

**UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

**Jelena T. Petrović**

**OPTIMIZACIJA PROCESA  
HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE  
KOMINE GROŽĐA I PRIMENA  
DOBIJENE HIDROČAĐI**

**doktorska disertacija**

Beograd, 2017.

**UNIVERSITY OF BELGRADE**  
**FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY**

**Jelena T. Petrović**

**OPTIMIZATION OF HYDROTHERMAL  
CARBONIZATION PROCESS OF  
GRAPE POMACE AND APPLICATION  
OF OBTAINED HYDROCHAR**

**Doctoral Dissertation**

Belgrade, 2017.

Mentor:

---

dr Mila Laušević, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

---

dr Marija Mihajlović, naučni saradnik  
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

---

dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

dr Tatjana Đurkić, redovni profesor  
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

dr Mirjana Stojanović, naučni savetnik  
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

## **Zahvalnica**

*Ova doktorska disertacija je proistekla iz naučno-istraživačkog rada na Projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, 31003, pod nazivom "Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane". Rađena je u laboratorijama za hemijska i fizičko-hemijska ispitivanja Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina – ITNMS u Beogradu.*

*Zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr Mili Laušević, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, na srdačnoj stručnoj pomoći i sugestijama tokom izrade ove doktorske disertacije.*

*Posebno se zahvaljujem rukovodiocu projekta dr Mirjani Stojanović i dr Mariji Mihajlović na svestranoj pomoći, angažovanju, sugestijama i velikoj podršci tokom istraživanja i izrade disertacije.*

*Zahvaljujem se dr Nebojši Perišiću na značajnoj pomoći i sugestijama tokom istraživanja.*

*Zahvaljujem se i koleginicama iz projektnog tima, Jeleni Milojković, Tatjani Šoštarić i Zorici Lopičić, kao i svojim dragim koleginicama iz laboratorije za hemijska ispitivanja na svestranoj pomoći i podršci, Snežani Zildžović, Mariji Petrović, Mariji Koprivici, Mariji Kojić, Dobrili Janković i Ljiljani Petronijević.*

*Zahvaljujem se i prof. dr Aleksandri Perić-Grujić i prof. dr Tatjani Đurkić na saradnji.*

*Najveću zahvalnost dugujem mojoj porodici na podršci, veri i neizmernoj ljubavi.*

# OPTIMIZACIJA PROCESA HIDROTERMALNE KARBONIZACIJE KOMINE GROŽĐA I PRIMENA DOBIJENE HIDROČAĐI

## REZIME

Predmet ovog rada je razvoj i optimizacija procesa hidrotermalne karbonizacije komine grožđa i ispitivanje mogućnosti upotrebe dobijene hidročađi kao adsorbensa olova iz vodenih rastvora.

U cilju optimizacije procesa, ispitan je uticaj reakcione temperature na transformaciju biomase, primenom različitih fizičko-hemijskih metoda karakterizacije dobijenih proizvoda karbonizacije na 180, 200 i 220 °C. Hidrotermalno indukovane strukturne promene u dobijenim hidročađima su okarakterisane ispitivanjem fizičko-hemijskog sastava, gorivnih karakteristika, kao i primenom termogravimetrijske, morfološke i spektroskopske analize, dok je u procesnim vodama određen sadržaj neorganskih elemenata, urađena spektroskopska analiza, analiza sadržaja pojedinačnih organskih komponenti i ispitan antioksidativni potencijal.

Dobijeni rezultati su pokazali da između dobijenih hidročađi postoje bitne strukturne razlike. Utvrđeno je da hidrotermalna degradacija hemiceluloze i celuloze, uzrokovana povećanjem temperature karbonizacije u najvećoj meri indukuje strukturne promene biomase tokom konverzije. Hidročađ koja poseduje značajan energetski potencijal, povećan sadržaj ugljenika i aromatičnost, kao i mogućnost re-adsorpcije pojedinih neorganskih elemenata dobijena je karbonizacijom na 220 °C. Takođe, povećanje reakcione temperature dovodi do porasta sadržaja fenola, polifenolnih jedinjenja i organskih molekula u procesnim vodama, dok istovremeno uzrokuje opadanje antioksidativne aktivnosti, ukupnog sadržaja antocijana i organskih kiselina.

Mogućnost upotrebe hidročađi kao biosorbenta ispitana je sa aspekta adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona iz vodenih rastvora. Kako bi se izabrao uzorak sa najboljim adsorpcionim kapacitetom izvršena su preliminarna ispitivanja procesa adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona primenom hidročađi dobijenih na tri pomenute reakcione temperature. Dobijeni rezultati su ukazali da hidročađ dobijena na 220 °C pokazuje najbolji adsorpcioni kapacitet (27,8 mg/g), pa je stoga ova hidročađ izabrana za detaljna ispitivanja procesa adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona.

Hemijska modifikacija izabrane hidročadi primenom 2 M rastvora kalijum-hidroksida korišćena je u cilju poboljšanja njenog adsorpcionog kapaciteta, pri čemu je postignut vrlo visok nivo uklanjanja od 137,0 mg Pb<sup>2+</sup>/g hidročadi.

Ispitivanjem uticaja radnih parametara (početna pH vrednost, masa adsorbensa, početna koncentracije jona metala, vreme kontakta i temperatura) na proces adsorpcije Pb<sup>2+</sup> jona, upotrebom modifikovane i nemodifikovane hidročadi, utvrđene su njihove optimalne vrednosti za najefikasnije uklanjanje (pH-5,0; doza adsorbensa-0,5 g/L; inicijalna koncentracija Pb<sup>2+</sup> jona-100 mg/L; reakciono vreme-60 min i sobna temperatura). Na dobijene eksperimentalne rezultate su primenjeni kinetički i izotermni modeli adsorpcije. Pokazano je da kinetički model pseudo-drugog reda najbolje opisuje kinetiku adsorpcije Pb<sup>2+</sup> jona na tretiranoj i netretiranoj hidročadi. Sipsov izotermni model daje najbolje slaganje sa rezultatima dobijenim za uklanjanje Pb<sup>2+</sup> jona na aktiviranoj hidročadi. Dobijeni termodinamički parametri ukazuju da je vezivanje Pb<sup>2+</sup> jona na površinu hidročadi spontan, egzoterman i favorizovan proces tokom kog raste neuređenost u sistemu čvrsto/tečno.

Na osnovu rezultata karakterizacije obe hidročadi pre i posle vezivanja Pb<sup>2+</sup> jona (SEM-EDX, FTIR), rezultata kinetičke studije i ispitivanja mehanizma jonske izmene, utvrđeno je da se uklanjanje Pb<sup>2+</sup> jona na aktiviranoj hidročadi odvija mehanizmima jonske izmene, površinske kompleksacije sa kiseoničnim funkcionalnim grupama (aktivacija povećava njihov sadržaj), i Pb<sup>2+</sup>- $\pi$  interakcijom između *d*-elektrona metala i C=C grupe.

Rezultati dobijeni u ovom radu pokazuju da se karbonizacijom komine grožđa dobijaju hidročadi koje su perspektivni adsorbensi Pb<sup>2+</sup> jona iz vodenih rastvora i potencijalni energenti, čiji se adsorpcioni kapacitet višestruko poboljšava alkalnom modifikacijom. Na osnovu svega navedenog se može zaključiti da je hidrotermalna karbonizacija veoma efikasna i ekološki održiva tehnologija za konverziju otpadne biomase, pri čemu se dobijaju proizvodi visoke upotrebne, ekološke i ekonomske vrednosti.

**Ključne reči:** Hidrotermalna karbonizacija, komina grožđa, hidročađ, KOH aktivacija, adsorpcija, olovo.

**Naučna oblast: Hemijske nauke**  
**UDK: 663.057:663.26**

# **OPTIMIZATION OF HYDROTHERMAL CARBONIZATION PROCESS OF GRAPE POMACE AND APPLICATION OF OBTAINED HYDROCHAR**

## **ABSTRACT**

The subject of this work was the development and optimization of hydrothermal carbonization of grape pomace and investigation of potential applications of the obtained hydrochar as adsorbent of lead from aqueous solutions.

In order to optimize the process, influence of the reaction temperature on transformation of biomass was investigated using different physico-chemical characterization methods of the products obtained at 180, 200 and 220 °C. Hydrothermal induced structural changes in hydrochars were elucidated by examination of physico-chemical composition, fuel characteristics, using thermogravimetric, morphological and spectroscopic analysis. IR spectroscopy, analysis of inorganic, as well as organic compounds, and antioxidant assays, were used for process waters characterization.

The results showed significant structural differences between the obtained products. It has been found that degradation of hemicellulose and cellulose, caused by temperature increase, governs the most significant structural changes in biomass during carbonization. The formation of hydrochar with significant energy potential, increased carbon content and the best adsorption ability, but decreased H/C ratio was achieved at 220 °C. Also, at higher temperature an increase in total phenolic and organic content in process waters was observed, while total antioxidative capacity, anthocyanin and organic acid content simultaneously decreased.

Application of the obtained hydrochars was tested via adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$  ions from aqueous solution. In order to select material with the best adsorption ability, preliminary studies of  $\text{Pb}^{2+}$  sorption using hydrochars obtained at three aforementioned reaction temperatures were performed. Obtained results indicated that hydrochar produced at 220 °C exhibited the best adsorption potential (27.8 mg/g), and therefore this sample was chosen for further investigations of  $\text{Pb}^{2+}$  removal. Modification of selected product using 2 M potassium-hydroxide solution was applied in order to

improve its adsorption capacity, whereby the resulted capacity increased up to 137.0 mg Pb<sup>2+</sup>/g hydrochar.

Investigations of the effects of different adsorption parameters (initial pH value, adsorbent dose, initial metal concentration, contact time and temperature) using modified and unmodified hydrochar, defined their optimum values for the most effective Pb<sup>2+</sup> removal (pH 5.0; dose=0.5 g/L; c=100 mg/L; t=60 min at room temperature). The kinetic study implied that the removal of Pb<sup>2+</sup> ions on treated and untreated hydrochars follows pseudo-second order model. The Sips isotherm model gave the best fit with the experimental data obtained for Pb<sup>2+</sup> sorption using activated hydrochar. Thermodynamic parameters revealed that binding of Pb<sup>2+</sup> ions at hydrochar surface is spontaneous, exothermic and favored process during which disorder in the solid/liquid interface increases.

Characterization of hydrochars before and after Pb<sup>2+</sup> removal (SEM-EDX, FTIR), kinetic studies and ion exchange experiments indicated that the removal of Pb<sup>2+</sup> ions by activated hydrochar can be attributed to ion exchange mechanism, surface complexation with oxygen containing functional groups (KOH activation increases the oxygen functional groups content), Pb<sup>2+</sup>- $\pi$  interaction between the *d*-electron of metal and C=C in aromatics.

The results obtained in this study, indicated that hydrochars obtained by carbonization of grape pomace are perspective adsorbents of Pb<sup>2+</sup> ions and potential fuels, while alkali treatment significantly improves hydrochar's adsorption capacity. Based on the above it can be concluded that the hydrothermal carbonization is very efficient and environmentally sustainable technology for conversion of waste biomass into highly valuable products.

**Keywords:** hydrothermal carbonization, grape pomace, hydrochar, KOH activation, adsorption, lead.

**Scientific field:** Chemical sciences

**UDC:** 663.057:663.26



## SPISAK TABELA

**Tabela 1.** Glavne reakcije tokom gasifikacije biomase

**Tabela 2.** Maseni prinos i sastava hidročadi dobijenih iz različitih supstrata

**Tabela 3.** Literaturni pregled hidročadi korišćenih kao adsorbenasa, modifikacije površine i njihovi maksimalnih adsorpcionih kapaciteta

**Tabela 4.** Hemijski sastav komine crnog grožđa

**Tabela 5.** Gradijent mobilne faze korišćen za određivanje koncentracije fenola

**Tabela 6.** Karakteristike za ESI mod snimanja

**Tabela 7.** Elementarna, tehnička i analiza neorganskih elemenata komine grožđa i ispitivanih hidročadi

**Tabela 8.** Gubici masa u određenim temperaturnim intervalima za GP, HC-180, HC-200 i HC-220

**Tabela 9.** Analiza FTIR spektara GP, HC-180, HC-200 i HC-220

**Tabela 10.** Analiza NIR spektara za uzorke GP, HC-180, HC-200 i HC-220

**Tabela 11.** Sadržaj neorganskih elemenata u ispitivanim procesnim vodama

**Tabela 12.** Sadržaj organskih kiselina kvantifikovan u procesnim vodama

**Tabela 13.** Kinetički parametri za adsorpciju  $Pb^{2+}$  primenom HC-220 i  $HC_{act}$

**Tabela 14.** Parametri Lengmirove, Frojndlihove i Sipsove izoterme

**Tabela 15.** Poređenje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta različitih adsorbenasa za  $Pb^{2+}$  jone

**Tabela 16.** Vrednosti termodinamičkih parametara za adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona na  $HC_{act}$

**Tabela 17.** Indeksi kristaliniteta HC-220 i  $HC_{act}$  pre i posle adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona

**Tabela 18.** Sadržaj i odnos katjona otpuštenih tokom adsorpcije  $Pb^{2+}$  na  $HC_{act}$

## SPISAK SLIKA

- Slika 1.** Struktura celuloze formirane od  $\beta 1 \rightarrow 4$  povezanih jedinica sa vodoničnim vezama između paralelnih lanaca
- Slika 2.** Struktura hemiceluloze
- Slika 3.** Struktura lignina sa prikazom alkohola kao gradivnih jedinica
- Slika 4.** Šema HTC procesa
- Slika 5.** Klasifikacija hidrotermalnog procesa biomase na osnovu temperature reakcije
- Slika 6.** Šema hidrolize gradivnih vlakana lignocelulozne biomase
- Slika 7.** Nastanak i struktura hidročadi
- Slika 8.** van Krevelen dijagram za hidročad komine grožđa, čadi dobijene torefrakcijom (T-250-30, T-300-30) i HTC procesom
- Slika 9.** Procesna voda nakon razdvajanja od hidročadi
- Slika 10.** Klasifikacija izotermi za adsorpciju iz tečne faze
- Slika 11.** Model pseudo-drugog reda uklanjanja olova iz vodenih rastvora pomoću hidročadi ljuske pirinča pri različitim temperaturama
- Slika 12.** Intračestična difuziona kinetika adsorpcije olova primenom hidročadi borovog drveta (P300) i pirinčane ljuske (R300) (adsorbens doza 5 g/L, temperatura 318 K)
- Slika 13.** Molarni sadržaj olova u vodi pri različitim pH vrednostima
- Slika 14.** Vinogradarski rejoni Srbije
- Slika 15.** Izgled suve komine crnog grožđa
- Slika 16.** Šema metodologije eksperimentalnog rada
- Slika 17.** Vinograd u Radmilovcu
- Slika 18.** Šematski prikaz autoklava: (1) komora, (2) hilzna za rad pod pritiskom, (3) poklopac reaktora, (4) mešalica, (5) elektromotor, (6) remen, (7) zupčanik, (8) grejač, (9) termoregulator, (10) i (11) ventili, (12) manometar, (13) siguronosni ventil za pritisak, (14) kontrolna tabla, (15) termometar
- Slika 19.** Van Krevelen dijagram komine grožđa i hidročadi
- Slika 20.** TGA krive za uzorke GP, HC-180, HC-200 i HC-220
- Slika 21.** DTA krive za uzorke komine grožđa i dobijene hidročadi
- Slika 22.** SEM slike komine grožđa i hidročadi dobijenih na 180, 200 i 220 °C

- Slika 23.** Rezultati FTIR analize komine grožđa i dobijenih hidročađi: (a) spektar, (b) grafik PCA modela komine i hidročađi, (c) očitavanja za PCA model komine i hidročađi, (d) rezultati parcelisanja za PCA model hidročađi, (e) očitavanja za PCA model hidročađi
- Slika 24.** Rezultati FT-NIR analize komine grožđa i njegovih hidročađi: (a) spektar, (b) grafik PCA modela komine i hidročađi i (c) očitavanja za PC1 model komine i hidročađi
- Slika 25.** PLSR dijagram sa prikazanim trakama iz FTIR i NIR analize komine i dobijenih hidročađi
- Slika 26.** Rezultati karakterizacije procesne vode: (a) FTIR spektar, (b) dijagram PCA modela za FTIR spektar
- Slika 27.** Ukupni sadržaj fenola (TPC), ukupan antioksidativni kapacitet (TAC) i ukupan sadržaj antocijana (TACY) u PW-180, PW-200 i PW-220
- Slika 28.** HPLC hromatogram ispitivanih procesnih voda (a) i odgovarajući maseni spektri detektovanih komponenti (b)
- Slika 29.** Maksimalno adsorbovane količine  $Pb^{2+}$  jona na HC-180, HC-200 i HC-220 ( $m=0,025g$ ,  $T=25\text{ }^{\circ}C$ ,  $pH=5,0$ ,  $V=50\text{ mL}$ ,  $c=100\text{ mg/L}$ )
- Slika 30.** Uticaj pH vrednosti na adsorpcioni kapacitet  $Pb^{2+}$  primenom HC-220 i  $HC_{act}$  ( $m=0,025g$ ,  $T=25\text{ }^{\circ}C$ ,  $V=50\text{ mL}$ ,  $c=100\text{ mg/L}$ )
- Slika 31.** Uticaj vremena kontakta na adsorpcioni kapacitet  $Pb^{2+}$  primenom HC-220 i  $HC_{act}$  ( $m=0,025g$ ,  $pH\ 5,0$ ,  $T=25\text{ }^{\circ}C$ ,  $V=50\text{ mL}$ ,  $c=100\text{ mg/L}$ )
- Slika 32.** Grafički prikaz krivih pseudo-prvog kinetičkog modela za HC-220 i  $HC_{act}$  ( $m=0,025g$ ,  $pH\ 5,0$ ,  $T=25\text{ }^{\circ}C$ ,  $V=50\text{ mL}$ ,  $c=100\text{ mg/L}$ )
- Slika 33.** Grafički prikaz krivih pseudo-drugog kinetičkog modela za HC-220 i  $HC_{act}$  ( $m=0,025g$ ,  $pH\ 5,0$ ,  $T=25\text{ }^{\circ}C$ ,  $V=50\text{ mL}$ ,  $c=100\text{ mg/L}$ )
- Slika 34.** Grafički prikaz krivih kinetičkog modela međučestične difuzije za (a) HC-200 i (b)  $HC_{act}$  ( $m=0,025g$ ,  $pH\ 5,0$ ,  $T=25\text{ }^{\circ}C$ ,  $V=50\text{ mL}$ ,  $c=100\text{ mg/L}$ )
- Slika 35.** Uticaj koncentracije metalnog jona na adsorpciju primenom  $HC_{act}$  ispitan na tri temperature ( $m=0,025g$ ,  $pH\ 5,0$ ,  $V=50\text{ mL}$ )
- Slika 36.** Grafički prikaz Sipsovog izoternog modela za adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona primenom  $HC_{act}$  ( $m=0,025g$ ,  $pH\ 5,0$ ,  $V=50\text{ mL}$ )
- Slika 37.** Uticaj temperature na adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona primenom  $HC_{act}$  ( $m=0,025g$ ,  $pH$

5,0, V=50 mL, c=100 mg/L)

**Slika 38.** Dijagram zavisnosti  $\ln K_d$  od  $1/T$  procesa adsorpcije  $\text{Pb}^{2+}$  na  $\text{HC}_{\text{act}}$  ( $m=0,025\text{g}$ , pH 5,0, V=50 mL, c=100 mg/L)

**Slika 39.**  $\text{pH}_k=f(\text{pH}_p)$  za HC-220 ( $\blacktriangle$ ) i  $\text{HC}_{\text{act}}$  ( $\bullet$ ) pri različitim jonskim jačinama  $\text{KNO}_3$

**Slika 40.** SEM slike i odgovarajući EDX dijagrami za (a) HC-220, (b) HC-220 posle adsorpcije  $\text{Pb}^{2+}$ , (c)  $\text{HC}_{\text{act}}$  i (d)  $\text{HC}_{\text{act}}$  posle adsorpcije  $\text{Pb}^{2+}$

**Slika 41.** FTIR spektri za (a) hidročadi pre i posle KOH-modifikacije, (b) HC-220 pre i posle adsorpcije  $\text{Pb}^{2+}$  jona i (c)  $\text{HC}_{\text{act}}$  pre i posle adsorpcije  $\text{Pb}^{2+}$  jona

**Slika 42.** Odnos količine adsorbovanih i izmenljivih katjona tokom adsorpcije  $\text{Pb}^{2+}$  na  $\text{HC}_{\text{act}}$  pri različitim početnim koncentracijama rastvora

**Slika 43.** Grafički prikaz mehanizama adsorpcije  $\text{Pb}^{2+}$  jona na  $\text{HC}_{\text{act}}$

## SPISAK SKRAĆENICA

<b>AAS</b>	(eng. <i>Atomic absorption spectroscopy</i> ) Atomska adsorpciona spektroskopija
<b>DAD</b>	(eng. <i>Diode Array Detector</i> ) Detektor sa diodnim nizom
<b>DTA</b>	(eng. <i>Differential thermal analysis</i> ) Diferencijalna termalna analiza
<b>ED</b>	(eng. <i>Energy densification</i> ) Energetska gustina
<b>ESI</b>	(eng. <i>Electrospray ionization</i> ) Elektrosprej jonizacija
<b>EY</b>	(eng. <i>Energy yield</i> ) Energetski prinos
<b>FTIR</b>	(eng. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> ) Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
<b>GP</b>	(eng. <i>Grape pomace</i> ) Komina grožđa
<b>HC</b>	(eng. <i>Hydrochar</i> ) Hidročađ dobijena karbonizacijom komine grožđa
<b>HC<sub>act</sub></b>	Hidročađ modifikovana 2 M rastvorom kalijum-hidroksida
<b>HHV</b>	(eng. <i>Higher heating value</i> ) Gornja toplotna moć
<b>HMF</b>	Hidroksimetilfurfural
<b>HPLC</b>	(eng. <i>High-performance liquid chromatography</i> ) Tečna hromatografija visokih performansi
<b>HTC</b>	(eng. <i>Hydrothermal carbonization</i> ) Hidrotermalna karbonizacija
<b>HTG</b>	(eng. <i>Hydrothermal gasification</i> ) Hidrotermalna gasifikacija
<b>HTL</b>	(eng. <i>Hydrothermal liquefaction</i> ) Hidrotermalna likvefakcija
<b>KFG</b>	Kiseonične funkcionalne grupe
<b>NIR</b>	(eng. <i>Near-infrared spectroscopy</i> ) Bliska infracrvena spektroskopija
<b>PAH</b>	(eng. <i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i> ) Policiklični aromatični ugljovodonici
<b>PCA</b>	(eng. <i>Principal component analysis</i> ) Analiza glavnih komponenti
<b>pH<sub>pzc</sub></b>	(eng. <i>pH point of zero charge</i> ) Tačka nultog naelektrisanja
<b>PLSR</b>	(eng. <i>Partial least squares regression</i> ) Parcijalna regresija metodom najmanjih kvadrata
<b>PW</b>	(eng. <i>Process water</i> ) Procesna voda dobijena karbonizacijom komine grožđa
<b>SCWG</b>	(eng. <i>Supercritical water gasification</i> ) Superkritična gasifikacija vodom

<b>SEM-EDX</b>	(eng. <i>Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Analysis</i> ) Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzionim sistemom
<b>TAC</b>	(eng. <i>Total antioxidant capacity</i> ) Ukupni antioksidativni kapacitet
<b>TACY</b>	(eng. <i>Total anthocyanin content</i> ) Ukupni sadržaj antocijana
<b>TGA</b>	(eng. <i>Thermal gravimetric analysis</i> ) Termogravimetrijska analiza
<b>TPC</b>	(eng. <i>Total phenolic content</i> ) Ukupni sadržaj fenola
<b><math>\Delta G</math></b>	Promena Gibbsove slobodne energije procesa
<b><math>\Delta H</math></b>	Promena entalpije procesa
<b><math>\Delta S</math></b>	Promena entropije procesa

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO .....	5
2.1. Biomasa .....	6
2.1.1. Struktura lignocelulozne biomase .....	7
2.2. Metode termohemijske konverzije biomase .....	10
2.3 Hidrotermalna karbonizacija.....	15
2.3.1 Mehanizmi hidrotermalne degradacije.....	17
2.3.2 Uticaj procesnih parametara.....	22
2.3.3 Prednosti HTC procesa.....	27
2.3.4 Proizvodi HTC procesa .....	28
2.3.5 Mogućnosti primene hidročađi.....	34
2.4. Adsorpcija kao fizičko-hemijski proces .....	42
2.4.1. Adsorpcija na čvrstoj fazi.....	42
2.4.2. Adsorpcione izoterme .....	42
2.4.3. Kinetika adsorpcionog procesa .....	46
2.4.4. Termodinamika adsorpcionog procesa.....	50
2.5. Olovo u životnoj sredini .....	51
2.6. Komina grožđa.....	52
3. EKSPERIMENTALNI DEO .....	56
3.1. MATERIJALI.....	59
3.1.1. Priprema komine grožđa .....	59
3.1.2. Hidrotermalna karbonizacija komine .....	60
3.1.3. Priprema modifikovane hidročađi.....	61
3.1.4. Priprema radnih rastvora .....	62
3.2. METODE.....	62
3.2.1. Analiza i karakterizacija komine grožđa i dobijenih hidročađi.....	62

3.2.1.1. Tehnička analiza komine grožđa i dobijenih hidročađi.....	63
3.2.1.2. Elementarna analiza.....	65
3.2.1.3. Određivanje sadržaja neorganskih elemenata .....	66
3.2.1.4. Diferencijalno-termijska analiza sa termogravimetrijom .....	66
3.2.1.5. Određivanje morfoloških karakteristika .....	67
3.2.1.6. Spektroskopska analiza.....	67
3.2.2. Analiza procesne vode (PW-180, PW-200 i PW-220).....	69
3.2.2.1. Neorganski elementi .....	69
3.2.2.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom .....	69
3.2.2.3. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti .....	69
3.2.2.4. Analiza pojedinačnih organskih komponenti .....	70
3.2.3. Primena hidročađi komine grožđa za uklanjanje jona olova ( $Pb^{2+}$ ) iz vodenih rastvora .....	71
3.2.3.1. Izbor optimalne hidročađi za adsorpciju $Pb^{2+}$ jona u šaržnom sistemu..	71
3.2.3.2. Ispitivanje uticaja radnih parametara na adsorpcioni proces.....	72
3.2.3.3. Karakterizacija površine HC i $HC_{act}$ pre i posle adsorpcije $Pb^{2+}$ .....	73
3.2.3.4. Ispitivanje mehanizma jonske izmene .....	75
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	76
4.1. Karakterizacija hidročađi .....	77
4.1.1. Fizičko-hemijske karakteristike .....	77
4.1.2. Diferencijalno-termijska analiza sa termogravimetrijom.....	82
4.1.3. Morfologija.....	86
4.1.4. Spektroskopska analiza .....	87
4.2. Karakterizacija procesne vode .....	95
4.2.1. Analiza sadržaja neorganskih elemenata.....	95
4.2.2. Spektroskopska analiza .....	96
4.2.3. Antioksidativni testovi .....	98
4.2.4. Sadržaj pojedinačnih organskih komponenti i kiselina.....	100
4.3. Uklanjanje $Pb^{2+}$ jona primenom dobijenih hidročađi .....	103



4.3.1. Izbor optimalne hidročadi za adsorpciju $Pb^{2+}$ jona u šaržnom sistemu .....	103
4.3.2. Ispitivanje uticaja radnih parametara na proces adsorpcije.....	104
4.3.3. Karakterizacija hidročadi pre i posle adsorpcije $Pb^{2+}$ jona u cilju utvrđivanja mehanizma vezivanja .....	117
4.3.3.1. Određivanje tačke nultog naelektrisanja.....	117
4.3.3.2. SEM-EDX karakterizacija hidročadi pre i posle uklanjanja $Pb^{2+}$ jona	119
4.3.3.3. FTIR analiza hidročadi pre i posle uklanjanja $Pb^{2+}$ jona.....	121
4.3.4. Adsorpcioni mehanizmi .....	123
5. Zaključna razmatranja .....	128
6. Zaključak .....	132
LITERATURA .....	133
BIOGRAFIJA AUTORA .....	149
Naučni radovi M20 kategorije proistekli iz doktorske disertacije:.....	150
Prilog 1. ....	151
Prilog 2. ....	152
Prilog 3. ....	153

# **1. UVOD**

Velika potrošnja fosilnih goriva i rast svetske populacije dovode do sve veće potrebe za preusmeravanjem proizvodnje energije iz obnovljivih izvora. Otpadna lignocelulozna biomasa ima izvanredan potencijal kao sirovina za proizvodnju goriva i toplotne energije. Međutim, u mnogim zemljama ona se odlaže na otvorene deponije, čime se zagađuje životna sredina, umesto da se bolje iskoristi njen potencijal kao energenta i perspektivne sirovine. Doduše, pojedine biomase, kao što su na primer energetske kulture i/ili otpadna drvena biomasa, se danas u izvesnom obimu koriste kao biogoriva dobijena primenom tradicionalnih postupaka konverzije, kao što su gasifikacija i karbonizacija. Nedostatak ovih tradicionalnih metoda je u tome što je za njihovu primenu biomasu potrebno prethodno skladištiti i osušiti, čime se dodatno poskupljuje proces konverzije i smanjuje aktuelnost ovakvog načina reciklaže i uklanjanja otpada. Zbog toga se poslednjih godina, naučna javnost sve više okreće ka ispitivanju novih, ekološki unapređenih tehnologija prerade, posebno vlažne otpadne biomase, sa akcentom na dizajniranje proizvoda nove upotrebne vrednosti. Jedan od aktuelnih procesa konverzije otpadne biomase je i postupak hidrotermalne karbonizacije (HTC-eng. *Hydrothermal carbonization*). Iako industrijalizacijom gotovo zaboravljen, ovaj proces se ranije koristio za hidrotermalnu degradaciju organskog materijala iz kog su se dobijala tečna ili gasovita goriva, dok je danas akcenat na dobijanju čvrstog ugljeničnog proizvoda za specifične primene i proizvodnju bitnih hemikalija.

