

Optimiranje uvjeta laserske pirolize u svrhu dobivanja pirolitičkih ugljika za primjenu u bioelektrokatalizi

Horvat, Dario

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology / Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:159:528655>

Rights / Prava: [Attribution-NoDerivatives 4.0 International](#)/[Imenovanje-Bez prerada 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-15**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)



**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Sveučilišni prijediplomski studij Biotehnologija**

**Dario Horvat
0058207346**

**Optimiranje uvjeta laserske pirolize u svrhu dobivanja
pirolitičkih ugljika za primjenu u bioelektrokatalizi**

ZAVRŠNI RAD

Naziv znanstveno-istraživačkog ili stručnog projekta: Razvoj novih nanostrukturiranih materijala za primjenu u bio(elektro)katalizi

Mentor: prof. dr. sc. Damir Iveković

Zagreb, 2023. godine

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Završni rad

**Sveučilište u Zagrebu
Prehrambeno-biotehnološki fakultet
Sveučilišni prijediplomski studij Biotehnologija**

**Zavod za kemiju i biokemiju
Laboratorij za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu**

**Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
Znanstveno polje: Biotehnologija**

**Optimiranje uvjeta laserske pirolize u svrhu dobivanja pirolitičkih ugljika za primjenu u
bioelektrokatalizi**

Dario Horvat, 0058207346

Sažetak:

U ovom radu provedeni su preliminarni eksperimenti koji su za cilj imali utvrditi može li se lignosulfonat, kao otpadni produkt iz proizvodnje papira, iskoristiti kao polazna sirovina za dobivanje pirolitičkog ugljika postupkom laserske pirolize. Za dobivanje lignosulfonatnog filma zadovoljavajućih karakteristika korištene su smjese saharoze i lignosulfonata, prethodno hidrotermalno tretirane pri 180 °C tijekom 4 sata. Karakterizacija dobivenih hidrotermalnih produkata provedena je UV-Vis i FTIR spektroskopijom, a morfološka svojstva dobivenih karboniziranih produkata i lignosulfonatnih filmova istražena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Pirolizom lignosulfonatnih filmova fokusiranim laserskim snopom CO₂ lasera ($P = 12500 \text{ W/cm}^2$) priređeni su tanki filmovi pirolitičkog ugljika velike poroznosti i specifične površine. Pokazano je da je morfolologija dobivenih filmova pirolitičkog ugljika neovisna o načinu pripreme lignosulfonatnog filma, što ukazuje na suštinski jednak proces pirolize filmova. Zbog velike specifične površine, priređeni filmovi obećavajući su materijal za imobilizaciju biokatalizatora i pripremu biokatalitičkih elektroda.

Ključne riječi: Lignosulfonat, saharoza, laserska piroliza, hidrotermalna karbonizacija

Rad sadrži: 30 stranica, 12 slika, 2 tablice, 28 literaturnih navoda, 0 priloga

Jezik izvornika: hrvatski

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku pohranjen u knjižnici Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: prof. dr. sc. Damir Iveković

Komentor:

Pomoć pri izradi: Egon Rešetar, mag. ing. bioproc.

Datum obrane: 14. rujna 2023.

BASIC DOCUMENTATION CARD

Undergraduate thesis

University of Zagreb
Faculty of Food Technology and Biotechnology
University undergraduate study Biotechnology

Department of Chemistry and Biochemistry
Laboratory for General and Inorganic Chemistry and Electroanalysis

Scientific area: Biotechnical Sciences
Scientific field: Biotechnology

Optimization of laser pyrolysis conditions for the purpose of obtaining pyrolytic carbons for use
in bioelectrocatalysis

Dario Horvat, 0058207346

Abstract:

In this work, preliminary experiments were conducted with the aim to determine whether lignosulfonate, as a waste product from the paper industry, can be used as a starting material for preparation of pyrolytic carbon by laser pyrolysis. To obtain a lignosulfonate film with satisfactory characteristics, sucrose and lignosulfonate mixtures were used, previously hydrothermally treated at 180 °C for 4 hours. The characterization of the obtained hydrothermal products was carried out by UV-Vis and FTIR spectroscopy, and the morphological properties of the obtained carbonized products and lignosulfonate films were investigated by scanning electron microscopy (SEM). By pyrolyzing the lignosulfonate films with the focused laser beam of a CO₂ laser ($P = 12500 \text{ W/cm}^2$), thin films of pyrolytic carbon with high porosity and specific surface area were prepared. It was shown that the morphology of the obtained pyrolytic carbon films is independent on the method of preparation of the lignosulfonate film, which indicates that the pyrolysis process is essentially equal for all films. Due to the large specific surface area, the prepared films are a promising material for the immobilization of biocatalysts and the preparation of biocatalytic electrodes.

Keywords: Lignosulfonate, sucrose, laser pyrolysis, hydrothermal carbonization

Thesis contains: 30 pages, 12 figures, 2 tables, 28 references, 0 supplements

Original in: Croatian

Thesis is deposited in printed and electronic form in the Library of the Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Kačićeva 23, 10 000 Zagreb

Mentor: Damir Iveković, PhD, Full Professor

Co-mentor:

Technical support and assistance: Egon Rešetar, mag. ing. bioproc.

Thesis defended: September 14, 2023

Sadržaj

1.UVOD.....	1
2.TEORIJSKI DIO	2
2.1. Vrste pirolitičkih ugljičnih materijala i njihova uporaba	2
2.2. Piroliza	2
2.2.1. Mehanizam pirolize	4
2.2.2. Katalitička piroliza	8
2.2.3. Hidrotermalna piroliza (karbonizacija)	11
3.EKSPERIMENTALNI DIO.....	13
3.1. Materijali	13
3.1.1. Kemikalije	13
3.1.2. Instrumentacija	13
3.2. Metode	13
3.2.1. Priprema lignosulfonatnih filmova	13
3.2.2. Laserska piroliza lignosulfonatnih filmova	15
3.2.3. Karakterizacija uzoraka	15
4.REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1. Preliminarna istraživanja o nastajanju filmova lignosulfonata	16
4.2. Laserska piroliza lignosulfonatnih filmova	21
5.ZAKLJUČCI.....	27
6.POPIS LITERATURE	28

1. UVOD

U današnje doba sve se veći naglasak stavlja na iskorištavanje otpada kao sirovine za nove proizvode, stoga je obujam istraživanja u tom području posljednjih godina značajno povećan. Kao vrijedna sirovina pokazala se otpadna biomasa, a posebice drvena biomasa te drugi nusproizvodi i otpad drvne industrije te industrije celuloze i papira, kao što su lignin i lignosulfonati. Lignosulfonati su nusproizvod u industriji celuloze i papira, gdje nastaju prilikom procesa proizvodnje sulfitne celuloze, s godišnjom produkcijom koja premašuje 400 tisuća tona. Najviše se koriste kao jeftino ljepilo u industriji kartona, plastifikator u proizvodnji betona, sredstvo za poboljšanje tla te sredstvo za tretiranje makadama radi sprječavanja prašenja. Tek se u novije vrijeme istražuje uporaba lignosulfonata kao sirovine za dobivanje finih kemikalija.

Jedan od postupaka prevođenja otpadne biomase i drugog organskog otpada bogatog ugljikom u nove proizvode je piroliza, postupak kojim se organska tvar u inertnoj atmosferi i pri visokoj temperaturi prevodi u pirolitički ugljik, gorivo ulje i pirolitički plin (Wang i sur., 2020). Variranjem uvjeta pirolize moguće je dobiti različite funkcionalne ugljične materijale, najčešće visoke poroznosti i velike specifične površine.

Cilj ovog rada bio je istražiti može li se lignosulfonat, kao otpadni produkt industrije celuloze i papira, iskoristiti kao polazna sirovina za dobivanje pirolitičkog ugljika prikladnog za izradu biokatalitičkih elektroda. Kao metoda pirolize odabrana je relativno nedavno razvijena piroliza pomoću laserskog snopa, kod koje se piroliza filma organskog materijala provodi fokusiranim snopom koherentnog infracrvenog zračenja iz plinskog CO₂ lasera. Prednost navedene metode jest velika brzina pirolize (koja se mjeri u sekundama), s obzirom da fokusirani laserski snop tipično postiže snage od desetak tisuća do nekoliko stotina tisuća W/cm², te činjenica da je pomicanjem laserskog snopa po organskom filmu moguće dobiti pirolitički ugljik proizvoljnog oblika, odnosno geometrije. S obzirom da istraživanja vezana uz lasersku pirolizu lignosulfonatnih filmova dosad nisu opisana u literaturi, primarni cilj rada bio je pronaći prikladan način za dobivanje stabilnog i homogenog filma lignosulfonata na planarnoj neporoznoj podlozi te istražiti morfološka svojstva pirolitičkog ugljika dobivenog laserskom pirolizom priređenih filmova, uz različita vremena pirolize, postignuta variranjem brzine prolaska fokusiranog laserskog snopa po površini filma.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Vrste pirolitičkih ugljičnih materijala i njihova uporaba

Pirolitički ugljični materijali su produkti dobiveni pirolitičkim procesima i imaju široku industrijsku primjenu zbog svojih fizikalno-kemijskih svojstava, stabilnosti, ekološke prihvatljivosti i niske cijene. U tradicionalne pirolitičke ugljične materijale ubrajaju se drveni ugljen, aktivni ugljen i čađa. Zbog svoje velike specifične površine, pirolitički ugljični materijali poput aktivnog ugljena koriste se kao snažni adsorbensi, sa širokom primjenom u industriji i uklanjanju zagađivala iz okoliša (Zhou i sur., 2021). Velika specifična površina također omogućuje primjenu pirolitičkih ugljika kao elektrodnog materijala za superkondenzatore, kao što je, primjerice, pirolitički ugljik dobiven iz otpadnih automobilskih guma (Jiang i sur., 2021). Nadalje, pirolitički ugljični materijali koriste se u proizvodnji litij-ionskih baterija. U ovom slučaju pirolitički ugljik dobiva se pirolizom poli(vinil alkohola) te se ova vrsta ugljika i dalje najviše upotrebljava u proizvodnji litij-ionskih baterija, unatoč dostupnosti sigurnijih materijala, koji još uvijek nisu dominantno u primjeni zbog svoje niske električne vodljivosti koja dovodi i do malog kapaciteta baterije (Wang i sur., 2014). Najšire korišten oblik pirolitičkog ugljika svakako je čađa, koja se koristi u automobilskoj industriji kao punilo za automobilske gume, u proizvodnji tonera za printere, kao aditiv u izolaciji električnih kablova, kao crni pigment u proizvodnji boja itd.

2.2. Piroliza

Organska tvar se može prevesti u razne proizvode i energiju biokemijskim i termokemijskim transformacijama. Termokemijske transformacije se baziraju na upotrebi topline, čime se omogućuje brže dobivanje traženog produkta, a najčešće metode u ovom području su izgaranje, piroliza, gasifikacija i ukapljivanje pod visokim tlakom. Piroliza je termokemijska metoda kojom se organska tvar u uvjetima visoke temperature i nedostatka kisika prevodi u tekuće visokoenergetsko gorivo ulje, pirolitički ugljik ili nekondenzirajuće plinovite proizvode (Kan i sur., 2016). Ovaj proces ima potencijal u industrijskoj primjeni jer omogućuje veću brzinu dobivanja željenog proizvoda pri čemu se ostvaruje njegova visokoenergetska vrijednost. Osim u industrijske svrhe, piroliza se može koristiti i u analitičke namjene jer tijekom izvedbe procesa dolazi do pucanja kemijskih veza, što je pogodno za praćenje ponašanja velikih molekula i fragmenata dobivenih pucanjem veza, a posebice u proučavanju raznih polimera.

