti, u svrhu određivanja uzorka s najboljim traženim karakteristikama, podvrgnuti su morfološkim, strukturnim i elektrokemijskim analizama (SEM, EDS, XPS, RAMAN, električna vodljivost, specifični kapacitet i električna provodnost).

4.1. Kalorijska vrijednost

Ogrjevne vrijednosti svih pet ispitivanih uzoraka prikazane su u Tablici 5. Usporedbom rezultata kalorimetrije danih u nastavku, vidljivo je da uzorak trave ima najmanju ogrjevnu vrijednost, dok uzorak kave ima najvišu. Preostala tri uzorka: smreka, hrast i kava imaju približno iste ogrjevne vrijednosti.

Tablica 5. Utvrđene ogrjevne vrijednosti u ispitivanim uzorcima

Uzorak	Ogrjevna vrijednost (H_g) / kJ/kg
Trava	17039 ± 108
Hmelj	19984 ± 103
Kava	22248 ± 135
Smreka	19756 ± 158
Hrast	19385 ± 180

4.2. Elementarna CHNS analiza

CHNS analizom dobiveni su udjeli elemenata: N, C, S i H za svaki ispitivani uzorak, a iskazani su u postotku (%) suhe tvari čije su vrijednosti prikazane u Tablici 6. Usporedbom rezultata CHNS analize vidljivo je da je sadržaj ugljika najveći u uzorku kave, a najmanji u uzorku trave, dok uzorci hrasta, smreke i hmelja imaju približno istu vrijednost. Udio dušika i sumpora nešto je veći kod uzoraka trave, kave i hmelja, dok je udio vodika kod kave i hmelja veći nego u preostala tri uzorka.

Tablica 6. Sadržaj dušika, ugljika, sumpora i vodika u ispitivanim uzorcima

Uzorak	N / %	C / %	S / %	H / %
Trava	3,157	46,71	0,175	8,53
Kava	2,446	55,85	0,140	10,5
Hmelj	3,278	52,95	0,169	10,0
Hrast	0,064	51,26	0,085	8,58
Smreka	0,068	52,13	0,091	9,05

4.3. Analiza teških metala

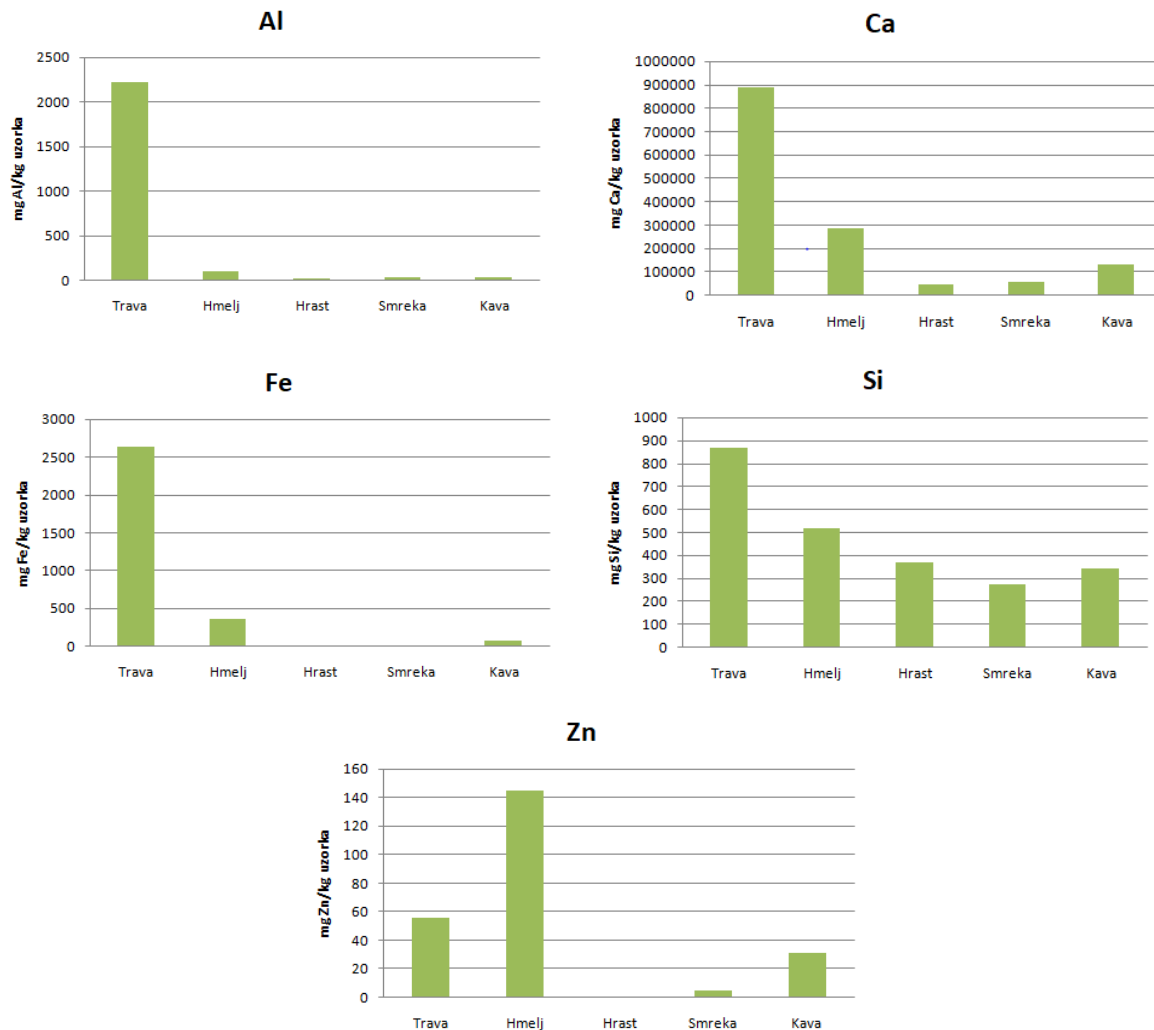
Dobiveni rezultati analize teških metala prikazani su u Tablici 7., a grafovi udjela pojedinih metala u korištenim uzorcima na Slici 17.

Tablica 7. Prikaz odabranih rezultata analize teških metala

mg/kg uzorka	SP*	Trava	Hmelj	Hrast	Smreka	Kava
Ag	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Al	1.389	2218.669	105.857	23.906	35.461	37.676
As	0,001	1.213	0.037	0.030	0.005	0.004
Au	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
B	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ba	0.010	50.486	27.072	9.551	3.954	4.489
Be	<0.001	0.123	0.000	0.002	0.003	<0.001
Ca	13.967	889250	287850	48800	59750	134800
Cd	0.000	0.149	0.084	0.017	0.149	0.001
Ce	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Co	0.004	1.504	0.092	0.044	0.036	0.210
Cr	0.133	112.081	9.588	2.531	3.941	2.091
Cs	0.000	0.628	0.013	0.003	0.024	0.009
Cu	0.043	15.721	30.117	1.393	0.993	20.983
Dy	0.000	0.325	0.010	0.003	0.001	0.002
Er	0.000	0.175	0.005	0.001	0.000	0.001
Eu	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Fe	0.869	2629.029	362.134	15.728	21.178	80.176
Si	16.6170	866.6670	520.6670	372.0000	272.6670	341.3330
Sm	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Sn	0,019	0,647	0,490	0,455	0,321	0,219
Sr	0.0180	47.3970	18.0720	3.7760	1.6430	6.3380
Ta	0,001	0,009	0,016	0,003	<0.001	<0.001
Te	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Th	<0.001	0,846	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Ti	0.2860	85.4690	13.2430	4.0850	10.0350	5.2980
Tl	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Tm	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
U	<0.001	0,150	0,028	<0.001	<0.001	0,002
V	0.0130	5.8300	0.7590	0.0500	0.0070	<0.001
W	<0.001	0,075	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Yb	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Zn	0.1120	55.9120	144.5740	0.3040	4.7400	30.6220
Zr	0,002	0,670	0,160	0,046	0,038	0,068

*SP- slijepa proba

Na Slici 15. je grafički prikazan udio aluminija, kalcija, željeza, silicija i cinka u ispitivanim uzorcima. U prva četiri slučaja vidljivo je da najveći udio ispitanih metala sadrži uzorak „Trava“, dok je najveći udio cinka pronađen u uzorku „Hmelj“. Usporedbom svih pet grafičkih prikaza vidljivo je da uzorci „Hrast“ i „Smreka“ sadrže najmanje udjele izdvojenih teških metala.



Slika 15. Prikaz masenih udjela odabranih teških metala u ispitivanim uzorcima

Uspoređujući dane grafičke prikaze, vidljivo je kako uzorci „Hrast“ i „Smreka“ sadrže najmanji udio teških metala. S obzirom da teški metali nisu preporučeni u proizvodnji grafen oksida, a kao takvi bit će dio bio-ugljena nakon procesa pirolize, u daljnjem istraživanju biti će korišten isključivo uzorak „Hrast“.