Pojednostavljeno, HTC se odvija u zatvorenom reaktoru (autoklavu), gde se suspenzija biomase i vode izlaže umerenoj temperaturi (180-280 °C) i spontano generisanom pritisku vodene pare nekoliko sati. Za razliku od tradicionalnih procesa konverzije, ovaj postupak omogućava korišćenje biomase sa visokim sadržajem vlage bez potrebe za intenzivnim i skupim predtretmanom sušenja, čime se omogućava upotreba različitih prekursora za proizvodnju ugljeničnih materijala. Tokom ovog termohemijskog procesa, rekordno visok procenat ugljenika iz biljnog otpada (do 90 %) se konvertuje u čvrsti, ugljenikom bogat proizvod, nazvan hidročađ, bez oslobađanja CO<sub>2</sub> ili CH<sub>4</sub> u atmosferu. Pored hidročađi pri HTC procesu generišu se i veće količine procesne vode, bogate fenolnim komponentama i rastvorenim organskim materijama. Implementacija ove tehnologije pruža veliki potencijal zemljama u razvoju u domenu upravljanja otpadnom biomasom, ali i industrijskim i komunalnim otpadom, kao i

rešavanju njihovog nekontrolisanog odlaganja sa potencijalnim posledicama na životnu sredinu.

Tokom poslednjih nekoliko godina, HTC proces je korišćen za konverziju velikog broja različitih otpadnih biomasa, poput: bambusa, raznih vrsta drvenastih biomasa (piljevina i reznice bukve, topole i četinara), poljoprivrednih ostataka (drške suncokreta, pšenične i ječmene slame, oklaska i stabljike kukuruza, ljuske kikirikija), prosa, komine pirinča, komine grožđa, i dr. Prinos i karakteristike proizvoda dobijenih ovom konverzijom zavise od reakcionih uslova, ali i od tipa biomase koja se koristi kao sirovina. Zahvaljujući svojim fizičko-hemijskim karakteristikama, dobijene hidročadi imaju veliki potencijal za brojne praktične primene. Istraživanja su pokazala da se ovi ugljeni materijali mogu potencijalno koristiti kao energenti, adsorbensi organskih i neorganskih polutanata, đubriva, sredstva za poboljšanje zemljišta, nosači katalizatora i dr.

Poslednjih godina se javilo veliko interesovanje za razvoj novih, jeftinih i efikasnih tehnologija za dobijanje alternativnih materijala koji bi se primenjivali za prečšćavanje voda. Hidročadi dobijene HTC postupkom zahvaljujući svom strukturnom sastavu i velikom broju reaktivnih kiseoničnih funkcionalnih grupa na svojoj površini imaju veliki potencijal za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora. Do sada je svega nekoliko autora ispitalo mogućnost ove primene. Skorašnja istraživanja su vršena primenom hidročadi dobijenih od pšenične slame, stabljike kukuruza, komine pirinča, ljuske kikirikija i prosa za uklanjanje različitih metalnih jona ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ). U cilju daljeg poboljšanja adsorpcione efikasnosti, nekoliko studija je ispitalo različite metode hemijske modifikacije površine hidročadi. Kao posebno efikasne i relativno jednostavne se ističu modifikacije primenom vodonik-peroksida i alkalna modifikacija primenom kalijum-hidroksida, nakon kojih je adsorpcioni kapacitet hidročadi višestruko povećan.

U ovoj doktorskoj disertaciji izvršena je HTC komine grožđa, uzete sa otvorene deponije na oglednom polju u Radmilovcu, koje pripada Poljoprivrednom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Vinova loza (*Vitis vinifera* L.), jedna od najstarijih gajenih biljaka, se u Srbiji uzgaja još od 3. veka. Godišnje se u našoj zemlji proizvede oko 430.000 tona grožđa koje se uglavnom koristi u industrijskoj proizvodnji vina. Najveći problem vinarske industrije predstavlja generisanje otpada-komine (peteljke, semenke i

ljuska) (20-25 % od ukupne količine ulazne sirovine), koji se danas najčešće odlaže na otvorene deponije. Ovakvo nekontrolisano odlaganje komine može predstavljati rizik za okolinu, počevši od uzrokovanja površinskih i dubinskih zagađenja vode i zemljišta, do stvaranja neugodnih mirisa i privlačenja štetočina i muva koje mogu dovesti do pojave i širenja raznih bolesti.

Poslednjih godina predložen je niz različitih metoda sanacije otpada u vinarskoj industriji, poput korišćenja komine u proizvodnji hrane za životinje, kao đubriva ili sirovine za proizvodnju biogoriva. Međutim, prethodno predložene primene komine grožđa ograničava složenost i cena postupaka prerade, pri čemu se i motivacija za njenim iskorišćenjem smanjuje. Iz ovih razloga je vrlo značajno razviti nove metode konverzije ove otpadne biomase, i na taj način poboljšati i ekonomski bilans proizvodnje vina. Pošto sadrži više od 60 % vlage, komina grožđa je energetski nepovoljna za karbonizaciju ili gasifikaciju, ali je stoga idealna sirovina za HTC.

Predmet rada ove doktorske disertacije je konverzija komine grožđa u hidročad i optimizacija procesa u cilju dobijanja novog proizvoda sa najboljim karakteristikama za dalju primenu kao adsorbensa jona olova iz vodenih rastvora. U cilju poboljšanja adsorpcionog kapaciteta odabrana hidročad je modifikovana primenom 2 M rastvora kalijum-hidroksida. Pregled literature je pokazao je da je ovim radom po prvi put izvršena detaljna karakterizacija proizvoda HTC procesa komine grožđa, kao i primene dobijenje hidročadi za uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora.

Realizacija ove doktorske disertacije daje veliki doprinos implementaciji HTC postupka, dobijanja nove upotrebne vrednosti komine grožđa sa ciljem održivog upravljanja ovom otpadnom biomasom. Rezultati ispitivanja pružaju uvid u sam proces termohemijske konverzije hidrotermalnim putem i ukazuju na mogućnost korišćenja hidročadi komine grožđa kao jeftinih i vrlo efikasnih adsorbenasa za uklanjanje jona olova iz otpadnih voda.

## **2. TEORIJSKI DEO**

## 2.1. Biomasa

Pod pojmom biomase se podrazumevaju svi biološki materijali koji vode poreklo od živih ili nedavno uginulih biljnih i/ili životinjskih organizama. U kontekstu proizvodnje energije, biomasa se klasifikuje kao najzastupljeniji, obnovljivi resurs i obično se odnosi na biomasu biljnog porekla (Demirbas, 2001; Johnson, 2012). Globalna proizvodnja hrane, zajedno sa proizvodnjom energije u razvijenim zemljama već koristi značajan deo biomase za dobijanje energije umesto fosilnih goriva.

Gruba podela biomase obuhvata tri kategorije: drvenu, nedrvnu i biomasu životinjskog porekla. Od ovih osnovnih kategorija, Wereko-Brobby i Hagen su 1996. godine izveli podelu na sedam kategorija u koje spadaju (Tekin i sar., 2014):

- Šume, staništa gde je drveće dominantan oblik biljaka i plantaže;
- Agro-industrijske plantaže;
- Drveće van šume;
- Poljoprivredne kulture;
- Biljni ostaci;
- Ostaci iz obrade;
- Životinjski otpad.

Biomasa je jedan od najperspektivnijih izvora goriva u svetu. Štaviše, biomasa je jedini obnovljiv izvor energije koji može biti konvertovan u čvrsta, tečna i gasovita goriva. Relativno je jeftinija u odnosu na fosilna goriva. Međutim, u poređenju sa fosilnim gorivima ima slabija svojstva pri direktnom sagorevanju, što ograničava njenu industrijsku primenu. Biomasa kao biogorivo, ima svoje specifične karakteristike u odnosu na konvencionalne vrste goriva, u pogledu hemijskog sastava, temperature sagorevanja, tačke topljenja pepela, toplotne moći goriva i stepena zagađivanja okoline. Hemijski sastav biomase svedene na čistu sagorljivu masu definisan je izrazom  $CH_{1,4}O_{0,6}N_{0,1}$ , ali postoje velike razlike u prirodi polimera, koji ulaze u njen sastav. Osnovne strukturne komponente biomase su: celuloza, hemiceluloza, lignin i ekstraktivna ulja, čija količina u velikoj meri može varirati (Johnson, 2012). Količina svake komponente zavisi od vrste biomase, vrste tkiva, faze i uslova rasta biljke. Celuloza i hemiceluloza obezbeđuju strukturnu i mehaničku snagu biljke, dok lignin održava stabilnost ovih struktura (Tekin i sar., 2014; Bach, 2015).

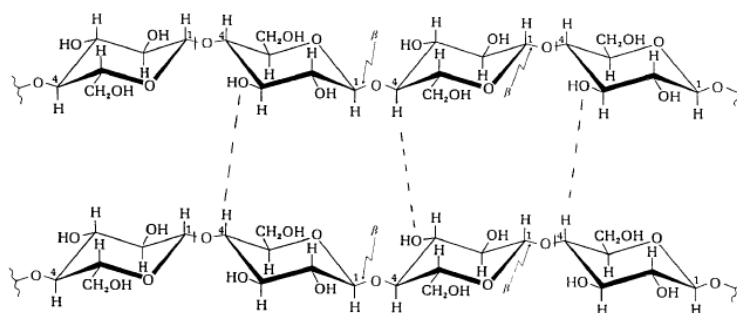
U odnosu na fosilna goriva, suva biomasa ima veći sadržaj kiseonika. Tipično sadrži 30-40 % kiseonika, 30-60 % ugljenika i oko 5 % vodonika, zavisno od količine pepela. Pored ove tri komponente koje čine 95-98 % biljne biomase u malom delu se mogu naći i organske komponente male molekulske mase (poznate kao ekstrakti) i neorganski elementi (pepeo) (Tekin i sar., 2014). Ekstrakti su visoko heterogeni i mogu biti podeljeni u tri kategorije: alifatične komponente (većinom masti i voskovi), terpeni i terpenoidi, i fenolne komponente, dok pepeo čini neorganski deo koji zaostaje nakon sagorevanja biogoriva. Azot, sumpor i hlor čine manje od 1 % suve mase i mogu se naći u strukturi pojedinih tipova biomase (Bach, 2015).

### **2.1.1. Struktura lignocelulozne biomase**

#### ***Celuloza***

*Celuloza* ( $(C_6H_{10}O_5)_n$ ) je najrasprostranjeniji prirodni polimer i predstavlja osnovni sastojak svih biljaka (Slika 1). Sastavljen je od  $\beta$ -D-glukopiranoznih jedinica koje su povezane ( $\beta 1 \rightarrow 4$ ) glikozidnim vezama u dugi homopolisaharidni lanac velike molekulske mase i visokog stepena polimerizacije. Molekuli celuloze su linearni;  $\beta$ -D-glukopiranozne lančane jedinice su u konformaciji stolice, a supstituenti HO-2, HO-3 i CH<sub>2</sub>OH su u ekvatorijalnom položaju. Celuloza pokazuje izraženu tendenciju ka formiranju intra- i intermolekulskih veza, usled čega molekuli formiraju mikrofibrile koji dalje mogu biti povezane u strukturu sa visokom uređenošću (kristalna oblast) i/ili sa manjom uređenošću (amorfna oblast). Smatra se da makromolekul celuloze sadrži 99 % monomernih jedinica, a da se u amorfnoj oblasti mogu naći ostaci ksiloze, manoze i glukuronske kiseline. Mikrofibrili grade fibrile, a zatim i celulozna vlakna. Gusta vlaknasta struktura formirana jakim vodoničnim vezama daje celulozi visoku zateznu čvrstoću i čine vlakna nerastvorljivim u većini rastvarača, dok je za njenu termalnu degradaciju potrebna temperatura od 300-400 °C (Johnson, 2012; Wereko-Brobby i Hagen, 1996).

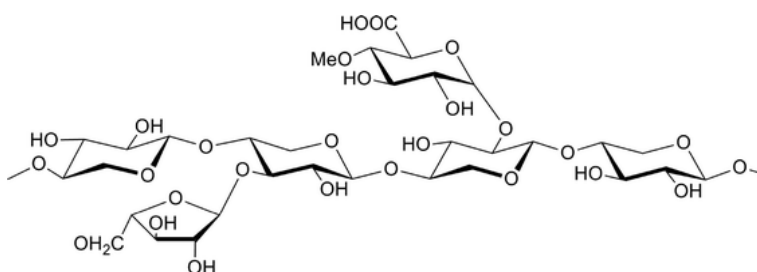




**Slika 1.** Struktura celuloze formirane od  $\beta 1 \rightarrow 4$  povezanih jedinica sa vodoničnim vezama između paralelnih lanaca (Lu i sar., 2014)

### **Hemiceluloza**

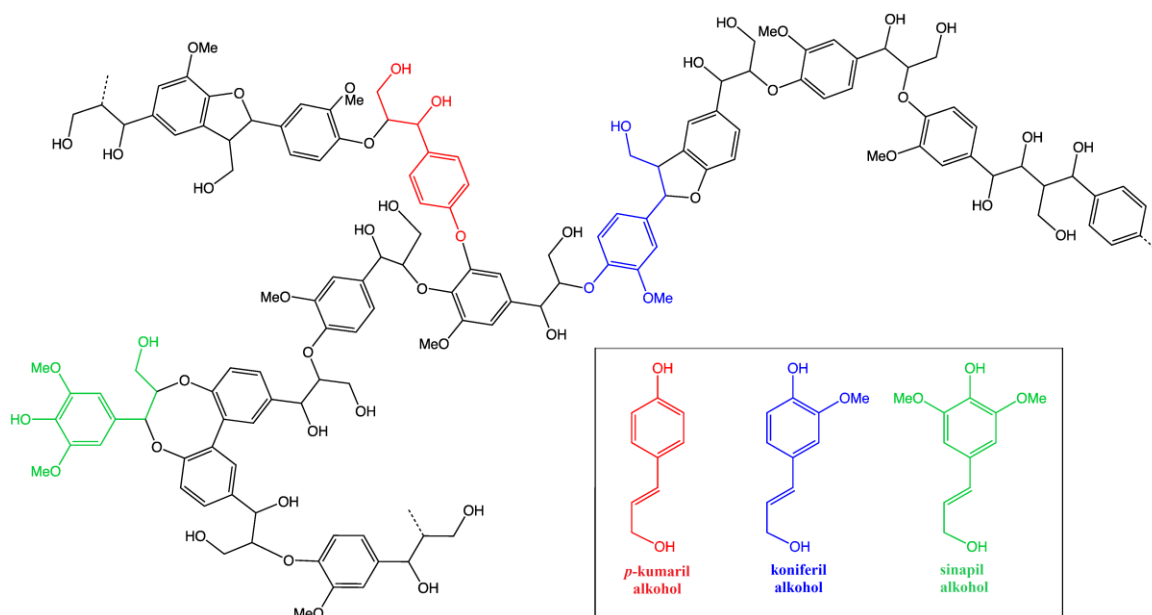
Nasuprot celulozi, koja je homopolisaharid, *hemiceluloza* (Slika 2) je heteropolisaharid. Monomerske komponente hemiceluloze su uglavnom D-glukoza, D-manoza, D-galaktoza, D-ksiloza, L-arabinoza, ali u izvesnoj meri može biti i L-ramnoza uz D-glukuronsku kiselinu, D-galakturonsku kiselinu i 4-O-metil-D-glukuronsku kiselinu. Hemiceluloza je amorfni polisaharid koji odlikuje manji stepen polimerizacije u poređenju sa celulozom. Može formirati vodonične veze sa celulozom, kovalentne sa ligninom (primarno  $\alpha$ -benzil etarske veze) i estarske veze sa acetatnim jedinicama i hidroksicimetnom kiselinom. Generalno, sadržaj hemiceluloze u drvenastim biomasama je veći nego u zeljastim i poljoprivrednim. Pošto joj je stabilnost manja nego celulozi, lako se može degradirati primenom toplotnog tretmana i biti hidrolizovana kiselinama (Tekin i sar., 2014; Ćeranić, 2015). Termalna degradacija hemiceluloze započinje na temperaturama između 200-300 °C, ali pod hidrotermalnim uslovima do njene rastvorljivosti u vodi dolazi već na 180 °C (Kambo, 2014).



**Slika 2.** Struktura hemiceluloze (Chen i sar., 2014)

## Lignin

Lignin (Slika 3), prirodni polimer, je aromatično jedinjenje u kom su fenilpropanske jedinice koje sadrže metoksil grupe, fenolne hidroksil grupe i neke aldehidne grupe primarno vezane etarskim vezama (Savage i sar., 2010). Relativno malo fenolnih hidroksida je slobodno, većina ih je povezana sa susednim fenilpropanom. Povezivanje fenilpropanskih jedinica može se izvršiti pomoću C-C ili C-O-C veza. Pomenute veze su dominantne i čine barem dve trećine veza u celom molekulu. Makromolekul lignina je veoma složen i struktura varira za različita biogoriva (Ćeranić, 2015). Lignin je amorfni materijal, hidrofoban i njegova rastvorljivost u vodi je veoma mala. U poređenju sa drugim bioorganskim molekulima, lignin se sporije biološki degradira i prirodno raspada (Tekin i sar., 2014). Dodatno, termalno je nastabilniji polimer i njegova degradacija pri atmosferskim uslovima započinje na 600 °C, međutim usled hidrotermalne konverzije degradacija lignina započinje na znatno nižim temperaturama i može se očekivati već na 220 °C (Kambo, 2014).



**Slika 3.** Struktura lignina sa prikazom alkohola kao gradivnih jedinica

(<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/Lignin.png>, posećeno

24.05.2016.)

## 2.2. Metode termohemijske konverzije biomase

Termohemijska konverzija je glavni put za proizvodnju električne i toplotne energije iz biomaterijala. Tehnologije konverzije se zasnivaju na termalnom raspadu biomase pri čemu nastaju goriva i vredne hemikalije. Termohemijske tehnologije uključuju sagorevanje, karbonizaciju, torefrakciju, gasifikaciju, i hidrotermalnu karbonizaciju (Tekin i sar., 2014; Bach, 2015).

Klasifikacija biomase na osnovu sadržaja vlage je veoma značajna za termohemijsku konverziju, jer uslovljava izbor najpogodnijeg predtretmana. Biomasa se na osnovu vlage može podeliti na vlažnu i suhu. Biljni otpad, kanalizacioni mulj, životinjski otpad, alge i dr. generalno imaju visok sadržaj vlage (>30 %) i zbog toga se klasifikuju kao „vlažna biomasa“, dok poljoprivredni ostaci i pojedine vrste drveta imaju sadržaj vlage u vreme žetve ispod 30 %, pa se stoga ubrajaju u „suvu biomasu“. Vlažna biomasa se može osušiti do niskog sadržaja vlage, ali tehnike sušenja zahtevaju veliki utrošak energije i mogu smanjiti sveukupnu ekonomsku isplativost procesa (Kambo i Dutta, 2015).

Vlažna i suva biomasa se dalje mogu podeliti na namenski uzgajanu ili otpadnu biomasu. Namenski uzgajana biomasa (miskantus, proso...) ima visok prinos i sadržaj energije, i generalno zahteva minimalno održavanje. Ove vrste u vreme žetve imaju nizak sadržaj vlage (ispod 10 %) što eliminiše potrebu za sušenjem, međutim vreme žetve može značajno uticati na sadržaj pepela u biomasi, što negativno utiče na karakteristike sagorevanja. U kategoriju otpadne biomase ulaze agro-šumski otpad, životinjsko đubrivo, otpad od hrane, kanalizacioni mulj i komunalni čvrsti otpad. Termohemijska konverzija otpadne biomase je razumljivija opcija, jer ova vrsta sirovina nema nikakvu ekonomsku vrednost i ne zauzima zemljište za gajenje poljoprivrednih kultura (Kambo i Dutta, 2015). Dodatno upotreba otpadne biomase kao sirovine za termohemijski tretman je značajna u pogledu zaštite životne sredine i iskorišćenja otpada.

### *Sagorevanje*

Direktno sagorevanje biomase vrši se na temperaturi oko 800 °C u prisustvu vazduha i to bez prethodne obrade ili nakon formiranja peleta ili briketa. Kao rezultat

nastaju vreli gasovi koji se najčešće koriste za grejanje. Sagorevanje može biti potpuno i nepotpuno. Usled potpunog sagorevanja svi gorivi sastojci u potpunosti izgore, dok kod nepotpunog sagorevanja usled nedostatka kiseonika za sagorevanje ili slabog mešanja goriva i vazduha, proizvodi sagorevanja mogu još uvek sadržati gorive materije ili gasove (Bach, 2015).

Problem direktnog sagorevanja može biti emisija štetnih gasova poput  $\text{NO}_x$  i drugih nesagorivih zagađivača na koje utiču sastav biomase, temperatura sagorevanja i dužina trajanja procesa (Bach, 2015).

### ***Karbonizacija***

Pod pojmom karbonizacije se podrazumeva termalna konverzija organskih materija do ugljenika ili ugljeničnih ostataka. Procesom karbonizacije dolazi do degradacije kompleksnih ugljeničnih supstanci usled zagrevanja u inertnoj atmosferi, pri čemu se postiže eliminacija atoma supstituenata i grupa iz organskih molekula polaznih materijala, što kao rezultat daje proizvod sa visokim sadržajem ugljenika (Lewis i Singer, 1969; Marinković i sar., 1999). Inertni gasovi, kao što su azot ili argon, se koriste kako bi se tokom karbonizacije uklonio kiseonik. Proces karbonizacije je sličan prirodnom procesu ugljenisanja bioloških materijala, s tim što je karbonizacije brz proces (trajanje se meri satima) koji se dešava primenom visoke reakcione temperature (do ili preko  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), dok ugljenisanje traje hiljadama godina i odvija se na niskoj temperaturi (Marinković i sar., 1999).

Glavni proizvod ovog procesa je aktivni ugalj. Ovaj materijal poseduje znatno veći sadržaja ugljenika i aromatičnosti u odnosu na polazni prekursor. Njegove karakteristike zavise od reakcionih uslova ali i polazne sirovine. Glavna razlika između dobijenih aktivnih ugljeva je što su određeni aktivni ugljevi „grafitabilni“, njihovim daljim zagrevanjem (zagrevanjem do  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ ) se može dobiti grafit, dok su drugi „negrafitabilni“ i neće dati grafit čak ni pri najvišim reakcionim temperaturama ( $3300\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Marinković i sar., 1999).

Aktivni ugljevi dobijeni karbonizacijom otpadnih materijala (ugalj, kokosove ljuske, drvo, poljoprivredni otpad...) se mogu uspešno koristiti kao adsorbensi specifičnih zagađujućih materija iz vodene faze, poput boja, teških metala, pesticida i fenola (Vukčević, 2013).

## ***Piroliza***

Piroliza je termohemijski degradacioni proces tokom koga se biomasa zagreva na povišenoj temperaturi i u inertnoj atmosferi (Bach, 2015). Kao rezultat ovog procesa nastaju proizvodi u tečnom (bio-ulje) i gasovitom stanju, kao i čvrsti (koksni) ostatak (Tekin i sar., 2014; Kosanić, 2015). Tečni proizvod ima crnu katransku strukturu i nastaje razgradnjom celuloze, hemiceluloze i lignina iz biomase. Sadrži oksidovane ugljovodonike: fenole, etre, alkilfenole, heterociklične etre, poliaromatične ugljovodonike; kao i značajan procenat vode. Voda proističe iz vlage u polaznoj sirovini ali i nastaje tokom degradacionih reakcija polazne sirovine (Di Blasi, 2008). Gasovite proizvode čine gasovi malih molekulskih masa, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>. Koksni ostatak se uglavnom sastoji iz ugljenika, kiseonika i vodonika, dok je sadržaj neorganskih materija niži nego u fosilnim gorivima (Goyal i sar., 2008). Dobija se u prinosu od 20 do 26 % (Kosanić, 2015).

Piroliza se na osnovu brzine zagrevanja može podeliti u tri kategorije (Bach, 2015):

- spora piroliza,
- brza piroliza i
- fleš piroliza.

U sporij pirolizi, biomasa se zagreva malom brzinom (10-30 °C/min) do finalne temperature (300-650 °C), tako da proces traje satima. Najzastupljeniji produkti su čvrsti ostatak i bio-ulje dok je prinos pirolitičkog gasa znatno smanjen (Kambo i Dutta, 2015).

Brza piroliza zahteva brže zagrevanje do finalne reakcione temperature (oko 10-200 °C/s) od 400-600 °C, kraće reakciono vreme (<4 s), kao i male veličine čestica biomase (<1 mm). Kao proizvod nastaje više od 60 % bio-ulja, dok je prinos koksnoog ostatka manji nego prilikom spore pirolize (Johnson, 2012).

Fleš piroliza je unapređena verzija brze pirolize pri kojoj se biomasa zagreva brzinom od >1000 °C/s tokom reakcionog vremena manjeg od sekunde u protočnim ili reaktoru sa fluidizovanim slojem. Ovom tehnikom se dobija više od 80 % bio-ulja. Pošto je brzina zagrevanja vrlo visoka, a reakciono vreme dosta kratko, neophodne su veoma male čestice biomase kako bi se smanjilo ograničenje prenosa mase i toplote (Bach, 2015). Proizvodnja bio-ulja ovim postupkom je i dalje u fazi razvoja. Pored toga, određeni nedostaci otežavaju njegovu upotrebu kao goriva, a odnose se na visok

viskozitet, visok sadržaj kiseonika, veliku korozivnost i visok sadržaj vode. Stoga je za njegovu direktnu upotrebu ili za njegovo mešanje sa gorivima na bazi nafte neophodno unapređenje pirolize ili naknadna prerada.

### ***Torefrakcija***

Proces torefrakcije podrazumeva karbonizaciju drvenaste biomase na nižim reakcionim temperaturama (300-400 °C), u atmosferi sa smanjenim sadržajem kiseonika. Pri ovim reakcionim uslovima dolazi do degradiranja hemiceluloznih frakcija, uklanjanja kiseonika i oslobađanja pojedinih jedinjenja, kao što su CO<sub>2</sub>, CO i H<sub>2</sub>O, i manje količine organskih isparenja uključujući sirćetnu i mravlju kiselinu (Johnson, 2012). Glavni proizvod ovog procesa je čađ koju karakteriše bolja toplotnu moć u odnosu na originalnu sirovinu. Zbog toga se ovaj čvrsti proizvod trenutno koristi kao energent u procesima gasifikacije i brze karbonizacije, gde zamenjuje fosilni uglj (Child, 2014).

Torefrakcija brzo postaje omiljena tehnika toplotne konverzije drvenaste biomase. Glavni razlog je lakoća prerade sirove biomase i zadržavanje velikog dela energije i pored gubitaka mase tokom konverzije.

### ***Gasifikacija***

Gasifikacija se odnosi na delimičnu oksidaciju biogoriva na visokoj temperaturi (i do 1400 °C) uz ograničen dotok kiseonika, pri čemu nastaju gasoviti proizvodi. Prednost gasovitih proizvoda u odnosu na polaznu biomasu je jednostavnost i svestranost njihove primene. Tokom konverzije biomase procesom gasifikacije nastaju gorivi gas (koji većim delom sadrži CH<sub>4</sub> i malo N<sub>2</sub>) ili sintezni gas sastavljen od različitih količina CO i H<sub>2</sub>, dok se daljim reakcijama mogu dobiti sintetička goriva poput biodizela ili druge hemikalije (Johnson, 2012; De Jong i sar., 2003; Vozhdayev, 2014). Karbonizacija je prvi korak u gasifikaciji biomase, ali se proces gasifikacije uvek izvodi na višim reakcionim temperaturama nego karbonizacija.

Zbog nepotpune oksidacije, hemija gasovitih proizvoda je kompleksna i uključuje brojne reakcije koje se mogu podeliti na homogene i heterogene. Tabela 1 daje pregled ovih reakcija (De Jong i sar., 2003).

Tokom gasifikacije biomase proizvedeni gas, pored gasova H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i drugih lakih ugljovodonika sadrži i različite nečistoće (De Jong i sar., 2003). Treba imati u vidu da se kao proizvod ovog postupka mogu dobiti i određene količina katrana, azotnih i sumpornih jedinjenja. Kao i u svim procesima suve karbonizacije, treba izbeći kondenzaciju katrana na čađi kako bi se izbeglo zagađenje policikličnim aromatičnim ugljovodonicima (PAH-eng. *Polycyclic aromatic hydrocarbons*). Zavisno od tipa biomase, problem mogu predstavljati i teški metali u proizvedenim čađima (Libra i sar., 2011). Temperatura, tip gasifikatora, vreme boravka i brzina zagrevanja, koji se određuju u zavisnosti od vrste goriva, veličine čestica i temperature, predstavljaju bitne parametre koji utiču i na toplotnu moć i na sastav proizvedenog gasa.