Praćenjem fragmentacije velikih molekula pri djelovanju topline ustanovljeno je da je fragmentacija karakteristična za svaku molekulu ukoliko se piroliza vrši u istim uvjetima, odnosno ako parametri poput temperature, vremena zagrijavanja i brzine zagrijavanja ostanu nepromijenjeni iste molekule će cijepanjem veza svaki puta rezultirati jednakom raspodjelom fragmenata (Wampler, 2006).

S obzirom na brzinu zagrijavanja i vrijeme zadržavanja krutine, piroliza se može podijeliti na sporu ili konvencionalnu pirolizu, brzu pirolizu i *flash* pirolizu. Za sporu ili konvencionalnu pirolizu karakteristična je niža temperatura zagrijavanja i to uglavnom od 300 °C do 700 °C (iako može biti i malo viša), vrijeme zadržavanja biomase može trajati od nekoliko sati do čak nekoliko dana i pogodna je za čestice širokog raspona veličina (od 5 do 50 mm). Brzina zagrijavanja je vrlo spora i kreće se u rasponu od 0,1 do 1 K/s. Ovaj tip pirolize najčešće se koristi za dobivanje drvenog ugljena iz otpadne biomase jer sporija brzina zagrijavanja i dulje vrijeme zagrijavanja pogoduju reakcijama repolimerizacije koje rezultiraju većim prinosom proizvoda. Za brzu pirolizu karakteristične su veće brzine zagrijavanja (od 10 do 200 K/s), temperature zagrijavanja koje se kreću u rasponu od 600 do 1000 °C, a vrijeme zagrijavanja je od 0,5 do 10 s. Kod *flash* pirolize, kao što i sam naziv sugerira, brzina zagrijavanja je najveća i iznosi 10^3 do 10^4 K/s, vrijeme zadržavanja je kraće od 0,5 s, a radna temperatura se kreće u rasponu od otprilike 800 do 1000 °C. Brza i *flash* piroliza se zbog velike brzine zagrijavanja i kraćeg vremena trajanja procesa posebice koriste za dobivanje visokoenergetskog gorivog ulja iz biomase s prilično visokim prinosom, koji se kod brze pirolize kreće od 50 do 70 %, a kod *flash* pirolize su moguća iskorištenja i do 80 % (Kan i sur., 2016). Tipične vrijednosti parametara pirolize prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Tipične vrijednosti parametara u pirolitičkim procesima (preuzeto i prilagođeno iz: Demirbas i Arin, 2002)

	Konvencionalna piroliza	Brza piroliza	<i>Flash</i> piroliza
Temperatura pirolize (K)	550 - 950	850 - 1250	1050 - 1300
Brzina zagrijavanja (K/s)	0,1 - 1	10 - 200	> 1000
Veličina čestica (mm)	5 - 50	< 1	< 0,2
Vrijeme zadržavanja čestica (s)	450 - 550	0,5 - 10	< 0,5

2.2.1. Mehanizam pirolize

Kao obnovljivi izvor energije i biomasa koja se najčešće podvrgava pirolitičkim procesima u svrhu dobivanja visokoenergetskih proizvoda, u najnovije vrijeme koristi se biomasa lignoceluloznog podrijetla. Navedena biomasa pretežito se sastoji od celuloze, hemiceluloze i lignina. Celuloza je ravnolančani polimer koji sadrži glukozne jedinice, dok hemiceluloza ima amorfnu polimernu strukturu u kojoj se nalaze i neke heksoze i pentoze. Lignin je složena makromolekula koja sadrži aromatske skupine poput sinapilnog, koniferilnog i kumarilnog alkohola (Hameed i sur., 2019). Među navedene tri glavne komponente postoje jasne razlike koje se uočavaju tijekom procesa pirolize i također dolazi do njihovih međusobnih interakcija prilikom različitih stadija koji se javljaju tijekom pirolize. Zasebnim proučavanjem ponašanja svake od navedenih komponenata uočeno je da je termički najnestabilnija hemiceluloza čija se termička razgradnja odvija u rasponu od 250 do 350 °C, pri čemu valja napomenuti da je najistaknutiji predstavnik ove skupine ksilan. Hemicelulozu prati celuloza koja je termički malo stabilnija i njena razgradnja javlja se pri 325 do 400 °C. Najstabilnija komponenta lignocelulozne sirovine je lignin, čija se razgradnja odvija u temperaturnom rasponu od 300 do 500 °C. Tijekom pirolize ovih komponenata javljaju se razne reakcije (dehidracija, depolimerizacija, izomerizacija, aromatizacija, dekarboksilacija i pougljenje) i dolazi do mnogih interakcija među raznim grupama i stoga je prilično zahtjevno detaljno opisati cjelokupan mehanizam pirolize. Generalno se ovaj proces može podijeliti na 3 faze:

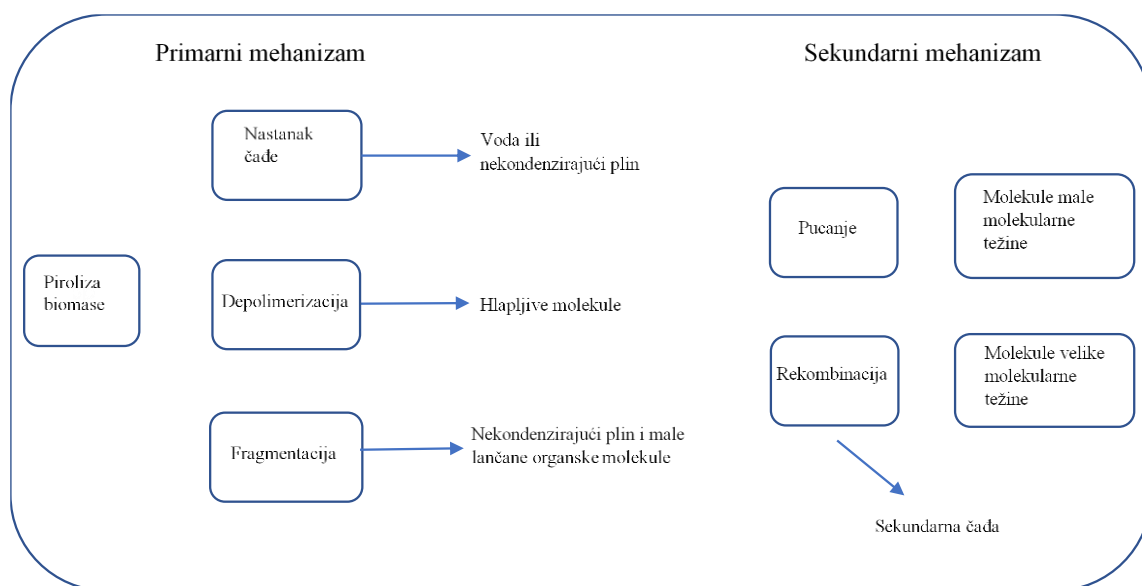
- 1) početno isparavanje (pougljenje)
- 2) primarna razgradnja (depolimerizacija i fragmentacija)
- 3) sekundarne reakcije (kreiranje ulja i repolimerizacija) (Kan i sur., 2016).

U prvoj fazi, pougljenjivanju, dolazi do konverzije biomase u čvrsti ugljični materijal koji je aromatske i policikličke strukture jer je nastao povezivanjem nastalih benzenskih prstenova. Ovaj proces popraćen je i isparavanjem preostale slobodne vode ili oslobađanjem nekondenzirajućih plinova. Druga faza, depolimerizacija, popraćena je razgradnjom polimera na njihove manje strukturne jedinice, monomere. Pucanjem veza između monomera posljedično se smanjuje stupanj polimerizacije. Nastali monomeri se međusobno povezuju u manje jedinice radi stabilizacije, ali i dalje se mogu depolimerizirati. Depolimerizacija se vrši sve dok ne nastanu hlapljivi produkti. Nakon depolimerizacije u primarnim reakcijama preostaje još samo fragmentacija. U ovom procesu dolazi do nastajanja raznih kovalentnih veza unutar polimera, pa čak i jedinica monomera koje se povezuju u polimere. Ovakvo povezivanje posljedično rezultira nastankom nekondenzirajućih plinova i malih lančanih organskih

molekula (Uddin i sur., 2018).

Kada hlapljivi produkti oslobođeni u prethodnim procesima postanu nestabilni pri određenim temperaturnim uvjetima u reaktoru, može doći do procesa njihova kreiranja i repolimerizacije. U reakcijama kreiranja dolazi do pucanja veza unutar molekula i kao rezultat se formiraju spojevi manjih molekulskih masa. Nasuprot reakcijama kreiranja mogu se dogoditi i reakcije repolimerizacije, koje rezultiraju suprotnim efektom – manje molekule povezuju se, odnosno repolimeriziraju, u spojeve većih molekulskih masa. Tako nastali polimeri mogu izgubiti svoju hlapljivost. U nekim situacijama ovakve reakcije rekombinacije (repolimerizacije) rezultiraju nastankom sekundarnog čvrstog ugljičnog ostatka (Collard i Blin, 2014).

Sve tri gore navedene faze mehanizma pirolitičke reakcije prikazane su na slici 1.

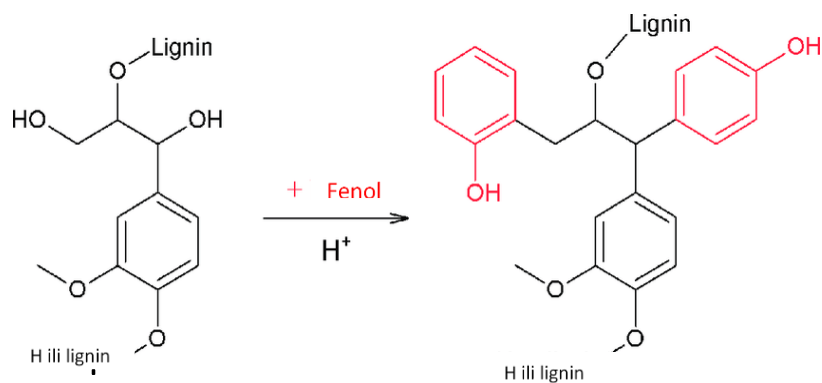


Slika 1. Shematski prikaz primarnih i sekundarnih procesa koji se javljaju tijekom pirolize biomase (preuzeto i prilagođeno iz: Uddin i sur., 2018)