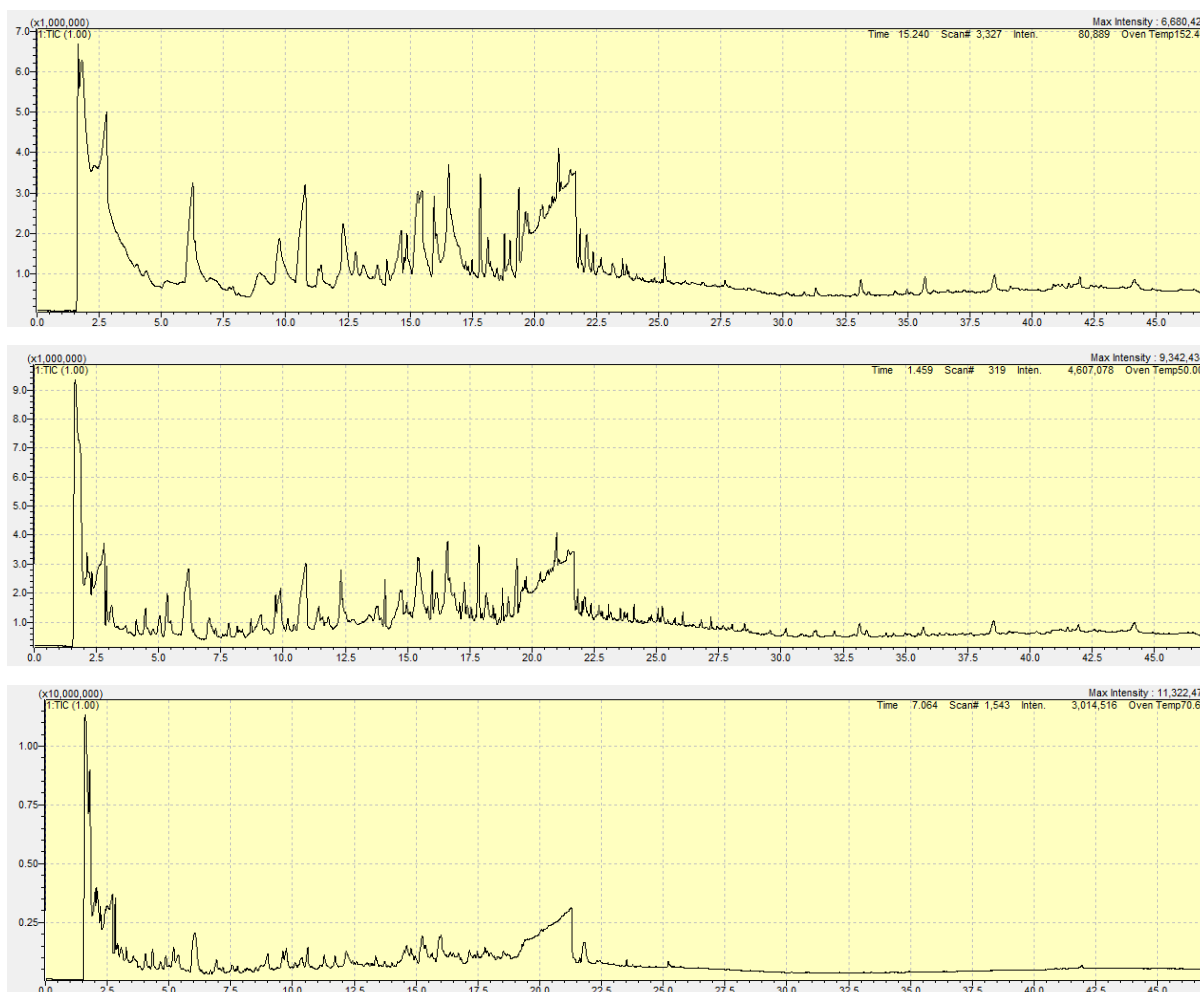
4.4. Rezultati preliminarnih pokusa mikro-pirolize

4.4.1. Rezultati GC/MS analize

Pirolitičkom obradom uzorka „Hrast“ nastaju plinovi koji se detektiraju GC-MS analizom, Slika 16. Istodobno se važe nastali kruti ostatak, odnosno bio-ugljen, nastao iz 5 mg uzorka, čije su vrijednosti prikazane u Tablici 8. Promatrajući dobivene rezultate, može se zaključiti kako s nižim temperaturama pirolitičke obrade uzorka „Hrast“ imamo manji nastanak plinova, ali povećan prinos bio-ugljena. Dobiveni rezultati slažu se s literaturnim navodima. [30]

Tablica 8. Količina nastalog bio-ugljena nakon pirolitičke obrade uzorka „Hrast“ pri tri različite temperature – EGA/PY-3030D

Temperatura / °C	400	600	800
Masa bio-ugljena / mg	2,8	1,5	1,1



Slika 16. Plinovi koji nastaju pirolitičkom obradom pri 400/600/800 °C

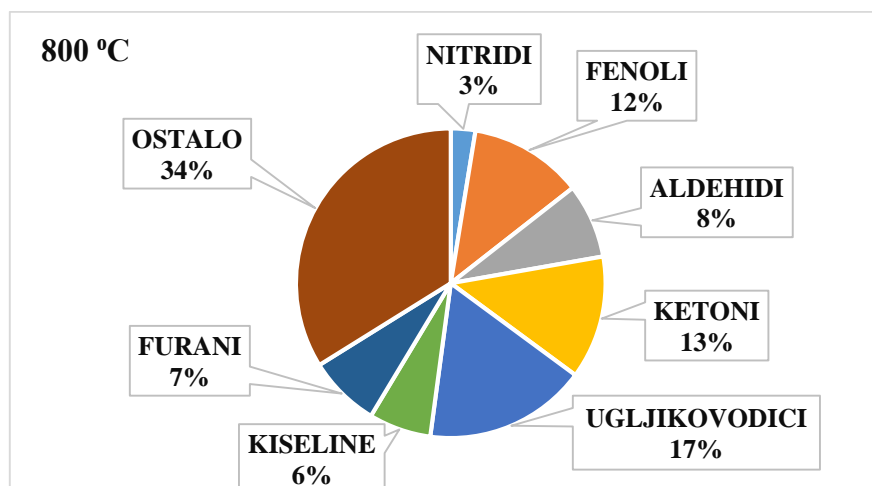
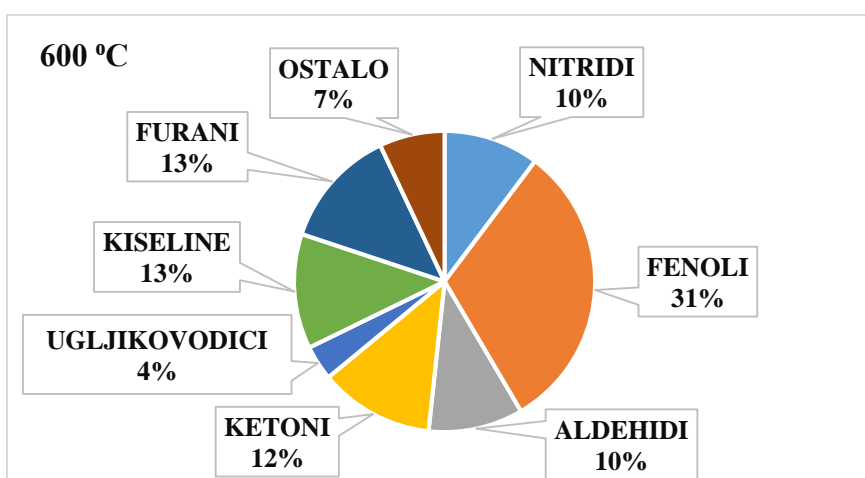
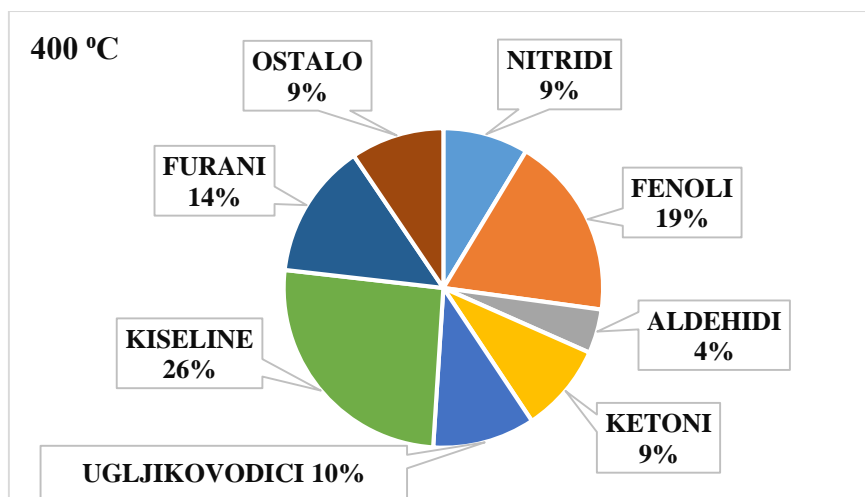
Analiza plinovitih produkata pirolize, prikazanih na Slici 16., omogućuje identifikaciju svakog pojedinog nastalog pika te određivanje njegove površine. Vidljivo je kako pri sve tri temperature nastaju vrlo slični kromatogrami, a i nastali produkti su gotovo isti. Radi preglednosti, nastali plinoviti produkti sistematizirani su u različite kategorije i u takvom su obliku karakterizirani.