**Tabela 1.** Glavne reakcije tokom gasifikacije biomase (De Jong i sar., 2003)

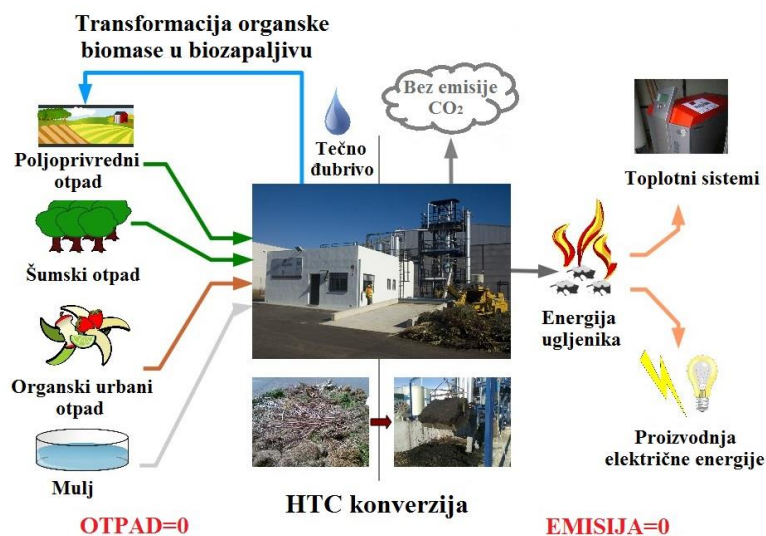
<b>Homogene reakcije gasne faze</b>	
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	Sagorevanje vodonika/oksidacija
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	Sagorevanje ugljen-monoksida/oksidacija
$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	Sagorevanje metana/oksidacija
$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	Suve reakcije reformisanja
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	Metanacija vodenom parom
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Reakcije smene vode i gasa
<b>Heterogene reakcije</b>	
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	Sagorevanje ugljenika/oksidacija
$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	Delimično sagorevanje ugljenika/oksidacija
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Boduarova ravnoteža
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	Reforming parom
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	Reakcije metanacije

### ***Hidrotermalna karbonizacija***

Ovaj postupak podrazumeva zagrevanje suspenzije biomase i vode u zatvorenom reaktoru (autoklavu), na povišenoj temperaturi (180-280 °C) i autogenom pritisku tokom nekoliko sati. Proces pretvara rekordno visok procenat ugljenika iz biljnog otpada (do 90 %) u čvrsti u ugljenični materijal- hidročađ, bez oslobađanja CO<sub>2</sub> ili CH<sub>4</sub> u atmosferu (Funke i Ziegler, 2010; Libra i sar., 2011; Titirici i sar., 2007). Iz tog razloga, HTC se smatra tehnologijom budućnosti za konverziju otpadne biomase u

produkt sličan uglju koji se može koristiti za širok spektar ekoloških, elektrohemijskih, katalitičkih i dugih primena. Glavna prednost HTC je upotreba biomase sa visokim sadržajem vode, bez potrebe njenog preosušenja (Libra i sar., 2011). Više detalja o ovom postupku biće prikazano u narednom poglavlju.

## 2.3 Hidrotermalna karbonizacija



Slika 4. Šema HTC procesa

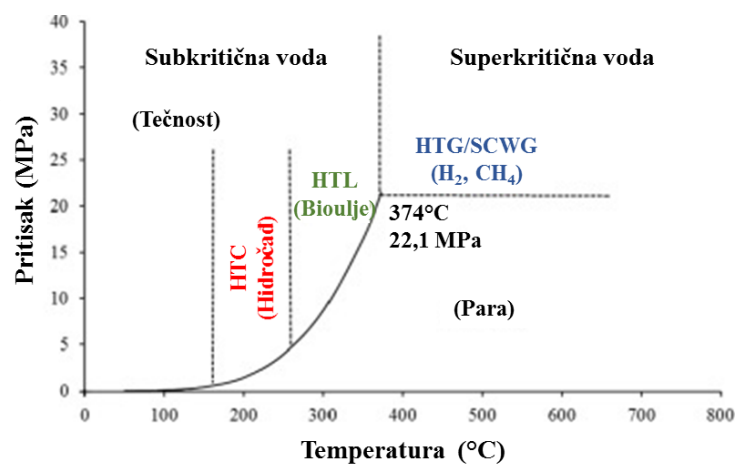
([http://www.ingeliahtc.com/English/carbonizacion\\_biomasa.htm](http://www.ingeliahtc.com/English/carbonizacion_biomasa.htm), posećeno 21.05.2016.)

Hidrotermalna karbonizacija je termo-hemijski proces pri kom se vlažna, otpadna biomasa konvertuje u proizvode široke upotrebne vrednosti. Friedrich Bergius je još davne 1911. godine istraživao dobijanje alternativnih goriva iz ugljeničnih prekursora. Smatrao je da može dobiti gasoviti vodonik iz ugljeničnih materijala prema formuli  $C+H_2O=CO_2+H_2$ , uz primenu odgovarajuće temperature i pritiska. Primenom temperatura ispod 600 °C i pritiska od 200 bara u prisustvu vode, uspeo je da oksiduje ugalj do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>, bez izdvajanja CO. Međutim komercijalni interes za ovakvim dobijanjem goriva nije postignut. Međutim, kada je kao polazni ugljenični materijal koristio treset došao je do bitnog zapažanja da se tokom postupka oksidacije formira velika količina CO<sub>2</sub>, i da je ugljenični talog koji zaostaje u reaktoru istog elementarnog sastava kao prirodni ugalj (Titirici, 2013). Ovo zapaženje je navelo Bergiusa da



pažljivije prouči i razlaganje biljnih supstanci procesom kojim bi se ostvarila metamorfoza biljnih komponenti slična onoj koja se dešava tokom prirodnog formiranja uglja. Tako je 1913. godine izvršio i objasnio transformaciju celuloze u proizvod bogat ugljenikom, koji je imao veoma sličan elementarni sastav kao prirodni ugalj (Bergius, 1931). Smešu celuloze i vode je grejao u zatvorenom reaktoru na temperaturi od 250 °C do 310 °C. Čvrst, crni proizvod je imao manji sadržaj O i niži O/C atomski odnos (O/C=0,1-0,2) od polazne sirovine, što je ukazalo na postignutu karbonizaciju celuloze. Ovaj postupak transformacije ugljenih hidrata u ugljenikom bogate materijale se smatra početkom razvoja HTC procesa. Međutim, usled primene jeftinijih goriva, kao što su nafta, ugalj i gas, ovaj proces je u velikoj meri zaboravljen. Razvoj ekološke svesti i sve veća potreba za dobijanjem energije iz obnovljivih izvora, dovodi do ponovnog interesovanja za ovim postupkom. Poslednjih nekoliko decenija 19. veka, HTC postupak se koristio za degradaciju organskih materija u cilju sinteze bitnih hemikalija, uz dobijanje tečnih i gasovitih goriva, dok je trenutni fokus na dobijanju hidročađi koje mogu imati različite industrijske primene (Kambo i Dutta, 2015; Mumme i sar., 2011).

Sa povišenjem reakcione temperature iznad 260 °C, hidrotermalni proces se dalje klasifikuje na: a) hidrotermalnu likvefakciju (HTL) i b) hidrotermalnu gasifikaciju (HTG) ili superkričnu gasifikaciju vodom (SCWG) (Slika 5) (Kambo i Dutta, 2015).



**Slika 5.** Klasifikacija hidrotermalnog procesa biomase na osnovu temperature reakcije (Kambo i Dutta, 2015)

Tokom HTC upotrebljena sirovina se podvrgava seriji reakcija koje uključuju hidrolizu, dehidraciju, dekarboksilaciju, aromatizaciju i kondenzaciju, pri čemu se dobijaju proizvodi u čvrstom (hidročađ), tečnom (procesna voda) i gasovitom stanju (Liu

i sar., 2013). Komponente lignocelulozne biomase (lignin, celuloza i hemiceluloza) pri HTC uslovima postaju manje stabilne usled čega dolazi do njihove delimične hidrolize. Pored toga, istovremeno sa formiranjem hidročađi, organske komponente se razgrađuju na manje, nestabilne fragmente koji repolimerizuju u uljane komponente sadržane u procesnoj vodi (Roman i sar., 2012).

Dobijena hidročađ je hidrofoban, porozan, čvrst material sa visokim sadržajem ugljenika i manjim sadržajem kiseonika i vodonika u odnosu na polaznu biomasu (Reza i sar., 2014a). Zahvaljujući svojim fizičko-hemijskim karakteristikama, hidročađ je pronašla primenu u mnogim poljima (Liu i sar., 2013; Funke i Ziegler, 2010). Pored korišćenja za proizvodnju toplotne i električne energije, hidročađ se do sada primenjivala za poboljšavanje kvaliteta zemljišta, kao adsorbens, katalizator, za skladištenje energije, sirovina za pelet i dr. (Petrović i sar., 2016a; Petrović i sar., 2016b; Kruse i sar., 2013). Pored hidročađi pri HTC procesu se generišu i veće količine procesne vode, bogate fenolnim komponentama i rastvorenim organskim fragmentima poput organskih kiselina, furfurala i monomernih šećera (Poerschmann i sar., 2015). Prinos i karakteristike proizvoda HTC procesa zavise od reakcionih uslova, ali i tipa biomase koja se koristi (Liu i sar., 2013).

### **2.3.1 Mehanizmi hidrotermalne degradacije**

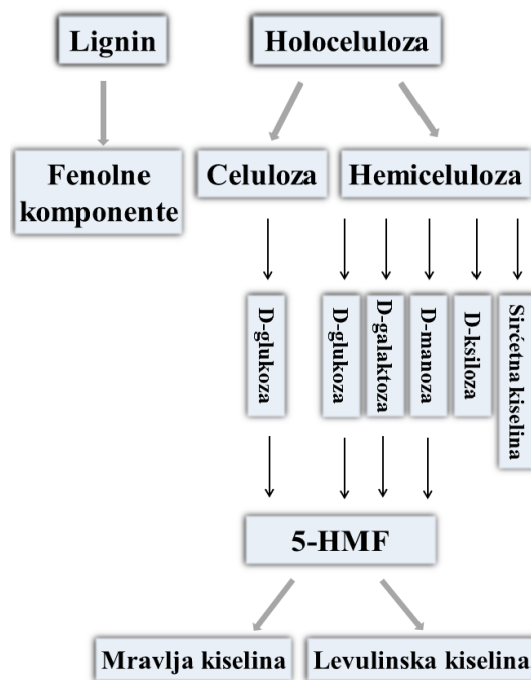
Mehanizmi reakcija transformacije biomase u hidročađ su slični onima u suvoj karbonizaciji i podrazumevju hidrolizu, dehidraciju, dekarboksilaciju, kondenzionu polimerizaciju i aromatizaciju (Robbiani, 2013). Detaljan mehanizam nije poznat i zavisi od tipa biomase, vrste reaktora i procesnih parametara (Funke i Ziegler, 2010).

#### ***Hidroliza***

Glavni cilj termo-hemijskog tretmana je raskidanje rigidne strukture polimera biomase na manje gradivne jedinice (Kambo, 2014). Brzina degradacije polimera uglavnom zavisi od reakcionog vremena, temperature i reakcionog medijuma. Konverzija biomase HTC postupkom se odigrava u prisustvu podkritične vode, pri čemu su njena rastvaračka svojstva značajno poboljšana. Na temperaturama između 200 i 280 °C podkritična voda se ponaša kao nepolarni rastvarač i olakšava hidrolizu

organskih jedinjenja biomase. Tačnije, podkritična voda je veoma reaktivna i efikasno raskida  $\beta$ -(1-4)-glikozidne veze hemiceluloze i celuloze, čime se snižava aktivaciona energija neophodna za odigravanje narednih reakcija tokom HTC procesa. Kao posledica, dolazi do brze degradacije i depolimerizacije nastalih polimera u proizvode rastvorljive u vodi, poput oligomera i monomera (Kambo, 2014; Reza i sar., 2014a). Hidroliza ima manju energiju aktivacije nego većina reakcija koje se odvijaju tokom suve karbonizacije što dovodi do raspadanja strukturnih komponenata biomase primenom HTC tretmana na nižim temperaturama u odnosi na druge termo-hemijske procese (Libra i sar., 2011). Pod hidrotermalnim uslovima, celuloza znatno hidrolizuje iznad 200 °C (Funke i Ziegler, 2010), hemiceluloza između 180-200 °C, i lignin se razgrađuje na temperaturama iznad 200 °C (Libra i sar., 2011). Odigravanje reakcije u kiseloj sredini daje veće reakcione brzine u poređenju sa kiselim ili neutralnim sredinama. Na pH od 3 do 7 stepen reakcije zavisi od koncentracije  $H^+$  i  $OH^-$  jer je vodonična veza između celuloze i vode jača od uticaja pH. Degradacija lignina je moguća na temperaturama iznad 200 °C zbog visokog sadržaja etarskih veza. Nukleofilnim reakcijama tokom ovih degradacija nastaju veoma reaktivni proizvodi, malih molekulskih masa. Najčešći proizvod je sirćetna kiselina, koja se formira hidrolizom spoljašnjih lanaca. Količina različitih fragmenata je veoma velika (Funke i Ziegler, 2010). Proizvodi hidrolize gradivinih jedinica biomase predloženi su od strane brojnih autora (Liu i sar., 2013; Funke i Ziegler, 2010; Roman i sar., 2012; Sevilla i Fuertes, 2009). Hidrolizom hemiceluloze nastaju sirćetna kiselina, D-ksiloza, D-manoza, D-galaktoza i D-glukoza. Poslednja tri se uglavnom dalje degradiraju do 5-hidroksimetilfurfurala (5-HMF), a 5-HMF do mravlje i levulinske kiseline. Celuloza hidrolizuje do D-glukoze, čija dalja hidroliza teče u pravcu nastanka 5-HMF a potom i mravlje i levulinske kiseline, dok se od lignina uglavnom dobijaju fenolne komponente (Slika 6).

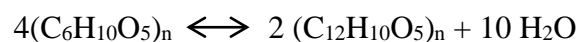
Interakcija između različitih komponenata biomase i njenih fragmenata se ne može izbeći. Efekti svake interakcije tokom hidrolize su nepoznati. Pretpostavlja se da fragmenti hemiceluloze reaguju sa ligninom i ovo povećava rastvorljivost njihove aromatične strukture. Ovo je potvrđeno činjenicom da lignin i hemiceluloza grade oligomere koji su stabilni pri HTC uslovima (Funke i Ziegler, 2010).



**Slika 6.** Šema hidrolize gradivnih vlakana lignocelulozne biomase

### *Dehidratacija*

Reakcioni mehanizam tokom HTC procesa započinje hidrolitičkim reakcijama, nakon čega oligomeri i monomeri dobijeni tokom hidrolize gradivnih jedinica biomase dalje bivaju podvrgnuti reakcijama dehidratacije i dekarboksilacije. Pod dehidratacijom tokom karbonizacije se podrazumevaju hemijske reakcije, ali i fizički procesi pri kojima se uklanja voda iz matriksa biomase bez promene hemijskog sastava. Hemijska dehidratacija se odnosi na uklanjanje hidroksilnih grupa iz matriksa biomase, pri čemu dolazi do formiranja specifične količine vode. Tokom ove reakcije biomasa je značajno karbonizovana, na šta ukazuje povećanje saržaja C u dobijenoj hidročađi, dok se sadržaj O i H smanjuje, što za posledicu ima i smanjenje H/C i O/C atomskih odnosa. Eksperimenti su pokazali da je razgradnja celuloze tokom dehidratacije u skladu sa reakcijom:



Detaljnija saznanja o dehidrataciji celuloze ukazuju da se ona razgradi do hidroksimetilfurfurala (HMF) ili 1,6-anhidroglukoze (Kabyemela i sar., 1999). Degradacija hemiceluloze za posledicu ima formiranje 2,5-HMF, dok je u slučaju

lignina, moguća dehidroksilacija katehola, kao i formiranje vode tokom cepanja fenolnih i alkoholnih grupa na temperaturama iznad 150 °C i 200 °C. Voda se tokom HTC procesa može izdvojiti i nakon kondenzacije fragmenata (Funke i Ziegler, 2010; Kambo i Dutta, 2015).

Kada se na biomasu primene HTC uslovi, pored hemijske dehidratacije dolazi i do fizičkog uklanjanje vode. Zbog niže viskoznosti vode, razaranja koloidnih struktura, manje hidrofилnih funkcionalnih grupa i fizičko uklanjanje vode su značajno poboljšani tokom HTC procesa (Funke i Ziegler, 2010).

### ***Dekarboksilacija***

Dekarboksilacijom, karboksilne (-COOH) i karbonilne (-C=O) grupe se degradiraju do, ugljen-dioksida i ugljen-monoksida. Ovaj proces se dešava brzo na temperaturi iznad 150 °C (Murray i Evans, 1972). Tokom ove reakcije formira se više CO<sub>2</sub>, što se može objasniti eliminacijom dominirajuće karboksilne grupe. Jedan izvor CO<sub>2</sub> je mravlja kiselina, koja se formira razgradnjom celuloze tokom hidrotermalne karbonizacije. Osim toga, formiranje CO<sub>2</sub> odvija se tokom reakcije kondenzacije, kao i raskidanja intramolekulskih veza. Pretpostavlja se da voda deluje i kao oksidaciono sredstvo na višim temperaturama i pritiscima, i da se CO<sub>2</sub> dodatno formira termalnom razgradnjom oksidovanih jedinica (Funke i Ziegler, 2010).

### ***Polimerizacija***

Eliminacija hidroksilnih (-OH) i karboksilnih grupa dovodi do stvaranja nezasićenih fragmenata biomakromolekula. Neki od ovih fragmenata su visoko reaktivni i udružuju se uglavnom kondenzacionom polimerizacijom, procesom u kom se dva molekula spajaju dovodeći do gubitka malog molekula (često vode). Aromatične strukture koje proističu iz aromatizacije polimera su veoma stabilne pod hidrotermalnim uslovima i stoga se smatraju gradivnim blokovima hidročadi (Funke i Ziegler, 2010).

U slučaju veoma reaktivih fragmenata lignina polimerizacija se završava za nekoliko minuta na temperaturi iznad 300 °C, dok su na sobnoj temperaturi potrebni meseci. Kondenzacione reakcije monosaharida su još sporije. Poznato je da neki fragmenti lignina, kao što je HMF pokazuju veliku reaktivnost. Fragmenti hemiceluloze

stabilizuju fragmente lignina, usporavajući kondenzaciju. Ostaje nepoznato da li rastvorljive frakcije hidročadi predstavljaju nepotpunu kondenzaciju prekursora nerastvorljivih frakcija, ili su ove dve frakcije proizvodi različitih reakcionih puteva (Funke i Ziegler, 2010).

### ***Aromatizacija***

Uporedo sa reakcijama polimerizacije dolazi i do aromatizacije dobijenih polimera. Iako su celuloza i hemiceluloza sastavljene iz ugljenih hidrata, u stanju su da formiraju aromatične strukture u nevodenim i vodenim sredinama (Funke i Ziegler, 2010). Alkalna sredina ubrzava formiranje aromatične strukture (Nelson i sar., 1984). Tokom reakcija aromatizacije C=O grupe nastaju usled dehidracije vode iz ekvatorijalnih hidroksilnih grupa monomera, dok se C=C veze formiraju keto-enol tautomerijom dehidratisanih molekula ili intramolekulskom dehidracijom. Aromatični klasteri nastaju kondenzacijom (intramolekulskom dehidracijom) aromatizovanih molekula generisanih tokom raspada i/ili dehidracije oligosaharida ili monosaharida (Sevilla i Fuertes, 2009). Ovako dobijene aromatične strukture pokazuju veliku stabilnost pri HTC uslovima i stoga se smatraju osnovnim gradivnim blokovima hidročadi (Funke i Ziegler, 2010). Pored aromatičnih struktura, glavnim konstituentima hidročadi se mogu smatrati i unakrsno povezani kondenzovani aromatični prsteni, što daje sličnost sa fosilnim ugljem i može objasniti dobro slaganje između prirodnog ugljenisanja i HTC procesa (Funke i Ziegler, 2010).

### ***Ostali mehanizmi***

Ostali mehanizmi koji se dešavaju tokom HTC procesa se mogu podeliti na reakcije:

- demetanacione;
- transformacione;
- pirolitičke;
- reakcije Fišer-Tropš tipa.

Demetanacija je hemijski proces tokom kog fenoli postaju deo katehol struktura uglja, i tokom kog dolazi do uklanjanja metil grupa (-CH<sub>3</sub>) u molekulu (Basso i sar., 2013).

Transformacione reakcije lignina se javljaju kada se ne može izvršiti hidroliza i delimična kondenzacija, uglavnom kod stabilnih jedinjenja sa kristalnom strukturom i oligomernih fragmenata (Basso i sar., 2013).

Pirolitičke reakcije se odvijaju na temperaturama iznad 200 °C i doprinose formiranju ugljeničnih proizvoda iz fragmenata biomase koji ne mogu doći u kontakt sa vodom jer su okruženi talogom kondenzacionih fragmenata (Savage i sar., 2010).

### **2.3.2 Uticaj procesnih parametara**

Na odvijanje HTC procesa i strukturu dobijenih proizvoda osim tipa biomase utiču:

- temperatura
- vreme trajanja procesa
- pritisak
- pH
- količina biomase u procesnoj vodi (Robbiani, 2013).

#### ***Temperatura***

Temperatura je parametar koji ima najveći uticaj na karakteristike HTC proizvoda. Visoke temperature dovode do većeg stepena degradacije i imaju presudan uticaj na broj jedinjenja koja mogu da hidrolizuju. Značajna hidroliza počinje na temperaturi od oko 180 °C. Visoke temperature i duže vreme trajanja reakcije povećavaju intenzitet reakcija transformacije biomase. Takođe, više temperature karbonizacije utiču na proizvodnju hidročađi sa većim sadržajem ugljenika, ali usled povećane degradacije, istovremeno dolazi do opadanja prinosa čvrste faze (Funke i Ziegler, 2010; Kruse i sar., 2011).

Povećanje temperature favorizuje reakcije dehidratacije i dekarboksilacije, koje su odgovorne za smanjenje sadržaja kiseonika u tretiranoj biomasi i za posledicu ima smanjenje O/C odnosa u dobijenim hidročađima. Ovo smanjenje atomskog odnosa može objasniti poboljšanje gornje toplotne moći (HHV- eng. *Higher Heating Value*)

hidročadi koje se uočava sa povećanjem reakcione temperature (Du i sar., 2012). Dodatno, Sevilla i Fuertes (2009) su uočili da sa porastom HTC temperature sa 230 °C na 250 °C, opada atomski O/C i H/C odnos. Temperature koje su više od 180 °C će dati proizvod bolje homogenosti i uniformnosti čestica (Funke i Ziegler, 2010). Sa druge strane, na vrlo visokim reakcionim temperaturama nastaju uglavnom tečni i gasoviti proizvodi, a može doći i do delimične degradacije hidročadi, pri čemu se njen prinos smanjuje (Basso i sar., 2013).

Jain i sar. (2015) su ispitivali uticaj reakcione temperature (200, 275, 315 i 350 °C) na formiranje KFG-a u hidročadima od ljuske kokosa. Uočeno je da su hidročadi proizvedene na 200 i 275 °C pokazivale veći sadržaj KFG-a nego polazna biomasa, što se može pripisati delimičnoj hidrolizi polisaharida i lignina prisutnih u ljusci. Međutim, sa daljim porastom temperature primetan je i pad sadržaja KFG-a, uzrokovan njihovom degradacijom (Jain i sar., 2015). Iako je temperatura bitan faktor pri stvaranju KFG-a u hidročadi, svakako nije i odlučujući. Na sadržaj proizvoda takođe utiču i polazna sirovina, reakciono vreme kao i koncentracija supstrata. Uzimajući u obzir sve faktore, može se zaključiti da ukoliko je poznat sastav polazne sirovine, HTC uslovi se mogu podesiti u pravcu dobijanja proizvoda za različite primene.

Muller i Vogel (2012) smatraju da se tokom HTC-a formiraju dve vrste hidročadi: primarnu hidročad, koja nastaje na nižim temperaturama i proizvodi se od tkiva biljaka (lignocelulozne biomase); i sekundarnu hidročad, koja nastaje na temperaturama od 350 °C do 370 °C i koja se proizvodi iz vodorastvornih komponenti biomase kao što su fenol i 5-HMF. Primarna hidročad je strukturno slična originalnoj biomasi, ali ima veću aktivnu površinu i veličinu pora. Sekundarna hidročad je bogatija kiseonikom i vodonikom prisutnim u unutrašnjoj površini ili porama, i nema strukturne sličnosti sa originalnom biomasom.

Wiedner i sar. (2013) sugerišu da se na nižim temperaturama većina polisaharida ne degradira, pa je stoga dobijena hidročad hemijski sličnija polaznoj sirovini. Razlog ovome može biti činjenica da degradacija hemiceluloze i celuloze započinje na 180 °C, dok na višim temperaturama preovlađuje degradacija lignina (Funke i Ziegler, 2010). Zapravo, usled povećanja reakcione temperature sadržaj lignina generalno opada, uglavnom jer porast temperature poboljšava njegov stepen oksidacije. Savage i sar. (2010) su pokazali da su na nižim reakcionim temperaturama kondenzacija i



depolimerizacija glavni reakcioni putevi, dok polimerizacija i aromatizacija dominiraju na višim. Temperatura povećava i pH hidročađi, dajući veći kapacitet katjonske izmene i veću aktivnu površinu (Basso i sar., 2013).

### ***Vreme trajanja procesa***

Tačno vreme trajanja HTC procesa ne može se precizirati jer reakciona brzina ostaje uglavnom nepoznata, ali se tipično vreme u praksi kreće od nekoliko minuta do nekoliko sati (Basso i sar., 2013). Na osnovu rezultata brojnih eksperimenata se može zaključiti da se sa povećanjem reakcionog vremena tokom karbonizacije na određenoj temperaturi dobija hidročađ sa većim sadržajem ugljenika, a u skladu sa tim i većom HHV. Osim toga, dužim vremenom karbonizacije se pospešuju reakcije dehidratacije i dekarboksilacije, čime se ostvaruje veća konverzija sirovine i izbegava upotreba katalizatora, ali se smanjuje prinos čvrstog proizvoda, a povećava sadržaj u vodi rastvornih jedinjenja (Funke i Ziegler, 2009; Basso i sar., 2013; Robbiani, 2013). Takođe, dužim reakcionim vremenom dolazi i do prekomerne polimerizacije, koja za posledicu ima kondenzovanje proizvoda i smanjenje sadržaja KFG-a zbog intramolekulske dehidratacije i/ili aldolne kondenzacije kojom se KFG-e konvertuju u stabilne kiseonične grupe (etre ili hinone). Ova konverzija KFG-a u stabilne kiseonične grupe dovodi i do povećanja veličine formiranih mikrosfera, pa se stoga može reći da vreme trajanja karbonizacije može uticati i na veličinu formiranih čestica hidročađi (Jain i sar., 2016). Kambo (2014) je utvrdio da su temperatura i vreme trajanja procesa najznačajniji parametri koji kontrolišu karakteristike proizvoda. Do sličnih rezultata su došli i Mumme i sar. (2011), tokom ispitivanja uticaja ovih parametara na prinos i sadržaj ugljenika u proizvedenoj hidročađi. Neki autori ukazuju da vremena trajanja procesa utiče na površinu i poroznost hidročađi zbog rekondenzacije i repolimerizacije komponenti rastvorenih u vodi (Kumar i sar., 2011).

Sem prinosa hidročađi i sadržaja ugljenika, vreme trajanja procesa ima uticaj i na sadržaj KFG-a. Duže vreme dovodi do formiranja kondenzovanih proizvoda kao rezultat prekomerne polimerizacije i može dovesti do smanjenja sadržaja KFG-a usled intramolekulske dehidratacije/aldolne kondenzacije koje konvertuju KFG-e do stabilnih etara ili hinona (Jain i sar., 2015). Usled ovih procesa se reguliše i veličina formiranih

mikrosfera hidročadi, koje se na formiranju kondenzovanih proizvoda povećavaju (Sevilla i Fuertes, 2009).

### ***Pritisak***

Pritisak se uglavnom smatra indirektnim parametrom procesa, jer zavisi od temperature. Treba da bude takav da voda ostaje u tečnoj fazi. Porast pritiska je rezultat porasta temperature i ako temperatura poraste iznad 100 °C, pritisak je usled nastanka pare zasićeni pritisak vode, što znači da će dalje isparavanje vode dovesti do kondenzovanja iste količinom vodene pare (ravnotežne). Na primer, u posudi pod pritiskom na temperaturi od 180-220 °C, pritisak vodene pare (zasićeni pritisak pare) se kreće između 9-22 bara (Kambo i Dutta, 2015). Smatra se da varijacije pritiska pomeraju ravnotežu HTC procesa u skladu sa Le Šateljеровim principom. Tipične reakcije koje se dešavaju tokom procesa (dehidratacija i dekarboksilacija) se odvijaju sporije na većim pritiscima, dok se povećavaju rastvaračka svojstva vode (Basso i sar., 2013).

Ako se posuda pod pritiskom zagreva iznad 100 °C sadržaj biomase kao i dobijeni pritisak će biti veći od pritiska zasićenja zbog formiranja gasova. Na primer, tokom HTC-a, pritisak u reaktoru zagrevanom na 185 °C može da dostigne 22-24 bara. Korišćenje visoke temperature kako bi se povećao stepen transformacije biomase, može rezultirati visokim pritiscima koji mogu da podrazumevaju visoku cenu investicija za opremu pod pritiskom (Basso i sar., 2013).

### ***pH***

Tokom HTC procesa dolazi do opadanja pH usled formiranja kiselih komponenti kao što su sirćetna, mravlja, levulinska i mlečna kiselina. Slabo kiseli reakcioni uslovi imaju tendenciju da povećaju ukupan prinoc HTC-a, prinos ugljenika, kao i H/C odnos. Generalno kisela reakciona sredina katalizuje karbonizaciju biomase, olakšavajući hidrolizu celuloze, dok je uticaj na ostale procese i dalje nedovoljno ispitan (Basso i sar., 2013). Dodavanje kiselina ima uticaj na kinetiku reakcije kao i na reakcione uslove. Međutim suviše nizak pH može da ima inhibirajući efekat na HTC reakciju (Robbiani, 2013).