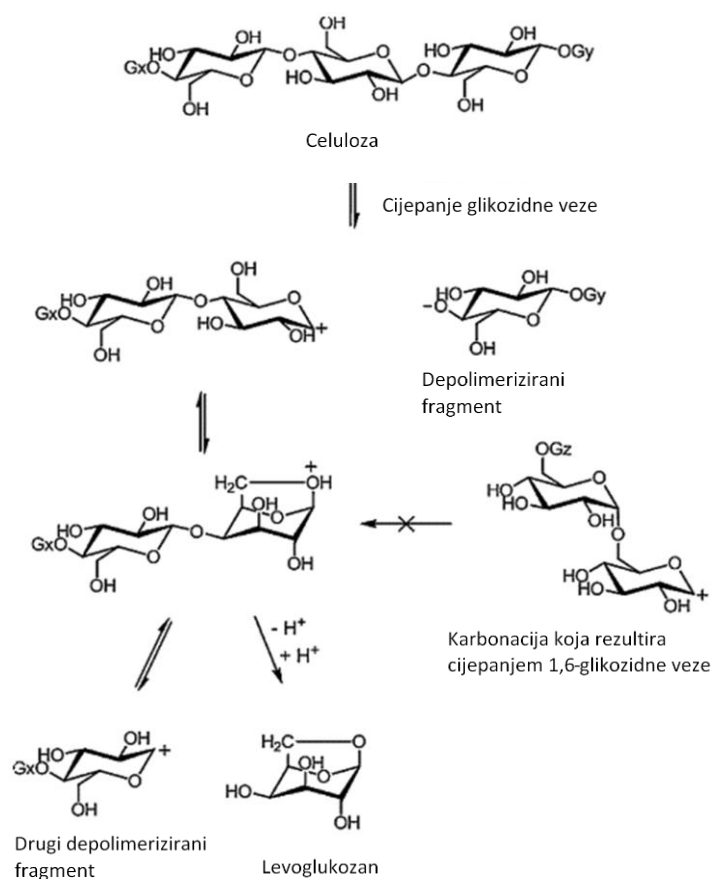
Uz gore navedene karakteristike procesa koji se javljaju tijekom pirolize potrebno je napomenuti da pojava hlapljivih molekula uvelike ovisi o brzini zagrijavanja i samoj temperaturi procesa. Niže brzine zagrijavanja favoriziraju nastajanje hlapljivih komponenata jer dolazi do sporije pregrupacije veza unutar polimera s obzirom da samo najslabije veze unutar njega pucaju dok ostale ostaju stabilne. Shodno tome, visoke temperature uzrokuju

naglije i simultanije pucanje većeg broja veza i posljedično dolazi do oslobađanja hlapljivih molekula. Na nižim temperaturama u rasponu od 250 do 500 °C najprisutnija je pojava pougljenjivanja te isparavanje slobodne vode. Generalno navedeni temperaturni raspon pogoduje i depolimerizaciji, ali ona u tim uvjetima nije posebno izražena jer nema dovoljno puno dovoljno slabih veza čijim bi pucanjem depolimerizacija bitnije utjecala na dobivanje proizvoda u tom stadiju. Za veći utjecaj depolimerizacije potrebna je ipak veća temperatura, posebice ukoliko prelazi 600 °C. Pri toj temperaturi puca dovoljno veza da depolimerizacija bitnije utječe na dobivene produkte reakcije. Pri temperaturama većim od 800 °C sve više do izražaja dolaze reakcije rekombinacije koje dovode do nastanka policikličkih aromatskih ugljikovodika (Collard i Blin, 2014).

Također, jedna od vrlo bitnih stavki koje utječu na kompleksnost proučavanja mehanizama pirolitičkih procesa je činjenica da se navedeni procesi unutar same pirolize djelomično preklapaju uslijed preklapanja temperaturnih vrijednosti i shodno tome dolazi i do preklapanja i međusobne interakcije ne samo glavnih sastavnica biomase (hemiceluloze, celuloze i lignina) nego dolazi i do međusobne interakcije raznih međuprodukata tih reakcija. Teško je predvidjeti i opisati sve moguće interakcije jer i sam sastav biomase varira od uzorka do uzorka. Međutim neke vrlo bitne interakcije među sastavnicama biomase su dobro proučavane i opisane. Uslijed reakcija dehidracije, depolimerizacije, izomerizacije, dekarboksilacije, pougljenjivanja i nastajanja aromatskih spojeva dolazi do interakcije među raznim novonastalim skupinama i te interakcije mogu rezultirati različitim inhibicijama i aktivacijama određenih spojeva. Tako primjerice reakcije između lignina i hemiceluloze favoriziraju nastajanje fenola na bazi lignina (slika 2) dok s druge strane negativno utječu na stvaranje ugljikovodika. Međusobnim interakcijama celuloze i hemiceluloze ne dolazi do bitnijih inhibicija ili aktivacija tako da ove interakcije nisu pokazale bitan utjecaj na nastajanje pirolitičkih proizvoda. S druge strane uočen je veći utjecaj na proizvode pirolize ukoliko dolazi do interakcija između lignina i celuloze. U ovom slučaju lignin bitno utječe na formiranje šećera levoglukozana (slika 3) na način da ometa njegovu polimerizaciju koja nastupa razgradnjom celuloze (levoglukozan je glavni produkt razgradnje celuloze) i kao rezultat na kraju procesa dobije se manji prinos pirolitičkog ugljika (Kan i sur., 2016).



Slika 2. Mehanizam fenolizacije lignina (prema Klapiszewski i sur., 2018)



Slika 3. Mehanizam nastajanja levoglukoza depolimerizacijom celuloze (prema Patwardhan i sur., 2009)

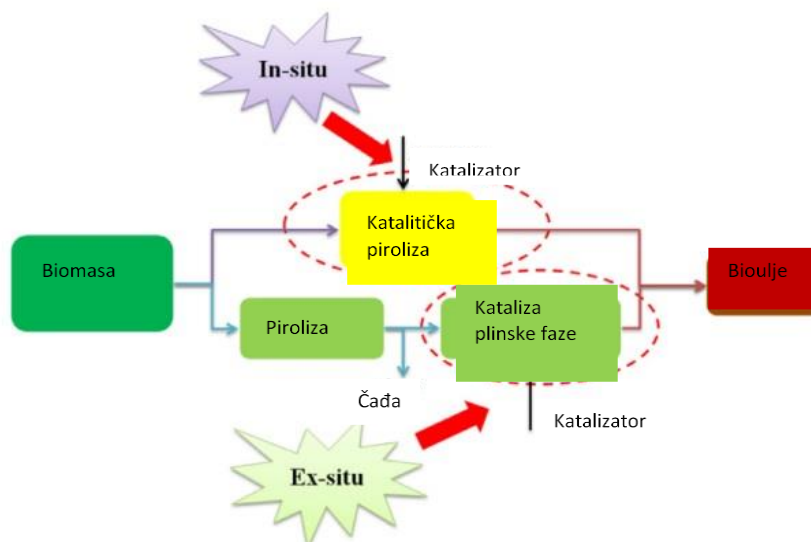
2.2.2. Katalitička piroliza

U svrhu dobivanja što kvalitetnijih proizvoda pirolitičkom obradom lignocelulozne biomase nastoji se upotrebljavati sve dostupne tehnologije i metode, a jedna od njih je i upotreba katalizatora u pirolizi. Klasičnom, nekataliziranom pirolizom produkti reakcije se dobivaju daleko manjom brzinom jer su spojevi koji se obrađuju prilično velike i kompleksne molekule koje se prilično oksigenirane. Primjenom katalizatora nastoji se skratiti vrijeme dobivanja traženih proizvoda, pri čemu se katalizatori mogu dodavati u reakciju pri raznim operativnim stadijima (Venderbosch i Prins, 2010).

Katalitička piroliza se generalno može provesti na dva načina. Prvi način je dodavanje katalizatora direktno u proces pirolize (direktan dodatak u biomasu u reaktoru) i ovaj tip katalize se zove *in situ* pirolitička kataliza. U ovom tipu katalize, piroliza biomase i konverzija pomoću katalizatora događaju se istovremeno pri istim parametrima jer se nalaze zajedno u istom bioreaktoru. Posljedica toga je nemogućnost bolje i zasebne kontrole biomase i katalizatora podešavanjem temperature. In situ konfiguracija favorizira pucanje pirolitičkih fragmenata, a istovremeno smanjuje mogućnost ponovne polimerizacije dobivenih produkata.

Drugi način je dodatak katalizatora *ex situ*. U ovom slučaju katalizator se ne miješa direktno sa biomasom u bioreaktoru već se dovodi u interakciju s pirolitičkim plinom nastalim u procesu pirolize. Ovo znači da se piroliza i kataliza događaju odvojeno i u odvojenim reaktorima, odnosno prvo nastupa piroliza u jednom reaktoru, a nakon toga kataliza pirolitičkog plina u drugom reaktoru. S obzirom na odvojenost tih procesa moguće ih je zasebno optimizirati i time se postiže bolja kvaliteta proizvoda. Unatoč tome neke katalizatore je pogodnije dodati u proces pirolize metodom *in situ* katalize.

Na slici 4 prikazan je shematski pregled *in situ* i *ex situ* katalize (Wang i sur., 2017).



Slika 4. *In situ* i *ex situ* kataliza pirolize (prema Wang i sur., 2017)

Osim što se upotrebom katalizatora skraćuje vrijeme potrebno za nastajanje produkta, njihova primjena također može rezultirati provođenjem pirolize pri nižim radnim temperaturama, čime se smanjuju i energetske troškovi, a moguće je i postizanje većeg prinosa i bolje raspodjele nastalih produkata (Zhang i sur., 2018).

S obzirom da se u proizvodima nastalim pirolitičkom obradom vrlo često nalazi visok udio kisika koji otežava sam proces, upotreba katalizatora često je i nužna. Povijesno gledano najupotrebljavaniji katalizator je zeolit, a uz njega su vrlo zanimljive i razne anorganske soli, metalni oksidi i neki drugi kompleksni spojevi (Wang i sur., 2020). Zeoliti svoju sposobnost katalize mogu zahvaliti svojoj strukturi koja je prilično kompleksna i sastoji se od mnogo pora različitih veličina koje im omogućuju selektivnost prema molekulama i spojevima određenih veličina (primjerice selektivnost na benzen i neke druge monoaromatske spojeve). Oni u takvim spojevima najčešće favoriziraju reakcije krekiranja, gubitka slobodne vode te izlazak molekula kisika iz njihovih struktura čime se postiže bolja kvaliteta bio-ulja (Norouzi i sur., 2021). Anorganske tvari mogu imati velik utjecaj na formiranje određenih produkata tijekom pirolitičke razgradnje pojedinih sastavnica biomase i pri tom su naglašeni razgradnja biomase te nastajanje pirolitičkog ugljika. Pravilnom primjenom anorganskih soli moguće je optimizirati pojedine procese. Primjerice, prisutnost kalija pomiče ravnotežu u smjeru nastajanja molekula manje mase i pirolitičkog ugljika uz sniženje temperature razgradnje, a negativno utječe na nastanak glavnog produkta razgradnje celuloze, levoglukozana. Kalij se

javlja kao sastavni dio pepela i potrebno je reducirati njegov udio ukoliko se želi povećati prinos levoglukozana, a to se omogućuje pranjem biomase u vodi ili kiseline. Ako se želi povećati prinos pirolitičkog ugljika, potrebno je povećati udio kalija, primjerice kupkom biomase u kalijevim solima.

Uz navedene katalizatore u brzom pirolizi sve se više koriste i metalni oksidi kao katalizatori. Njihova zanimljivost leži u činjenici što imaju visok redoks potencijal koji pozitivno djeluje na smjer nastajanja produkata pri nižoj temperaturi i promoviraju redukciju kisika zbog čega je favorizirano nastajanje ugljikovodika i pri tom su novonastali produkti stabilniji (Zhang i sur., 2018).

Posljednjih godina sve se više istražuje utjecaj katalizatora na pirolizu u svrhu dobivanja grafena. Grafen je relativno novootkriven jednoslojni oblik ugljika koji ima karakteristično uređenu strukturu. Ugljikovi atomi su u ovoj strukturi povezani kovalentno putem sp^2 hibridizacije i tvore dvodimenzionalnu strukturu u obliku pčelinjeg saća. Ovakva struktura omogućuje grafenu veliku vlačnu čvrstoću zahvaljujući kojoj je 300 puta jači od čelika (Norouzi i sur., 2021). Grafen je vrlo privlačan ne samo zbog svoje vlačne čvrstoće nego i zbog svojih izvanrednih sposobnosti provođenja elektriciteta i topline te svoje velike specifične površine zahvaljujući kojoj može poslužiti kao izvrstan adsorbens za vezanje različitih molekula (poput primjerice proteina). Kao polazište za dobivanje grafena, biomasa može poslužiti kao izvrstan supstrat s obzirom da je bogata ugljikom, pri čemu se nastajanje grafena pospješuje pirolizom biomase uz dodatak katalizatora. Najnovije metode dobivanja grafena uključuju upotrebu metalnih katalizatora, čime se pospješuju elektrokemijske sposobnosti grafena (Zhang i sur., 2016).