Raspodjela nastalih plinovitih produkata napravljena je u osam kategorija: ugljikovodici, kiseline, fenoli, aldehidi, ketoni, nitridi, furani i ostali spojevi (u koje većinom ulaze šećeri). Prilikom analize uzeti su u obzir samo izraženiji pikovi čija je identifikacija prema NIST tablicama bila veća i jednaka 80 %. S obzirom da na Fakultetu ne postoje standardi za svaki pojedini spoj, ta točnost uzeta je kao granica vjerodostojnosti i prema njoj je rađena navedena analiza. Na Slici 17. prikazana je raspodjela produkata za temperature od 400, 600, odnosno 800 °C. Pri najnižoj temperaturi od 400 °C, najveći udio zauzimaju kiseline (26 %), zatim fenoli (19 %), furani (14 %), ugljikovodici (10 %) i dr. Na temperaturi od 600 °C nastalo je najviše fenola (31 %), potom kiselina i furana (po 13 %) te ketona (12 %). Naposljetku, pri 800 °C najveći udio zauzimaju ostali spojevi, slijede ih ugljikovodici (17 %), ketoni (13 %) i fenoli (12 %). Uspoređujući nastale dioksine i furane, vidljivo je da se njihov udio smanjuje povećanjem temperature: 14 % pri 400 °C, 13 % pri 600 °C, odnosno 7 % pri 800 °C. Dobiveni rezultati slažu se s literaturnim navodima, koji kažu da se nastanak dioksina i furana smanjuje s povećanjem temperature. [31]

U Tablici 9. prikazane su odabrane grupe spojeva, zajedno s primjerima plinovitih produkata koji su u njih smješteni te odgovarajućim retencijskim vremenima.

Tablica 9. Prikaz dijela nastalih spojeva i njihovih retencijskih vremena pri temperaturi od 600 °C

Grupa spojeva	Naziv spoja	Retencijsko vrijeme [min]
Fenoli	Phenol, 2-methoxy-	12.329
	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	15.418
Aldehidi	Acetaldehyde, hydroxy-	2.319
	Pentadecanal-	18.443
Ketoni	1-Penten-3-one	4.107
	1,2-Cyclopentanedione	9.112
Ugljikovodici	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene	17.866
	Triacontane	22.816
Kiseline	Formic acid	2.127
	Acetic acid	2.814
Dioksini i furani	Furan, 2,5-dimethyl-	3.117
	1,4-Dioxin, 2,3-dihydro-5,6-dimethyl-	14.703
Nitridi	2,4-Diaminopyrimidine	10.193
	Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-	10.908
Ostali spojevi	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	14.969
	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucofuranose	22.128



Slika 17. Grafički prikazi nastalih grupa spojeva u procesu pirolize pri 400/600/800 °C

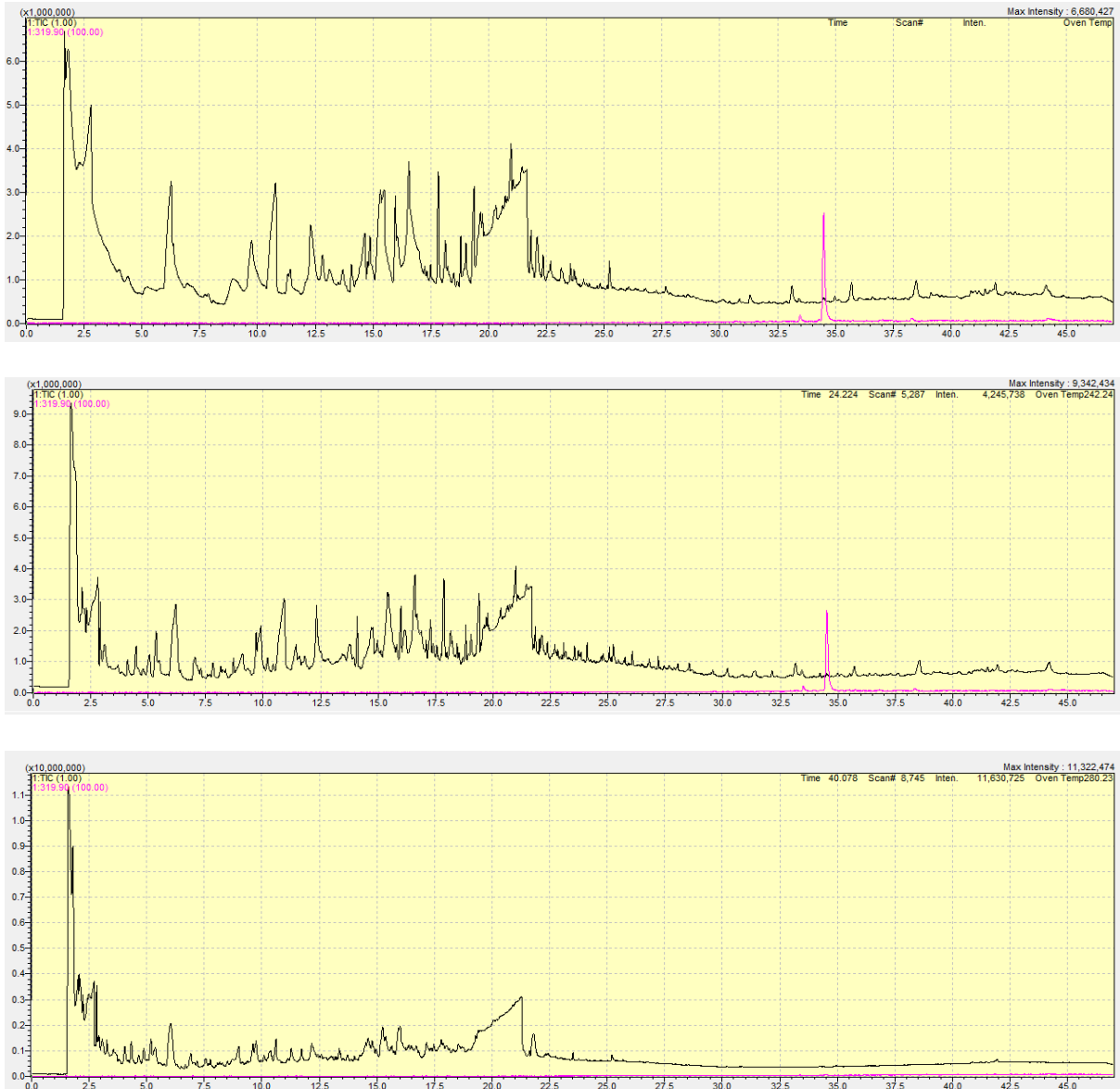
4.4.2. Dioksini i furani

Analizirani dioksini i furani određeni su prema literaturnim navodima iz kojih su i korištene dane molekulske mase. [32] U prikazanoj tablici (Tablica 10.) dane su površine ispod odabranih pikova dioksina i furana, kao i normalizirane vrijednosti istih površina izražene u postotcima radi lakše usporedbe (normalizacija je napravljena prema površinama pri 400 °C). Iz navedenog je vidljivo kako se za nekolicinu spojeva, odnosno molekulskih masa, površina ispod pikova povećava. S obzirom da jedna molekulska masa ne označava implicitno jednu vrstu spoja, označena odstupanja ne moraju direktno imati poveznicu s porastom nastanka dioksina i furana. S druge strane, sve ostale vrijednosti pokazuju trend smanjenja nastanka praćenih spojeva (molekulskih masa).

Tablica 10. Prikaz izdvojenih dioksina i furana; površine ispod njihovih pikova pri različitim temperaturama (400/600/800 °C)

MW [g/mol]	Ime spoja	AREA (400 °C)	AREA (400°C) [%]	AREA (600 °C)	AREA (600 °C) [%]	AREA (800 °C)	AREA (800 °C) [%]
96	furfural	22383206	100	13850372	61.8784	7599849	33.9534
120,15	phthalan	321587	100	300774	93.5280	461073	143.3743
98,1	2-furanmethanol	10442656	100	6337734	60.6908	3497492	33.4924
319,9	2,3,7,8-TCDD	169125	100	177125	104.7302	/	/
339,9	1,2,3,7,8-penta CDD	326782	100	263358	80.5913	/	/
355,9	2,3,4,7,8-penta CDF	346348	100	262520	75.7966	/	/
301,9	¹³ C-PCB 169 ¹³ C-PCB 52 ¹³ C-PCB 80 ¹³ C-PCB 81	1149042	100	1216012	105.8283	6425	0.5592
289,9	PCB 52 PCB 81 PCB 77 PCB 153 PCB 138 PCB 167 PCB156 PCB 157	69184	100	74981	108.3791	/	/
325,9	PCB 101 PCB 123 PCB 118 PCB114 PCB105 ¹³ C6-1234-TCDD	306252	100	276334	90.2309	/	/
303,9	¹³ C-12378-PeCDD	164730	100	157342	95.5151	/	/
200	¹³ C-PCB 28	82622	100	73534	89.0005	34906	42.2478
303,8	¹³ C-PCB 153 ¹³ C-PCB 138 ¹³ C-PCB 167 ¹³ C-PCB 156	161931	100	131856	81.4273	/	/
285,9	¹³ C-23478-PeCDF ¹³ C-12378-PeCDF	152855	100	213608	139.7455	/	/