### ***Udeo biomase***

Smanjen sadržaj reaktanta pri HTC procesu svodi unakrsne reakcije na minimum što za posledicu ima bolje definisan spektar proizvoda. Sa druge strane, pri većim koncentracijama uočene su zanemarljive promene u nastanku tečnih proizvoda i polimerizacija postaje dominantni proces. Usled ovoga, rastvorene monomerne jedinice i/ili proizvodi degradacije imaju veće šanse za višim stupnjem polimerizacije, pri čemu se tečni proizvodi konvertuju u proizvode čvrste faze (Sevilla i Fuertes, 2009; Jain i sar., 2015).

Na osnovu literaturnih pregleda uočava se da povećanje sadržaja supstrata dovodi do povećanja sadržaja kiseoničnih grupa, kao i veličine mikrosfera proizvoda (Jain i sar., 2015). Veća količina biomase u procesnoj vodi može dovesti do smanjenja ukupnog vremena reakcije. U cilju maksimiziranja proizvodnje hidročađi u reaktoru, količina čvrste supstance treba da bude velika koliko je moguće, ali pod uslovom da se ulazna biomasa bude potpuno pokrivena sa vodom i da je smeša u stanju da se pumpa ili meša ako uređaj poseduje pumpe ili mešalice (Robbiani, 2013).

### ***Dodatak katalizatora***

Brojne studije su ispitivale uticaj dodatka katalizatora na nastanak proizvoda tokom HTC procesa. Do sada su ispitani uticaji dodatka mineralnih i organskih kiselina, baza, soli različitih metala i dr. Autori su utvrdili da se dodatkom katalizatora može obezbediti brža degradacija biomase ili prilagoditi reakcioni put u cilju dobijanja proizvoda sa željenim karakteristikama. Poboljšanje degradacije u prisustvu katalizatora se pripisuje povećanju sadržaja hidronijum jona, tj. kiselinskoj katalizi, jer je poznato da čak i male količine kiseline katalizuju dehidrataciju (Lynam i sar., 2011; Takeuchi i sar., 2008; Jin i Enomoto, 2011).

Lynam i sar. (2011) su ispitali dodatak sirćetne kiseline i uočili da dolazi do smanjenja aktivacione energije neophodne za hidrolizu, kao i potrebnog masenog odnosa biomase i procesne vode, dok se gornja toplotna moć hidročađi povećava. Veće količine sirćetne kiseline smanjuju prinos hidročađi, jer dolazi do intenzivne dehidratacije. Ista grupa saradnika je ispitala uticaj dodatka jonskih soli kao katalizatora. Soli koje su koristili su: kalcijum-propionat, kalcijum-acetat, magnezijum-acetat, kalcijum-laktat, litijum-hlorid i kalcijum-hlorid. Sve ove soli dovode do

povećanja toplotne vrednosti hidročadi i smanjenja procesnog pritiska, pa se mogu uspešno koristiti kao katalizatori u HTC procesu (Lynam i sar., 2012).

Upotreba akrilne kiseline dovodi do stvaranja hidročadi sa velikim brojem površinskih karboksilnih grupa (Demir-Cakan i sar., 2009). Dodatno, hidrotermalni tretman u prisustvu  $ZnCl_2$ ,  $H_2O_2$  i/ili  $KOH$  povećava sadržaj kiseoničnih grupa na površini hidročadi. Dodatkom ovih katalizatora pospešuje se adsorpcioni kapacitet dobijene hidročadi, pa se ona može uspešno koristiti kao adsorbens teških metala iz vodenih rastvora (Jain i sar., 2015).

### **2.3.3 Prednosti HTC procesa**

U poređenju sa biološkim metodama degradacije biomase (kao što su anaerobne digestije, ili alkoholna fermentacija), karbonizacija na visokom pritisku ima niz prednosti. Prvo reakcija traje samo nekoliko sati u odnosu na dane ili mesece potrebne za biološke procese. Osim toga, visoke temperature procesa eliminišu patogene i deaktiviraju druge potencijalne zagađivače stvarajući čiste i sterilne proizvode (Robbiani, 2013).

Konverzija biomase u proizvod sa višim sadržajem ugljenika može se odvijati različitim termo-hemijskim procesima. Karbonizacija je na primer, proces koji se dešava na visokoj temperaturi i u odsustvu kiseonika i dovodi do formiranja aktivnog uglja (Libra i sar., 2011). Međutim, prilikom direktnog sagorevanja biomase dolazi do nastanka šljake, prljanja reaktora, formiranja klinkera ili korozije, zbog velikog sadržaja alkalnih i zemnoalkalnih metala. Kako se HTC odvija u prisustvu vode, dolazi do demineralizacije neorganskih komponenti iz biomase u procesnu vodu, čime se smanjuje sadržaj pepela u hidročadi. Procesna voda se može koristiti u narednom HTC postupku i na taj način rešiti problem nagomilavanja metala (Basso i sar., 2013; Kambo i Dutta, 2014).

U odnosu na suhu karbonizaciju, koja zahteva biomasu sa niskim sadržajem vode (obično od drveta ili biljnih ostataka), glavna prednost HTC-a je ta što se polazne sirovine ne moraju sušiti, jer se sam proces odvija u prisustvu vode (Khan i sar., 2009). HTC se zahvaljujući tome može primeniti osim na lignoceluloznu biomasu i na širok spektar biogenih materijala kao što su komunalni otpad, kanalizacioni mulj, vodene kulture i dr. Voda predstavlja jeftin i netoksičan medijum, koji je već sadržan u biomasi.

Dodatno, voda je dobra alternativa za korozivne i toksične rastvarače. Osim toga, ovaj proces zahteva nižu temperaturu nego klasični načini konverzije (Robbiani, 2013). Tokom karbonizacije ili torefrakcije, razgradnja hemiceluloze započinje na temperaturi između 200 °C i 300 °C, zatim će na 400 °C doći do razgradnje celuloze, dok se razgradnja lignina može očekivati tek oko 600 °C, jer je termostabilniji. Nasuprot tome, prilikom HTC-a degradacija ovih komponenti biomase započinje već na 180 °C (Yan i sar., 2009).

Krajnja suspenzija (voda-hidročađ) iz HTC procesa se lako razdvaja filtracijom i suši. Poređenjem osobina odvodnjavanja vlažne biomase pre i nakon HTC-a ukazuje na to da su osobine odvodnjavanja zapravo mnogo bolje nakon HTC procesa. To ga čini zanimljivim za preradu organskog otpada sa visokim sadržajem vlage, na primer u postrojenjima za tretman otpadnih voda (Robbiani, 2013).

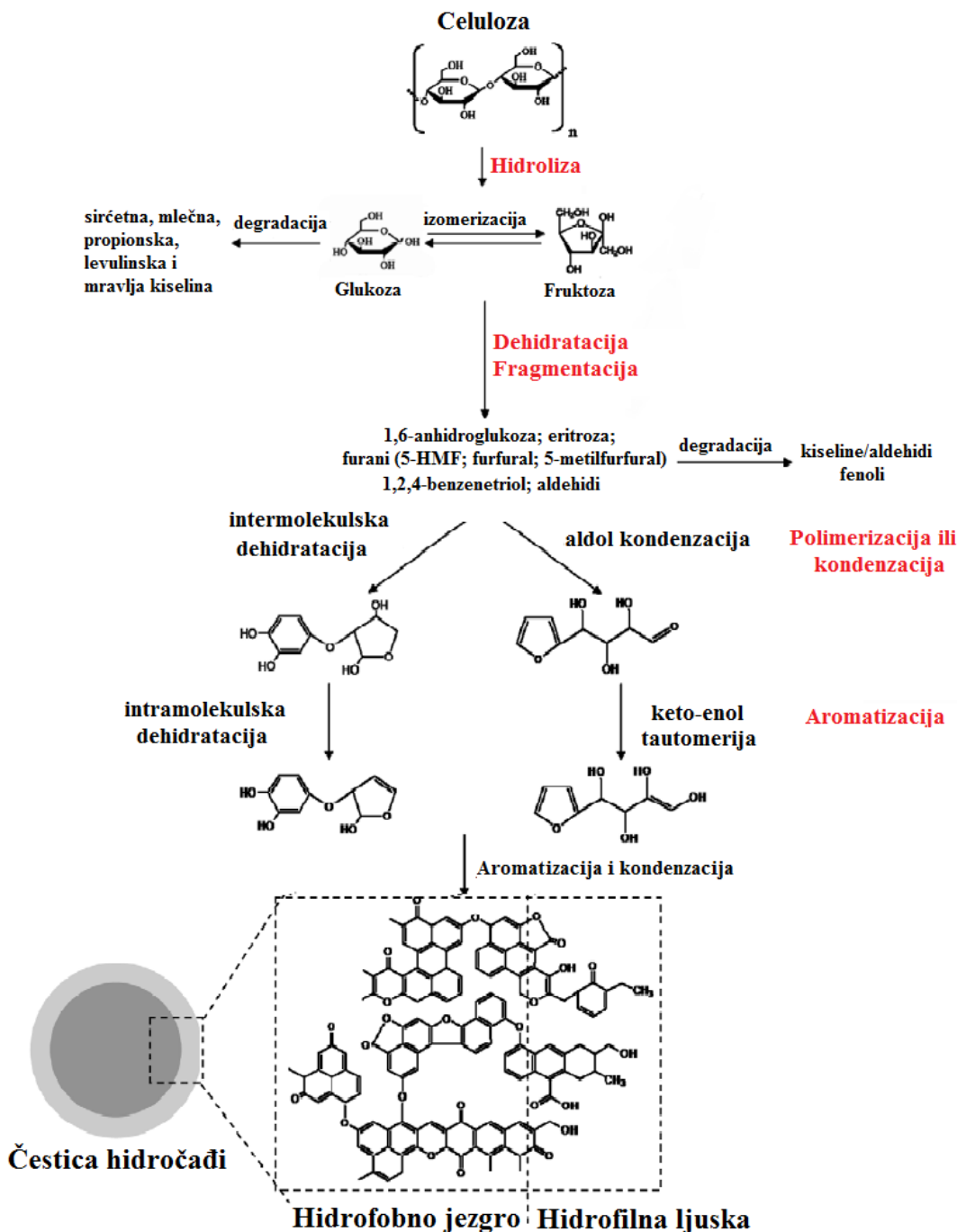
Takođe, HTC je efikasan proces za smanjenje emisije CO<sub>2</sub> tokom konverzije biomase. U poređenju sa drugim procesima konverzije ugljenih hidrata koji transformišu biomasu u proizvode sa većim sadržajem ugljenika i drugih goriva, HTC je zapravo najefikasniji. Kada se biomasa anaerobno digestira ili fermentiše, deo ugljenika iz sirovine se pretvara u CO<sub>2</sub> i gubi u atmosferu. Sa HTC procesom međutim, većina ugljenika prisutnog u sirovini ostaje vezana u finalnom proizvodu, hidročađi (Robbiani, 2013).

### **2.3.4 Proizvodi HTC procesa**

#### ***Hidročađ***

Primarni proizvod karbonizacije biomase hidrotermalnim putem je čvsti ugljenični materijal, elementarno sličan lignitu ili pod-bitumenskom uglju, nazvan hidročađ (Funke i Ziegler, 2010). HTC-om može biti izvršena potpuna karbonizacija biomase sa ciljem visoke kalorijske vrednosti čvrstog ostatka, ili delimična, kako bi se sačuvala pozitivne karakteristike hidročađi pogodne za dalju primenu (npr: za primenu na poljoprivrednim zemljištima, kao katalizator, adsorbens, komponenta gorivnih ćelija, gorivo ili sistem za skladištenje energije) (Child, 2014). Na stepen karbonizacije pre svega utiču temperatura i vreme trajanja procesa.

Zbog svojih specifičnih strukturnih karakteristika hidročađi su intenzivno ispitivane poslednjih godina. Tom prilikom je utvrđeno da su hidročađi dobijene od nestrukturnih ugljenih hidrata konglomerati mikrometarskih ugljeničnih sfera, umreženih u strukturu poput sunđera, na kojima se uočavaju dve zone, jezgro i ljuska čestice (Titirici i sar., 2007). Struktura i formiranje čestice hidročađi prikazana je na Slici 7.



Slika 7. Nastanak i struktura hidročađi (Sevilla i Fuertes, 2009)

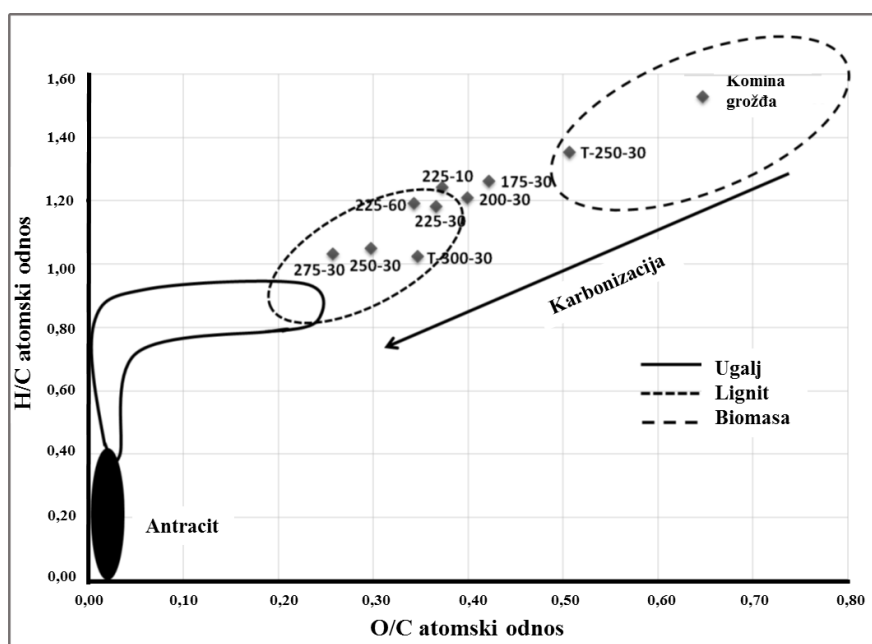
Razlike između uočenih zona u čestici se odnose na činjenicu da su u jezgri hidročadi prisutne stabilne kiseonične veze, dok se manje stabilne mogu naći u spoljašnjem omotaču, shodno tome ljuska pokazuje hidrofilni karakter, dok su sa druge strane jezgra izrazito hidrofobna (Child, 2014). Međutim karbonizacijom dužim reakcionim vremenom dolazi do smanjenja broja funkcionalnih grupa u ljusci, pri čemu ona može poprimiti hidrofobni karakter. Ova zapažanja ukazuju da varijacije reakcionih parametara u velikoj meri mogu uticati na strukturu hidročadi (Titirici i sar., 2007; Sevilla i Fuertes, 2009).

U pogledu hemijskih karakteristika, nakon HTC procesa, sadržaj C, H i O u hidročadi se značajno menja u odnosu na polaznu biomasu. Usled hidrotermalnog tretmana biomasa postaje „karbonizovana“ pa hidročađ odlikuje viši sadržaj ugljenika i niži sadržaj vodonika i kiseonika. Sa povećanjem temperature prinos hidročadi ali i H/C i O/C atomski odnosi se smanjuju, što dovodi do dobijanja hidročadi sa većom toplotnom moći, energetsom gustinom i energetsom prinosom (Sevilla i Fuertes, 2009; Hoekman i sar., 2011). Promene atomskog sastava tokom procesa najbolje prikazuje van Krevelen dijagram, koji oslikava zavisnost između O/C i H/C atomskih odnosa hidročadi dobijenih na različitim temperaturama u poređenju sa polaznom sirovinom (Funke i Ziegler, 2010). Na dijagramu su takođe date i karakteristične zone H/C i O/C atomskih odnosa za tipična goriva poput biomase, treseta, lignita, prirodnog uglja i antracita, tako da se može uporediti stepen karbonizacije dobijene hidročadi sa prirodnim gorivima (Slika 8) (Pala i sar., 2014). Goriva sa malim H/C i O/C odnosima su veoma poželjna zbog male količine dima, vodene pare i malog gubitka energije tokom sagorevanja. Tipične promene H/C i O/C parametara tokom HTC procesa za različite biomase su prikazane u Tabeli 2. Nešto niži H/C i O/C atomski odnosi hidročadi u poređenju sa prirodnim ugljem ukazuju da ovaj tip ugljeničnih materijala ima veću količinu KFG-a na svojoj površini (Funke i Ziegler, 2010; Child, 2014). Pored porasta sadržaja ukupnog ugljenika u odnosu na polaznu biomasu, za hidročađ je karakterističan i porast sadržaja vezanog ugljenika, dok sadržaj isparljivih materija opada sa porastom reakcione temperature i vremena (Petrović i sar., 2016a; Kambo, 2014). Usled konvekcije biomase HTC postupkom smanjuje se i mogućnost emisije gasova staklene bašte. Ove karakteristike čine hidročađ veoma pogodnim izvorom

toplodne i električne energije, i omogućuju njeno direktno sagorevanje bez potrebe za predtretmanom.

**Tabela 2.** Maseni prinos i sastava hidročađi dobijenih iz različitih supstrata (Robbiani, 2013)

Supstrat	Prinos, %	C, %	H, %	O, %
Celuloza		44,4	6,2	49,4
HTC: 225 °C, 3h	63	51,9	5,6	42,5
Digestati		51,8	6,8	37,9
HTC: 230 °C, 6h	51	72,6	7,2	15,6
Reznice		50,3	6,0	43,3
HTC: 230 °C, 5 min	75	56,1	5,9	37,9



**Slika 8.** van Krevelen dijagram za hidročađ komine grožđa, čađi dobijene torefrakcijom (T-250-30, T-300-30) i HTC procesom (Pala i sar., 2014)

Lignocelulozna biomasa u svojoj strukturi sadrži različitu količinu neorganskih elemenata, koja zavisi od tipa biomase, zemljišta na kojoj je uzgajana, uslova pri kojima je gajena kao i vremena žetve. Neorganski sastav uglavnom čine kalcijum (Ca), magnezijum (Mg), fosfor (P), natrijum (Na), kalijum (K), sumpor (S) i gvožđe (Fe), koji zaostaju u obliku pepela prilikom sagorevanja biomase (Reza, 2011). Visok sadržaj



neorganskih elemenata u pepelu biomase može uzrokovati probleme poput prljanja ili nastanka šljake u kotlovima prilikom njenog direktnog sagorevanja, što značajno utiče na toplotnu efikasnost sistema. Dodatno, visok sadržaj alkalija može dovesti do korozije cevi u kotlovima. Međutim ovi problemi se mogu prevazići HTC-om biomase jer je u hidročađima uočeno smanjenje sadržaja pepela sa porastom reakcione temperature. Smanjenje sadržaja pepela je u direktnoj korelaciji sa uklanjanjem neorganskih elemenata (od 20 do 70 %) iz hidročađi u procesnu vodu koje je potvrđeno od strane brojnih istraživača (Kambo, 2014; Reza, 2011). Generalno, većina neorganskih elemenata se nalazi u hemicelulozi i rastvorljivim ekstraktima, pa se njihovim uklanjanjem iz biomase tokom HTC procesa smanjuje sadržaj neorganskih elemenata u hidročađi. Tokom HTC procesa dolazi do degradacije i depolimerizacije hemiceluloze i celuloze, pri čemu nastaje čvrsti proizvod sa blago poboljšanom poroznosti (Funke i Ziegler, 2010). Ova degradacija strukture može omogućiti luženje alkalnih i zemnoalkalnih metala umrežnih u strukturi biomase i na taj način smanjiti njihov sadržaj u hidročađi (Reza, 2011).

### ***Procesna voda***

Voda ima višestruku ulogu u HTC procesu, kao medijum prenosa toplote, rastvarač, reaktant i proizvod (Funke i Ziegler, 2010). Tokom hidrolize, velika količina vode se upotrebi za degradaciju ugljenih hidrata i proteina, ali se tokom narednih reakcija dehidratacije velika količina vode i proizvede. Sa porastom reakcione temperature dolazi do porasta ukupne količine vode, dok je na 200 °C primećen njen gubitak (Child, 2014).

Kako je uključena u HTC proces, procesna voda (Slika 9) se sastoji od organskih kiselina, šećera i derivata šećera i lignina, koji su uglavnom označeni kao nepoželjni proizvodi ali i dela azota, fosfora kao i mineralnih komponenti iz originalne biomase (Funke i Ziegler, 2010; Hoekman i sar., 2011; Xiao i sar., 2012). Xiao i sar. (2012), kao i Poerschman i sar. (2015) ukazuju na određena organska jedinjenja koja se mogu naći u procesnoj vodi. Pojedini istraživači sugerišu da se mnoge organske komponente iz procesne vode mogu posmatrati kao značajne sirovine za proizvodnju biodizela ili hemikalija (Funke i Ziegler, 2010; Xiao i sar., 2012).



**Slika 9.** Procesna voda nakon razdvajanja od hidročađi

Procesna voda se može reciklirati jer je već kisela i topla, pri čemu dolazi do koncentrisanja organskih kiselina u tečnoj fazi. Reciklaža procesne vode povoljno utiče na smanjenje količine otpadnih voda i energije koja se iskoristi za zagrevanje reaktora. Pokazano je da mehanička dehidracija biomase pred HTC reakciju može smanjiti potrošnju primarne energije za vlažnu biomasu. Uz veću količinu reciklirane vode može se neznatno povećati energetski prinos hidročađi jer delovi organskih materija u vodi mogu dodatno polimerizovati (Hoekman i sar., 2011). Sa razvojem industrijske primene HTC procesa, recirkulacija procesne vode će postajati sve značajnija, jer se na taj način mogu smanjiti troškovi za vodu upotrebljenu u proizvodnji ali i za prečišćavanje otpadne vode (Child, 2014). Međutim, ukoliko biomasa sadrži više teških metala, recirkulacijom procesne vode može doći do njihove akumulacije, što svakako treba sprečiti, pa se u tom slučaju recirkulacija procesne vode ne preporučuje.

Procesni parametri u velikoj meri utiču na sastav i prinos produkata u procesnoj vodi. Tako se na primer, pri blažim reakcionim uslovima formira manje vode i sirćetne kiseline, i relativno više taloga u obliku šećera. Ovo se može objasniti i uticajem temperature na reakcije dekarboksilacije i dehidracije. Pri višim temperaturama i dužem trajanju procesa, usled dehidracije dolazi do formiranja veće količine vode i sirćetne kiseline, dok se usled višeg stepena dekarboksilacije formira više  $\text{CO}_2$  (Hoekman i sar., 2011). Veće prisustvo šećera pri blažim reakcionim uslovima, ukazuje da ovi proizvodi hidrolize nisu pretrpeli dehidracije, kao što bi bio slučaj pri višim reakcionim temperaturama (Child, 2014). Hemiceluloza se pri nižim temperaturama usled hidrolize brzo degradira na gradivne šećere. Kako se temperatura približava 250

°C, započinje degradacija celuloze na glukozu i 5-HMF, do tog trenutka u čvrstom obliku ostaje više celuloze i skoro sav lignin, pa se iz praktičnih razloga mnogi istraživači opredeljuju da temperatura od 250 °C bude gornja granica HTC procesa (Funke i Ziegler, 2010).

### ***Gasoviti proizvodi***

Tokom HTC procesa stvaraju se manje količine gasovitih proizvoda, uglavnom CO<sub>2</sub>, uz koji se u manjoj meri mogu naći i CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, kao i drugi gasoviti hidrokarboni. Generalno, sa povećanjem reakcione temperature, raste i prinos ovih proizvoda. Kako je ranije istaknuto, dekarboksilacija je bitan mehanizam HTC procesa tokom kog se uklanja kiseonik iz sirovine, koji objašnjava nastanak CO<sub>2</sub>. Ovaj proces rezultira dobijanjem hidročadi sa manjim O/C odnosom, a kao što je prethodno rečeno, takva hidročađ ima veću gornju toplotnu moć sagorevanja (Funke i Ziegler, 2010; Child, 2014).

### **2.3.5 Mogućnosti primene hidročadi**

Iako su još uvek u fazi razvoja, hidročadi su već pronašle brojne primene koje uključuju proizvodnju energije, obogaćivanje zemljišta, sekvestraciju CO<sub>2</sub>, katalizu, prečišćavanje voda, skladištenje energije. U sledećim pasusima će biti sumirane najvažnije oblasti primene u kojima je hidročađ, zahvaljujući svojim karakteristikama, pokazala veliki potencijal i održivost primene.

### ***Proizvodnja energije***

HTC proces konvertuje sirovu biomasu u materijal sličan uglju, sa poboljšanim fizičko-hemijskim karakteristikama, te se stoga može koristiti kao alternativa ugljevima pri proizvodnji energije (Kambo i Dutta, 2015; Hoekman i sar., 2011). Uklanjanje hemiceluloze i celuloze iz biomase rezultira porastom O/C odnosa, što povećava HHV finalnog proizvoda (Libra i sar., 2011; Petrović i sar., 2016a). Razlog ovome je degradacija gradivnih jedinica biomase na monomere, furfurale u 5-HMF u prisustvu vode pri podkritičnim uslovima. S obzirom da 5-HMF nastaje tokom HTC procesa koji se odigrava na višim reakcionim temperaturama usled degradacije hemiceluloze i

celuloze, veća HHV 5-HMF (22,06 MJ/kg) u poređenju sa hemicelulozom (17,58 MJ/kg) i glukozom (15,57 MJ/kg) može uticati na povećanje ukupne HHV hidročadi, usled deponovanja 5-HMF u njegovoj poroznoj strukturi (Kambo i Dutta, 2015). Ovaj fenomen može objasniti veće HHV hidročadi u poređenju sa aktivnim ugljevima dobijenim pri istim reakcionim temperaturama pri čak dužem reakcionom vremenu.

Uklanjanje hemiceluloze tokom HTC procesa povećava i hidrofobnost nastale hidročadi, što smanjuje njenu biodegradaciju i omogućuje njeno skladištenje tokom dužeg vremenskog perioda. Hidrofobnost hidročadi raste sa porastom reakcione temperature i vremena (Kambo i Dutta, 2015).

Depolimerizacione reakcije tokom termalnog predtretmana uzrokuju skraćenje polimera iz biomase. Varijacija polimerne strukture čadi je čini veoma krutom i stoga lakom za mlevenje. Sprašene čestice pokazuju sfernu strukturu, što može olakšati proces fluidizacije tokom sagorevanja. Ono što je posebno značajno je činjenica da hidročad poseduje smanjen sadržaj pepela u poređenju sa sirovom biomasom i aktivnim ugljevima dobijenim sporom karbonizacijom. Uklanjanje alkalnih i zemnoalkalnih metala eliminiše rizik od prljanja, ceđenja, nastanka šljake i korozije tokom sagorevanja, što čini hidročad veoma pogodnim kandidatom za proizvodnju energije (Kambo i Dutta, 2015; Kim i sar., 2014).

U poslednje vreme se sve više ispituje mogućnost proizvodnje peleta od dobijene hidročadi. Peletizacija dodatno zgušnjava masu i energiju hidročadi, dok ih kompaktan oblik peleta čini lakšim za rukovanje. Reza i sar. (2014b) su uporedili pelet od hidročadi šišarke sa peletom od aktivnog uglja dobijene postupkom suve torefrakcije. Njihovo istraživanje je pokazalo da pelet od hidročadi šišarke duže gori i ima veću gustinu energije (Reza i sar., 2014b). Dodatno, Kambo i Dutta (2014) su poredeći pelete dobijene HTC postupkom i torefrakcijom miskantusa utvrdili da pelet hidročadi pokazuje superiornost u pogledu gustine mase, HHV-a, hidrofobnosti i sadržaja ugljenika, dok mu je sa druge strane smanjen sadržaj pepela i alkalnih i zemnoalkalnih metala. Ovi rezultati pokazuju da HTC pelet može biti uspešna alternativa uglju i perspektivni materijal za proizvodnju električne i toplotne energije.

### ***Primena u poljoprivredi za poboljšanje kvaliteta zemljišta***

Druga primena hidročadi je njena upotreba kao komponente za poboljšanje kvaliteta zemljišta (Libra i sar., 2011). Upotreba hidročadi ima pozitivne efekte na plodnost zemljišta.

Istraživanja potvrđuje prednosti koje uključuju:

- Smanjenje prodiranja azota u podzemne vode;
- Moguća smanjena emisija azot-oksida;
- Povećanje kapaciteta razmene katjona što dovodi do poboljšanja plodnosti zemljišta;
- Ublažavanje kiselosti;
- Povećanje zadržavanja vode;
- Povećanje broja korisnih mikroba zemljišta.

Hidročad može poboljšati skoro svako zemljište. Područja sa malom količinom padavina ili zemljište sa malo hranljivih materija će najverovatnije imati najveće poboljšanje sa dodatkom ovog ugljeničnog materijala (Kambo i Dutta, 2015).

Fizička struktura čadi poboljšava aeraciju oranica i obezbeđuje stanište korisnim organizmima (Child, 2014). Generalno, sveže proizvedena hidročad je visoko hidrofobna i sadrži mali broj polarnih grupa na površini, međutim kada se pomeša sa zemljištem, nakon izlaganja kiseoniku i vodi prisutoj u zemljištu, dolazi do oksidacije površine hidročadi i formiranja većeg broja karboksilnih i fenolnih grupa, pri čemu ona vremenom postaje hidrofilna. Prisustvo ovih grupa na površini, značajno povećava kapacitet katjonske izmene i kapacitet zadržavanja vode u zemljištu (Libra i sar., 2011; Child, 2014). Dodatno, porozna struktura hidročadi obezbeđuje dodatno poboljšanje kapaciteta zadržavanja vode usled njene primene na oranicama. Osim toga, hidročad poboljšava kapacitet zadržavanja nutrijenata, što povećava snabdevanje biljke hranljivim materijama i smanjuje njihove gubitke ispiranjem. Pretpostavlja se da su dva procesa odgovorna za ovo. Prvi, hranjive materije su zarobljene u fine pore hidročadi, i drugi, spora biološka oksidacija usled koje nastaju karboksilne grupe na ivicama aromatičnog prstena na površini hidročadi što povećava kapacitet zadržavanja nutrijenata (Glaser i sar., 2001). Sve ove karakteristike značajno pospešuju kvalitet zemljišta i povećavaju prinos poljoprivrednih kultura (Libra i sar., 2011).