Najčešći metalni kationi koji pospješuju nastajanje grafena su željezo, kobalt, nikal i bakar i oni snizuju temperaturu tijekom pirolitičke reakcije do čak 500 °C. Ovi katalizatori omogućuju preraspodjelu ugljikovih atoma do uređene dvodimenzionalne strukture koja čini grafen. Piroliza s ciljem dobivanja grafena može se vršiti na tankim ugljičnim filmovima koji se, ukoliko dođe do nastanka grafena, mogu koristiti kao primjerice baterije, kondenzatori ili elektrokemijski senzori (Johnson i Faber, 2011).

Prilikom grafitizacije uz željezove soli kao katalizator javljaju se međuprodukti poput željezovih oksida te elementarno željezo i željezov karbid. Točan mehanizam grafitizacije nije poznat, ali je poznato da nastalo elementarno željezo i željezov karbid pokreću grafitizaciju pri relativno niskim temperaturama (700-800 °C) zbog njihove male veličine. Željezo uz nikal

pokazuje veću katalitičku aktivnost za grafitizaciju nego bakar zato što ima veću topljivost ugljika, odnosno može otopiti veću količinu ugljika, a i nastajanje željezovih karbida također pospješuje grafitizaciju zbog svoje metastabilnosti (Hunter i sur., 2022).

2.2.3. Hidrotermalna piroliza (karbonizacija)

Osim u inertnoj atmosferi pri visokoj temperaturi, piroliza se može provesti i u vodenoj otopini pri nižim temperaturama. Hidrotermalna piroliza (često nazivana i hidrotermalnom karbonizacijom) je metoda dobivanja ugljičnih materijala koristeći vodenu fazu i biomasu pri čemu se radna temperatura kreće između 180 i 250 °C (Correa i sur., 2019). Proces kreće od pretvorbe biomase bogate ugljikohidratima u hidroksimetilfurfural. Ugljikohidrati koji se koriste kao prekursori u reakciji dobivanja hidrotermalnog ugljika jesu glukoza, saharoza, ksiloza i škrob. Oni se otope ili dispergiraju u vodi, stave u autoklav i drže na temperaturi od 140-280 °C (Yu i sur., 2012). Reakcije do kojih dolazi u procesu dobivanja hidrotermalnog ugljika jesu dehidracija i retroaldolna kondenzacija. Kiselom hidrolizom lignocelulozne biomase najvećim dijelom nastaje D-izomer glukoze, koja se dalje nizom dehidratacijskih i kondenzacijskih reakcija prevodi u netopljivi, karbonizirani produkt. Tokom procesa proizvodnje hidrotermalnog ugljika, samo će ugljikohidratna frakcija biomase biti pretvorena u karbonizirani ostatak, dok će ostale frakcije poput proteina i aminokiselina hidrolizirati u organske molekule ili ostati nepromijenjene. Postupak proizvodnje hidrotermalnog ugljika iz otpada može biti kompliciran jer mogu biti prisutne i tekuća i plinovita faza pa je reakciju potrebno provoditi pri višim temperaturama, a to rezultira i manjim prinosom te povećanom proizvodnjom CO₂. Reakcije dobivanja hidrotermalnog ugljika moraju se provoditi u kiselom mediju kako bi se pospješila hidroliza celuloze i daljnja dehidracija šećera do hidrotermalnog ugljika. Ukoliko se reakcija provodi u lužnatom mediju, ona može dovesti do depolimerizacije lignina i odvajanja od celuloze što može biti i prednost te prvi korak ka daljnjoj pirolizi. Hidrotermalni ugljik svoju primjenu našao je u obogaćivanju tla, kao katalizator, u pročišćavanju vode, pohrani energije i odvajanju CO₂ (Titirici i sur, 2012).

Posebno interesantan produkt hidrotermalne karbonizacije mono- i disaharidnih prekursora su karbonizirane ugljične nano- i mikrosfere. U istraživanju Qi i sur. istraživao je mehanizam dobivanja ugljičnih mikrosfera iz saharoze pomoću hidrotermalne karbonizacije. Uočeno je da nije došlo do formiranja čvrstih ostataka kada je reakcija trajala 2,5 sata ili kraće. Konačno, ugljične sfere formiraju se u dva stupnja, pri čemu u prvom stupnju dolazi do nastajanja

hidroksimetilfurfurala te njegove polikondenzacije uz nastajanje primarnih sferičnih nanočestica, koje u drugom stupnju aglomeriraju u veće sferične čestice hidrotermalnog ugljika.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

U radu je korišten natrijev lignosulfonat tvrtke Sigma-Aldrich, prosječne M_w od 52000 i prosječne M_n od 7000. Kao katalizator pirolize korišten je $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ *p.a.* čistoće. Saharoza korištena za pripremu lignosulfonatnih filmova bila je konzumne čistoće. Inertna atmosfera tijekom pirolize osigurana je provođenjem dušika čistoće 99,996 % kroz pirolitičku ćeliju.

3.1.2. Instrumentacija

Za vaganje uzoraka korištena je analitička vaga Mettler AE 163. Mjerenje pH provedeno je s pH-metrom Lab 850 tvrtke Schott Instruments. Hidrotermalna karbonizacija provedena je u laboratorijskom autoklavu s teflonskim umetkom vlastite konstrukcije, zagrijavanom u sušioniku ST-05 tvrtke Instrumentaria. Za miješanje uzoraka korištena je magnetska mješalica MM-529 tvrtke Tehnica Železniki, a za centrifugiranje centrifuga IKA miniG fiksne brzine od 6000 rpm. Spektrofotometrijska mjerenja provedena su pomoću dvoznačnog UV-Vis-NIR spektrofotometra Specord 200 tvrtke Analytik Jena, a FTIR spektroskopija provedena je pomoću spektrometra SpectrumTwo tvrtke Perkin Elmer, s dijamantnim ATR dodatkom i termoelektrično stabiliziranim DTGS detektorom. Laserska piroliza odabranih uzoraka provedena je pomoću CO_2 lasera OmTech 40W tvrtke OmTech. Za morfološku analizu uzoraka korišten je pretražni elektronski mikroskop (SEM) Tescan Vega 3 LMU. Na slici 5 prikazani su neki od uređaja korištenih u izvedbi eksperimenta.

3.2. Metode

3.2.1. Priprema lignosulfonatnih filmova

Kao smjesa za pripremu lignosulfonatnih filmova korištena je otopina dobivena hidrotermalnim tretmanom smjese saharoze i lignosulfonata, u kojoj je masena koncentracija oba spoja iznosila 120 g/L. Smjesa je zagrijavana na temperaturama između 120 i 180 °C u laboratorijskom autoklavu s teflonskom reakcijskom posudicom ($V = 50$ mL), tijekom 1, 2, 4, 12 i 24 h. Nakon završene hidrotermalne reakcije, iz dobivenih otopina centrifugiranjem su izdvojeni čvrsti produkti karbonizacije te obilno isprani deioniziranom vodom i osušeni preko



Slika 5. Laboratorijska instrumentacija korištena u radu. S lijeva na desno, prvi red: CO₂ laser OmTech 40 W i spektrofotometar Specord 200, Analytik Jena. S lijeva na desno, drugi red: FTIR spektrometar SpectrumTwo, Perkin Elmer i SEM Tescan Vega 3.

noći na 60 °C. Bistre otopine nakon hidrotermalnog tretmana smjese saharoze i lignosulfonata pohranjene su u zatvorenim kivetama i do uporabe čuvane u mraku.

Na identičan način pripremljene su i otopine za pripremu lignosulfonatnih filmova koje su u svom sastavu sadržavale ione Fe²⁺ kao katalizator pirolize. U 50 mL prethodno opisane otopine dodano je 4,5 mL otopine FeSO₄, koncentracije 0,1 mol/dm³, te je otopina podvrgnuta hidrotermalnom tretmanu kako je ranije opisano.

Za pripremu lignosulfonatnih filmova, otopina nakon hidrotermalnog tretmana smjese saharoze i lignosulfonata razrijeđena je izo-propanolom u omjeru volumena 1:1 te je na pločicu Al₂O₃ dimenzija 20x14 mm u jednolikom sloju razmazano 200 µL priređene smjese. Pločice su ostavljene da se osuše na zraku, nakon čega su preko noći dodatno osušene u sušioniku pri 90 °C. Za pripremu filmova iskorišten je i čvrsti karbonizirani produkt izoliran iz smjese nakon

hidrotermalnog tretmana. Masa od 10 mg čvrstog karboniziranog produkta dispergirana je u minimalnom volumenu 5 %-tne otopine celuloznog acetata u cikloheksanonu te je dobivena suspenzija u jednolikom sloju nanjena na pločicu Al_2O_3 dimenzija 20x14 mm. Nakon isparavanja cikloheksanona, sloj je dodatno preko noći osušen u sušioniku, pri 90 °C. Na opisani način na podložnoj pločici dobiven je tanki film koji se sastojao od čvrstog karboniziranog produkta ugrađenog u celulozni acetat, koji je služio kao polimerno vezivo.

3.2.2. Laserska piroliza lignosulfonatnih filmova

Piroliza priređenih lignosulfonatnih filmova provedena je u zatvorenoj ćeliji od aluminija s prozorčićem od cinkova selenida (transparentnog za infracrveno zračenje CO_2 lasera, valne duljine 9,6 i 10,6 μm), kroz koju je strujao dušik radi osiguravanja inertne atmosfere tijekom pirolize. Za pirolizu je korišten laserski snop snage 12 W, a brzina pomicanja snopa iznosila je 8, 4, 2, 1 i 0,5 mm/s. Na svakoj pločici s lignosulfonantim filmom pirolizirano je ukupno 5 linija duljine 5 mm i debljine koja je odgovarala debljini fokusirane točke laserskog snopa, po jedna linija za svaku od prethodno navedenih brzina posmika laserskog snopa.

3.2.3. Karakterizacija uzoraka

Otopine za pripremu lignosulfonatnih filmova dobivene hidrotermalnim tretmanom smjese saharoze i lignosulfonata karakterizirane su UV-Vis spektroskopijom, u području valnih duljina između 200 i 600 nm. Strukturna karakterizacija čvrstog karboniziranog produkta zaostalog nakon hidrotermalne reakcije smjese saharoze i lignosulfonata provedena je FTIR spektroskopijom, na praškastom uzorku, u uvjetima totalne refleksije (ATR).

Morfološka karakterizacija čvrstog karboniziranog produkta dobivenog hidrotermalnim tretmanom smjese saharoze i lignosulfonata, početnih lignosulfonatnih filmova prije pirolize i produkata laserske pirolize lignosulfonatnih filmova provedena je pretražnom elektronskom mikroskopijom, pri akcelerirajućem naponu od 8 kV. Na površinu uzoraka prethodno je postupkom rasprašivanja nanjen tanak (~5 nm) sloj legure Au/Pd, kako bi se osigurala električna vodljivost uzoraka i postigala bolja emisija sekundarnih elektrona u SEM-u.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Preliminarna istraživanja o nastajanju filmova lignosulfonata

Preliminarni eksperimenti provedeni su kako bi se provjerilo pri kojim uvjetima natrijev lignosulfonat daje mehanički stabilne i homogene filmove, prikladne za lasersku pirolizu. Ustanovljeno je da zadovoljavajuće lignosulfonatne filmove nije moguće dobiti isparavanjem tankog sloja vodene otopine natrijeva lignosulfonata, s obzirom da lignosulfonat pokazuje površinsku aktivnost te jako smanjuje površinsku napetost vode. Kao posljedica, pokušaji da se na čvrstu planarnu podlogu nanese tanak i ravnomjeran sloj vodene otopine lignosulfonata rezultirali su nejednolikim slojem, koji se najčešće razlijevao preko rubova i nakon sušenja davao film lignosulfonata nejednolike debljine.