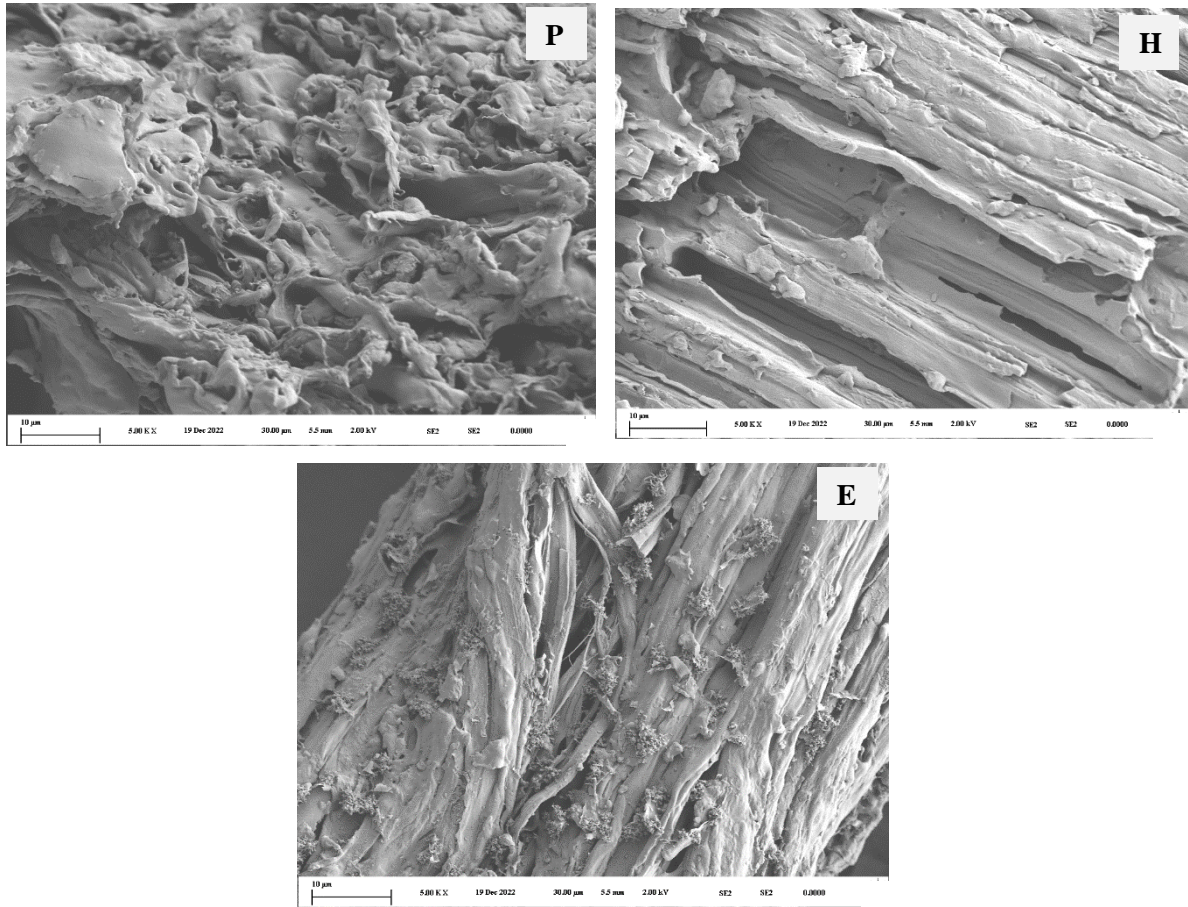
Na Slici 18. prikazani su kromatogrami odabranog spoja: 2,3,7,8-tetraklorodibenzodioksina, koji je označen rozom linijom. Vidljivo je kako se pikovi smanjuju s porastom temperature, odnosno kako se smanjuje površina ispod njih. U slučaju 2,3,7,8-TCDD, pri temperaturi od 800 °C nema vidljivih pikova, stoga se smatra da on gotovo uopće ne nastaje pri navedenim uvjetima i njegova površina je nula.



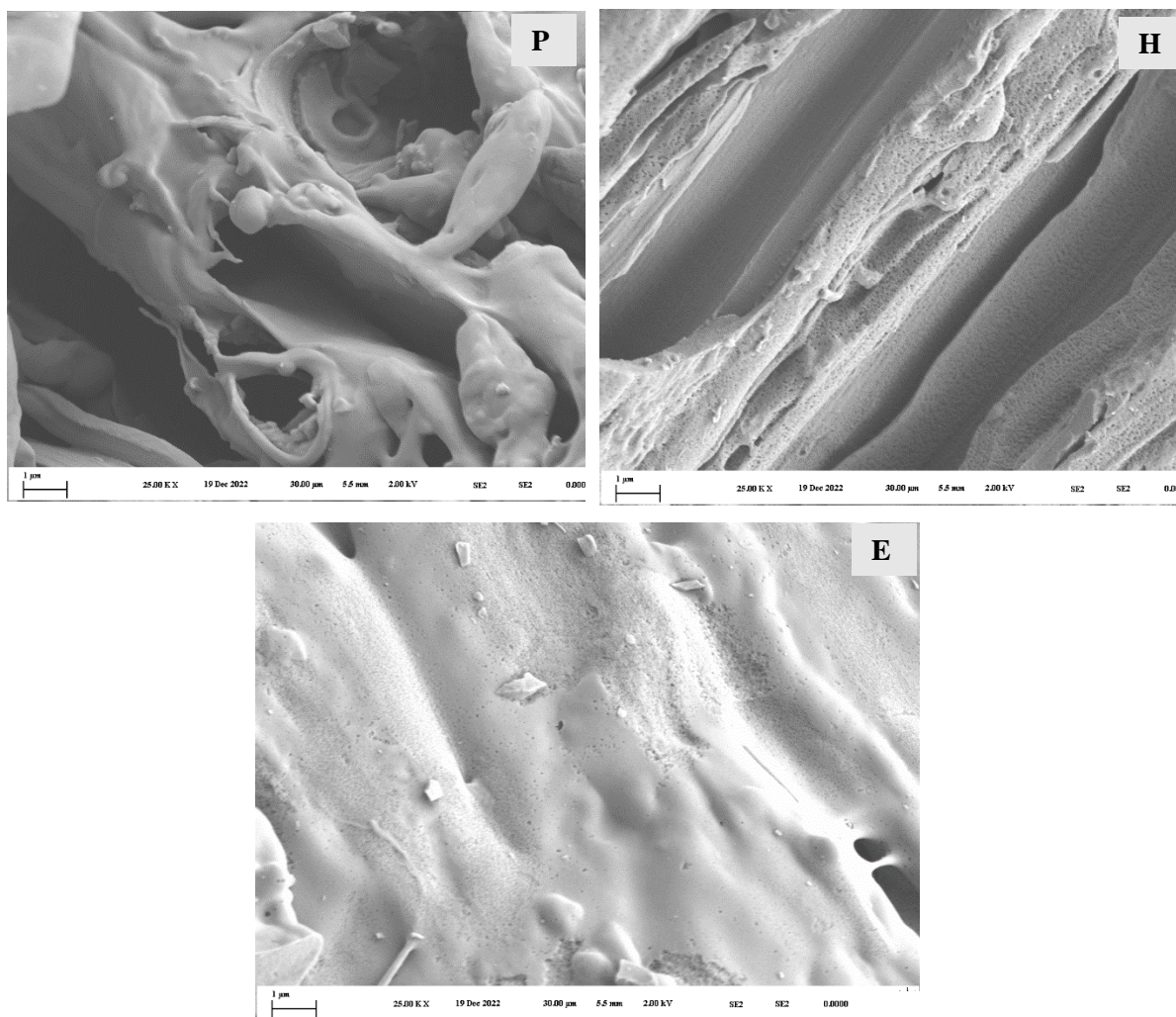
Slika 18. Nastanak 2,3,7,8-TCDD na temperaturi od 400/600/800 °C

4.5. Rezultati šaržnog pirolitičkog uređaja i modificiranih uzoraka

4.5.1. SEM analiza



Slika 19. Mikroskopski prikaz uzoraka pod povećanjem 5.00 KX



Slika 20. Mikroskopski prikazi uzoraka pod povećanjem 25.00 KX

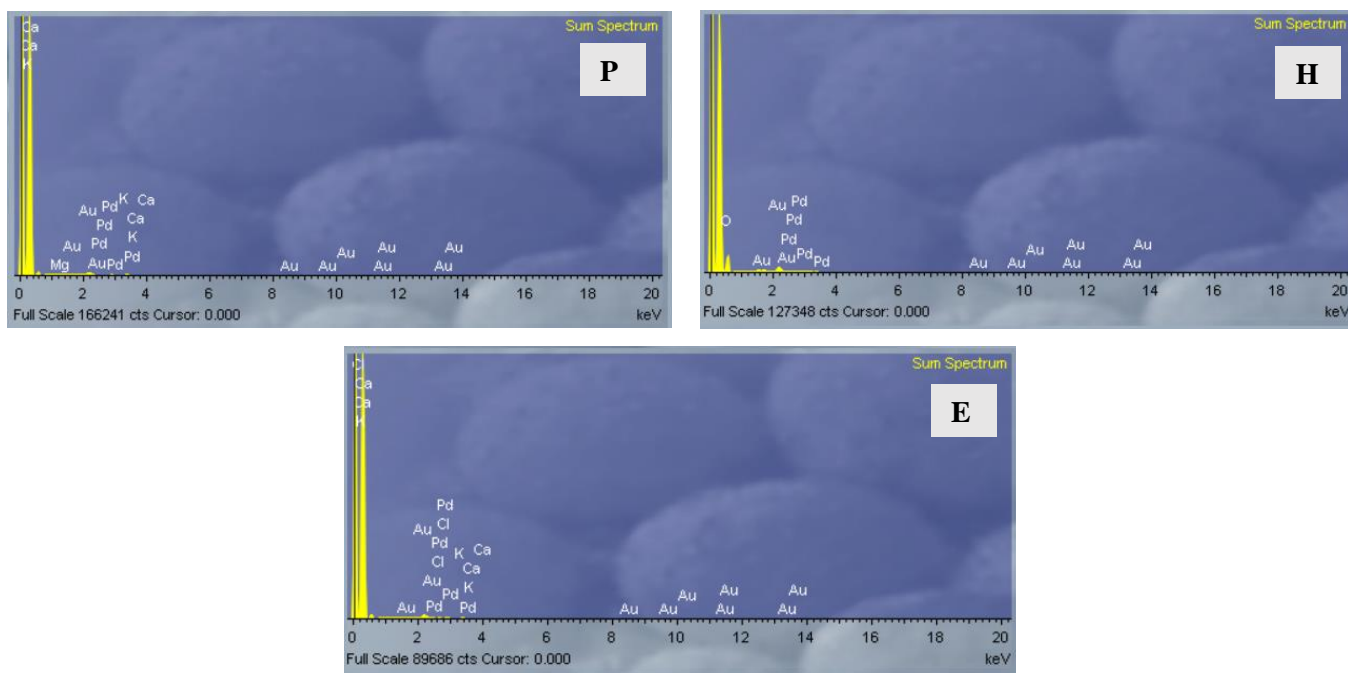
Iz priloženih fotografija dobivenih skenirajućom elektronskom mikroskopijom različitih uvećanja (Slike 19. i 20.) vidljivo je kako uzorci imaju različite površinske strukture, ali sa zajedničkom karakterističnom drvenastom strukturom i morfologijom biljnog tkiva. Vidljivi su dijelovi ksilema i kanalića.