Da bi se predvideo uticaj različitih hidročađi na poljoprivredno zemljište, veoma je važno ispitati njihov hemijski sastav i strukturu, koje značajno variraju u zavisnosti od polazne biomase, agrotehničkih mera pri uzgoju, ali i primenjenih karbonizacionih uslova. Iz tog razloga je pre primene neophodna optimizacija HTC procesa i detaljna karakterizacija dobijenih proizvoda (Sevilla i Titirici, 2012).

### ***Sekvestracija ugljenika***

Proces konverzije biomase u hidročađ i njena primena u zemljištu, predstavlja sekvestraciju ugljenika ili hvatanje i skladištenje ugljenika. Ovakav način skladištenja ugljenika u zemljištu obezbeđuje njegovo uklanjanje iz atmosfere i poslednjih godina dobija sve veću pažnju, kao strategija za migraciju CO<sub>2</sub> (Sevilla i sar., 2011). Biomasa je materijal koji vezuje najviše CO<sub>2</sub> iz atmosfere, međutim ovakav način vezivanja je kratkoročan, jer se njenim mikrobiološkim raspadom oslobodi ista količina CO<sub>2</sub> kolika je prethodno bila vezana u biljnom materijalu (Titirici i sar., 2007). Kako bi biomasa bila delotvoran adsorbens atmosferskog CO<sub>2</sub>, ugljenik u njoj mora biti fiksiran nekim tehnološkim procesom. U prirodi se ovo fiksiranje dešava tokom nastajanja uglja, ali se zbog dugotrajnosti procesa ne smatra efikasnim za sekvestraciju. HTC je vrlo perspektivan postupak za sekvestraciju ugljenika, jer se može karbonizovati širok spektar nekonvencionane biomase, kao što su kanalizacioni mulj, životinjski i poljoprivredni otpad, a da se pri tom ne moraju sušiti (Titirici i sar., 2007). Za razliku od karbonizacije, tokom HTC-a se ne generišu velike količine štetnih gasova i čestice hidročađi nisu sklone spontanom paljenju zbog visoke koncentracije površinskih kiseoničnih grupa (Sevilla i sar., 2011).

Iako postoji potencijal, do sada je samo nekoliko studija ispitalo primenu hidročađi za skladištenje CO<sub>2</sub>, pa je za dalji rad potrebno bolje razumeti odnos između karbonizacionog postupka, karakteristika dobijene hidročađi i njene reaktivnosti u različitim zemljištima (Titirici i sar., 2007; Sevilla i sar., 2011; Berge i sar., 2013; Malghani i sar., 2015).

Pored sekvestracije, pojedini autori su ispitali i mogućnost adsorpcije CO<sub>2</sub> primenom različitih hidročađi (Sevilla i sar., 2012; Tain i sar., 2016; Wu i sar., 2016). Njihovi rezultati pokazuju da HTC predstavlja jednostavan i održiv način za dobijanje

perspektivnih hidročađi koje se lako i kompletno regenerišu i predstavljaju osnov za budući razvoj CO<sub>2</sub> adsorbenasa visokih performansi.

### ***Kataliza***

Ugljenični materijali se mogu koristiti kao katalizatori samostalno ili kao nosači katalizatora, zahvaljujući stabilnosti na visokim temperaturama i pri ekstremnim reakcionim uslovima. Osim dobro razvijene primene aktivnog uglja kao katalizatora u proizvodnji finih hemikalija, ugljenični materijali se sve više koriste kao katalizatori i u tečnim i gasovitim fazama (Libra i sar., 2011).

Posebnu ulogu u ovoj oblasti imaju ugljenični nanokompoziti dobijeni impregnacijom aktivnog uglja iz karbonizacije sa plemenitim metalima (Pt, Pd). Značaj su stekli zahvaljujući velikom broju katalitičkih reakcija u kojim učestvuju, kao što su hidrogenacija, hidrohlorinacija i mnoge druge reakcije kuplovanja. Međutim, u poslednje vreme se sve više skreće pažnja na prednosti hidročađi u odnosu na aktivni ugalj, jer je zbog njene polarnosti i funkcionalnih grupa na površini dalja impregnacija plemenitim metalima bitno olakšana. Ovakav sistem se pokazao izuzetno uspešnim katalizatorom za selektivno hidrogenovanje fenola do cikloheksanona (Libra i sar., 2011). Osim nanokompozita dobijenih impregnacijom plemenitih metala na hidročađi, impregnacija titan-dioksidom (TiO<sub>2</sub>) se pokazala kao pogodna za degradaciju rastvorenih organskih polutanata primenom UV svetla ili oksidanata (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozon). Ovakav nanokompozit se dobija simultanom hidrotermalnim tretmanom glukoze i Ti-izopropoksida. Hidročađ-Ti nanokompozit ima veliku aktivnu površinu sposobnu da apsorbuje fotoenergiju u vidljivom delu spektra, čime započinje fotohemijske degradacione reakcije organskih boja i polutanata (Zhao i sar., 2010). Pored toga, karbon monolit, proizveden impregnacijom karbonizovanih vlakana konoplje Ag jonima, se pokazao kao veoma efikasan za uklanjanje teških metala i pesticida iz vodenih rastvora (Vukčević, 2013).

### ***Biorafinerije***

Istraživanja i razvoj iz oblasti karbonizacije biomase za proizvodnju bioenergije su već dobro uspostavljena, međutim u oblasti HTC-a još uvek ima dosta prostora za

napredovanje. Proizvodi i njihovi prekursori koji nastaju tokom HTC procesa nude širok spektar pogodnosti. Formiranje hidronijum jona (iz jonizacije vode) tokom HTC-a katalizuje raskidanje hemiceluloznih polisaharida, pri čemu se formiraju razni intermedijarni proizvodi, koji uključuju 2,5-HMF, kiseline (sirćetnu, mlečnu, propionsku, levulinsku i mravlju kiselinu), i fenolne komponente koje mogu imati potencijalnu primenu u proizvodnji hemikalija u biorafinerijama (Funke i Ziegler, 2010; Kambo i Dutta, 2015). 2,5-HMF je veoma bitan intermedijarni proizvod koje se godinama koristi u oblasti hemijskog inženjerstva kao sirovina za dobijanje tečnih biogoriva poput 2,5-dimetilfurana i 2,5-*bis*-hidroksimetilfurana primenom hidrogenacije (Kambo i Dutta, 2015). Proizvodi poput HMF i levulinske kiseline su svrstani u top 12 vrednih hemikalija dobijenih iz biomase od strane US Departmana za Energiju. Formiranje i prinos ovih proizvoda se mogu kontrolisati uslovima HTC procesa (Funke i Ziegler, 2010; Libra i sar., 2011; Xiao i sar., 2012). Iako su jedinjenja koja se dobijaju tokom HTC procesa veoma raznovrsna i obećavajuća, buduća fundamentalna istraživanja su neophodna kako bi se postigla izvodljivost primene ovakve konverzije otpadne biomase.

### ***Adsorbens***

Adsorpcija teških metala i organskih jedinjenja ugljeničnim materijalima u tretmanu otpadnih voda ima brojne prednosti u odnosu na tradicionalne metode prečišćavanja kao što su koagulacija/flokulacija, hemijska oksidacija, membranska filtracija, taloženje i elektrohemijski tretmani. Priprema adsorbensa poput aktivnog uglja zahteva primenu visoke temperature, dugotrajan je, skup i zahteva veliku količinu materijala za karbonizaciju (Elaigwu i sar., 2014). Iz tog razloga se javila potreba za razvojem novih, jeftinijih adsorbenasa koristeći alternativne tehnike, kako bi se zadovoljila rastuća potražnja za ovim materijalima. Hidrotermalna karbonizacija i karbonizacija su dve najčešće korišćene tehnike za modifikaciju otpadne biomase sa ciljem povećanja njenog adsorpcionog kapaciteta.

Aktivni ugalj dobijen sporom karbonizacijom na visokim temperaturama (600-700 °C) odlikuje velika aktivna površina, poroznost i aromatičnost sa kiseoničnim funkcionalnim grupama. Adsorpciona svojstva čine aktivni ugalj svestranim sorbentom i zahvaljujući velikom odnosu površina-zapremina i afinitetu ka nepolarnim



supstancama, ima sposobnost da ukloni mnoge organske materije i teške metale iz vode. Do sada su brojne studije ispitale mogućnost primene aktivnog uglja dobijenog od različitih otpadnih materijala za uklanjanje organskih jedinjenja i teških metala (Wang i sar., 2015a; Mohan i sar., 2015).

Sa druge strane, primena hidročadi za prečišćavanje voda je tek u začetku i do sada je svega nekoliko studija ispitalo njenu potencijalnu primenu. Hidročadi dobijene HTC-om uglavnom poseduju malu aktivnu površinu i poroznost u poređenju sa aktivnim ugljevima, ali veći broj KFG-a na površini (Kambo i Dutta, 2015; Elaigwu i sar., 2014). Sposobnost ovih materijala da adsorbuju polutante kao i adsorpcioni kapacitet u velikoj meri zavise od reakcionih uslova i polazne sirovine (Sun i sar., 2015).

Liu i Zheng (2009) su ispitivali mogućnost primene hidročadi dobijenih od pirinčane komine i borovog drveta kao adsorbensa olova iz vodenih rastvora. Istraživači su utvrdili da je kapacitet adsorpcije hidročadi pirinčane komine 2,40 mg/g, dok je hidročad borovog drveta imala nešto veći kapacitet od 4,50 mg/g.

Sa druge strane Elaigwu i sar. (2014) su poredili adsorpcione kapacitete čadi dobijenih od *Prosopis africana* ljuštore postupcima karbonizacije i hidrotermalne karbonizacije. Dobijene čadi su upotrebljene kao adsorbensi  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  jona iz vodenih rastvora. Hidročad se pokazala kao efikasniji adsorbens u odnosu na aktivni ugalj za oba metala. Adsorpcioni kapacitet  $Pb^{2+}$  jona je bio za oko 40 % veći, dok je hidročad imala za oko 30 % veći kapacitet uklanjanja  $Cd^{2+}$  jona u odnosu na aktivni ugalj.

U cilju poboljšanja kapaciteta uklanjanja teških metala iz vodenih rastvora, istraživači su do sada primenjivali nekoliko metoda modifikacije/aktivacije površine hidročadi (Xue i sar., 2012; Regmi i sar., 2012). Tako su na primer, Xue i sar. (2012) ispitali uticaj  $H_2O_2$  aktivacije na adsorpcioni kapacitet hidročadi ljuske kikirikija za uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona iz vodenog rastvora. Eksperimenti su pokazali da aktivacija primenom  $H_2O_2$  povećava sadržaj funkcionalnih grupa, prvenstveno karboksilnih, na površini hidročadi, što za posledicu ima porast kapaciteta sa 0,88 mg/g na 22,82 mg/g.

Pored aktivacije vodonik-peroksidom, alkalna modifikacija primenom kalijum-hidroksida (KOH) se pokazala kao veoma uspešan metod za dobijanje visoko efikasnih adsorbenasa za uklanjanje teških metala (Regmi i sar., 2012; Sun i sar., 2015). Regmi i sar. (2012) su poredili kapacitet uklanjanja  $Cu^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  KOH-aktivirane i neaktivirane

hidročadi prosa (*Panicum Virgatum*). Rezltati su pokazali da se nakon aktivacije kapacitet za oba metala višestruko povećao, tako da se dozom od 1g/L ukloni više od 90 % metala iz njihovih vodenih rastvora. Sličnu alkalnu modifikaciju su Sun i sar. (2015) primenili na hidročadi dobijene od piljevine, pšenične slame i stabljike kukuruza. Ovako modifikovanim hidročadima je uklanjan  $Cd^{2+}$  iz vodenih rastvora, ali su primenjene i na multimetalni sistem. Rezultati karakterizacije KOH-modifikovanih hidročadi i adsorpcije metala su pokazali da se nakon alkalnog tretmana značajno uvećala količina kisoničnih-funkcionalnih grupa na površini hidročadi, što je za posledicu imalo dvostruko povećanje adsorpcionog kapaciteta (Sun i sar., 2015). Dobijeni rezultati ukazuju da se KOH-modifikovane hidročadi mogu koristiti kao jeftini, ekološki, efikasni adsorbensi teških metala iz vodenih rastvora (Regmi i sar., 2012; Sun i sar., 2015).

Pregled do sada korišćenih hidročadi kao adsorbenasa teških metala, kao i tip modifikacije i maksimalni adsorpcioni kapacitet su sumirani u Tabeli 3.

**Tabela 3.** Literaturni pregled hidročadi korišćenih kao adsorbenasa, modifikacije površine i njihovi maksimalnih adsorpcionih kapaciteta

Hidročađ	Metal	Modifikacija	Adsorpcioni kapacitet (mg/g)	Referenca
Bor	$Pb^{2+}$	-	4,13	Liu i Zhang, 2009.
Komina pirinča	$Pb^{2+}$	-	2,40	
<i>Panicum virgatum</i>	$U^{6+}$	-	2,12	Kumar i sar., 2011.
<i>Panicum virgatum</i>	$Cu^{2+}$	KOH	31,0	Regmi i sar., 2012.
	$Cd^{2+}$		34,0	
Ljuska kikirikija	$Pb^{2+}$	$H_2O_2$	22,82	Xue i sar., 2012.
Kanalizacioni mulj	$Cu^{2+}$	-	15,7	Spataru, 2014.
Prosopis Africana	$Pb^{2+}$		45,3	
ljuštura	$Cd^{2+}$	Mikrotalasi	38,3	Elaigwu i sar., 2014.
Piljevina			40,78	
Pšenična slama	$Cd^{2+}$	KOH	38,75	Sun i sar., 2015.
Stabljika kukuruza			30,4	

## 2.4. Adsorpcija kao fizičko-hemijski proces

### 2.4.1. Adsorpcija na čvrstoj fazi

Adsorpcija je difuzioni proces tokom koga dolazi do promene koncentracije pojedinih komponenata na granici faza heterogenog sistema (Đorđević i Dražić, 1990). Na površini čvrste faze prisutne su nezasićene privlačne sile molekula, atoma ili jona. Zasićenje ovih sila se ostvaruje vezivanjem molekula gasova, ukoliko se čvrsta faza nalazi u dodiru sa gasovitom fazom, ili molekula ili jona rastvora, u čvrsto-tečnom heterogenom sistemu. Supstanca koja se koncentriše na čvrstoj fazi se naziva *adsorbovana faza* ili *adsorbat*, dok se čvrsta faza naziva *adsorbens* (Đorđević i Dražić, 1990; Moor, 1976). Efikasnost adsorpcije zavisi od adsorpcione sposobnosti adsorbensa, odnosno koncentracije supstance koja može biti adsorbovana po jedinici mase ili zapremine adsorbensa.

U zavisnosti od karaktera veza koje se ostvaruju između adsorbensa i adsorbata, adsorpcija se može podeliti na fizičku i hemijsku.

Fizička adsorpcija je posledica delovanja Van der Valsovih sila (Londonove sile, dipol-dipol sile, ili vodonične veze). Za ovaj tip adsorpcije je karakteristično stvaranje monomolekulskog sloja adsorbata na površini adsorbensa, pri čemu je promena entalpije adsorpcije manja od 40 kJ/mol (Đorđević i Dražić, 1990).

Hemijska adsorpciju karakteriše monoslojno vezivanje adsorbata za površinu adsorbensa hemijskim vezama (jonskim ili kovalentnim), dok je promena entalpije adsorpcije (> 85 kJ/mol) znatno veća nego kod fizičke adsorpcije (Moor, 1976).

Koji će tip adsorpcije prevladati zavisi od prirode adsorbensa i adsorbata, ali i od specifične površine adsorbensa, temperature na kojoj se proces adsorpcije odvija, pH vrednost rastvora i dr. Adsorpcija je u najvećem broju slučajeva mešovite prirode, tj. delom fizička, a delom hemijska (Đorđević i Dražić, 1990).

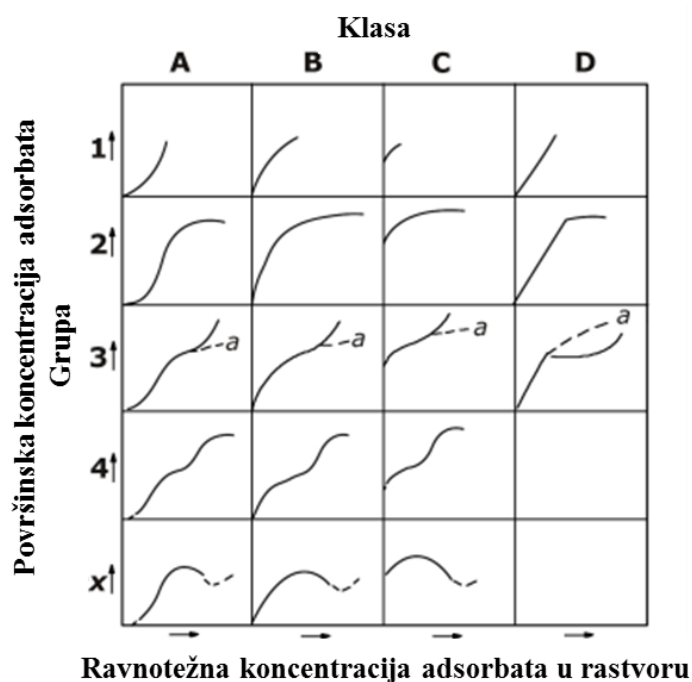
### 2.4.2. Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme predstavljaju zavisnost između količine adsorbovane supstance na adsorbensu i ravnotežne koncentracije u sistemu, pri konstantnoj temperaturi. Na osnovu adsorpcionih izoterma se mogu dobiti značajne informacije o

adsorbatu, adsorbensu, mehanizmu, kao i kapacitetu adsorpcije, pa je određivanje tipa izoterme neophodno kod svake primene.

Giles i sar. (1960) su izvršili klasifikaciju adsorpcionih izotermi na osnovu njihovih oblika i inicijalnih nagiba. Slika 10 pokazuje četiri glavne klase izotermi. Izoterme tipa A i B se dobijaju prilikom fizičke adsorpcije usled formiranja slabih vodoničnih veza između adsorbensa i adsorbata. Sa druge strane, izoterme tipa C odgovaraju formiranju jakih veza između adsorbensa i adsorbata, što ukazuje na hemijsku adsorpciju. Na linearnu raspodelu adsorbata između adsorbensa i rastvora ukazuju izoterme tipa D (Giles i sar., 1960).

Najčešće primenjivane izoterme za opisivanje adsorpcije u tečno-čvrstim sistemima su teorijska Lengmirova (*I. Langmuir*) i empirijska Frojndlihova (*H. Freudlich*), dok Sipsova ili Lengmir-Frojndlihova (*Sips*) izoterma predstavlja kombinaciju prethodne dve (Kinniburgh, 1986).



**Slika 10.** Klasifikacija izotermi za adsorpciju iz tečne faze (Giles i sar., 1960)

### **Lengmirova adsorpciona izoterma**

Lengmir je teoretski ispitivao adsorpciju gasova na čvrstim površinama, i Lengmirova adsorpciona izoterma opisuje zavisnost stepena pokrivenosti površine adsorbensa molekulima adsorbata pri konstantnoj temperaturi. Ova izoterma odgovara B-2 tipu izoterme (Slika 10). Lengmirova jednačina se može prikazati u sledećem obliku:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Pri čemu je  $C_e$  ravnotežna koncentracija rastvora (mmol/L ili mg/L),  $q_e$  ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mmol/g ili mg/g),  $q_m$  predstavlja Lengmirov kapacitet zasićenja monosloja, odnosno maksimalni sorpcioni kapacitet (mmol/g ili mg/g) i  $K_L$  je Lengmirova konstanta izoterme (L/mmol), povezana sa slobodnom energijom reakcije (Langmur, 1918).

Lengmirova izoterma se zasniva na sledećim pretpostavkama (Volesky, 2004):

1. broj mesta na kojima se može desiti vezivanje je ograničen i homogeno raspoređen po površini adsorbensa;
2. mesta za vezivanje su energetske identična i mogu da vezuju adsorbat do momenta formiranja monosloja;
3. nema interakcije između adsorbovanih molekula;
4. adsorpcija je reverzibilna;
5. jedan molekul adsorbata reaguje sa jednim aktivnim mestom.

Oblik izoterme definiše se separacionim faktorom ili ravnotežnim parametrom,  $R_L$ , definisanim jednačinom:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i} \quad (2)$$

gde je  $C_i$  početna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/L). Na osnovu vrednosti konstante  $R_L$  može se utvrditi tip izoterme, pa tako vrednost  $R_L > 1$  ukazuje na nefavorizovani tip izoterme,  $R_L = 1$  na linearni,  $0 < R_L < 1$  na favorizovani i  $R_L = 0$  ireverzibilan tip adsorpcione izoterme (Hall i sar., 1966).

### ***Frojndliхова adsorpciona izoterma***

Frojndliхова izoterma je empirijski izraz koji se koristi za opisivanje adsorpcije na heterogenoj površini. U najvećem broju slučajeva se ovom izotermom opisuje adsorpcija rastvorene supstance na čvrstom adsorbensu. Izoterma je definisana sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

$K_F$  u izrazu predstavlja Frojndliховu konstantu, koja je proporcionalna sorpcionom kapacitetu, dok se  $1/n$  odnosi na empirijski parametar koji ukazuje na intenzitet adsorpcije. Vrednost empirijskog parametra  $1/n$  koji se može odrediti iz Frojndliховe jednačine, predstavlja faktor heterogenosti površine čija se vrednosti kreću između 0 i 1. Ukoliko je  $1/n=1$ , adsorpciona površina je homogena i nema interakcije između adsorbovanih vrsta; kada je  $1/n < 1$  sa porastom koncentracije adsorbata raste slobodna energija sorpcije, što je vrednost  $1/n$  bliža nuli, površina je heterogenija; slučaj  $1/n > 1$  je karakterističan za sisteme kod kojih adsorbovani molekuli pospešuju dalju adsorpciju (Freundlich, 1906; Milojković, 2015).

### ***Sipsova ili Lengmir-Frojndliхов adsorpciona izoterma***

Sipsova adsorpciona izoterma predstavlja kombinaciju Lengmirove i Frojndliховe izoterme. Ovaj tip izoterme je pogodan za predviđanje ponašanja heterogenih adsorpcionih sistema, pri čemu se prevazilazi ograničenje koje nastaje usled porasta koncentracije adsorbata, što je slučaj kod Frojndliховe izoterme. Ime Lengmir-Frojndliховo potiče od same karakteristike jednačine: pri niskim koncentracijama adsorbata Sipsova jednačina se svodi na Frojndliховu izotermu; na visokim koncentracijama adsorbata pretpostavlja se monoslojna sorpcija, karakteristična za Lengmirovu izotermu (Sips, 1948). Sipsov izotermni model se obično prikazuje jednačinom:

$$q_e = q_m \frac{K_S C_e^{n_S}}{1 + K_S C_e^{n_S}} \quad (4)$$

u kojoj  $q_m$  predstavlja maksimalni adsorpcioni kapacitete (mg/g),  $K_S$  je ravnotežna konstanta (L/mg), dok je  $n_S$  eksponent Sipsove izoterme koji karakteriše heterogenost površine adsorbensa. Konstanta  $n_S$  može varirati između 0 i 1, pa ukoliko je njegova

vrednost bliska 1 pri visokim koncentracijama adsorbata, Sipsova izoterma se svodi na oblik Lengmirove izoterme. Međutim, pri niskim koncentracijama adsorbata i  $n_s < 1$ , jednačina 4 dobija oblik Frojndlihove izoterme (Sips, 1948; Singh i sar., 2008). Za niske koncentracije adsorbata i  $n_s \approx 1$ , Sipsov model se redukuje na linarni oblik (Singh i sar., 2008).

Adsorpcione izoterme pružaju informaciju o adsorpcionom kapacitetu sorbenta, koji predstavlja jedan od najvažnijih parametara procesa, jer pokazuje koja se količina adsorbata može ukloniti jediničnom masom izabranog adsorbensa. Međutim, da bi se dobile detaljnije informacije o njegovim adsorpcionim karakteristikama, potrebno je pored kapaciteta, znati i druge parametre koji utiču na primenljivost adsorbensa. Jedan od tih parametara je i kinetika adsorpcije.

#### **2.4.3. Kinetika adsorpcionog procesa**

Kinetika adsorpcionog procesa predstavlja vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže između rastvora adsorbata i čvrstog adsorbensa. Ono se može kretati od par sekundi do nekoliko časova (Milojković, 2015).

Kinetičkim modelima adsorpcije se analiziraju eksperimentalni rezultati u cilju dobijanja informacija vezanih za mehanizam adsorpcije i procese koji kontrolišu brzinu adsorpcije. Razvijeno je nekoliko modela, od kojih su najčešće primenjivani Lagergrenov model pseudo-prvog reda (Lagargen, 1898), model pseudo-drugog reda (Ho i McKay, 1999) i model intračestične difuzije (Weber-Morrisov model) (Weber i Morris, 1963). Ovi modeli će biti opisani i primenjivani u okviru disertacije.

##### ***Lagergrenov model pseudo-prvog reda,***

se može prikazati jednačinom (Lagargen, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

gde  $q_e$  i  $q_t$  (mg/g) predstavljaju ravnotežni adsorpcioni kapacitet adsorbata i adsorpcioni kapacitet u datom vremenu  $t$  (min);  $k_1$  (1/min) je konstanta brzine adsorpcije pseudo-

prvog reda (Milojković, 2015). Primenom integracije pri graničnim uslovima od  $t=0$  do  $t=t$  i  $q=0$  do  $q=q_t$ , jednačina (5) dobija oblik:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

Međutim, u praksi se za analizu kinetičkih parametara najčešće koristi linearni oblik koji se izražava jednačinom:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) \cdot t \quad (7)$$

Iz nagiba linearnog prikaza  $\log(q_e - q_t)$  i vremena  $t$ , moguće je dobiti konstantu brzine. Vrednost korelacionog koeficijenta bliska jedinici pokazuju da se Lagergrenovom jednačinom može opisati ispitivani process adsorpcije. Model pseudo-prvog reda je uglavnom primenljiv na početku adsorpcionog procesa, tačnije za rane faze procesa u kojima je izvršeno 20-30 % adsorpcije, u odnosu na početnu koncentraciju adsorbata (Milojković, 2015).

### **Model pseudo-drugog reda**

se može predstaviti jednačinom (Ho i McKay, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Pri čemu je  $k_2$  (g/(mg·min)) konstanta brzine adsorpcije,  $q_e$  (mg/g) predstavlja ravnotežno adsorbovanu količinu adsorbata i  $q_t$  (mg/g) količinu adsorbata adsorbovanu tokom vremena  $t$ .

Ukoliko se za granične uslove ( $t=0$  do  $t=t$ ,  $q=0$  do  $q=q_t$ ) izvrši integraljenje jednačine (8) dobija se izraz:

$$q_t = \frac{1}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (9)$$

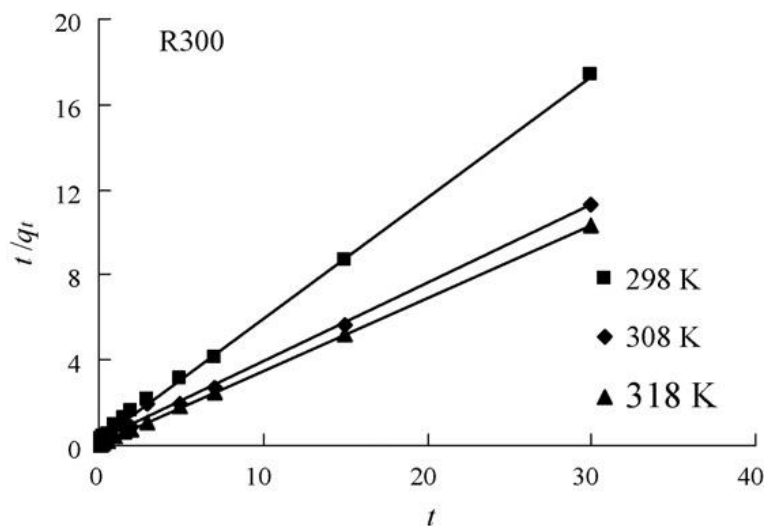
Linearni oblik modela pseudo-drugog reda, koji je ujedno i najčešće korišćeni, se izražava jednačinom:



$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (10)$$

Na osnovu nagiba i odsečka prave grafičke zavisnosti  $t/q_t$  u funkciji od  $t$  se mogu odrediti ravnotežni sorpcioni kapacitet ( $q_e$ ) i konstanta brzine pseudo-drugog reda  $k_2$ .

Pregledom literature iz oblasti uklanjanja metala iz vodenih rastvora primenom hidročađi, utvrđeno je da se većina kinetičkih procesa može opisati pseudo-drugim kinetičkim modelom. Linerani oblik ovog modela, prikazan u literaturi, pokazuje najveći korelacioni koeficijent ( $R^2$ ), dok adsorpcioni kapacitet, dobijen na osnovu ovog kinetičkog modela ( $q_e$ ), ima najbolje slaganje sa eksperimentalno dobijenim rezultatima. Na osnovu ovih zapažanja brojni autori su zaključili da na ograničenje brzine adsorpcije teških metala na hidročađima utiče hemijska adsorpcija, odnosno razmena elektrona između adsorbensa i adsorbata (Elaigwu i sar., 2014; Sun i sar., 2015; Xue i sar., 2012). Na Slici 11 prikazano je slaganje linearnog pseudo-drugog kinetičkog modela sa eksperimentalnim rezultatima adsorpcije olova primenom hidročađi od ljuske pirinča na tri različite temperature (Liu i Zhang, 2009).