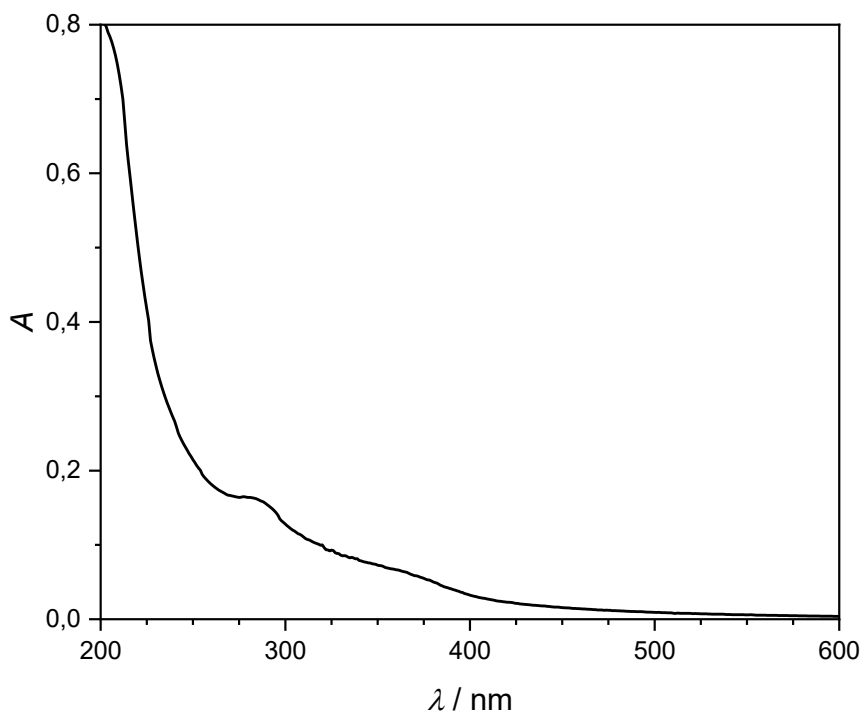
Kako bi se film otopine lignosulfonata stabilizirao na površini čvrste planarne podloge, pokušalo se dodatkom saharoze u otopinu povećati gustoću i viskoznost otopine. Saharoza je odabrana zbog svoje niske cijene i široke dostupnosti, dobre topljivosti u vodi i činjenice da pri većim koncentracijama značajno povećava gustoću i viskoznost otopine, te stoga što je prikladan spoj za pirolizu, pri čemu daje visokokondenzirane ugljike koji strukturom podsjećaju na grafit. Na opisani način, pri koncentraciji saharoze i lignosulfonata od 120 g/L, uspjelo se postići formiranje stabilnog i ravnomjernog sloja otopine na planarnoj podlozi, pri čemu se otopina nije razlijevala preko rubova podloge. Međutim, prilikom sušenja filma redovito je dolazilo do kristalizacije saharoze, što je rezultiralo nehomogenim i raspucalim filmom, koji zbog svoje strukturne nehomogenosti nije bio prikladan za pirolizu.

Kako bi se spriječila kristalizacija filma sačinjenog od smjese saharoze i lignosulfonata, smjesa je podvrgnuta hidrotermalnom tretmanu pri temperaturama između 120 i 180 °C. Poznato je, naime, da u hidrotermalnim uvjetima dolazi do hidrolize saharoze u glukozu i fruktozu te daljnje dekompozicije nastalih monosaharida u 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF) i njegove kondenzacije u oligomerne i polimerne produkte (Qi i suradnici, 2016). Osnovna zamisao takvog pristupa bila je prevesti saharozu u smjesu monomernih, oligomernih i polimernih produkata, za koju je pretpostavljeno da će isparavanjem otapala skrutnuti u homogenu amorfnu masu, bez kristalizacije prisutnih komponenata. Na taj bi se način zadržala željena viskoznost otopine (kao poželjno svojstvo za stvaranje lignosulfonatnog filma) te postiglo nastajanje homogenog i jednoliko debelog filma, s molekulama lignosulfonata uhvaćenima u amorfnu matricu.

U preliminarnim eksperimentima smjesa saharoze i lignosulfonata, masene koncentracije oba spoja od 120 g/L, podvrgnuta je hidrotermalnom tretmanu u trajanju od 1, 2, 4, 12 i 24 h pri temperaturi od 120, 140 i 180 °C, kako bi se ustanovilo pri kojim se uvjetima dobivaju otopine koje daju lignosulfonatne filmove zadovoljavajućih svojstava. Dobivene otopine karakterizirane su UV-Vis spektroskopijom.

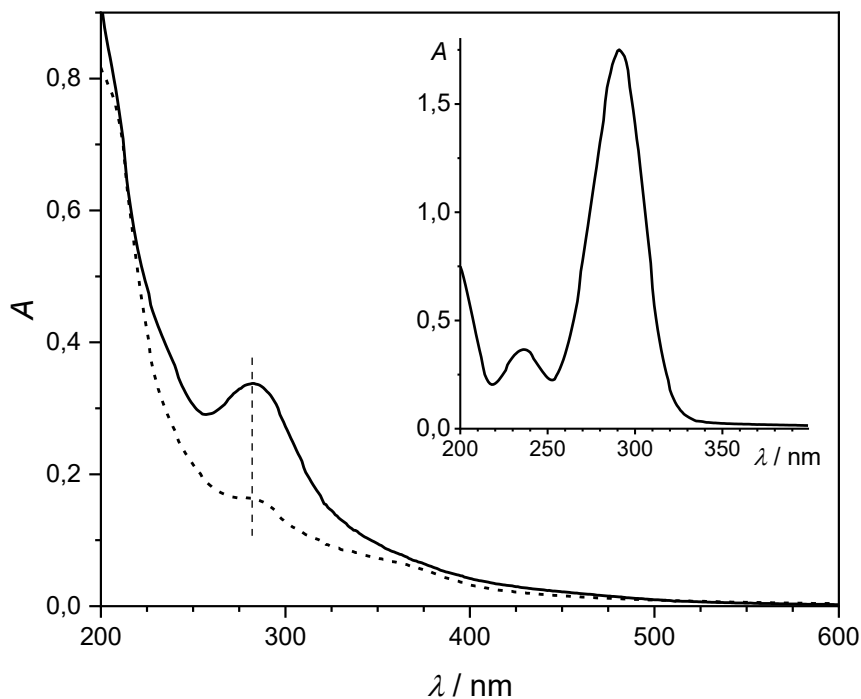
Apsorpcijski UV-Vis spektar vodene otopine natrijeva lignosulfonata prikazan je na slici 6. Na spektru se uočavaju dva apsorpcijska maksimuma: jedan izraženiji maksimum koji se nalazi na 278 nm i jedan slabije izraženi maksimum (u obliku izbočine) koji se javlja pri 365 nm. U području valnih duljina oko 200 nm dolazi do izrazitog porasta apsorpcije otopine. Apsorpcijski maksimum pri 278 nm karakterističan je za benzenski prsten sa –OH ili –OCH₃ supstituentima te se može pripisati fenolnim i o-metoksifenolnim strukturnim jedinicama lignosulfonata (Liu i sur., 2021). Slabije izraženi maksimum pri 365 nm može se pripisati konjugiranim fenolnim strukturama (BrainKart).

U promatranom području valnih duljina, vodena otopina saharoze je u potpunosti transparentna, tj. ne pokazuje nikakvu apsorpciju.



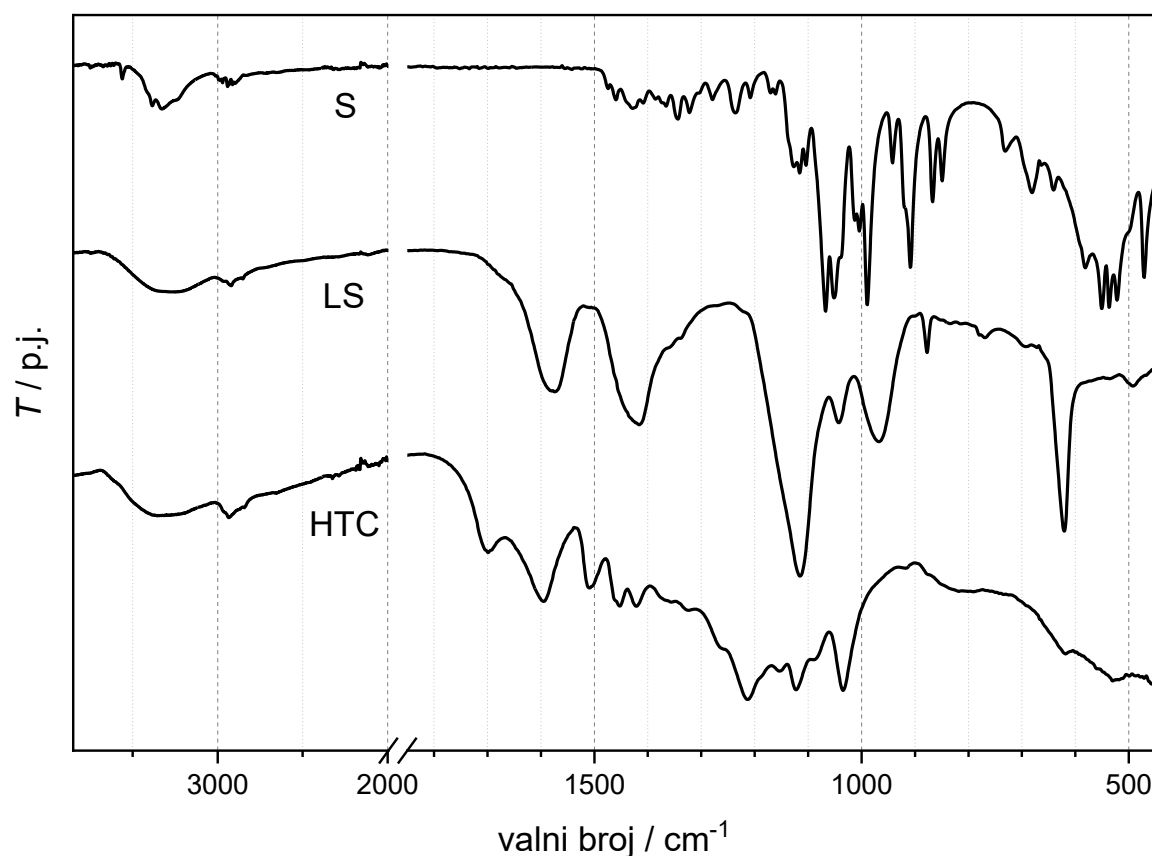
Slika 6. Apsorpcijski spektar vodene otopine natrijeva lignosulfonata, $\gamma = 120 \text{ g/dm}^3$

Apsorpcijski UV-Vis spektar vodene otopine saharoze i lignosulfonata nakon hidrotermalnog tretmana pri 180 °C tijekom 4 h prikazan je na slici 7, zajedno sa spektrom vodene otopine saharoze nakon hidrotermalnog tretmana pri komparabilnim uvjetima. Spektar vodene otopine saharoze nakon hidrotermalnog tretmana karakteriziraju dva apsorpcijska maksimuma, jače izražen maksimum pri 290 nm i slabiji maksimum pri 236 nm. Položaj i relativni intenzitet tih maksimuma odgovara spektru 5-hidroksimetilfurfurala (Zhang i sur., 2017), kao glavnog međuprodukta pri hidrotermalnoj polikondenzaciji saharoze. Analizom spektra vodene otopine saharoze i lignosulfonata nakon hidrotermalnog tretmana pri 180 °C može se zaključiti da dobiveni spektar zapravo predstavlja zbroj pojedinačnih spektara lignosulfonata (slika 7, isprekidana crta) i 5-hidroksimetilfurfurala (slika 7, umetnuti spektar). To upućuje na zaključak da pri opisanim hidrotermalnim uvjetima lignosulfonat u otopini ostaje gotovo nepromijenjen, te da dolazi isključivo do konverzije saharoze u 5-hidroksimetilfurfural.