Kod pirolitičkog bio-ugljena (P) može se primijetiti kako je prepun nekih amorfnih tvorbi koje se nisu oksidirale za vrijeme procesa pirolize.

Uzorak modificiran po Hummersu (H) sadrži dosta rupica po materijalu, koje impliciraju na selektivnu oksidaciju biljnog tkiva sa sumpornom kiselinom i kalijevim permanganatom.

Ekspandirani uzorak (E) sličan je pirolitičkom uzorku (P) jer i dalje ima dijelove ksilema zbog nepotpune hidrolize, ali vidljiva je pojava listića samo u malom udjelu.

4.5.2. EDS analiza



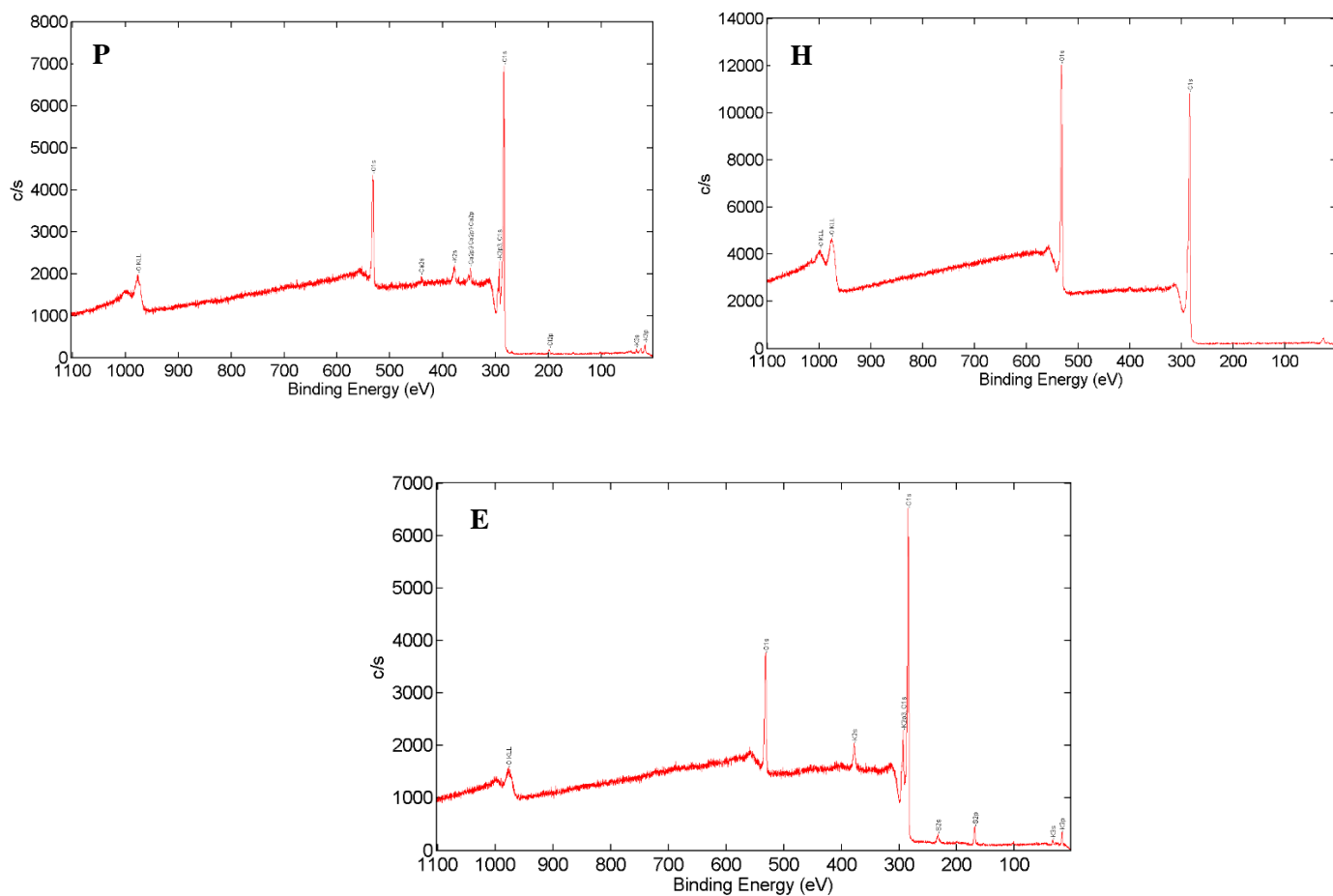
Slika 21. Sumarni spektar kemijskog sastava

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija omogućuje nam određivanje kemijskog sastava uzorka. Iz sumarnih spektara prikazanih na Slici 21., vidljivo je kako najjednostavniji kemijski sastav ima uzorak H. Kod njega je prisutan vrlo visoki intenzitet C i O atoma, dok su ostale mineralne komponente, prisutne u druga dva uzorka, uklonjene uz pomoć oksidansa.

Pirolitički bio-ugljen (P) sadrži zaostale mineralne konstituenete poput: magnezija (Mg), kalcija (Ca) i kalija (K). Ti amorfni silikati su se raščlanili kod uzorka modificiranog po Hummersu (H).

Ekspandirani uzorak (E) po sastavu je vrlo sličan pirolitičkom bio-ugljenu (P). Sadrži kalcij (Ca), kalij (K) i klor (Cl).

4.5.3. XPS analiza

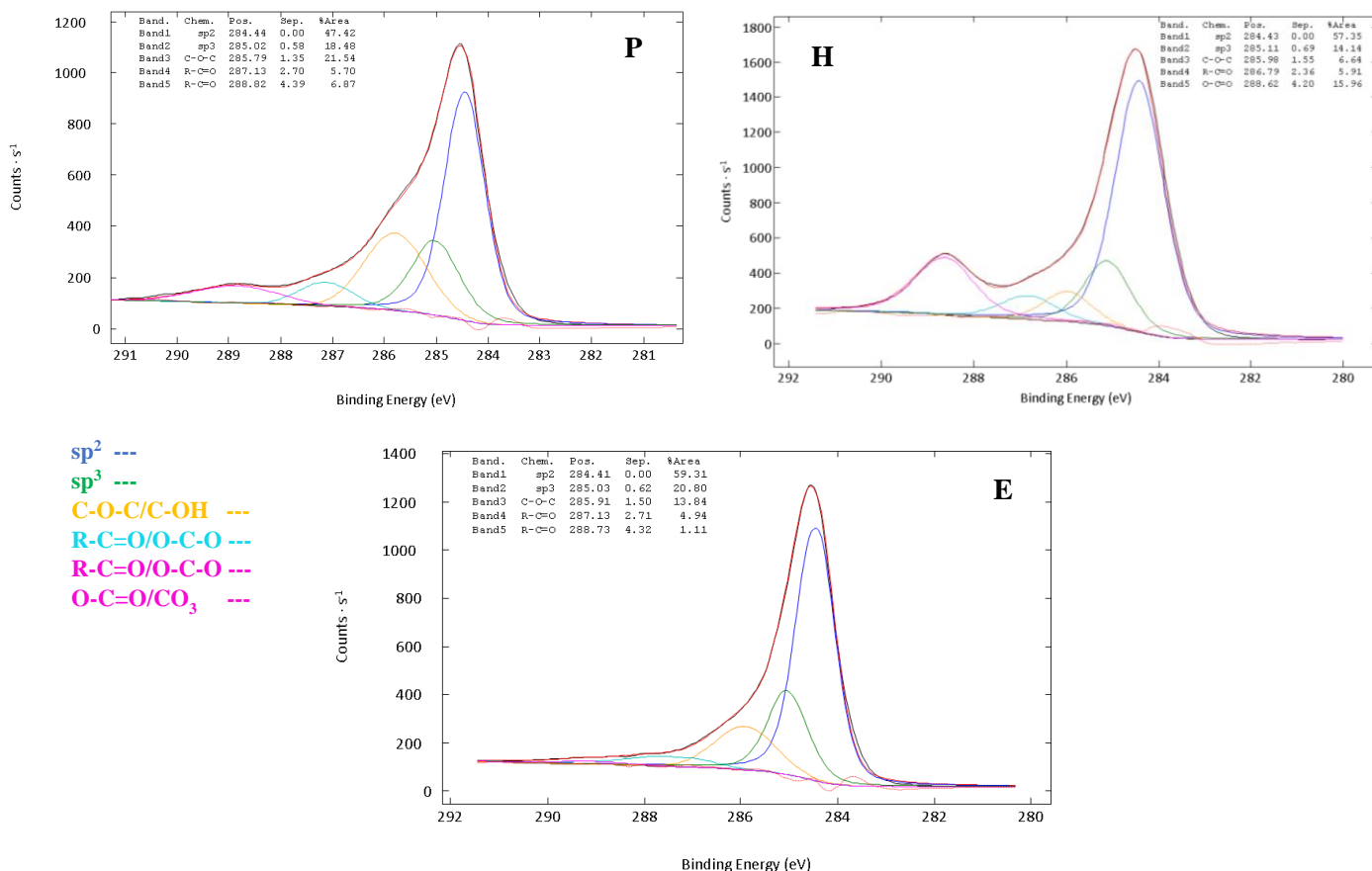


Slika 22. Široki XPS spektar za ispitivane uzorke

Tablica 11. Prikaz zastupljenosti doprinosa pojedinih atoma u uzorcima (at. %)