**Slika 11.** Model pseudo-drugog reda uklanjanja olova iz vodenih rastvora pomoću hidročađi ljuske pirinča pri različitim temperaturama (Liu i Zhang, 2009)

### ***Weber-Morrisov model intračestične difuzije***

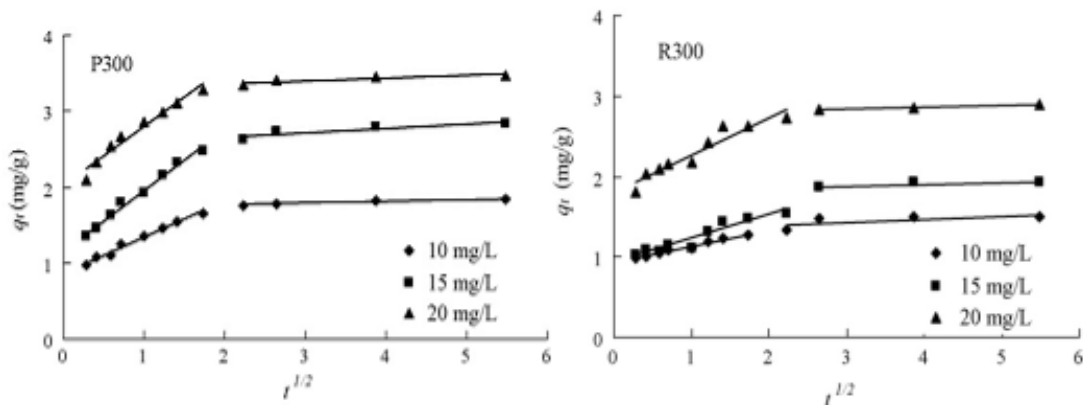
Adsorpcioni proces je kontrolisan difuzijom kada je njegova brzina uslovljena brzinom kojom komponente difunduju kroz film ili česticu. Transfer mase se ostvaruje na dva načina: difuzijom iz rastvora kroz granični sloj („film transport“) do površine čestice, i intračestičnom (unutrašnjom) difuzijom sa površine ka centru čestice (Weber i Morris, 1963; Wang i sar., 2015b).

Model intračestične difuzije se može prikazati jednačinom koju su predložili Weber i Morris (1963):

$$q_t = K_{id}t^{0.5} + C \quad (11)$$

u kojoj  $q_t$  (mg/g) predstavlja adsorpcioni kapacitet jona metala tokom vremena  $t$  (min), dok je  $K_{id}$  (mg/g · min<sup>0.5</sup>) konstanta brzine unutarčestične difuzije,  $C$  je konstanta koja pruža informacije o debljini graničnog sloja. Vrednosti konstanti  $K_{id}$  i  $C$  se dobijaju na osnovu grafičke zavisnosti  $q_t$  od  $t^{0.5}$ . Ukoliko ova zavisnost daje pravu liniju koja prolazi kroz koordinatni početak, tada se kinetika adsorpcionog procesa može opisati modelom intračestične difuzije (Weber i Morris, 1963).

Najčešće se u praktičnoj primeni ovog kinetičkog modela pri grafičkoj zavisnosti  $q_t-t^{0.5}$  uočavaju multimodalne krive sa dva ili tri različita regiona (Sun i sar., 2015; Milojković, 2015). Prvi oštriji region ukazuje na adsorpciju od strane spoljašnje površine adsorbensa, odnosno difuziju jona metala kroz rastvor do površine adsorbensa. Drugi linearni region ukazuje da joni metala difunduju kroz pore na površini adsorbensa do njegove unutrašnjosti gde se ostvaruje unutarčestična adsorpcija, dok eventualni treći region predstavlja uspostavljanje ravnoteže u sistemu (Sun i sar., 2015; Milojković, 2015; Wang i sar., 2015b). Liu i Zheng (2009) su uvideli podeljenu linearnost (Slika 12) primenom modela intračestične difuzije na eksperimentalne rezultate uklanjanja olova hidročadima napravljenim od ljuske pirinča i borovog drveta, odnosno da se adsorpcija odvija kroz više simultanih faza i da difuzija nije jedini proces koji kontroliše adsorpciju (Sun i sar., 2015).



**Slika 12.** Intračestična difuziona kinetika adsorpcije olova primenom hidročađi borovog drveta (P300) i pirinčane ljuske (R300) (adsorbens doza 5 g/L, temperatura 318 K) (Liu i Zhang, 2009)

#### 2.4.4. Termodinamika adsorpcionog procesa

Poznavanje termodinamičkih funkcija stanja (promena Gibsove slobodne energije ( $\Delta G$ ), promena entalpije ( $\Delta H$ ) i promena entropije ( $\Delta S$ )) adsorpcionog procesa omogućava opisivanje adsorpcionih karakteristika hidročađi i određivanje spontanosti adsorpcionog procesa. Vrednosti ovih termodinamičkih parametara se mogu izračunati na osnovu njihovih ravnotežnih konstanti dobijenih pri različitim temperaturama (Crini i Badot, 2008).

Promena Gibsove slobodne energije ( $\Delta G$ ) se određuje primenom Van't Hoff-ove jednačine. Ovaj termodinamički parameter ukazuje na spontanost adsorpcionog procesa:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (12)$$

U jednačini 12  $G$  predstavlja Gibsovu slobodnu energiju (kJ/mol),  $R$  univerzalnu gasnu konstantu (8,314 J/kg·mol),  $T$  temperaturu (K) i  $K$  ravnotežnu konstantu.

Promene entalpije i entropije adsorpcionog procesa su povezane sa ravnotežnom konstantom ( $K$ ) i promenom Gibsove slobodne enenergije preko sledećih izraza:

$$\ln K = -\Delta H / RT + \Delta S / R \quad (13)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

pri čemu  $\Delta H$  predstavlja promenu entalpije adsorpcionog procesa (kJ/mol), a  $\Delta S$  promenu entropije (J/mol·K). Na osnovu nagiba i odsečka grafičke zavisnosti  $\ln K$  od

$1/T$  mogu se dobiti vrednosti  $\Delta H$  i  $\Delta S$ , dok se  $\Delta G$  može dobiti iz odgovarajućih vrednosti za  $\Delta H$  i  $\Delta S$  (Liu i Zhang, 2009).

Za adsorpcioni proces se može reći da je spontan ukoliko je vrednost  $\Delta G < 0$ . Dodatno, ukoliko se  $\Delta G$  smanjuje sa povišenjem temperature, takav proces je povoljnije izvoditi pri višim temperaturama, i obrnuto. Vrednosti  $\Delta G$  mogu ukazivati i na tip adsorpcionog procesa, pa tako vrednosti za  $\Delta G$  od 0 do -20 kJ/mol ukazuju na fizičku adsorpciju, dok se za  $\Delta G$  između -400 i -80 kJ/mol govori o hemijskoj adsorpciji (Liu i Zhang, 2009). Priroda adsorpcije se može identifikovati preko vrednosti  $\Delta H$ . Za slučaj u kom je  $\Delta H > 0$ , adsorpcioni proces ima endotermnu prirodu, dok je za  $\Delta H < 0$  proces egzoterman. Pozitivne vrednosti  $\Delta S$  ukazuju na povećanu neuređenost na granici faza čvrsto-tečno tokom adsorpcionog procesa (Elaigwu i sar., 2014). Ukoliko je  $\Delta S > 0$ , proces adsorpcije je spontan (ireverzibilan), u slučaju  $\Delta S = 0$ , adsorpcioni sistem je u ravnoteži, dok je za odigravanje procesa potreban spoljni uticaj kada je  $\Delta S < 0$ .

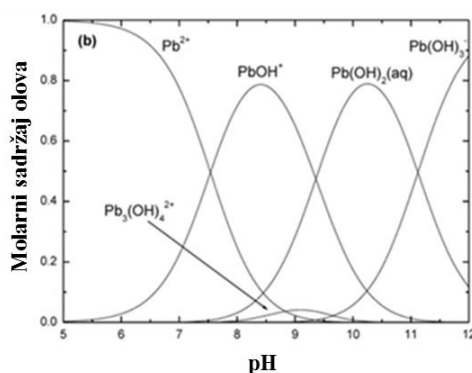
Elaigwu i sar. (2014) su na osnovu termodinamičkih parametara utvrdili da je adsorpcioni proces uklanjanja olova i kadmijuma primenom hidročadi od *Prosopis africana* ljuske, spontan i endoterman, kao i da povećavanje temperature povećava neuređenost sistema i pokazuje dobar afinitet za vezivanje adsorbata na adsorbensu. Do sličnih rezultata su došli i Liu i Zheng (2009), koji su ispitivali mogućnost uklanjanja olova pomoću hidročadi od ljuske pirinča i borovog drveta.

## 2.5. Olovo u životnoj sredini

Olovo je teški metal čija je primena od davnina intenzivna i mnogostruka. U današnje vreme je njegova industrijska primena posebno izražena u proizvodnji akumulatora, mineralnih boja, metalurgiji, štamparskoj industriji, elektrogalvanizaciji i dr (Fifield i Haines, 2000). Olovo u prirodu može dospeti preko otpadnih voda iz rudnika i flotacije, ali i usled nekontrolisanog ispuštanja otpadnih voda iz industrijskih postrojenja. Prirodne vode uglavnom ne sadrže preko 1  $\mu\text{g/L}$  Pb. Maksimalno dozvoljena granica olova u vodi za piće se kroz istoriju često menjala. Imajući u vidu da je olovu kumulativni otrov, prema Direktivi Evropske unije (*Council Directive 98/83/EC*) je ustanovljena maksimalno dozvoljena koncentracija od 10  $\mu\text{g/L}$  u česmenjskoj vodi. Međutim, retko se javlja u koncentracijama većim od 5  $\mu\text{g/L}$ , ali

ukoliko dođe do korozije olovnih instalacija na vodovodnoj mreži ova koncentracija se može znatno uvećati (preko 100 µg/L) (WHO, 2011).

Olovo se u vodi može naći u različitim oblicima koji variraju u zavisnosti od pH, prisustva neorganskih koloida, i prisustva slabo rastvorljivih čvrstih supstanci (fosfata, karbonata, sulfata i oksid-hidroksi jedinjenja). Sa Slike 13 se može videti da je olovo dominantno kao slobodan  $Pb^{2+}$  jon pri  $pH < 5,5$ . Na pH vrednostima između 5,5 i 7,5 u vodi se nalaze dva oblika olova,  $Pb^{2+}$  i  $PbOH^+$ , dok pri  $pH > 7,5$  dolazi do karbonatnog kompleksiranja olova i njegovog taloženja u obliku hidroksida što za posledicu ima potpuno smanjenje njegovog sadržaja u  $Pb^{2+}$  obliku. Na  $pH > 8$  stvara se nerastvorni  $Pb(OH)_2$ , koji u vodenoj fazi može delimično javiti i u hidratisanom stanju. Pored ovih, u vodi se olovo može javiti i kao manje dominantni oblici  $Pb(OH)_3^-$  i  $Pb_3(OH)_4^{2+}$  (Powell i sar., 2009).



**Slika 13.** Sadržaj olova u vodi pri različitim pH vrednostima (Powell i sar., 2009)

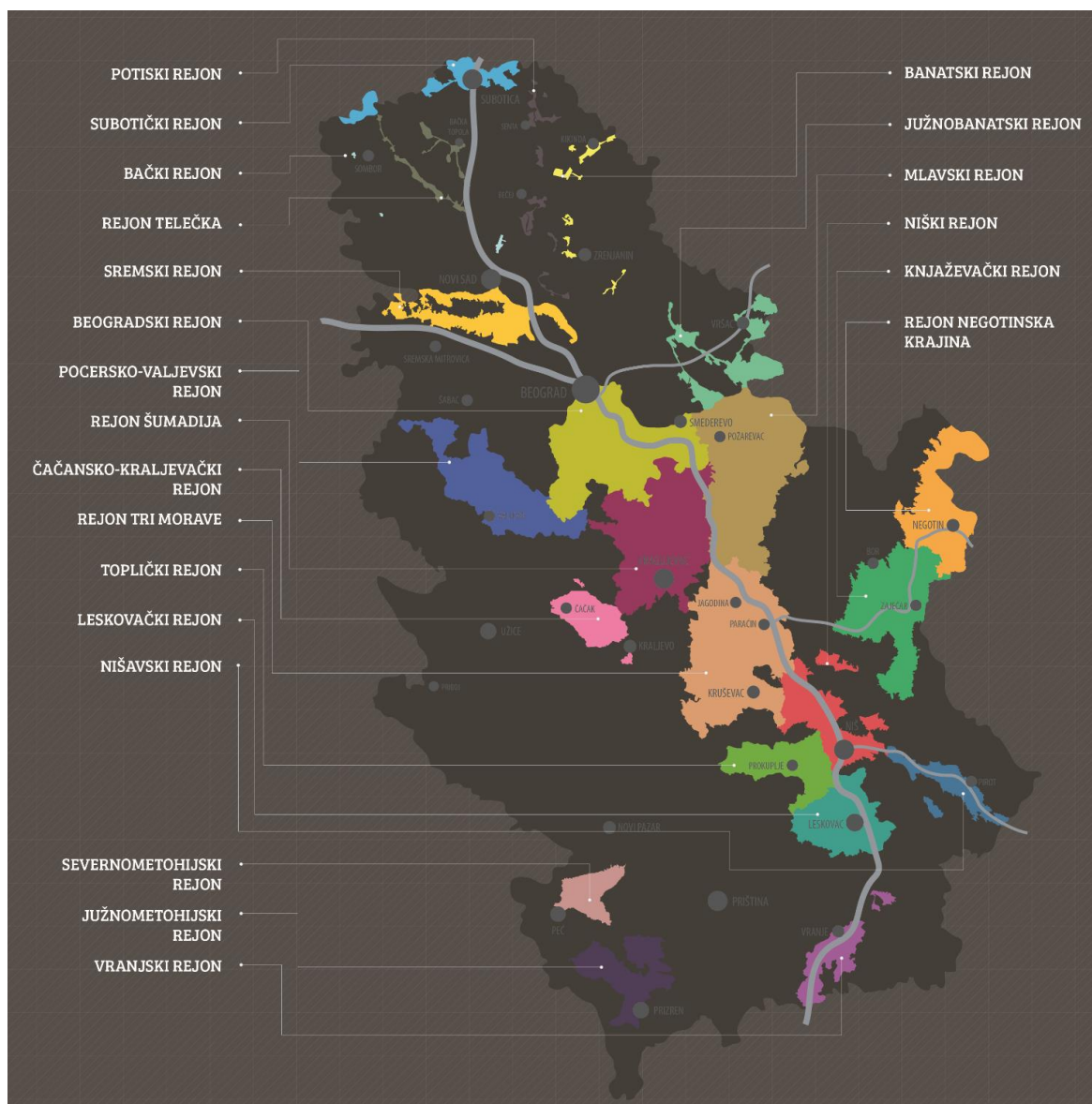
Olovo je toksično za sve žive organizme. Pojava olova u zemljištu dovodi do njegove akumulacije u biljkama što može uzrokovati brojne poremećaje. Poznato je da u ljudskom organizmu uzrokuje inhibiciju sinteze hemoglobina i porfirina. Uz to može dovesti do oštećenja bubrega, jetre, reproduktivnog sistema, kao i poremećaja osnovnih ćelijskih i moždanih funkcija. Akutno trovanje ovim metalom dovodi do simptoma poput anemije, glavobolje, vrtoglavice, razdražljivosti, slabosti mišića, halucinacija i slično (Naseem i Tahir, 2001).

## 2.6. Komina grožđa

Vinova loza (*Vitis vinifera L.*) je jedna od najstarijih gajenih voćnih kultura. Smatra se da je uzgajana još pre 65 miliona godina u regionu između basena Mediterana

i Kaspijskog mora, za koji se vezuje i poreklo ove biljne kulture. U Srbiji se uzgaja već više od 1000 godina, još otkada je u 3. veku zasadio rimski car Prob na prostorima današnje Fruške gore (Ranković-Vasić, 2013).

Vinogradarstvo je danas jedna od najznačajnijih poljoprivrednih grana. Na prostoru Srbije postoje tri vinorodna regiona: region Centralna Srbija, Vojvodina i Kosovo i Metohija; u okviru kojih se nalaze 22 rejon (Slika 14).



**Slika 14.** Vinogradarski rejon Srbije (<http://www.vinskivodic.rs/pub/Vinogradarska-mapa-srbije-A3.png>, posećeno 20.06.2016.)

Statistički podaci za 2015. godinu pokazuju da se u Srbiji vinova loza gaji na oko 30.000 hektara, pri čemu je prosečna proizvodnja nešto manja od 8.000 kg/ha (oko

165.000 t/godišnje). Ova godišnja proizvodnja čini grožđe trećom po prinosu uzgajanom voćnom kulturom u Srbiji, odmah iz šljive i jabuke (Statistical Office of the Republic of Serbia, posećeno 25.09.2015.).

Preradom grožđa dobijaju se različiti fermentisani i nefermentisani proizvodi u koje spadaju: vino, lozovača, komovica, vinsko sirće, sokovi, slatko i dr. Vino je najvažniji proizvod, za čiju se proizvodnju utroši oko 70 % od ukupno uzgajenog grožđa. Međutim, više od 20 % vinske proizvodnje čini otpad, komina, odnosno peteljke, semenke i kožica (Slika 15). Komina od crnog grožđa obuhvata oko 23,7-24,2 % peteljki, 43,5-54,0 % kožice i 22,3-32,3 % semenki.



**Slika 15.** Izgled suve komine crnog grožđa

Peteljka predstavlja skelet grozda. Sastoji se od osnovnog dela koji se više ili manje grana. Udeo peteljke u grožđu se kreće između 2-8 %. Siromašna je šećerom i ne sadrži više od 10 g šećera po kilogramu peteljke. Mineralni deo čini 5-6 % suve peteljke, a kalijum predstavlja polovinu mineralnog dela. Odlikuje se relativno niskom kiselošću koja se uglavnom kreće oko  $\text{pH} > 4$ . Peteljka je bogata polifenolima i taninom. Semenka se sastoji od masnog jezgra koje okružuje ljuska prekrivena taninskom kutikulom. Osim vode i ugljenih hidrata ima najviše celuloze i eteričnog ulja. Ulje sadrži 65-70 % linoleinske kiseline i 0,1 % tokoferola. Kožica je spoljašnji omotač bobice. Prekrivena je slojem purina. Voštani sloj većinom čini oleinska kiselina dok ostatak čine estri, masne kiseline i aldehidi. Bogata je celulozom (Bayrak, 2013). Prosečan hemijski sastav komine crnog grožđa prikazan je u Tabeli 4.

**Tabela 4.** Hemijski sastav komine crnog grožđa (Bayrak, 2013)

<b>Komponenta</b>	<b>Crno grožđe (% suve mase)</b>
Celuloza	14,5
Hemiceluloza	10,3
Pectin	5,4
Lignin	17,2
Protein	14,5
Šećeri rastvorni u vodi	2,7
Ukupni ugljenik	48,2

Nepropisno tretiranje komine i njeno nekontrolisano odlaganje na otvorene deponije predstavlja najveći problem sa kojim se suočavaju proizvođači vina. Ovakvo odlaganje komine može predstavljati potencijalni rizik za okolinu, počevši od zagađenja površinskih i dubinskih voda, do širenja neugodnih mirisa koji se razvijaju tokom njenog razlaganja. Dodatno, velike količine komine privlače štetočine i muve, pa mogu dovesti do pojave i širenja raznih bolesti. Visok sadržaj vode (>60 %) u komini olakšava njeno truljenje, nekontrolisanu degradaciju i curenje otpadnih tečnosti u zemljište (Christ i Burritt, 2013). Rastvori tanina i ostalih komponenti vinske komine, koji se izdvajaju tokom stajanja, mogu prouzrokovati smanjenje udela kiseonika u zemljištu, ali mogu i prodreti u podzemne vode (Petrović i sar., 2016a; Pala i sar., 2015).

Posljednjih godina predložen je niz različitih metoda sanacije otpada u vinskoj industriji, poput korišćenja komine u proizvodnji hrane za životinje (Baumgartel i sar., 2007). Ipak, ovaj materijal je neprikladan za upotrebu kao hrana za preživare zbog male nutritivne vrijednosti i slabe probavljivosti kao i visokog udela lignina, kalijuma i fenola. Pored toga nekoliko studija je ispitalo antioksidativnu aktivnost komine grožđa (Yu i Ahmedna, 2013), kao i potencijal za dobijanje biogoriva (Subagyono i sar., 2015). Sve ove potencijalne primene zahtevaju sušenje i propisno skladištenje komine, što u velikoj meri poskupljuje i otežava tehnologije prerade, a samim tim i smanjuje motivaciju za njeno ponovno korišćenje (Huisman, 2003; Petrović i sar., 2016a). Iz ovih razloga je vrlo značajno razviti pogodne metode reciklaže komine grožđa, i na taj način poboljšati i ekonomski bilans proizvodnje vina.



### **3. EKSPERIMENTALNI DEO**

Cilj ovog rada je optimizacija postupka hidrotermalne konverzije komine grožđa u cilju dobijanja proizvoda sa najboljim karakteristikama za dalju primenu. Kako bi se što bolje razumeo mehanizam konverzije biomase hidrotermalnim putem, detaljno će se ispitati strukturne i fizičko-hemijske karakteristike dobijenih hidročađi i procesnih voda u zavisnosti od primenjenjih reakcionih parametara.

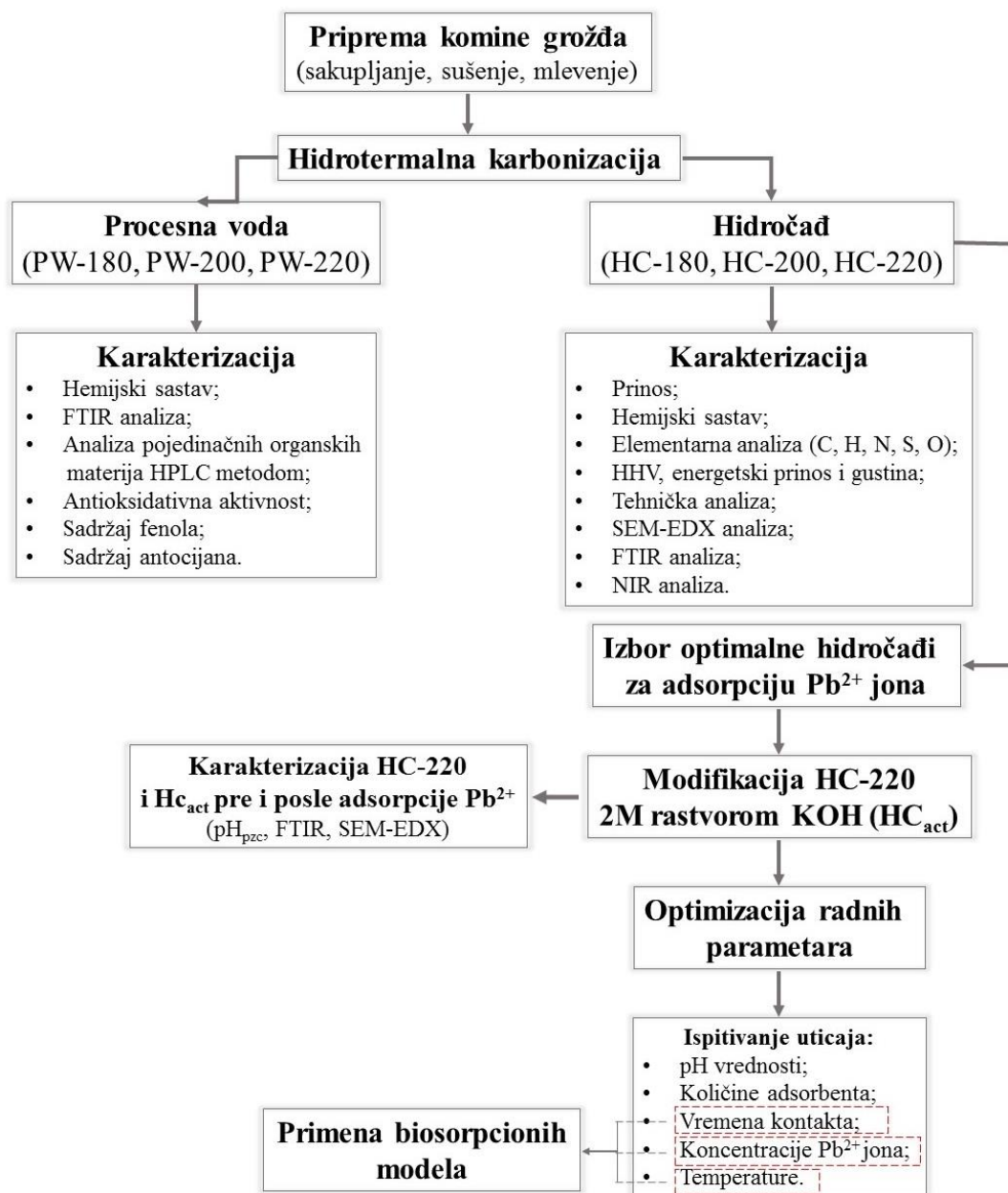
U nastavku, a na osnovu dobijenih rezultata karakterizacije, izvršiće se izbor i utvrditi efikasnost primene odabrane hidročađi kao adsorbensa jona olova iz vodenih rastvora. Dodatno, sa ciljem poboljšanja adsorpcionog kapaciteta, hidročađ će biti alkalno modifikovana 2 M rastvorom KOH. Biće upoređene karakteristike hidročađi pre i nakon modifikacije. Kako bi se utvrdili mehanizmi vezivanja olova za površinu hidročađi i KOH-modifikovanoj hidročađi, biće ispitani osnovni adsorpcioni parametri, i izvršena njihova optimizacija radi dobijanja hidročađi visoke efikasnosti koja se može koristiti u tretmanu otpadnih voda. Adsorpcioni eksperimenti će biti rađeni u šaržnom sistemu.

Eksperimentalna procedura se sastoji u sledećem:

- Sakupljanje i priprema komine crnog grožđa;
- Hidrotermalna karbonizacija komine grožđa na različitim temperaturama (180, 200 i 220 °C);
- Karakterizacija biomase i dobijenih hidročađi hemijskom, elementarnom i tehničkom analizom (prinos, C, H, N, S i O, određivanje sadržaja vlage, pepela, ukupnog i vezanog ugljenika, isparljivih materija, HHV, energetske prinos i gustina energije, sadržaj neorganskih elemenata);
- Ispitivanje promene fizičkih i hemijskih osobina hidročađi u zavisnosti od temperature metodom termogravimetrije (TGA) sa diferencijalnom termogravimetrijom (DTG);
- Ispitivanje morfoloških i strukturnih karakteristika komine grožđa i dobijenih hidročađi SEM-EDX, FTIR i NIR spektrometrijom;
- Karakterizacija procesnih voda dobijenih na različitim temperaturama (hemijski sastav, FTIR analiza, određivanje prisustva organskih materija HPLC metodom, određivanje antioksidativne aktivnosti, sadržaja ukupnih fenola i ukupnih antocijana);
- Izbor hidročađi sa najboljim adsorpcionim kapacitetom;

- Alkalna modifikacija odabrane hidročadi 2 M rastvorom KOH;
- Izvođenje adsorpcionih eksperimenata uklanjanja olova iz vodenih rastvora u šaržnom sistemu sa hidročadi i KOH-modifikovanom hidročadi, pri različitim uslovima, kako bi se ispitao uticaj radnih parametara na proces biosorpcije i odredili optimalni uslovi za izvođenje adsorpcionog procesa;
- Primena kinetičkih i izotermnih modela na eksperimentalne rezultate u cilju određivanja adsorpcionog kapaciteta i mehanizma vezivanja olova na adsorbensima;
- Izračunavanje vrednosti termodinamičkih parametara ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  i  $\Delta S$ ) u cilju utvrđivanja afiniteta KOH-modifikovane hidročadi prema ispitivanim jonima olova.

Šematski prikaz metodologije rada je prikazan na Slici 16.



Slika 16. Šema metodologije eksperimentalnog rada

## 3.1. MATERIJALI

### 3.1.1. Priprema komine grožđa

Crno grožđe je uzgajano na oglednom polju u Radmilovcu (okolina Beograda), koje pripada Poljoprivrednom fakultetu, Univerziteta u Beogradu (Slika 17). Nakon prerade grožđa u vino i druge alkoholne proizvode, otpadna komina je odložena na otvorenu deponiju u sklopu oglednog polja, sa koje je ubrzo nakon odlaganja

uzorkovana 2014. godine. Sakupljena komina je osušena na vazduhu da bi se obezbedilo njeno mlevenje, a potom mlevena u vibro mlinu, kako bi se dobila homogena smeša, i prosejana. Frakcija od  $<0,5$  mm je sušena u sušnici na  $105$  °C do konstantne mase i korišćena za karbonizaciju.