Slika 7. (—) Apsorpcijski spektar vodene otopine saharoze ($\gamma = 120 \text{ g/dm}^3$) i natrijeva lignosulfonata ($\gamma = 120 \text{ g/dm}^3$) nakon 4 h hidrotermalne karbonizacije pri 180 °C. Otopina je prije snimanja spektra razrijeđena vodom 1000 puta. (---) Apsorpcijski spektar vodene otopine natrijeva lignosulfonata ($\gamma = 120 \text{ mg/dm}^3$). Umetnut je spektar vodene otopine saharoze ($\gamma = 120 \text{ g/dm}^3$) nakon hidrotermalne karbonizacije pri komparabilnim uvjetima.

Na temelju informacija dobivenih UV-Vis spektroskopijom i probnih filmova izrađenih pomoću hidrotermalno tretiranih smjesa saharoze i lignosulfonata, zaključeno je da se najprihvatljivije ponašaju filmovi priređeni iz otopine dobivene nakon 4 h hidrotermalnog tretmana pri 180 °C. Takva otopina davala je homogene filmove bez kristalizacije komponenata tijekom sušenja filma, a filmovi su se dobro držali podloge, bez ljuštenja ili pucanja. Pri opisanim uvjetima, u hidrotermalnoj smjesi uočen je nastanak čvrstog karboniziranog produkta, koji je od otopine odijeljen centrifugiranjem, ispran, osušen i karakteriziran FTIR spektroskopijom. FTIR spektar dobivenog karboniziranog produkta, zajedno sa FTIR spektrima polaznih tvari, saharoze i lignosulfonata, prikazan je na slici 8. Vibracijske vrpce uočene u spektrima asignirane su u tablici 2.



Slika 8. FTIR spektri saharoze (S), natrijeva lignosulfonata (LS) i čvrstog produkta (HTC) dobivenog hidrotermalnom karbonizacijom vodene otopine saharoze ($\gamma = 120 \text{ g/dm}^3$) i natrijeva lignosulfonata ($\gamma = 120 \text{ g/dm}^3$) pri 180 °C tijekom 4 h, u prisutnosti Fe^{2+} kao katalizatora pirolize.

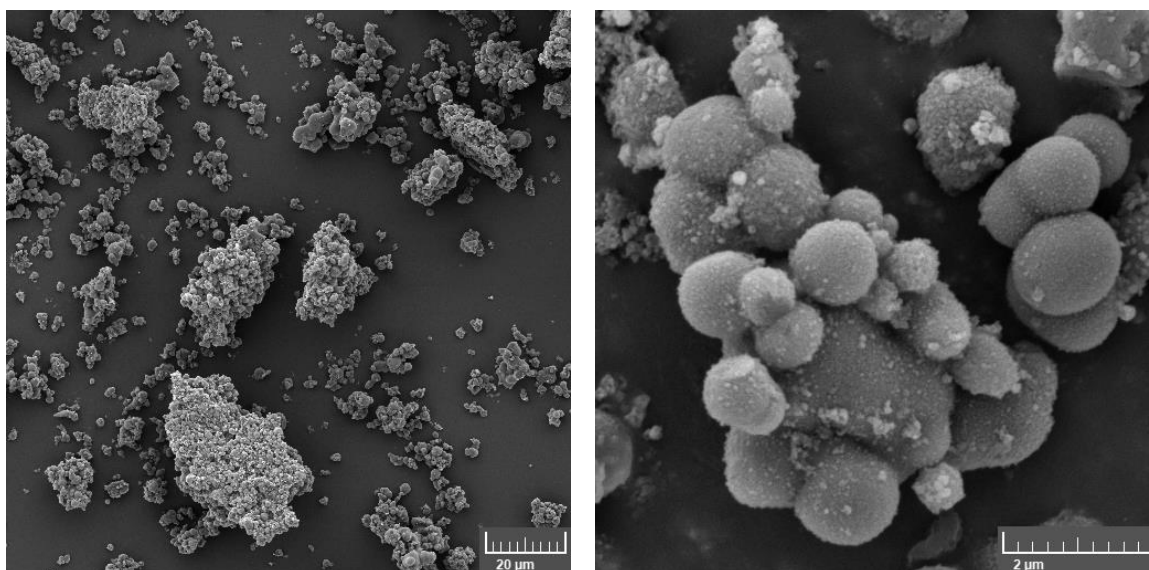
Tablica 2. Asignacija vibracijskih vrpce u FTIR spektrima saharoze (S), lignosulfonata (LS) i produkta dobivenog hidrotermalnom karbonizacijom smjese saharoze i lignosulfonata (HTC)

Pozicija [cm^{-1}]	Asignacija	Referenca
3580-3050 (S) 3650-3050 (LS, HTC)	O–H istezanje O–H istezanje (fenoli)	Nandiyanto i sur., 2019 Rodríguez-Lucena i sur., 2009
2990-2800 (S, LS, HTC)	C–H istezanje	Rodríguez-Lucena i sur., 2009
1699 (HTC)	C=O istezanje	Yu i sur., 2012
1594, 1510 (HTC)	C=C istezanje (arom.)	Yu i sur., 2012
1590 (LS)	C=C istezanje (arom.)	Rodríguez-Lucena i sur., 2009
1460 – 1040 (S, LS, HTC)	C–H deformacije	Nandiyanto i sur., 2019 Rodríguez-Lucena i sur., 2009
620 (LS, HTC)	S–O istezanje (sulfonat)	Rodríguez-Lucena i sur., 2009
590-510 (S)	C–H savijanje	Nandiyanto i sur., 2019

Za spektar čvrstog produkta dobivenog hidrotermalnom karbonizacijom smjese saharoze i lignosulfonata karakteristična je pojava vibracijskih vrpce u području koje odgovaraju istezanjima O–H veza te istezanjima karbonilne (C=O) skupine, zajedno s vrpce C=C istezanja u aromatskom prstenu, što indicira da je dobiveni čvrsti produkt nastao kondenzacijom i dehidratacijom 5-hidroksimetilfurfurala, kako je opisano u literaturi za slične sustave (Yu i sur., 2012). Zanimljivo je da se u FTIR spektru dobivenog karbonizacijskog produkta pojavljuje slaba vrpca pri 620 cm^{-1} , koja se uočava i u spektru lignosulfonata te se može pripisati vibracijama S–O veza u sulfonskoj skupini (Rodríguez-Lucena i sur., 2009). Pojava navedene vrpce navodi na zaključak da su u strukturu dobivenog karbonizacijskog produkta ugrađene i molekule lignosulfonata.

Morfologija čvrstog produkta dobivenog hidrotermalnom karbonizacijom smjese saharoze i lignosulfonata istražena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Tipične SEM mikrografije dobivenog produkta prikazane su na slici 9. Vidljivo je da se produkt sastoji od aglomerata pojedinačnih čestica, koje se pri većem povećanju vide kao gotovo pravilne mikrokuglice (mikrosfere), promjera između 0,5 i 2 μm . Takva morfologija karakteristična je

za produkte hidrotermalne karbonizacije monosaharida i disaharida (Yu i sur., 2012). Ovakve mikrokuglice, čija se veličina može lako kontrolirati uvjetima hidrotermalne karbonizacije (temperatura, vrijeme trajanja, vrsta i koncentracija mono- i disaharida), obećavajući su prekursori za dobivanje aktivnog ugljika ili nosača katalizatora. Nastajanje karboniziranih mikrokuglica iz saharoze, prema literaturnim podacima, odvija se u 3 faze. U prvoj fazi dolazi do hidrolize saharoze na glukozu i fruktozu i pritom nastaje 5-hidroksimetilfurfural, koji je glavni produkt zaslužan za formiranje kuglica. U drugoj fazi dolazi do polikondenzacije 5-hidroksimetilfurfurala u veće molekule, koje u trećoj fazi procesa agregiraju i dovode do nastajanja mikrokuglica (Qi i sur., 2016).

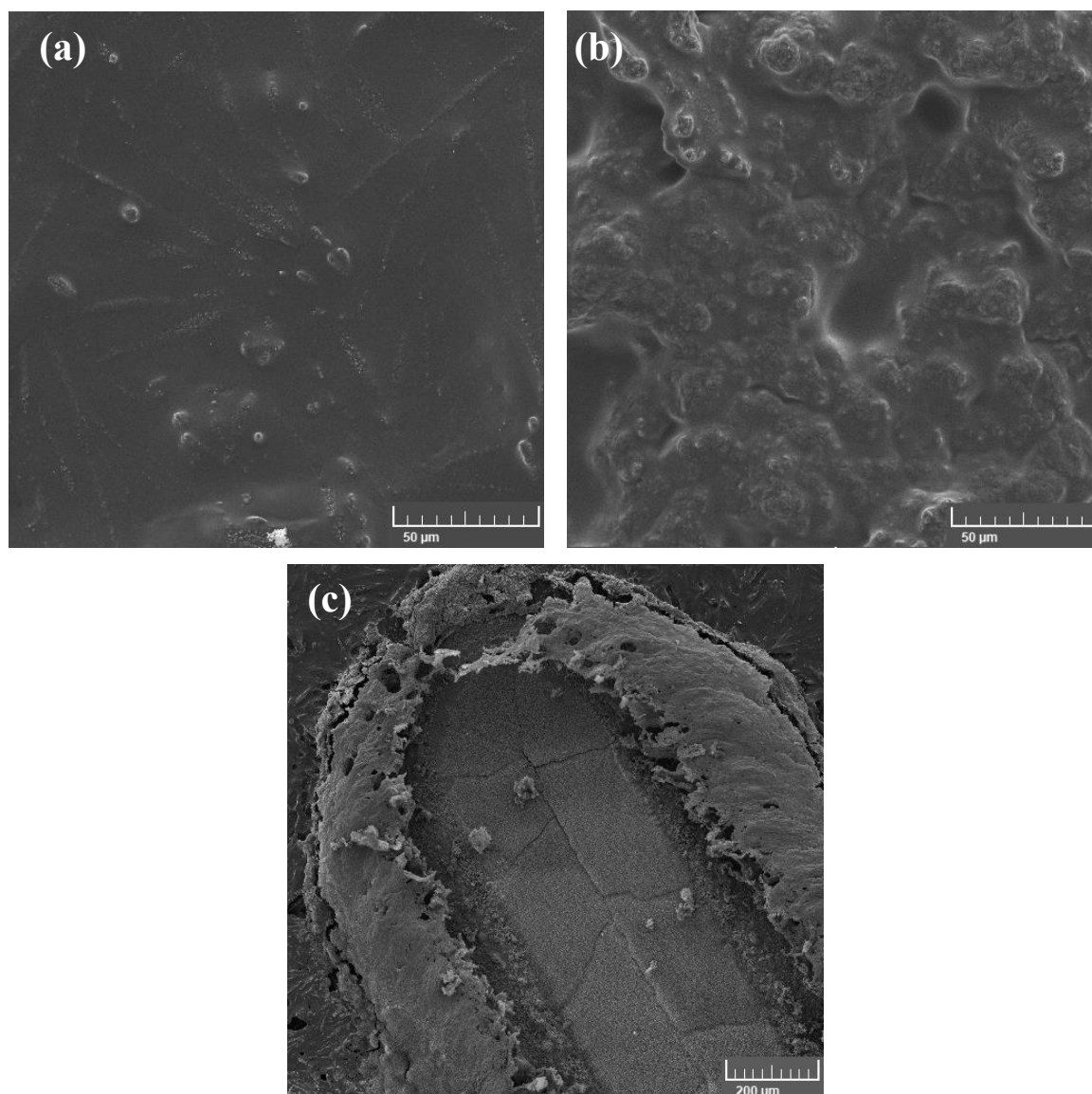


Slika 9. SEM mikrofotografije čvrstog produkta dobivenog hidrotermalnom karbonizacijom vodene otopine saharoze ($\gamma = 120 \text{ g/dm}^3$) i natrijeva lignosulfonata ($\gamma = 120 \text{ g/dm}^3$) nakon 4 h hidrotermalne karbonizacije pri 180°C .