	C1s	O1s	Cl2p	K2s	Ca2p	S2p
P	77.71	16.28	0.45	4.86	0.70	/
H	73.53	26.47	/	/	/	/
E	82.75	12.60	/	3.23	/	1.41

Iz danih prikaza (Slika 22., Tablica 11.) vidljivo je kako bio-ugljen modificiran Hummersovom metodom (H) ima najjednostavniji elementarni sastav koji čine isključivo ugljikovi i kisikovi atomi. Nekolicina nečistoća prisutna u pirolitičkom bio-uljenu (P), kao što su klor, kalcij i kalij, vjerojatno je zaostala od biomase i nije se dovoljno razgradila. S druge strane, nečistoće u vidu sumpora i kalija prisutne kod expandiranog uzorka (E), potencijalno su zaostale od biomase ili kao rezultat same reakcije pošto je u postupku korišten persulfat.



Slika 23. XPS spektri visoke rezolucije C1s regije

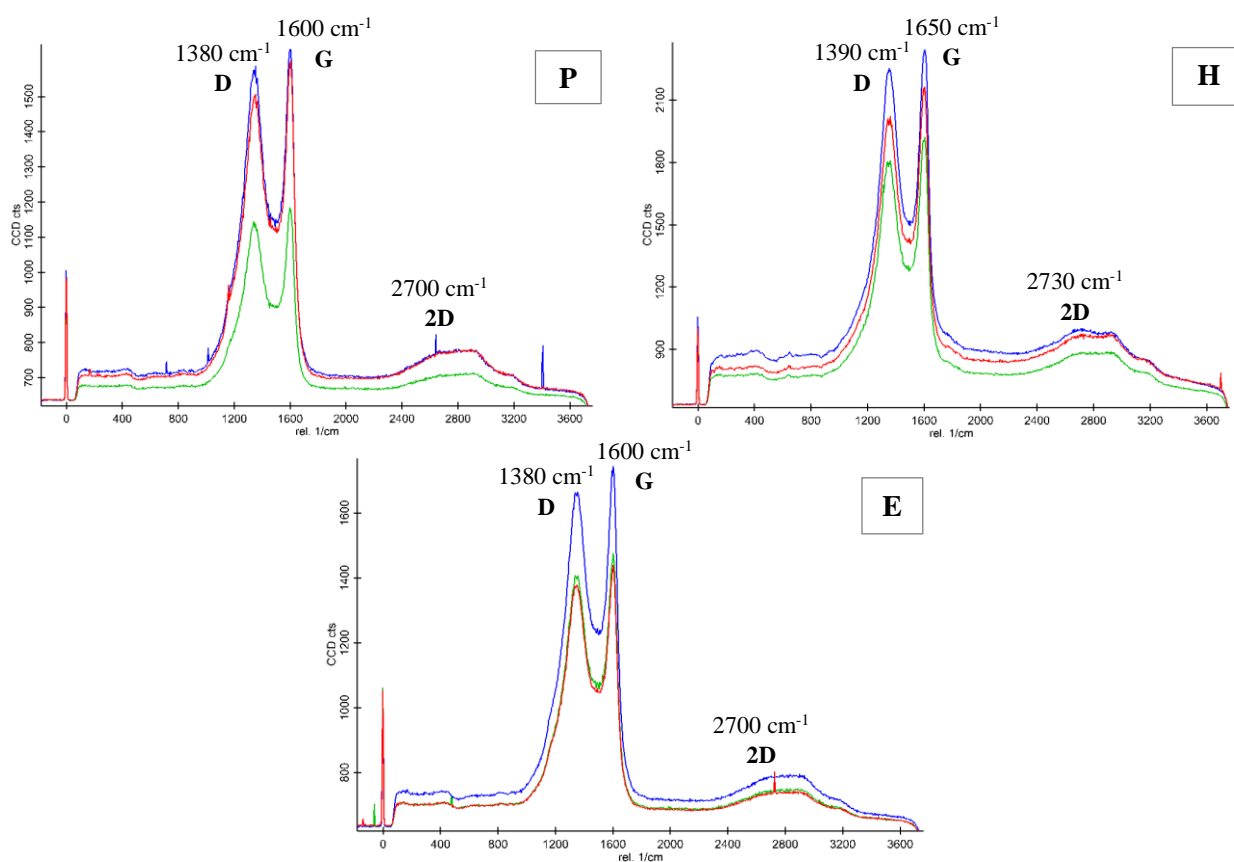
Tablica 12. Prikaz relativne koncentracije pojedinog doprinosa C1s nivou fotoelektrona

	sp ²	sp ³	C-O-C/ C-OH	R-C=O/O-C-O	R-C=O/O-C-O	O-C=O/CO ₃
P	47.42	18.48	21.54	5.70	6.87	/
H	57.35	14.14	6.64	5.91	/	15.96
E	59.31	20.80	13.84	4.94	1.11	/

Iz grafičkog prikaza (Slika 23.) vidljivo je da je u sva tri uzorka C1s spektar konvuliran na pet podvrpca prikazanih različitim bojama i tablično (Tablica 12.), s pripadajućim doprinosima. Kod svih uzoraka prevladava sp² hibridizirana kemijska veza, koja svoj maksimum kemijskog vezanja postiže pri oko 284.4 eV, a okarakterizirana je delokaliziranim π-elektronima. U slučaju pirolitičkog bio-ugljena (P), iduća po zastupljenosti je C-O-C/ C-OH veza koja predstavlja epoksilnu odnosno hidroksilnu vezu s energijom vezanja od 285.79 eV te potom i sp³ hibridizirana kemijska veza s energijom vezanja od 285.02 eV. Kod uzorka modificiranog

Hummersovom metodom (H) drugi najveći udio otpada na O-C=O/CO₃ vezu odnosno na karbonilnu, vrpca se nalazi na 288.62 eV, a potom slijedi sp³ hibridizirana kemijska veza na 285.11 eV. Ekspandirani uzorak (E) ima najveći udio sp³ veza, u usporedbi s ostalim uzorcima, koji zauzima drugo mjesto po zastupljenosti, a slijedi ga C-O-C/ C-OH, odnosno epoksilna tj. hidroksilna veza sa odgovarajućom vrpcom na 285.91 eV.

4.5.4. RAMAN analiza



Slika 24. Ramanov spektar uzoraka na 3 različita mjesta, pobuđeni laserom energije 1.4 mW

Ramanovi spektri uzoraka pobuđenih zelenim laserom valne duljine $\lambda=532$ nm prikazani su na Slici 24. Vidljiva je prisutnost D, G i 2D pikova koji se kod grafitne strukture pojavljuju u rasponima 1200-1500 cm⁻¹, 1500-1800 cm⁻¹ i 2700 cm⁻¹ valne duljine. [33]

D-pik kod sva tri uzorka javlja se u navedenom interval, odnosno pri 1380 cm⁻¹ (P), 1390 cm⁻¹ (H) te 1380 cm⁻¹ (E), ukazujući pri tome na prisutnost defekata pričvršćenih na bazalnu ravninu kristalne rešetke grafita.

Prisutnost G-pika kod sva tri uzorka javlja se na oko 1600 cm^{-1} i to zbog vibracijskih istežanja C-C veze unutar aromatskog prstena, koja su karakteristična za sve sp^2 hibridizirane ugljične forme i dokaz su grafitne prirode u prikazanim uzorcima. [34,35]

Nadalje prisustvo 2D pika na 2700 cm^{-1} dodatno potvrđuje prisutnost grafitne faze. [33]

Ramanov spektar bio-ugljena dobiven u ovom istraživanju istovjetan je već dobivenim rezultatima prikazanim u literature. [36]