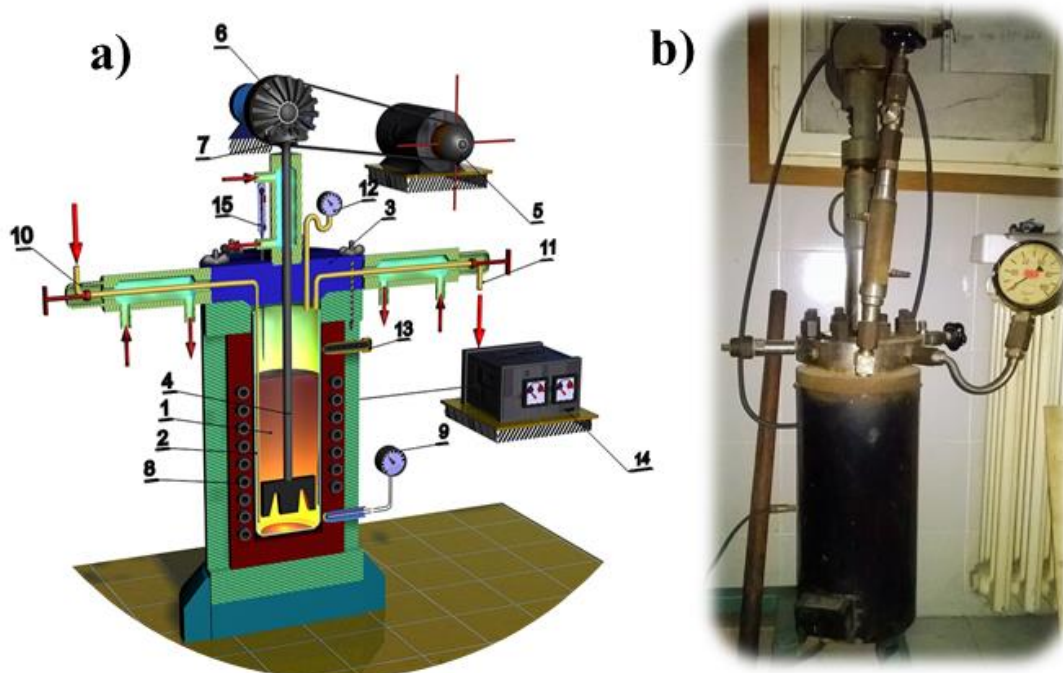
**Slika 17.** Vinograd u Radmilovcu (Ranković-Vasić, 2013)

### **3.1.2. Hidrotermalna karbonizacija komine**

Za hidrotermalnu karbonizaciju pripremljene komine grožđa je korišćen autoklav zapremine 2000 mL (Deutsch & Neumann, model 10253, proizveden u Nemačkoj) (Slika 18). Autoklav je napravljen od nerđajućeg čelika V-4A, opremljen spoljašnjim i unutrašnjim termometrom za kontrolu temperature spoljašnjeg grejača i temperature u samom sistemu, manometrom za kontrolu pritiska, mešalicom i sistemom za hlađenje. Maksimalno dozvoljen radni pritisak je 150 bara. Radni cilindar je napravljen od titanijuma ( $Ti=99,99$  %), što ga čini veoma kiselo otpornim i pouzdanim u radu sa jako kiselim rastvorima ( $pH\sim 1$ ).

Za pripremu hidročađi, 250 g komine grožđa je mešano sa 1250 mL destilovane vode, kako bi se obezbedio maseni odnos 1:5. Ovaj maseni odnos je odabran kao najpogodniji jer obezbeđuje najveću količinu biomase koja se može prekriti vodom i efikasno mešati tokom celog procesa karbonizacije.

Mešavina je u reaktoru zagrevana brzinom od 2 °C/min do 180, 200 i 220 °C, i na zadatoj reakcionoj temperaturi održavana tokom 1 h, u tri različita ciklusa. Nakon reakcionog perioda, autoklav je ohlađen do sobne temperature (20±0,5 °C), zaostali gas je ispušten iz sistema i čvrsti i tečni proizvodi su sakupljeni. Hidročađi (HC-eng. *Hydrochar*: HC-180, HC-200 i HC-220) su od procesnih voda (PW-eng. *Process water*: PW-180, PW-200 i PW-220) odvajane filtracijom, nakon čega su procesne vode sakupljene u staklene boce i skladištene u frižideru na 4 °C. Hidročađi su ispirane destilovanom vodom nekoliko puta, a potom sušene na 105 °C u sušnici tokom 24 h i skladištene u papirne kese do dalje karakterizacije i primene.



**Slika 18.** Autoklav: a) šematski prikaz autoklava- (1) komora, (2) hilzna za rad pod pritiskom, (3) poklopac reaktora, (4) mešalica, (5) elektromotor, (6) remen, (7) zupčanik, (8) grejač, (9) termoregulator, (10) i (11) ventili, (12) manometar, (13) siguronosni ventil za pritisak, (14) kontrolna tabla, (15) termometar (Sokić i sar., 2016);  
b) slika autoklava

### 3.1.3. Priprema modifikovane hidročađi

U cilju poboljšanja adsorpcinog kapaciteta hidročađi, a inspirisani studijama Regmi-ja i sar. (2012) koji su vršili alkalnu modifikaciju mešanjem 2 g hidročađi sa 500

mL 2 M rastvora KOH tokom 1 h na sobnoj temperaturi, urađena je modifikacija dobijene HC-220. Za postupak aktivacije, 5 g hidročađi je mešano sa 500 mL 2 M KOH rastvora na sobnoj temperaturi ( $20 \pm 0,5$  °C) tokom 1 h. Potom, modifikovana hidročađ (HC<sub>act</sub>) je filtrirana, ispirana vodom i podešena na neutralnu pH ( $\text{pH} \approx 7,0$ ) dodatkom 0,1 M KOH/HNO<sub>3</sub> rastvora. Tokom finalnog koraka, HC<sub>act</sub> je ponovo filtrirana i sušena u sušnici na 105 °C tokom 24 h.

#### 3.1.4. Priprema radnih rastvora

Tokom izrade eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije korišćene su sledeće p.a. hemikalije:

- Osnovni rastvor Pb<sup>2+</sup> (0,01 mol/L) pripreman je rastvaranjem 4,3949 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, p.a. stepena čistoće) u 1 L destilovane vode. Radni rastvori pripremani su razblaživanjem osnovnih rastvora do željene koncentracije.
- Za podešavanje pH vrednosti rastvora olova korišćena je 0,01 M azotna kiselina (HNO<sub>3</sub>), dobijena razblaženjem koncentrovane HNO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, p.a.), ista kiselina upotrebljena je i za određivanje pH<sub>pzc</sub> hidročađi i alkalno-modifikovane hidročađi.
- 0,01 M i 2 M KOH korišćene za podešavanje pH vrednosti rastvora i alkalnu modifikaciju hidročađi, redom, pravljene su rastvaranjem određene količine čvrstog KOH (Hemos, p.a.), kako bi se dobili rastvori željene koncentracije.

### 3.2. METODE

#### 3.2.1. Analiza i karakterizacija komine grožđa i dobijenih hidročađi

Metode analize i karakterizacije ispitivanih materijala će biti detaljno opisane u narednim poglavljima. Rezultati ovih analiza će pružiti uvid u hemijske, strukturne i morfološke karakteristike komine grožđa (GP-eng. *Grape pomace*), hidročađi (HC-180, HC-200 i HC-220) i procesnih voda (PW-180, PW-200 i PW-220) dobijenih na tri različite temperature. Kao poseban cilj se mora istaći ispitivanje uticaja temperature

karbonizacije na strukturu hidročađi i promena do kojih dolazi usled konverzije komine grožđa primenom HTC tretmana.

### 3.2.1.1. Tehnička analiza komine grožđa i dobijenih hidročađi

Tehnička analiza, koja podrazumeva određivanje prinosa hidročađi, sadržaja vlage, pepela, isparljivih materija, vezanog ugljenika, rađena je prema instrukcijama navedenim u američkom standardnom testu ASTM D1762-84 (2007) i na osnovu metoda predloženih od strane Kambo i Dutta (2014). Sva merenja se izvode na analitičkoj vagi sa tačnošću od 0,0001 g.

#### *Prinos hidročađi*

Maseni prinos hidročađi dobijenih na različitim temperaturama se može definisati kao odnos masa suve hidročađi i suve komine grožđa, pomnožen sa 100 % (Parshetti i sar., 2013).

$$P = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\% \quad (15)$$

gde  $P$  predstavlja maseni prinos (%),  $m_1$ -masa suve hidročađi (g),  $m_2$ -masa suve GP (g).

#### *Određivanje sadržaja vlage*

Sadržaj vlage u HC-180, HC-200, HC-220 i GP određen je prema standardnoj gravimetrijskoj metodi. U vegeglas ustaljene mase, mereno je na analitičkoj vagi 5 g uzorka. Odmereni uzorak je sušen u sušnici na 105 °C do konstantne mase, hlađen u eksikatoru i meren. Iz razlike masa pre i nakon sušenja i množenjem dobijenog rezultata sa 100, dobija se procentualni sadržaj vlage, koji je izračunat za svaki pojedinačni uzorak prema jednačini:

$$SV = [(m_1 - m_2)/(m_1 - m_v)] \cdot 100 \quad (16)$$

gde je  $SV$ -sadržaj vlage (%),  $m_v$ -masa vegeglasa (g),  $m_1$ -masa vegeglasa sa uzorkom pre sušenja,  $m_2$ -masa vegeglasa sa uzorkom posle sušenja (g).



### **Sadržaj pepela**

Pepeo predstavlja mineralni ostatak posle potpunog sagorevanja uzorka. Sadržaj pepela u svim uzorcima je određivan gravimetrijski. Nakon izmerenog sadržaja vlage, odmeri se 1 g uzorka u prethodno izaren porcelanski lončić (na 750 °C do konstantne mase). Uzorak se potom unese u hladnu peć i postepeno zagreva do 750 °C, nakon čega se na toj temperaturi žari još 6 h. Posle žarenja lončić se sa uzorkom ohladi u eksikatoru do sobne temperature i meri. Sadržaj pepela se izračunava prema jednačini:

$$SP = [(m_3 - m_1)/(m_2 - m_1)] \cdot 100 \quad (17)$$

pri čemu je *SP*-sadržaj pepela (%), *m<sub>1</sub>*-masa porcelanskog tigla (g), *m<sub>2</sub>*-masa porcelanskog tigla sa uzorkom (g), *m<sub>3</sub>*-masa porcelanskog tigla sa pepelom (g).

### **Sadržaj isparljivih materija**

Sadržaj isparljivih materija predstavlja gubitak mase prilikom žarenja na 950 °C. Za određivanje sadržaja isparljivih materija potrebno je izariti prazan platinski tigl sa poklopcem na 950 °C tokom 7 minuta. Izaren tigl se potom hladi u eksikatoru i meri. U ovako pripremljen tigl se potom odmeri 1 g suvog uzorka. Uzorak se zatim žari na 950 °C (7 minuta) i hladi u istom vremenskom intervalu kao i prazan tigl. Tokom žarenja, uzorak mora biti pokriven poklopcem. Sadržaj isparljivih materija se određuje na osnovu jednačine:

$$IM = [(m_2 - m_3)/(m_2 - m_1)] \cdot 100 \quad (18)$$

gde je: *IM*-sadržaj isparljivih materija (%), *m<sub>1</sub>*-masa porcelanskog tigla sa poklopcem (g), *m<sub>2</sub>*-masa porcelanskog tigla, poklopca i uzorka (g), *m<sub>3</sub>*-masa porcelanskog tigla, poklopca i uzorka nakon žarenja (g).

### **Sadržaj vezanog ugljenika**

Sadržaj vezanog ugljenika je izračunat tako što se zbir sadržaja vlage, pepela i isparljivih materija oduzme od 100 % (Kambo i Dutta, 2014):

$$VU = 100\% - (SV + SP + IM) \quad (19)$$

### 3.2.1.2. Elementarna analiza

Procentni sadržaj C, H, N i S, u uzorcima komine i hidročađi je određen elementarnom analizom primenom elementarnog analizatora „VARIO-EL III CHNS-O Analyzer“, Elemental (Hanau, Germany), sa termoprovodljivim detektorom. Nakon spaljivanja uzorka na temperaturi od 1150 °C u struji helijuma, sa ubrizgavanjem kiseonika i uz prisustvo katalizatora, sav ugljenik se konvertovao u CO<sub>2</sub>, vodonik u vodenu paru, sumpor u SO<sub>2</sub>, a organski azot redukovao do gasovitog N<sub>2</sub>. Radni opsezi variraju u zavisnosti od elementa: 0,03-20 mg za C, 0,03-3 mg za H, 0,03-2 mg za N i 0,03-6 mg za S. Oduzimanjem dobijenih vrednosti svih elemenata od 100 % izračunava se procentualni sadržaj kiseonika.

Uobičajeni parametri za određivanje energetskeg potencijala materijala su: HHV, energetska gustina (ED- eng. *Energy Densification*) i energetska prinos (EY- eng. *Energy Yield*).

HHV predstavlja količinu toplote otpuštene tokom potpunog sagorevanja iz specifične jedinice mase goriva (Yang i sar., 2016; Čeranić, 2015), pod sledećim uslovima:

- voda iz proizvoda sagorevanja prevedena je u tečno stanje;
- proizvodi sagorevanja goriva dovedeni su na temperaturu koju je gorivo imalo na početku;
- S i C iz gorive materije se nalaze u obliku svojih dioksida (SO<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>), dok do sagorevanja N (N<sub>2</sub>) nije došlo.

Može se izračunati na osnovu vrednosti dobijenih elementarnom analizom preko jednačine (Pala i sar., 2014):

$$HHV = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0221SP \quad (20)$$

ED se koristi za opisivanje količine energije uskladištene po jedinici zapremine goriva, i može se izračunati na osnovu jednačine (Kim i sar., 2014):

$$ED = HHV_{PROIZVODA} / HHV_{SIROVINE} \quad (21)$$

EY se može izračunati iz vrednosti dobijenih za ED i P na osnovu jednačine (Parshetti i sar., 2013):

$$EY = ED \cdot P \quad (22)$$

### 3.2.1.3. Određivanje sadržaja neorganskih elemenata

Sadržaj neorganskih elemenata u uzorcima komine i hidročađi (HC-180, 200 i 220) određivan je metodama atomske apsorpcione spektrofotometrije (Mg, Fe, Si, Cd, Cu, Ni, Pb) i atomske emisije spektrofotometrije (K, Na, Ca) primenom atomskog apsorpcionog spektrofotometra „Perkin-Elmer, AAnalyst 300“ (AAS). Sadržaj P i lako pristupačnog P je određivan je UV-VIS spektrofotometrijom na „Jena Analytic, Spekol 1300“ spektrofotometru, po metodi koju su predložili Awwad i sar. (2013).

Priprema uzoraka za analizu izvršena je njihovim kiselinskim rastvaranjem po sledećem postupku: u erlenmajer od 100 mL izmereno je na analitičkoj vagi 2 g uzorka, dodato 30 mL HNO<sub>3</sub> i poklopljeno sahatnim staklom. Uzorci su nakon toga stajali potopljeni u kiselinu tokom 12 h, a potom kuvani 2 h na temperaturi ključanja. Nakon hlađenja rastvora, u rastvor je dodato 5 mL HClO<sub>4</sub> i nastavljeno je kuvanje na temperaturi od 180 °C tokom 3 h. Potom je sahatno staklo uklonjeno i rastvor grejan na 80 °C do prestanka izdvajanja belih para. U ohlađen rastvor dodato je 10 mL 5 M HCl a zatim je rastvor filtriran kroz belu filter hartiju u normalni sud od 50 mL. Ovako pripremljeni uzorci mereni su na AAS, dok je alikvot od 5 mL korišćen za spektrofotometrijsko određivanje P. Deo nerastvornog Si zaostalog na filter hartiji je određen gravimetrijskom tehnikom po metodi koju su predložili Shultz i sar. (1972).

Za određivanje lako pristupačnog P, 1 g suvog uzorka je prenet u normalni sud od 100 mL i dopunjen do crte 2 % limunskom kiselinom. Normalni sud sa uzorkom je mućkan na svakih 15 minuta tokom 2 h, nakon čega je rastvor filtriran kroz belu filter hartiju i filtrat korišćen za spektrofotometrijsko merenje.

### 3.2.1.4. Diferencijalno-termijska analiza sa termogravimetrijom

Termijska analiza (TGA/DTA) uzoraka pre i posle HTC procesa rađena je na uređaju „Netzsch STA 409 EP“. Priprema uzoraka za analizu se sastojala u sušenju tokom 2 h na 40 °C, a zatim su uzorci čuvani u eksikatoru tokom 24 h pri vlažnosti vazduha od 75 % nakon čega su grejani u temperaturnom opsegu od 20 do 1000 °C u atmosferi vazduha, pri brzini zagrevanja od 10 °C min<sup>-1</sup>. Analiza je rađena u atmosferi vazduha, a masa uzorka je bila 30 mg.

### 3.2.1.5. Određivanje morfoloških karakteristika

Morfološke karakteristike materijala pre i nakon karbonizacije su ispitivane primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Snimanje površine uzoraka je vršeno na SEM uređaju tipa JEOL JSM-6610, koji je opremljen energetsko-disperzionim sistemom (EDX). Priprema uzoraka se sastojala u prekrivanju uzoraka zlatom na uređaju za katodno naparavanje i lepljenju na adhezivni disk, nakon čega su smešteni u vakuum i snimani pri naponu od 20 kV.

### 3.2.1.6. Spektroskopska analiza

Za identifikaciju funkcionalnih grupa na površini komine grožđa, kao i za identifikaciju promena na površini hidročadi nastalih kao posledica hidrotermalne konverzije, upotrebljene su infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) i bliska infracrvena spektroskopija (NIR). Sva merenja urađena su u tri ponavljanja. S obzirom da su literaturni podaci o uticaju karbonizacije na površinu hidročadi još uvek nepotpuni, na dobijene spektroskopske rezultate su primenjene multivarijantne metode analize podataka: (1) analiza glavne komponente i (2) parcijalne regresije najmanjih kvadrata. Statistička obrada podataka je primenjena kako bi se obezbedio bolji uvid u korelaciju dobijenih spektara sa strukturnim i hemijskim promenama u dobijenim HTC proizvodima.

Za FTIR analizu komine i hidročadi korišćen je „Thermo Scientific Nicolet iS50“ spektrometar. Merenje je urađeno u spektralnom opsegu između 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , sa 32 skena i rezolucijom od 4  $\text{cm}^{-1}$  u transmisionom modu. Uzorci su mešani sa kalijum-bromidom (KBr) (0,8 mg uzorka i 80 mg KBr) i kompresovani u prozirnu pastilu. Kao nula merenja je merena pastila sa čistim KBr-om. Svi FTIR spektri su korigovani na uticaj atmosfere vlage i  $\text{CO}_2$  primenom Thermo Omnic softvera koji je korišćen za spektralnu akviziciju. Nakon toga su obrađeni metodom proširene multiplikativne korekcije signala „Extended Multiplicative Signal Correction“ (EMSC). Za NIR analizu komine i hidročadi korišćen je „Bruker Optics TANGO FT-NIR“ spektrofotometar, opremljenim sa integrisanom sferom. Uzorci su snimani direktno, bez predtretmana u refleksionom modu i spektralnom opsegu od 11540 do 3950  $\text{cm}^{-1}$ . FT-NIR spektri su standardizovani primenom normalizacije vektora, a drugi izvod je izračunat korišćenjem Savitzky-Golay algoritma (Martens i sar., 2003; Kohler i sar.,

2005). Prethodna obrada spektara je izvršena programom Unscrambler v10.1 (Camo, Norveška).

### ***Multivarijantna analiza IR podataka***

Analiza glavnih komponenti (PCA- eng. *Principal Component Analysis*) je multivarijantna statistička procedura koja se često koristi u analizi podataka (Shin i sar., 2010; Mihajlović i sar., 2014). Karl Pearson je prvi put opisao ovu tehniku još 1901. godine. PCA predstavlja statističku analizu kojom se redukuje veliki broj raspoloživih podataka, a kao rezultat se dobija različiti broj novih promenljivih (glavne komponente). Glavna komponenta, se dobija linearnom kombinacijom originalnih promenljivih i opisuje nezavisne varijacije struktura u podacima. Izračunavanjem glavnih komponenti za varijabilnost analiziranih različitih uzoraka populacije, moguće je uzorke grupisati u ispravne klastere tj. grupe. Ovakav način grupisanja omogućuje identifikaciju obrazaca u podacima i ukazuje na veze koje postoje između grupa promenljivih u skupu podataka (Shin i sar., 2010; Rodriguez-Pineiro i sar., 2007). Za vizualizaciju sposobnosti razlikovanja podataka, varijable i uzorci se mapiraju kroz loading i „skor“ (eng. *Score*-rezultati) grafike. U ovoj studiji je korišćena kako bi se (1) koncipirale razlike između analiziranih uzoraka i (2) prikazali uzroci tih razlika pronalaženjem korelacije između HTC temperature i talasnih brojeva karakterističnih pikova.

Parcijalnu regresiju metodom najmanjih kvadrata (PLSR- eng. *Partial least squares regression*) je tokom šezdesetih godina uveo Herman Wold. Ova metoda se zasniva na višestrukoj regresiji i analizi glavnih komponenti (Adbi, 2010). PLSR pokazuje nekoliko prednosti u odnosu na višestruku regresiju: može se koristiti na multikolinearnim podacima, može uključivati veliki skup nezavisnih varijabli, a pored toga obezbeđuje istovremeno modelovanje nekoliko zavisnih varijabli (Wold i sar., 2001). Ovaj multivarijativni metod koristi PCA kao prvi korak jednog skupa podataka (x) i na taj način dobijene rezultate koristi za predviđanje varijacije u drugom setu podataka (y). PLSR je u ovoj disertaciji primenjen za (1) pronalaženje korelacije između veza iz FTIR i NIR regiona sa vezama iz srednjeg IR regiona i (2) pronalaženje korelacije između različitih HTC temperatura i spektroskopskih vibracionih traka.

Sva PCA i PLSR izračunavanja su vršena na Unscrambler v10.1 (Camo, Norveška) programu, a podaci prikazani primenom MAT-LAB-a (v R2010a, The Math Works, USA).

### **3.2.2. Analiza procesne vode (PW-180, PW-200 i PW-220)**

#### **3.2.2.1. Neorganski elementi**

Sadržaj neorganskih elemenata u procesnim vodama PW-180, PW-200 i PW-220 određivan je direktnim merenjem na AAS (Mg, Fe i Si, K, Na i Ca), dok je sadržaj P meren spektrofotometrijski istim postupkom kao kod hidročađi (3.2.1.3.).

#### **3.2.2.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom**

Za identifikaciju funkcionalnih grupa rastvorenih organskih komponenti u procesnim vodama i promena njihovih vibracionih frekvenci nastalih kao rezultat uticaja temperature karbonizacije, korišćena je infracrvena spektroskopija („Thermo Nicolet 6700 FT-IR“). Za snimanje je primenjena ATR (eng. *Attenuated Total Reflectance*) tehnika u spektralnom opsegu od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  i 32 skena sa rezolucijom od 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.2.2.3. Ispitivanje antioksidativne aktivnosti**

*Ukupni antioksidativni kapacitet* (TAC- eng. *Total antioxidant capacity*) procesnih voda je kvantifikovan primenom UV-VIS spektrometra „2501 PC Shimadzu“, na 730 nm, prema ABTS metodi (Arnao i sar., 1999). Rezultati su prikazani kao miligrami ekvivalenata askorbinske kiseline po mililitru (mg AsA eq/mL).

*Ukupni sadržaj antocijana* (TACY- eng. *Total anthocyanin content*) je meren upotrebom UV-VIS spektrometra „Thermo electron corporation, Multiscan Spectrum“, prateći metodu koju su predložili Cheng i Breen (1991). Rezultat je prikazan kao mikrogram cijanidin-3-glucozid ekvivalenata po mililitru ( $\mu\text{g c-3-g eq/ mL}$ ).

*Ukupni sadržaj fenola* (TPC- eng. *Total phenolic content*) je određen spektrofotometrijski, na UV-VIS spektrometru „Shimadzu, 2501 PC“, na 724 nm,

prema Folin-Ciocalteu proceduri (Singleton i Rossi, 1965), a rezultat je prikazan kao miligram ekvivalenata galne kiseline po mililitru (mg GA eq/mL).

#### 3.2.2.4. Analiza pojedinačnih organskih komponenti

Analiza pojedinačnih organskih komponenti u procesnim vodama izvršena je primenom reverzno-fazne metode tečne hromatografije visokih performansi (HPLC- eng. *High performance liquid chromatography*). Primenjeni Waters HPLC sistem za identifikaciju pojedinih komponenti je povezan sa dva tipa detektora, Waters 2996 detektorom sa diodnim nizom (DAD- eng. *Diode array detector*) i EMD 1000 kvadrupolnim detektorom sa ESI izvorom (Waters, Milford, USA).

Za identifikaciju fenolnih komponenti, uzorci su injektovani u HPLC sistem povezanim sa kvadrupolnim detektorom sa ESI izvorom. Razdvajanje komponenti je vršeno na Symmetry C-18 RP koloni, dimenzija 125x4 mm i dijametrom čestica od 5 $\mu$ m (Waters, USA), povezanom sa odgovarajućom predkolonom. Korišćene su dve mobilne faze, A (0,1 % mravlja kiselina) i B (acetonitril), sa protokom od 1 mL/min i gradijentom protoka prikazanim u Tabeli 5. Korišćene temperature izvora i desolvatacije su bile 130 i 380 °C, redom, a protok gasa (N<sub>2</sub>) kao mobilne faze, 400 L/h. Signali svake komponente su snimani u negativnom ESI skenirajućem modu, čije su karakteristike snimanja prikazane u Tabeli 6.

**Tabela 5.** Gradijent mobilne faze korišćen za određivanje koncentracije fenola

Vreme, min	A, %	B, %
0-20	75-90	10-25
60	25	75
70	85	15
75	Ekvilibracija kolone	

**Tabela 6.** Karakteristike za ESI mod snimanja

Parametar	Napon, V
Kapilara	3000
Konus	-35
Ekstraktor	3
RF objektiv	0,2

Za razdvajanje i kvantifikaciju organskih kiselina u procesnim vodama primenjen je Waters HPLC sistem povezan sa Waters 2996 DAD detektorom. Talasna dužina DAD detektora je podešena na 210 nm. Razdvajanje organskih kiselina je postignuto primenom anjonske izmenjivačke kolone „Bio-Rad Lab, Aminex HPX-87H“, dimenzija 300x7,8 mm. Izokratsko eluiranje je vršeno sa 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> brzinom protoka od 0,6 mL/min na 40 °C. Svaka komponenta je kvantifikovana metodom eksternog standarda, pri čemu su za kalibraciju korišćene čiste standardne supstance, na osnovu retencionog vremena i karakterističnog UV spektra. Statistički podaci i spektralne analize su izvedene na Waters Empower 2 softveru (Waters, USA).

### **3.2.3. Primena hidročadi komine grožđa za uklanjanje jona olova (Pb<sup>2+</sup>) iz vodenih rastvora**

#### **3.2.3.1. Izbor optimalne hidročadi za adsorpciju Pb<sup>2+</sup> jona u šaržnom sistemu**

Kako bi se utvrdilo koja od tri dobijene hidročadi (HC-180, 200 i 220) pokazuje najbolji adsorpcioni kapacitet za uklanjanje Pb<sup>2+</sup> iz vodenih rastvora, 0,025 g od svake je mešano na orbitalnom šejkeru (Heidolph Unimax1010) sa 50 mL standardnog rastvora Pb<sup>2+</sup> (100 mg/L, pH=5,0) tokom 2 h, na sobnoj temperaturi (25±0,5 °C) brzinom od 250 rpm. Početna pH vrednost rastvora podešena je na pH 5,0 upotrebom „SensIon MM340“ pH metra dodatkom malih zapremina 0,01 M KOH i/ili HNO<sub>3</sub>. Uzorci su potom filtrirani kroz crnu filter hartiju i sadržaj Pb<sup>2+</sup> u filtratima je određivan primenom AAS. Količina jona metala koja je uklonjena iz rastvora adsorpcijom, izračunata je na osnovu formule:

$$q_e = (c_0 - c_e) \cdot V / m \quad (23)$$

gde je:  $q_e$ -količina adsorbovanog Pb<sup>2+</sup> jona na uzorku hidročadi (mg/g);  $c_0$ - koncentracija jona metala u rastvoru pre početka adsorpcije (mg/L);  $c_e$ - koncentracija jona metala u rastvoru posle adsorpcije (mg/L);  $V$ -zapremina rastvora (L);  $m$ -primenjena masa hidročadi (g).

Procenat uklanjanja Pb<sup>2+</sup> jona utvrđen je na osnovu formule (24):

$$R = [(c_0 - c_e) \cdot 100] / c_0 \quad (24)$$



gde je:  $R$ -procenat uklanjanja jona metala (%).

Svi naredni adsorpcioni eksperimenti su rađeni sa hidročađi kojoj je utvrđen najbolji adsorpcioni kapacitet. Radi dodatnog poboljšanja adsorpcione efikasnosti izabrana hidročađ je i alkalno modifikovana postupkom opisanim u poglavlju 3.2.3.

### **3.2.3.2. Ispitivanje uticaja radnih parametara na adsorpcioni proces**

#### ***Uticaj početne pH vrednosti rastvora***

Uticaj pH rastvora na adsorpciju  $Pb^{2+}$  primenom odabrane HC i  $HC_{act}$  je ispitivan u opsegu od 2,0 do 5,0. U svim adsorpcionim eksperimentima korišćena je masa od 0,5 g/L obe hidročađi i koncentracija ispitivanog metala od 100 mg/L. Eksperimenti su rađeni u šaržnom sistemu u erlenmajerima od 100 mL, koji su mešani na orbitalnom šejkeru tokom 60 min na sobnoj temperaturi ( $25 \pm 0,5$  °C), pri brzini od 250 rpm. Nakon završenog adsorpcionog procesa, svi rastvori su filtrirani kroz crnu filter hartiju i iz filtrata je određen sadržaj  $Pb^{2+}$  jona metodom AAS.

#### ***Uticaj doze adsorbensa***

Za ispitivanje uticaja doze adsorbensa (HC i  $HC_{act}$ ) na adsorpcioni kapacitet, masa hidročađi je varirana od 0,4 do 1,0 g/L. U svakom adsorpcionom eksperimentu, izabrana masa adsorbensa je mešana u erlenmajeru od 100 mL sa 50 mL rastvora  $Pb^{2+}$  (100 mg/L; pH=5,0), tokom 60 min, na 250 rpm i sobnoj temperaturi. Po završenom eksperimentu, koncentracija  $Pb^{2+}$  u filtratu je određena metodom AAS.