4.2. Laserska piroliza lignosulfonatnih filmova

Za eksperimente laserske pirolize pripremljena su tri lignosulfonatna filma, označena s oznakama F1-F3. Sa F1 označen je film dobiven sušenjem tankog sloja otopine zaostale nakon hidrotermalne karbonizacije smjese saharoze i natrijeva lignosulfonata, sa F2 film dobiven sušenjem tankog sloja otopine zaostale nakon hidrotermalne karbonizacije smjese saharoze i

natrijeva lignosulfonata u prisutnosti iona Fe^{2+} , a sa F3 kompozitni film ugljičnih mikrokuglica dobivenih hidrotermalnom karbonizacijom smjese saharoze i lignosulfonata, povezanih celuloznim acetatom. Morfologije pripremljenih filmova prikazane su na slici 10.a i 10.b.



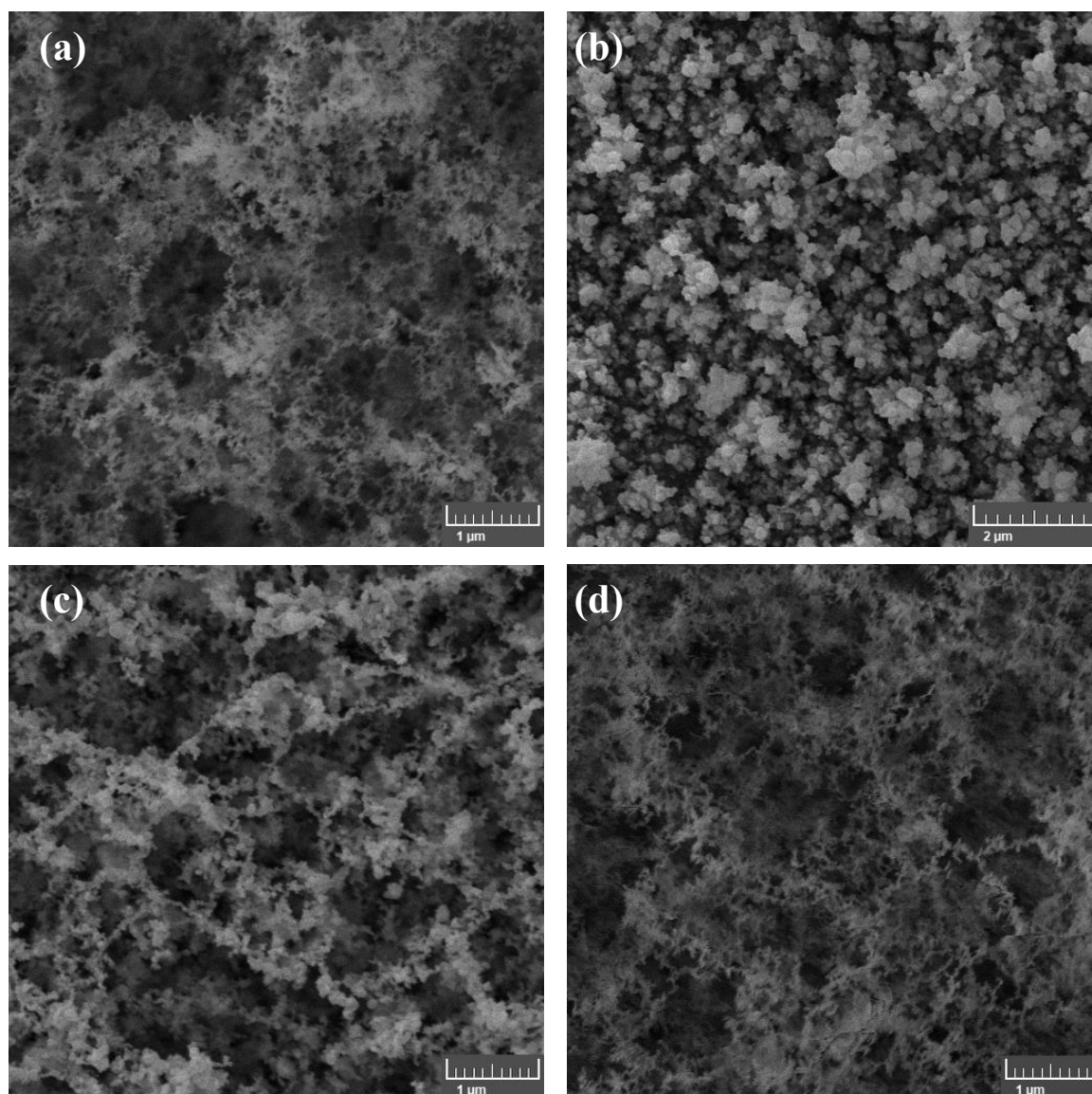
Slika 10. Tipične SEM mikrografije polaznih filmova podvrgnutih laserskoj pirolizi: (a) F1 film dobiven sušenjem tankog sloja otopine zaostale nakon hidrotermalne karbonizacije smjese saharoze i natrijeva lignosulfonata, (b) F3 kompozitni film ugljičnih mikrokuglica dobivenih hidrotermalnom karbonizacijom smjese saharoze i lignosulfonata, povezanih celuloznim acetatom. Mikrografija (c) prikazuje tipičan izgled kanala nastalog laserskom pirolizom filmova pod (a) i (b).

Polazni filmovi dobiveni sušenjem tankog sloja otopine zaostale nakon hidrotermalne karbonizacije smjese saharoze i natrijeva lignosulfonata (filmovi F1 i F2) pokazuju relativno homogenu i kompaktnu morfologiju, sa rijetkim uklopcima čvrstih čestica promjera manjeg od 5 μm na inače glatkoj površini filma (slika 10.a). Kompozitni film sastavljen od ugljičnih mikrokuglica dobivenih hidrotermalnom karbonizacijom smjese saharoze i lignosulfonata, uklopljenih u polimernu matricu celuloznog acetata kao veziva (film F3) značajno je strukturiraniji zbog prisustva aglomerata ugljičnih mikrokuglica, kako je vidljivo sa slike 10.b.

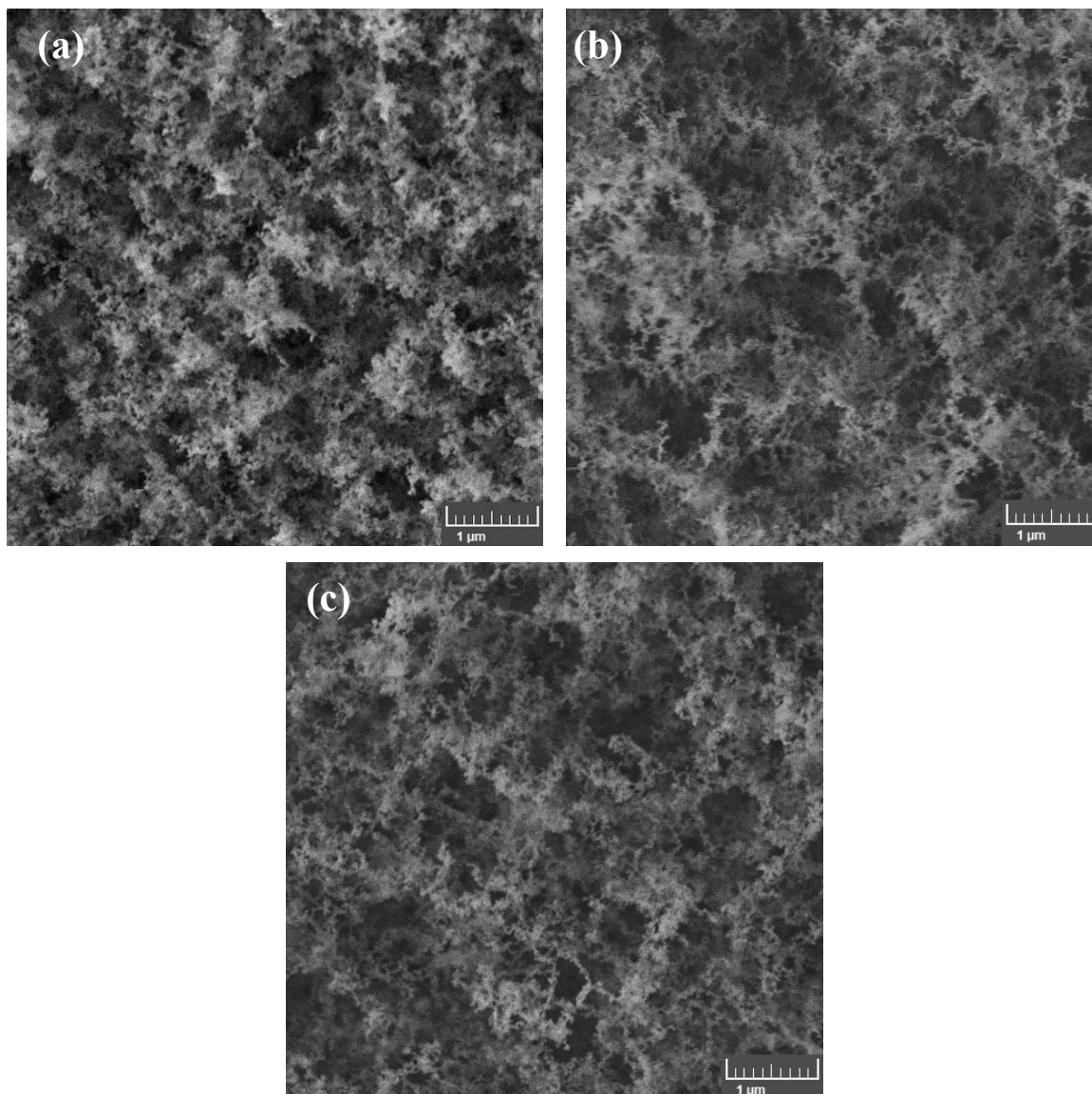
Piroliza filmova provedena je fokusiranim laserskim snopom CO_2 lasera snage 12 W, uz brzinu posmika snopa koja je varirana između 8 i 0,5 mm/s. Tipičan izgled kanala dobivenog laserskom pirolizom filmova F1-F3 prikazan je na slici 10.c. Kanal nastalog pirolitičkog ugljika širok je otprilike 0,35 mm, a okružen je ekspaniranim slojem rastaljenog filma debelim otprilike 0,2 mm. Spomenuti ekspanirani sloj vjerojatno nastaje kao posljedica intenzivnog zagrijavanja i djelomične degradacije filma neposredno uz fokusiranu lasersku zraku. Iz promjera pirolitičkog kanala od 0,35 mm može se zaključiti da je toliko iznosio i promjer fokusiranog laserskog snopa, odnosno da je površina laserske točke bila $9,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$. S obzirom da je nominalna snaga laserskog snopa iznosila 12 W, proizlazi da je snaga fokusirana u lasersku točku iznosila otprilike 12500 W/cm^2 .