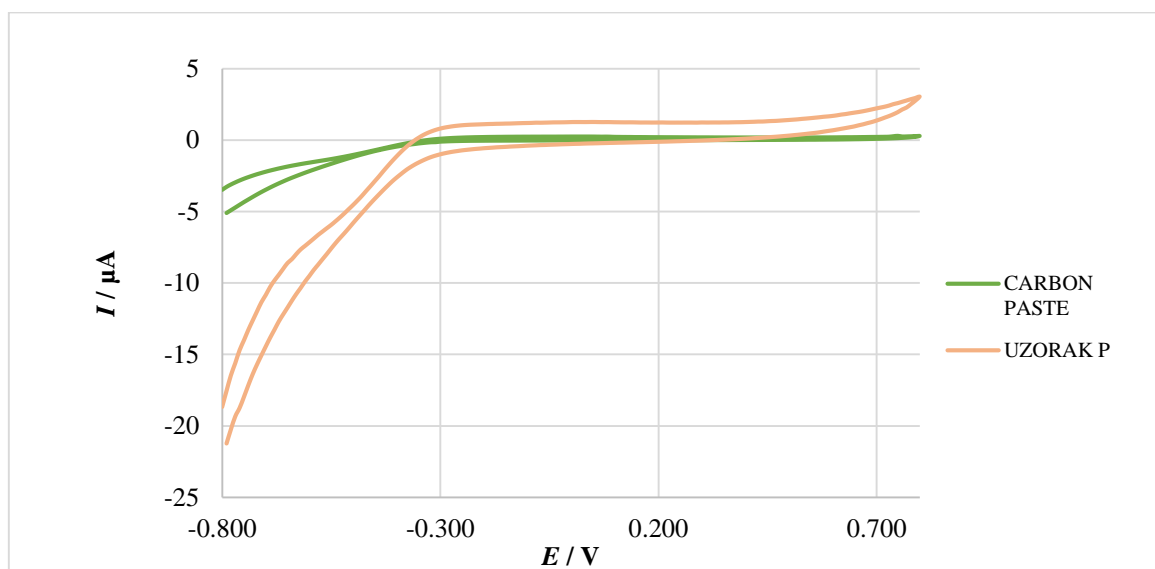
Tablica 13. Omjeri intenziteta I_D/I_G

	P	H	E
I_D/I_G	0,95	0,89	0,95

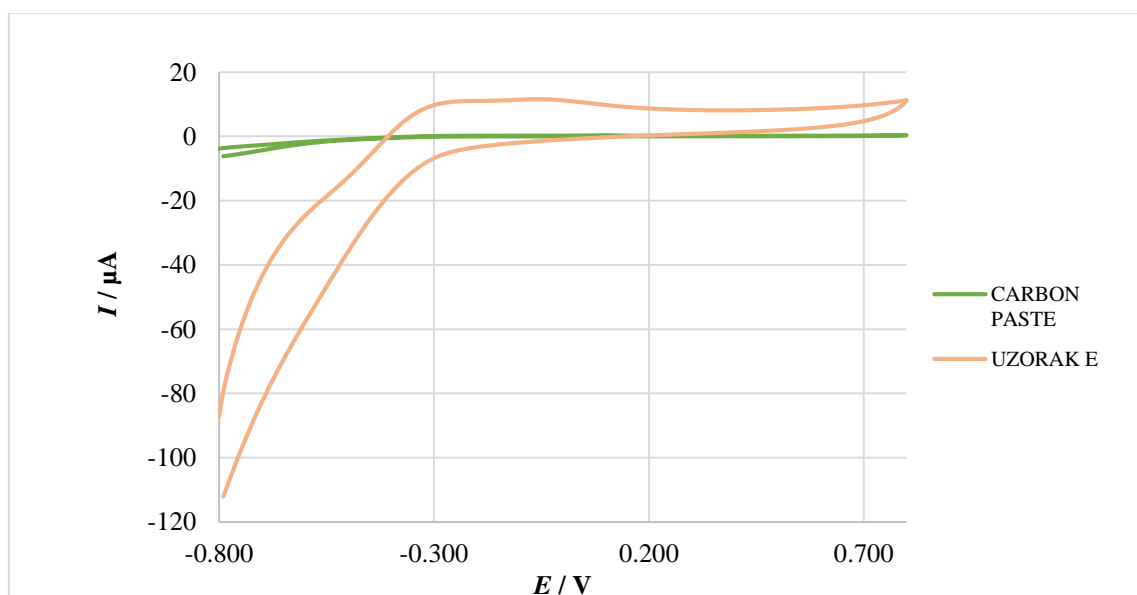
Omjer intenziteta D i G vrpce daje važne informacije jer je obrnuto proporcionalan prosječnoj veličini sp^2 ugljične domene, odnosno omogućuje određivanje udjela kristalografske strukture ugljičnih materijala. [36] Iz prikazane tablice (Tablica 13.) omjera intenziteta vrpce defekata i grafitne vrpce vidljivo je kako uzorak modificiran po Hummersu (H) ima najmanji omjer što znači da ima i najuređeniju strukturu od sva tri ispitivana uzorka.

4.5.5. Ispitivanje vodljivosti metodom cikličke voltametrije (CV)

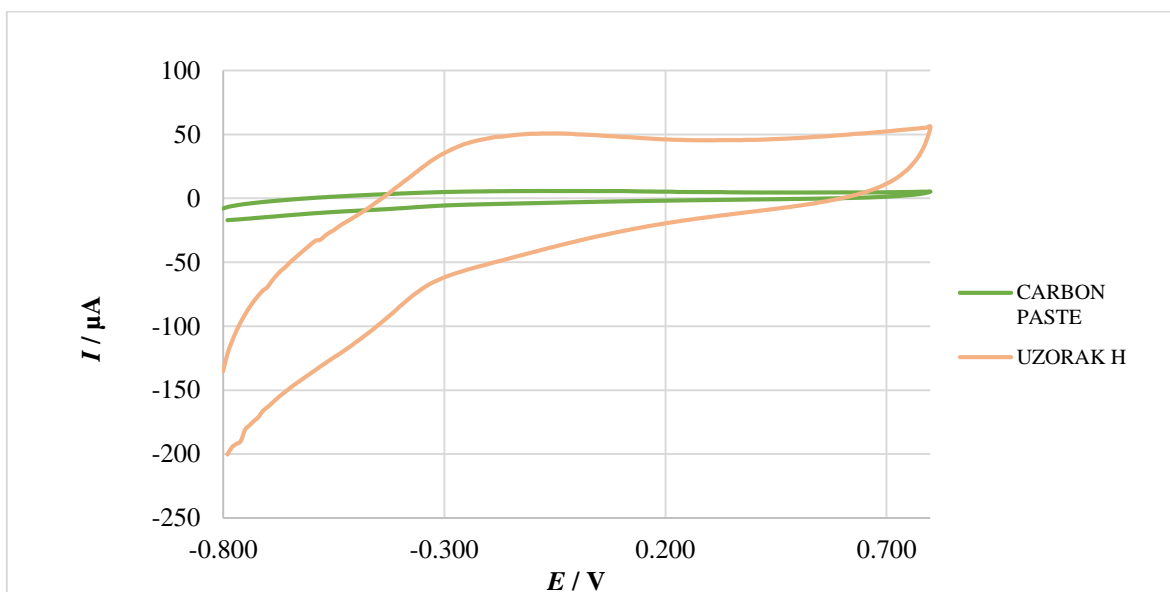
Iz rezultata prikazanih na Slikama 25.- 27., vidljivo je kako je kod svih elektroda nakon nanošenja uzorka došlo do porasta struje što implicira da su svi uzorci aktivni. Na grafovima nema strujnih vrhova koji bi ukazivali na redoks-reakcije, ali prisutno je nabijanje i izbijanje elektrokemijskog dvosloja. Nanošenjem uzoraka povećava se struja i potvrđuje se aktivnost materijala. Ispitivane uzorke međusobno je teško uspoređivati jer je nemoguće napraviti istu početnu elektrodu od ugljikove paste kojom bi se omogućilo ujednačeno mjerenje.



Slika 25. Ciklički voltamogram za pirolitički bio-ugljen

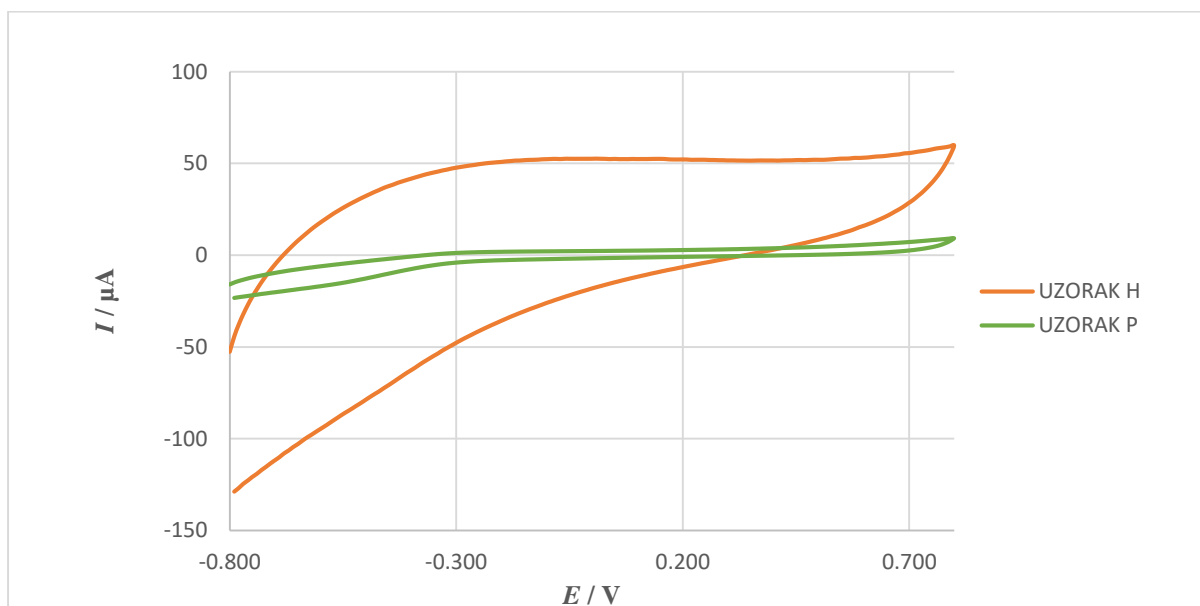


Slika 26. Ciklički voltamogram za ekspanzirani uzorak



Slika 27. Ciklički voltamogram za uzorak modificiran Hummersovom metodom

4.5.6. Ispitivanje specifičnog kapaciteta



Slika 28. Grafički prikaz rezultata cikličke voltametrije

Tablica 14. Prikaz izračunatih specifičnih kapaciteta za pirolitički bio-ugljen i uzorak modificiran po Hummersovoj metodi.