Slika 11 prikazuje evoluciju morfologije ugljičnog filma nastalog laserskom pirolizom filma F1. Film je piroliziran uz različitu brzinu prolaza laserskog snopa površinom filma, od 0,5 do 8 mm/s, pri čemu manja brzina prolaza laserskog snopa odgovara duljem vremenu zadržavanja snopa u pojedinoj točki filma te posljedično, duljem vremenu zagrijavanja filma i višoj temperaturi pirolize. Za razliku od polaznog filma koji je relativno glatke i homogene teksture, pirolizirani film izrazito je porozne strukture. Pri najkraćim vremenima zadržavanja laserskog snopa (brzina prolaza od 8 mm/s), struktura filma odgovara vrlo finoj, poroznoj mreži, u kojoj su pojedinačne strukture od kojih je izgrađena mreža manje od 50 nm (slika 11.a). Produljivanjem vremena zadržavanja laserskog snopa dolazi do aglomeracije mrežastih struktura u kuglaste tvorevine promjera oko 1 μm (slika 11.b), koje daljnjim produljivanjem vremena zadržavanja laserskog snopa, tj. povećavanjem temperature i trajanja pirolize, iščezavaju prelazeći ponovno u finu, razvedenu i poroznu mrežu (slike 11.c i 11.d). Opisana evolucija morfologije pirolitičkog filma može se objasniti na sljedeći način. Zagrijavanjem filma fokusiranim laserskim snopom dolazi do njegova taljenja, uz istovremenu degradaciju popraćenu oslobađanjem plinovitih produkata pirolize, što dovodi do nastajanja porozne mrežaste strukture kao primarnog produkta pirolize. Pri duljem zadržavanju laserskog snopa,

temperatura primarnog produkta pirolize postaje dovoljno visoka te dolazi do njegovog taljenja, uz nastajanje intermedijarnog čvrstog produkta pirolize u formi sitnih kuglica vidljivih na slici 11.b. Daljnjom pirolizom intermedijarnog produkta dolazi do njegova prijelaza u čisti ugljik, popraćenog smanjenjem volumena zbog otpuštanja produkata pirolize (slika 11.c), zbog čega kuglaste tvorbe iščezavaju te u konačnici zaostaje fini porozni sloj čistog ugljika (slika 11.d).



Slika 11. Tipične SEM mikrografije ugljičnog filma nastalog laserskom pirolizom filma dobivenog sušenjem tankog sloja otopine nakon hidrotermalne karbonizacije smjese saharoze i natrijeva lignosulfonata. Nominalna snaga lasera: 12 W, brzina prolaza laserskog snopa: (a) 8 mm/s, (b) 4 mm/s, (c) 2 mm/s, (d) 0,5 mm/s.



Slika 12. Tipične SEM mikrografije ugljičnog filma nastalog laserskom pirolizom filmova (a) F1, (b) F2 i (c) F3. Nominalna snaga lasera: 12 W, brzina prolaza laserskog snopa: 1 mm/s.

Slika 12 prikazuje izgled sloja pirolitičkog ugljika dobivenog pirolizom filmova F1, F2 i F3. Vidljivo je da sastav filma, u smislu prisustva iona Fe^{2+} kao katalizatora grafitizacije u smjesi nakon hidrotermalne karbonizacije otopine saharoze i natrijeva lignosulfonata, odnosno prisustva hidrotermalno dobivenih ugljičnih mikrokuglica u piroliziranom filmu, ne utječe na morfologiju piroliziranog filma. U sva tri slučaja (filmovi F1, F2 i F3), uz dovoljno spori prolaz laserskog snopa (tj. dovoljno dugo vrijeme i dovoljno visoku temperaturu pirolize), rezultirajući ugljični filmovi pokazivali su jednaku morfologiju. To upućuje na zaključak da je mehanizam pirolize ugljičnih mikrokuglica i filma otopljenih produkata dobivenih

hidrotermalnom karbonizacijom saharoze i lignosulfonata u suštini jednak.

Morfologija sva tri dobivena ugljična filma vrlo je razvedena te filmovi pokazuju veliku poroznost i veliku specifičnu površinu. Takvi filmovi izuzetno su prikladni za adsorpciju ili kovalentno vezanje biokatalizatora te su obećavajući materijal za izradu biokatalitičkih elektroda, kakve se primjenjuju u elektrokemijskim biosenzorima ili biogorivnim člancima. Prednost laserske pirolize očituje se u jednostavnom načinu na koji je moguće dobiti planarni sloj pirolitičkog ugljika proizvoljne geometrije, jednostavnim pomicanjem fokusiranog laserskog snopa po površini piroliziranog lignosulfonatnog filma. Daljnjim istraživanjima potrebno je utvrditi kakva je električna vodljivost dobivenih ugljičnih filmova, te utječe li prisustvo iona Fe^{2+} u piroliziranom filmu na nastajanje grafitnih domena unutar ugljičnog filma.

5. ZAKLJUČCI

Istraživanja provedena u ovom radu pokazala su sljedeće:

1. Lignosulfonatni filmovi zadovoljavajuće homogenosti i mehaničkih svojstava mogu se dobiti sušenjem tankog sloja vodene otopine saharoze i lignosulfonata ($\gamma = 120 \text{ g/dm}^3$), prethodno hidrotermalno tretirane pri $180 \text{ }^\circ\text{C}$ tijekom 4 sata. Navedenim hidrotermalnim postupkom dolazi do dekompozicije saharoze u 5-hidroksimetilfurfural te njegove kondenzacijske produkte, čime se sprječava kristalizacija filma tijekom sušenja, uz zadržavanje prikladne viskoznosti otopine iz koje se formira film.
2. Kao nusprodukt hidrotermalnog tretmana smjese saharoze i lignosulfonata dobivaju se karbonizirane mikrokuglice sastavljene od kondenzacijskog produkta 5-hidroksimetilfurfurala, koje u svojoj strukturi sadrže ugrađen lignosulfonat.
3. Laserskom pirolizom lignosulfonatnih filmova uz snagu fokusiranog laserskog snopa od 12500 W/cm^2 i brzinu prolaza snopa od $0,5\text{--}1 \text{ mm/s}$ dobivaju se porozni filmovi pirolitičkog ugljika velike specifične površine. Proces pirolize je brz (nekoliko sekundi), a geometrija dobivenog pirolitičkog filma može se lako kontrolirati pomicanjem laserskog snopa po površini filma.

6. POPIS LITERATURE

- BrainKart. Absorbance of Electromagnetic Radiation - Spectroscopy Based on Absorption, https://www.brainkart.com/article/Absorbance-of-Electromagnetic-Radiation---Spectroscopy-Based-on-Absorption_29684/; pristupljeno 8. rujna 2023.
- Collard FX, Blin J (2014) A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594–608. <https://doi:10.1016/j.rser.2014.06.013>
- Correa CR, Hehr T, Rauscher Y, Alhnidi MJ, Kruse A (2019) Biomass Carbonization - An Experimental Comparison between Pyrolysis and Hydrothermal Carbonization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. <https://doi:10.1016/j.jaap.2019.03.007>
- Demirbas A, Arin G (2002) An Overview of Biomass Pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5), 471–482. <https://doi:10.1080/00908310252889979>
- Hameed S, Sharma A, Pareek V, Wu H, Yu Y (2019) A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. *Biomass and Bioenergy*, 123, 104–122. <https://doi:10.1016/j.biombioe.2019.02.008>
- Hunter RD, Ramírez RJ, Schnepf Z (2022) Iron-catalyzed graphitization for the synthesis of nanostructured graphitic carbons. *Journal of Materials Chemistry A*, 9. <https://doi.org/10.1039/D1TA09654K>
- Jiang G, Guo J, Sun Y, Liu X, Pan J (2021). Pyrolytic carbon black-derived porous carbon with spherical skeleton as recovered and enduring electrode material for supercapacitor. *J Energy Storage* 44. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103372>
- Johnson MT, Faber KT (2011) Catalytic graphitization of three-dimensional wood-derived porous scaffolds. *Journal of Materials Research*, 26(01), 18–25. <https://doi:10.1557/jmr.2010.88>
- Kan T, Strezov V, Evans TJ (2016) Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126–1140. <https://doi:10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Klapiszewski Ł, Szalaty TJ, Jesionowski T (2018) Depolymerization and Activation of Lignin: Current State of Knowledge and Perspectives. *Lignin - Trends and Applications*. <https://doi:10.5772/intechopen.70376>
- Liu W, Li J, Huang X, Bi J (2021) Corrosion Protection of Q235 Steel Using Epoxy Coatings Loaded with Calcium Carbonate Microparticles Modified by Sodium

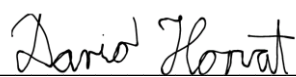
Lignosulfonate in Simulated Concrete Pore Solutions. *Materials*, 14(8), 1982.
<https://doi:10.3390/ma14081982>

- Nandiyanto ABD, Oktiani R, Ragadhita R (2019) How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science and Technology* 4(1):97-118. <https://doi:10.17509/ijost.v4i1.15806>
- Norouzi O, Taghavi S, Arku P, Jafarian S, Signoretto M, Dutta A (2021) What is the best catalyst for biomass pyrolysis? *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158. <https://doi:10.1016/j.jaap.2021.105280>
- Patwardhan PR, Satrio JA, Brown RC, Shanks BH (2009) Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), 323–330. <https://doi:10.1016/j.jaap.2009.08.007>
- Qi Y, Zhang M, Qi L, Qi Y (2016). Mechanism for the formation and growth of carbonaceous spheres from sucrose by hydrothermal carbonization. *RSC Advances*, 6(25), 20814–20823. <https://doi:10.1039/c5ra26725k>
- Rodríguez LP, Lucena JJ, Hernández AL (2009) Relationship between the structure of Fe-Lignosulfonate complexes determined by FTIR spectroscopy and their reduction by the leaf Fe reductase. <https://escholarship.org/uc/item/9k69q71d>
- Titirici MM, White RJ, Falco C, Sevilla M (2012). Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 6796. <https://doi:10.1039/c2ee21166a>
- Uddin MN, Techato K, Taweekun J, Mofijur M, Rasul MG, Mahlia TMI, Ashrafur SM (2018) An Overview of Recent Developments in Biomass Pyrolysis Technologies. *Energies*, 11(11), 3115. <https://doi:10.3390/en11113115>
- Venderbosch R, Prins W (2010) Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 178–208. <https://doi:10.1002/bbb.205>
- Wampler TP (2007) *Applied Pyrolysis Handbook*, 2. izd., Taylor & Francis, Boca Raton, str. 1-2.
- Wang Z, Wang Z, Peng W, Guo H, Li X (2014) Li₄Ti₅O₁₂ co-modified with carbon nanotubes and pyrolytic carbon as an advanced anode material for lithium-ion batteries. *Matter Lett* 137: 413- 16. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.056>
- Wang S, Dai G, Yang H, Luo Z (2017) Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86. <https://doi:10.1016/j.pecs.2017.05.004>

- Wang G, Dai Y, Yang H, Xiong Q, Wang K, Zhou J i sur. (2020) A Review of Recent Advances in Biomass Pyrolysis. Energy & Fuels. <https://doi:10.1021/acs.energyfuels.0c03107>
- Yu L, Falco C, Weber J, White R.J, Howe JY, Titirici MM (2012) Carbohydrate-Derived Hydrothermal Carbons: A Thorough Characterization Study. Langmuir, 28(33), 12373–12383. <https://doi:10.1021/la3024277>
- Zhang W, Zhu S, Luque R, Han S, Hu L, Xu G (2016) Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications. Chemical Society Reviews, 45(3), 715–752. <https://doi:10.1039/c5cs00297d>
- Zhang H, Ping Q, Zhang J, Li N (2017) Determination of Furfural and Hydroxymethyl furfural by UV Spectroscopy in ethanol-water hydrolysate of Reed. Journal of Bioresources and Bioproducts, 2(4): 170-174. <https://doi:10.21967/jbb.v2i4.84>
- Zhang L, Bao Z, Xia S, Lu Q, Walters K (2018) Catalytic Pyrolysis of Biomass and Polymer Wastes. Catalysts, 8(12), 659. <https://doi:10.3390/catal8120659>
- Zhou L, Chi T, Zhou Y, Chen H, Du C, Yu G i sur. (2021) Stimulation of pyrolytic carbon materials as electron shuttles on the anaerobic transformation of recalcitrant organic pollutants: A review. Science of The Total Environment, 801. <https://doi:10.1016/j.scitotenv.2021.149696>

Izjava o izvornosti

Ja Dario Horvat izjavljujem da je ovaj završni rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u njegovoj izradi nisam koristio/la drugim izvorima, osim onih koji su u njemu navedeni.

A handwritten signature in black ink, reading "Dario Horvat", written over a horizontal line.

Vlastoručni potpis