	C_s [F/g]
UZORAK P	0,5475
UZORAK H	7,1250

Iz tabličnog prikaza vidljivo je kako uzorak modificiran po Hummersu (H) ima bolji specifični kapacitet od pirolitičkog bio-ugljena (P).

4.5.7. Električna provodnost

Iz tabličnog prikaza (Tablica 15.) vidljivo je kako sva tri uzorka vode struju, što upućuje na činjenicu da ti materijali imaju delokalizirane π - elektrone karakteristične za sp^2 hibridizaciju.

Prema skali električne provodnosti sve uzorke svrstavamo u poluvodiče, pri čemu pirolitički bio-ugljen (P) ima najveću provodnost, a uzorak H najmanju. [28] U obzir treba uzeti i nemogućnost dobivanja homogeno usitnjenog uzorka prilikom mjerenja što može dovesti do odstupanja mjernih rezultata od stvarnih vrijednosti.

Tablica 15. Izračunate vrijednosti električne provodnosti

	P	H	E
κ [S cm ⁻¹]	2,81	0,45	0,552

5. ZAKLJUČAK

Provedeno istraživanje pokazalo je kako od svih analiziranih uzoraka biomase, upravo „Hrast“ ima najoptimalniji omjer elementarnog sastava, teških metala i kalorijske vrijednosti te je korišten u šaržnom i mikropirolizatorskom sustavu. Uzevši u obzir nastanak dioksina i furana te količinu nastalog bio-ugljena pri različitim temperaturama, za rad u poluindustrijskom mjerilu odabrana je temperatura od 800 °C. Pri toj temperaturi nastaje neznatna količina štetnih plinova, a iskorištenje reakcije je 22 %.

Sa ciljem dobivanja grafen oksida, bio-ugljen kao potencijalni prekursor, modificiran je Hummersovom metodom i persulfatnom interkalacijom. Rezultati morfološke, strukturne i elektrokemijske analize pokazali su kako u niti jednom slučaju nije nastao grafen oksid, ali kako svi ispitivani uzorci imaju željenu grafitnu strukturu. Uzorak modificiran po Hummersu pokazao se najboljim jer ima najizraženiju listićastu morfologiju te najuređeniju strukturu s jednostavnim kemijskim sastavom (C i O). Kao takav, ima najveći potencijal za daljnju kemijsku obradu.

6. LITERATURA

- [1] Rafiq M.K., Bachmann R.T., Rafiq M.T., Shang Z., Joseph S., Long R., Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical Properties of Corn Stover (*Zea mays* L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance, *PLoS ONE* 11 (2016) e0156894
- [2] Mohanty P., Nanda S., Pant K.K., Naik S., Kozinski J.A., Dalai A.K., Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 104 (2013) 485–493
- [3] Chang Y.M., Tsai W.T., Li M.H., Chemical characterization of char derived from slow pyrolysis of microalgal residue, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2014)
- [4] Khan Tushar M.S.H., Mahinpey N., Khan A., Ibrahim H., Kumar P., Idem R., Production, characterization and reactivity studies of chars produced by the isothermal pyrolysis of flax straw, *Biomass Bioenergy* 37 (2012) 97-105
- [5] Kim K.H., Kim J.Y., Cho T.S., Choi J.W., Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*), *Bioresour. Technol.* 118 (2012) 158-162
- [6] Al-Rumaihi A., Shahbaz M., McKay G., Mackey H., Al-Ansari T., A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 167 (2022) 112715
- [7] Leng, L., Huang, H., An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability, *Bioresour. Technol.* 270 (2018) 627-642
- [8] Nidheesh P.V., Gopinath A., Akre A.P., Sreedharan V., Kumar M.S., Potential role of biochar in advanced oxidation processes: A sustainable approach, *Chem. Eng. J.* 405 (2021) 126582
- [9] Hong Y.Z., Wang Z.Y., Jin X.B., Sulfuric acid intercalated graphite oxide for graphene preparation, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3439
- [10] Melezhyk A., Galunin E., Memetov N., *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 98 (2015) 012041
- [11] Alexandrov G.N., Smagulova S.A., Kapitonov A.N., Vasil'eva F.D., Kurkina I.I., Vinkurov P.V., Timofeev V.B., Antonova I.V., Thin partially reduced oxide-graphene films: structural, optical and electrical properties, *Nanotechnologies in Russia* 9 (2014) 363-368
- [12] Neustroev E.P., Nogovitsyna M.V., Solovyova Y.S., Alexandrov G.N., Burtseva E.K., Study of electrical conductivity of thermally reduced graphene oxide, *RENSIT Nanosystems*, 7 (2015) 162-167

- [13] Alam S.N., Sharma N., Kumar L. Synthesis of graphene oxide (GO) by modified Hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO), *Graphene*, 6 (2017) 1-18
- [14] Seiler S., Halbig C.E., Grote F., Rietsch P., Bornert F., Kaiser U., Meyer B., Eigler S., Effect of friction on oxidative graphite intercalation and high-quality graphene formation, *Nature communications*, 9 (2018) 836
- [15] Nachenius R.W., Ronsse F., Venderbosch R.H., Prins W., Biomass Pyrolysis, u: Murzin D.Y., Salmi T., *Advances in Chemical Engineering*, Volume 42, mAcademic Press, 2013., str. 75-134
- [16] Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel* 89 (2010) 913–933
- [17] Alternative Energy Tutorials, Biomass Resources and Biorenewable Resources, <https://www.alternative-energy-tutorials.com/biomass/biomass-resources.html> (pristup 24. studenog 2022.)
- [18] Mohan D., Pittman C.U., Steele Jr., Steele P.H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review, *Energy Fuels* 20 (2006) 848-889
- [19] McKendry P., Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 37–46
- [20] Babu B.V., Biomass pyrolysis: a state-of the-art review, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* (2008) 2, 393-414
- [21] Canadian Biomass, Any renewable energy solution requires extracting the full value of biomass, <https://www.canadianbiomassmagazine.ca/any-renewable-energy-solution-requires-extracting-the-full-value-of-biomass-6499/> (pristup 24. studenog 2022.)
- [22] Uddin M.N., Techato K., Taweekun J., Rahman M.M., Rasul M.G., Mahlia T.M.I., Ashrafur S.M., An Overview of Recent Developments in Biomass Pyrolysis Technologies, *Energies* 11 (2018) 3115
- [23] Shan R., Han J., Gu J., Yuan H., Luo B., Chen Y., A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials, *Resour., Conserv. Recycl.* 162 (2020) 105036
- [24] Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., Ashwath, N., *Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A Technological Review*, *Energies* 5 (2012) 4952-5001
- [25] Xiong, X., Yu, I.K.M., Cao, L., Tsang, D.C.W., Zhang, S., Ok, Y.S., A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control, *Bioresour. Technol.* 246 (2017) 254-270

- [26] Zhou X., Zhu Y., Niu Q., Zeng G., Lai C., Liu S., Huang D., Qin L., Liu X., Li B., Yi H., Fu Y., Li L., Zhang M., Zhou C., Liu J., New notion of biochar: A review on the mechanism of biochar applications in advanced oxidation processes *Chem. Eng. J.* 416 (2021) 129027
- [27] Jeyasubramanian K., Thangagiri B., Sakthivel A., Dhaweethu Raja J., Seenivasan S., Vallinayagam P., Madhavan D., Malathi D., Rathika B., A complete review on biochar: Production, property, multifaceted applications, interaction mechanism and computational approach, *Fuel* 292 (2021) 120243
- [28] Hong S.H., Yuan T.F., Choi J.S., Yoon Y.S., Effects of steelmaking slag and moisture on electrical properties of concrete, *Materials* 13 (2020) 2675
- [29] Raić M., Sačer D., Kraljić Roković M., Structural and capacitive properties of graphene obtained by a green method of graphene oxide reduction, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 33 (2019) 385-393
- [30] Ronewicz K., Kluska J., Heda L., Kardas D., Chemical and physical properties of pine wood during pyrolysis, *Drvna industrija* 68 (2017) 29-36
- [31] Huang H., Liu, J., Liu, H., Evrendilek, F., Buyukada, M., Pyrolysis of water hyacinth biomass parts: Bioenergy, gas emissions, and byproducts using TG-FTIR and Py-GC/MS analyses, *Energy Convers. Manag.* 207 (2020)112552
- [32] Agilent application note 5991-6590EN : Validation of a confirmatory GC/MS/MS method for dioxins and dioxin-like PCBS to meet the requirements of EU regulation 709/2014, 2016
- [33] Karim N., A., Ramli M. M., Ghazali C. M. R., Mothar M. N., Synthetic graphite production of oil palm trunk chip at various heating rate via pyrolysis process, *Mater. Today: Proc.* 16 (2019) 2088-2095
- [34] Perumbilavil S., Sankar P., Rode T.P., Philip R., White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700nm region, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 051104
- [35] Zgang C., Zhang Z., Zhang L., Li Q., Li C., Chen G., Zhang S., Liu Q., Hu X., Evolution of the functionalities and structures of biochar in pyrolysis of poplar in a wide temperature range, *Bioresour. Technol.* 304 (2020) 123002
- [36] Sun Y., Zhang J. P., Wen C., Zhang L., An enhanced approach for biochar preparation using fluidized bed and its application for H₂S removal, *Chem. Eng. Process.* 104 (2016) 1-12