#### ***Uticaj vremena kontakta***

Da bi se ispitaio uticaj vremena kontakta čvrsto/tečno, eksperimenti su rađeni pri različitim vremenima kontakta, od 5 do 120 minuta. Količina HC i  $HC_{act}$  od 0,025 g je mešana sa 50 mL rastvora  $Pb^{2+}$ , koncentracije 100 mg/L i pH 5,0. Po završenim eksperimentima, suspenzije su filtrirane kroz crnu filter hartiju, nakon čega je koncentracija metala u rastvoru merena metodom AAS.

Količina adsorbovanog  $Pb^{2+}$  jona iz rastvora u određenom vremenskom periodu je računata prema jednačini:

$$q_t = (c_0 - c_t) \cdot V / m \quad (25)$$

u kojoj je:  $q_t$ - količina adsorbovanog  $Pb^{2+}$  na uzorku HC ili  $HC_{act}$  u trenutku  $t$  (mg/L);  $c_t$ -koncentracija  $Pb^{2+}$  u rastvoru u trenutku  $t$  (mg/L).

Na dobijene eksperimentalne rezultate su primenjeni pseudo-prvi, pseudo-drugi kinetički model i difuzioni model međučestične difuzije.

### ***Uticao početne koncentracije $Pb^{2+}$ jona***

Uticao početne koncentracije  $Pb^{2+}$  jona na proces adsorpcije ispitan je samo za alkalno-modifikovanu hidročađ,  $HC_{act}$ . Eksperimenti su rađeni pri koncentracijama jona  $Pb^{2+}$  od 40, 60, 80, 100, 120 i 160 mg/L. 50 mL rastvora metala (pH 5,0) određene koncentracije je mešano sa 0,025 g  $HC_{act}$ . Suspenzija je mešana na temperaturama od 298, 308 i 318 K, tokom 60 min, posle čega je filtrirana kroz crnu filter hartiju i sadržaj preostalog  $Pb^{2+}$  jona određena metodom AAS.

Dobijeni eksperimentalni rezultati su fitovani prema Lengmirovom, Frojndlihovom i Sipsom adsorpcionom modelu.

### ***Uticao temperature***

Uticao temperature na proces adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona iz rastvora upotrebom  $HC_{act}$  ispitan je na temperaturama od 298, 308 i 318 K, početnoj koncentraciji jona metala od 100 mg/L, pH vrednosti  $5,0 \pm 0,1$  i sadržaju biomase od 0,5 g/L. Nakon završenog adsorpcionog eksperimenta u trajanju od 60 min suspenzija je filtrirana kroz crnu filter hartiju a sadržaj metalnih jona u filtratu određen AAS metodom.

### **3.2.3.3. Karakterizacija površine HC i $HC_{act}$ pre i posle adsorpcije $Pb^{2+}$**

Karakterizacija odabrane HC i  $HC_{act}$  pre i posle uklanjanja  $Pb^{2+}$  jona iz vodenih rastvora izvršena je:

- određivanjem tačke nutog naelektrisanja,
- ispitivanjem strukture površine i morfologije, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i analizom kvalitativnog elementarnog sastava-EDX metodom,

- analizom funkcionalnih grupa na površini hidročadi infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR),

Eksperimentalni rezultati će, uporedo sa rasvetljavanjem potencijalnog mehanizma vezivanja  $Pb^{2+}$  jona, dati i detaljnije informacije o uticaju alkalne modifikacije na strukturu hidročadi.

### ***Određivanje tačke nultog naelektrisanja***

Tačka nultog naelektrisanja ( $pH_{pzc}$ ) za odabranu HC i  $HC_{act}$  određivana je na osnovu metode koju su predložili Milonjić i sar. (1975). Preciznije, 1 g hidročadi je mešan sa 50 ml  $KNO_3$  rastvora (0,001 M i 0,01 M) tokom 24 h na 250 rpm. Početna pH vrednost  $KNO_3$  rastvora ( $pH_i$ ) je podešena u intervalu od 2,0 do 12,0 u 11 erlenmajera od 100 mL, dodatkom malih zapremina 0,01 M  $HNO_3$  i/ili 0,01 M KOH rastvora. pH vrednost rastvora je merena na pH metru „SensIon MM340“ sa tačnošću od  $\pm 0,1$ . Nakon 24 h suspenzija je filtrirana kroz crnu filter hartiju i izmerena je finalna pH vrednost filtrata ( $pH_f$ ). Na osnovu razlike početne i krajnje vrednosti pH, crtan je grafik zavisnosti  $pH_f=f(pH_p)$ , iz čijeg se platoa određuje  $pH_{pzc}$ .

### ***Određivanje morfoloških karakteristika***

Morfološke karakteristike hidročadi pre i posle adsorpcije  $Pb^{2+}$  su ispitivane primenom SEM-EDX metode na uređaju „JEOL JSM-6610“. Priprema uzoraka je opisana u poglavlju 3.2.1.5. ove disertacije. EDX analizom ispitan je kvalitativni elementarni sastav uzoraka.

### ***Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)***

Za analizu funkcionalnih grupa na površini hidročadi, kao i uticaja alkalne modifikacije na intenzitet i položaj vibracija funkcionalnih grupa, korišćena je FTIR analiza. Pored toga, vršeno je i snimanje odabrane HC i  $HC_{act}$  nakon adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona, kako bi se utvrdilo koje funkcionalne grupe učestvuju u vezivanju metala, i na taj način utvrdio mehanizam odgovoran za adsorpciju. Sve analize su rađene na uređaju „Thermo Scientific Nicolet iS50“ u spektralnom opsegu  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , sa 32 skena i rezolucijom od  $4\text{ cm}^{-1}$ . Uzorci su mešani sa kalijum-bromidom (KBr) (0,8 mg uzorka i

80 mg KBr) i kompresovani u prozirnu pastilu, koja je snimana u transmisionom modu. Kao nula merenja je merena pastila sa čistim KBr-om.

#### 3.2.3.4. Ispitivanje mehanizma jonske izmene

Da bi se ispitalo potencijalno vezivanje  $Pb^{2+}$  za  $HC_{act}$  mehanizmom jonske izmene, pored određivanja koncentracije metalnog jona u filtratima je određena i koncentracija katjona  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  metodom AAS. Ispitivanje je vršeno tako što je 0,025 g  $HC_{act}$  mešano sa 50 mL rastvora  $Pb^{2+}$  različitih koncentracija (40-160 mg/L), pri čemu je pH vrednost svakog rastvora podešena na 5,0. Suspenzija je mešana tokom 60 min na  $25 \pm 0,5$  °C, nakon čega su rastvori filtrirani kroz crnu filter hartiju. Kako bi se izbegao potencijalni uticaj Van der Valsovih sila i vezivanje  $H^+$  jona u kiseloj sredini, meren je sadržaj  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  u filtratu koji je dobijen mešanje  $HC_{act}$  u destilovanoj vodi pri pH 5,0 tokom 60 min. Pored ispitivanih katjona, u filtratima po završenom eksperimentu je meren i pH, kako bi se odredila količina izmenjenih  $H^+$  jona:

$$[H^+] = 10^{pH_K} - 10^{pH_P} \quad (26)$$

gde je:  $[H^+]$ -izmenjena količina  $H^+$  jona,  $pH_P$ -pH rastvora pre procesa adsorpcije i  $pH_K$ -pH rastvora na kraju procesa adsorpcije.

## **4. REZULTATI I DISKUSIJA**

## 4.1. Karakterizacija hidročađi

### 4.1.1. Fizičko-hemijske karakteristike

Rezultati tehničke, elementarne analize i analize neorganskih elemenata ispitivane komine i hidročađi (GP, HC-180, HC-200 i HC-220), opisanih u poglavlju 3.2.1, sumirani su u Tabeli 7.

**Tabela 7.** Elementarna, tehnička i analiza neorganskih elemenata komine grožđa i ispitivanih hidročađi

Parametar	Uzorak				
	GP	HC-180	HC-200	HC-220	
<b>Prinos (%)</b>	-	86	78	66	
<b>Elementarna analiza (%)</b>	C	49,48	56,14	58,63	60,51
	H	6,86	6,92	7,07	6,50
	O	34,34	31,19	28,78	23,87
	N	2,84	2,07	1,97	2,37
	S	0,22	0,19	0,16	-
	HHV (MJ/kg)	21,64	24,43	25,72	26,13
	ED	-	1,13	1,19	1,21
	EY	-	97,08	92,71	79,69
<b>Tehnička analiza (%)</b>	Vlaga	0,74	2,73	4,12	3,23
	Isparljive materije	75,49	67,76	66,60	63,38
	Pepeo	6,48	3,67	3,55	6,75
	Vezani ugljenik	17,29	25,84	25,73	26,65
<b>Neorganski elementi (%)</b>	K	1,02	0,34	0,12	0,62
	Mg	0,12	0,06	0,05	0,11
	Ca	0,64	0,59	0,51	0,93
	Na	0,01	0,01	0,01	0,01
	Fe	0,12	0,12	0,10	0,27
	Si	0,94	0,91	0,88	1,06
	Pb	0,01	0,01	0,01	0,01
	Cu	0,01	0,01	0,01	0,01
	Cd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	Ni	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	P	0,67	0,52	0,41	0,84
	P <sub>lako rastvorljivi</sub>	0,35	0,11	0,23	0,47

### ***Prinos hidročadi***

Iz rezultata prikazanih u Tabeli 7, se može zaključiti da sa povećanjem reakcione temperature dolazi do opadanja prinosa hidročadi. Opadanju prinosa doprinose povećana dehidracija i dekarboksilacija lignocelulozne biomase tokom termalnog tretmana. Ove reakcije dovode do veće degradacije vlakana biomase (hemiceluloze, celuloze i lignina), pa samim tim i manjeg prinosa čvrste supstance (Funke i Ziegler, 2010; Kim i sar., 2014).

### ***Elementarna analiza***

Komina grožđa se najvećim delom sastoji od ugljenika i kiseonika, dok je sadržaj vodonika, azota i sumpora daleko manji (Tabela 7). Primetno je da se sadržaj C povećava sa porastom reakcione temperature od 49,48 %, koliki je u polaznom materijalu, do 60,51 % u HC-220. Sadržaj ugljenika u HC-220 je u saglasnosti sa rezultatom koji su dobili Pala i sar. (2014) za hidročađ komine grožđa karbonizovane na 225 °C (63,05 %). Sadržaj ostalih elemenata se smanjuje sa porastom reakcione temperature. Uočene promene elementarnog sastava uzrokovane su dehidracijom i dekarboksilacijom biomase tokom HTC procesa (Elaigwu i Greenway, 2016).

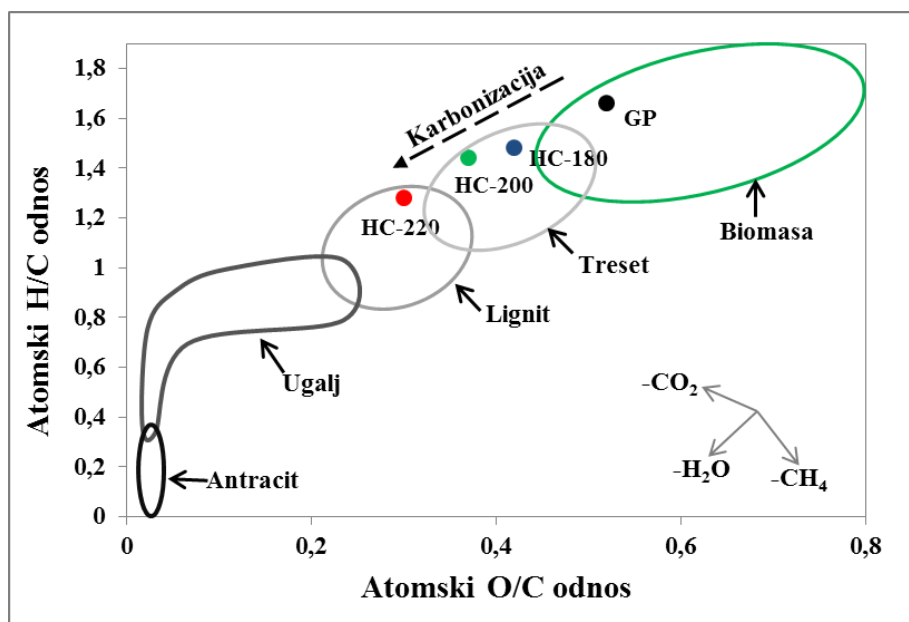
Na osnovu dobijenih vrednosti za C, H i O, izračunati su atomski odnosi (H/C i O/C) za GP i svaku pojedinačnu hidročađ. Rezultati su prikazani na van Krevelen dijagramu, kako bi se uporedio stepen karbonizacije dobijenih hidročadi i tipičnih goriva (Slika 19). Ovaj dijagram pruža jasan uvid u hemijsku transformaciju biomase do ugljeničnih materijala tokom reakcija gubitka CH<sub>4</sub>, dehidracije (gubitak H<sub>2</sub>O) i dekarboksilacije (gubitak CO<sub>2</sub>) (Fuertes i sar., 2010). Visok H/C i O/C atomski odnos ukazuje na prisustvo makro molekula biljaka, poput celuloze, hemiceluloze i lignina, dok su niski koeficienti tipični za aromatične strukture (Cao i sar., 2013).

Sa Slike 19 se može videti da se GP nalazi u regionu karakterističnom za sirovu biomasu, dok usled karbonizacije dolazi do smanjenja H/C i O/C atomskih odnosa. Ono nastaje kao rezultat uklanjanja H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> iz sirovine tokom HTC procesa (Slika 19). Sa porastom temperature karbonizacije, uočava se progresivnije smanjenje atomskih odnosa, i položaj dobijenih hidročadi se pomera ka donjem levom uglu van Krevelen dijagrama (Slika 19). Ovo praktično znači da sa porastom reakcione temperature dolazi do intenzivnije kondenzacije policikličnih struktura, pri čemu se formira aromatičnija

hidročađ, po elementarnom sastavu slična lignitu. Na osnovu promena atomskih odnosa koje su nastupile tokom HTC procesa, može se uočiti da su HC-180 i HC-200 karbonizovane do stadijuma treseta, dok se HC-220 po svom H/C i O/C odnosu nalazi u oblasti lignita. Generalno, čvrsta goriva sa većim atomskim H/C i O/C odnosima podrazumevaju i veće energetske gubitke, kao i više vodene pare i dima prilikom sagorevanja (Liu i sar., 2013). Stoga, dobijeni rezultati pokazuju da je sagorevanje hidročađi u odnosu na sirovu GP u velikoj meri poboljšano.

Kako bi se ocenio kvalitet hidročađi GP u pogledu toplotne vrednosti i potencijale primene kao energetskog izvora, neophodno je poznavati toplotnu moć ovih materijala koja se definiše kroz HHV, ED i EY, izračunatih na osnovu jednačina 20, 21 i 22.

Izračunata HHV komine iznosi 21,64 MJ/kg, dok se karbonizacijom ova vrednost povećava sve do 26,13 MJ/kg kolika je u HC-220 (Tabela 7). Ovo ukazuje da se goriva svojstva GP poboljšavaju nakon hidrotermalne karbonizacije. Porast vrednosti HHV sa povećanjem reakcione temperature u dobijenim hidročađima se može pripisati intenzivnijem uklanjanju nisko-energetske hemiceluloze i celuloze (14,7-18,2 MJ/kg i 16,1-19,0 MJ/kg, redom), pri čemu u hidročađi ostaje veći deo energetski-bogatog lignina (22,3-26,6 MJ/kg) (Yan i sar., 2014).



**Slika 19.** Van Krevelen dijagram komine grožđa i hidročađi



Kada se uporede sa lignitom (16,3 MJ/kg), sve tri dobijene hidročađi komine imaju veći energetska potencijal nego ovaj komercijalni ugalj. U poređenju sa drugim hidročađima dobijenim na istim temperaturama karbonizacije, HC-220 ima veću kalorijsku vrednost nego hidročađ kokosovih vlakana (24,7 MJ/kg) (Liu i sar., 2013) i hidročađ kanalizacionog mulja (18,3 MJ/kg) (Kim i sar., 2014).

Energetska gustina raste u hidročađima od 1,13 za HC-180 do 1,21 koliki je njen iznos u HC-220 (Tabela 7). Suprotno tome, energetska prinos opada sa porastom temperature od 97,08 % (HC-180) do 79,69 % (HC-220), što je direktna posledica manjeg prinosa hidročađi na višim temperaturama (Tabela 7). Slična zapažanja su imali i Liu i sar. (2013) prilikom HTC-a kokosovih vlakana i lišća eukaliptusa, kao i Pala i sar. (2014) pri karbonizaciji komine grožđa na različitim temperaturama.

Na osnovu saznanja dobijenih iz rezultata elementarne analize može se zaključiti da komina grožđa predstavlja perspektivan i ekonomičan otpadni materijal za proizvodnju čvrstih biogoriva. Osim toga, rezultati ukazuju da se gorivne karakteristike komine grožđa mogu značajno poboljšati hidrotermalnom karbonizacijom, a hidročađ dobijena na 220 °C poseduje bolju toplotnu vrednost nego neka od komercijalnih goriva.

### ***Vlaga***

Relativno nizak sadržaj vlage u ispitivanim uzorcima varira, pa je tako najmanji sadržaj uočen u uzorku komine grožđa (0,74 %), dok se u hidročađima njen sadržaj povećava, pri čemu je u HC-200 ima najviše (4,12 %). Može se zaključiti da bez obzira što se hidročađi pripremaju u vodenoj suspenziji, u svojoj strukturi ne zadržavaju veliku količinu vode pa je stoga njihova industrijska primena olakšana.

### ***Isparljive materije***

Sadržaj isparljivih materija u hidročađima se smanjuje kako se temperatura karbonizacije povećava (Tabela 7). Ovo ukazuje na intenzivniju dehidraciju i dekarboksilaciju biomase tokom HTC procesa na 220 °C nego na nižim temperaturama. Manji sadržaj isparljivih materija je veoma poželjan, pogotovo u slučaju kada se dobijena hidročađ koristi kao izvor energije. Liu i sar. (2013) ističu da su hidročađi sa

manjim sadržajem isparljivih materija pogodnije za direktno sagorevanje, jer je smanjena emisija gasova tokom njihovog sagorevanja, što im daje prednost u odnosu na aktivne ugljeve dobijene procesom karbonizacije.

### ***Vezani ugljenik***

Veći sadržaj vezanog ugljenika u hidročađima nego u GP potvrđuje visoku efikasnost karbonizacije (Tabela 7). Poredeći hidročađi dobijene na tri različite temperature, najveći sadržaj vezanog ugljenika u HC-220 ukazuje na porast intenziteta karbonizacije sa porastom temperature procesa. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima koji su ranije objavljeni za hidročađi palminih grančica (Parshetti i sar., 2013) i anaerobno digestiranog mulja (Kim i sar., 2014).

Porast vezanog ugljenika od skoro 10 % u odnosu na polaznu sirovinu (Tabela 7), pri karbonizaciji na 220 °C, čini hidročađi komine grožđa lako pristupačnim i energetski bogatim ugljeničnim materijalom.

### ***Pepeo i sadržaj neorganskih elemenata***

Sadržaj pepela je direktno povezan sa sadržajem neorganskih elemenata u ispitivanom materijalu. Iz Tabele 7 se može videti da se karbonizacijom na 180 i 200 °C smanjuje sadržaja pepela u hidročađima, dok se suprotno tome, ovaj sadržaj povećava karbonizacijom na 220 °C. Naime, tokom HTC tretmana, subkrična voda se ponaša kao nepolarni rastvarač koji veoma lako raskida  $\beta$ -(1-4)-glikozidne veze u hemicelulozi i celulozi, proizvodeći tako poroznu hidročađ (Reza i sar., 2013). Pošto hemiceluloza sadrži najveći deo neorganskih elemenata biomase, njenom degradacijom, koja započinje na 180 °C, dolazi do ispiranja neorganskih elemenata iz biomase u procesnu vodu (Reza i sar., 2013; Kambo i Dutta, 2014). U skladu sa tim, rezultati pokazuju da HC-200 ima najmanji sadržaj pepela i neorganskih elemenata, jer se na ovoj temperaturi sem degradacije hemiceluloze razara i deo celuloze.

Međutim, na temperaturama iznad 200 °C neki od uklonjenih neorganskih elemenata mogu biti naknadano readsorbovani od strane porodne hidročađi. Ova činjenica je potvrđena povećanim sadržajem pepela, ali i porastom koncentracije pojedinih elemenata u HC-220, poput Ca, Mg, Fe i Si (Tabela 7).

Rezultati prikazani u ovoj disertaciji su u skladu sa prethodno objavljenim rezultatima Reza i sar. (2013), koji su uočili porast sadržaja Ca, P i Mg usled karbonizacije kukuruza, dok su Poerschmann i sar. (2015) zapazili porast Ca i P u hidročadima biljke *Elodea nuttalli*, dobijenih na temperaturama iznad 200 °C. Sadržaj teških metala (Pb, Cu, Cd i Ni) u hidročadima ostaje gotovo nepromenjen u odnosu na kominu. Sadržaj fosfora i lako pristupačnog fosfora je najveći u HC-220 (Tabela 7). Kambo i Dutta (2014) i Reza i sar. (2013) su takođe uočili porast sadržaja fosfora u hidročadima dobijenim karbonizacijom miskantusa i kukuruza, na temperaturama iznad 200 °C.

Sposobnost nekih aktivnih ugljeva da readsorbuju izlužene fosfatne jone je opisana u prethodnim studijama (Mukherjee i sar., 2011; Hale i sar., 2013). Istraživači su predložili dva moguća mehanizma vezivanja: (1) formiranje mostova između fosfatnih jona i elektrostatički ili ligandno vezanih dvo- ili trovalentnih katjona ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ ) na površini čađi, i (2) adsorpcija fosfatnih jona usled povećanja poroznosti čađi (Mukherjee i sar., 2011; Hale i sar., 2013). U slučaju HC-220, pretpostavlja se da se vezivanje fosfora odvija putem oba mehanizma. Osim povećanog sadržaja  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  u HC-220, SEM analizom uočena je i neuređenija struktura ove hidročađi u odnosu na GP, HC-180 i HC-200, što će biti prikazano u daljem tekstu.

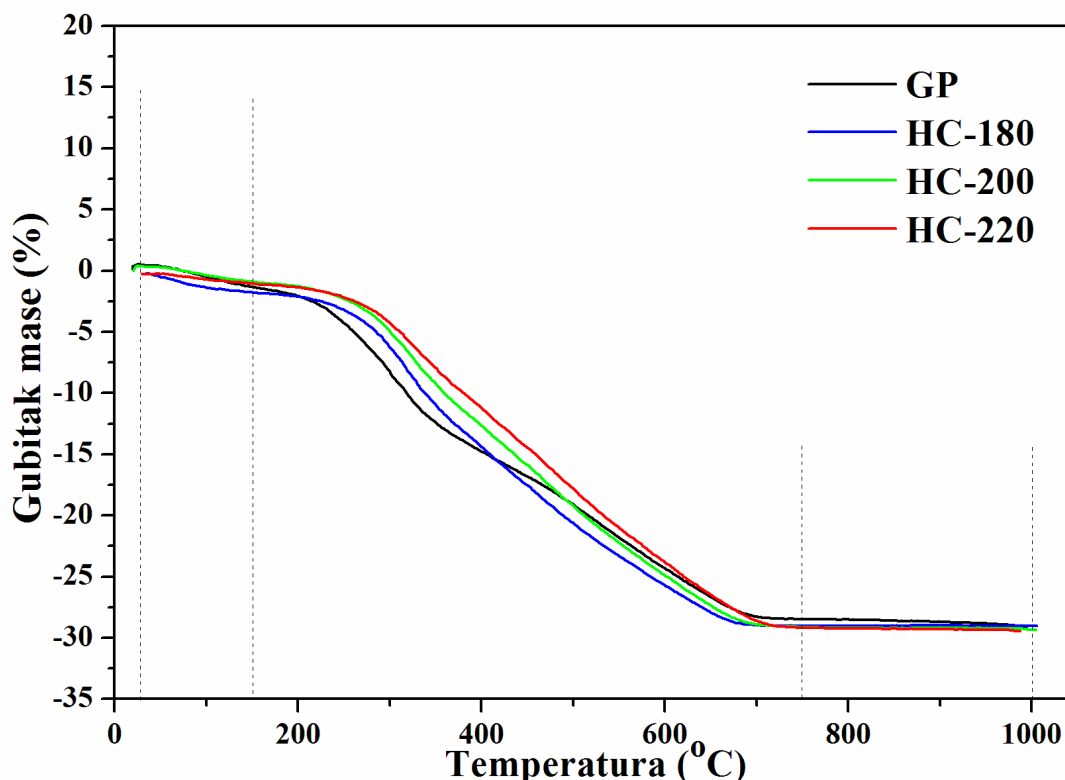
Sa druge strane, sadržaj S u hidročadima opada sa porastom reakcione temperature, i manji je nego u komini (Tabela 7), zbog njegovog ispiranja iz hidročađi u procesnu vodu. Smanjenje sadržaja S doprinosi sprečavanju nastanka i emisije njegovih štetnih oksida,  $\text{SO}_x$ , pri direktnom sagorevanju hidročađi, što je veoma značajan aspekt HTC procesa, pogotovo usled njegove potencijalne industrijske primene za konverziju biomase (Liu i sar., 2015).

#### **4.1.2. Diferencijalno-termijska analiza sa termogravimetrijom**

Primenjena analiza pruža informacije o termijskoj stabilnosti ispitivane biomase i ugljeničnih materijala. Dobijeni rezultati će dati bitne informacije o strukturi ispitivanih uzoraka, što će omogućiti bolje razumevanje konverzije lignocelulozne biomase tokom HTC procesa.

Krive termogravimetrijske i diferencijalno-termijske analize ispitivanih uzoraka su prikazane na Slikama 20 i 21, respektivno, a gubici masa u određenom temperaturnom opsegu su sumirani u Tabeli 8.

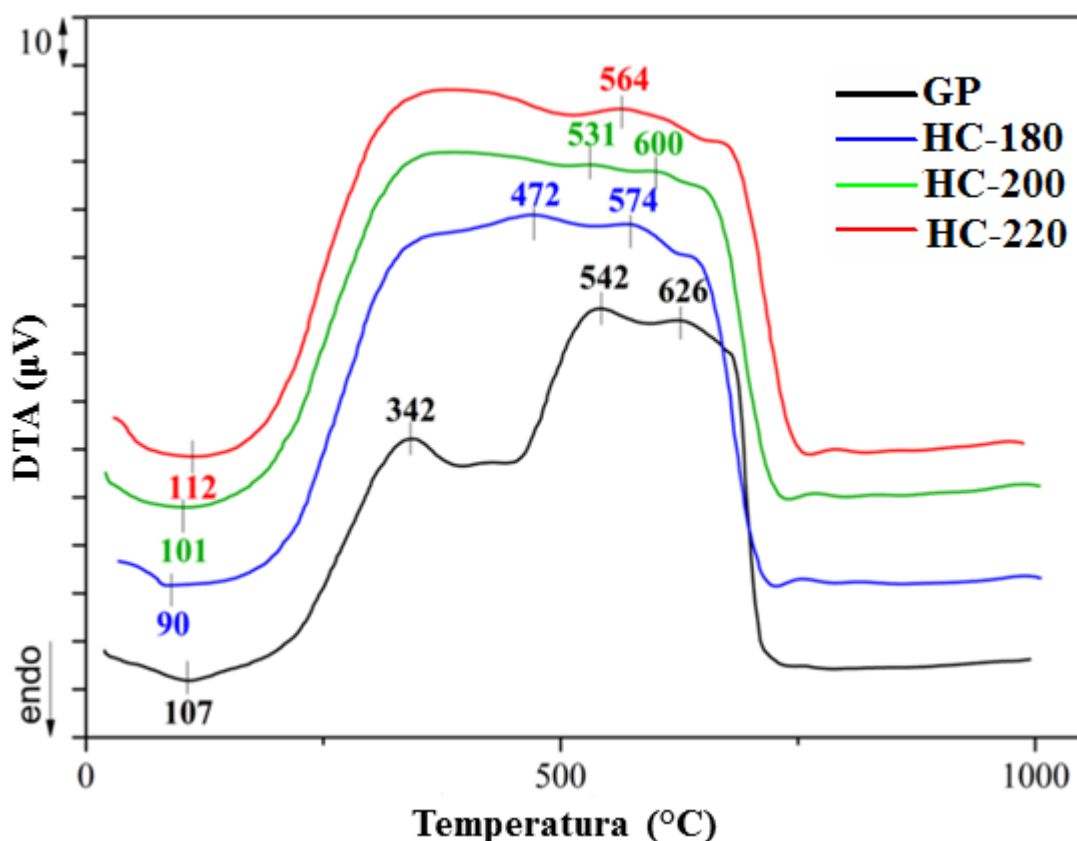
Sa Slike 20, koja prikazuje TGA krive uzoraka, se mogu uočiti gubici masa u temperaturnom intervalu od 25 do 1000 °C. Početni gubitak mase koji se javlja u temperaturnom intervalu od 25 do 150 °C potiče od gubitka vlage i isparavanja malih organskih molekula. Najveći gubitak mase za sve uzorke, koji se dešava tokom temperaturnog intervala od 150 do 750 °C, nastaje usled degradacije lignoceluloznih komponenti ispitivanih materijala (Williams i Basler, 1993). Za uzorak komine se ovaj interval može podeliti na dva, 150-400 °C i 400-750 °C, pošto tokom prve faze dolazi do razgradnje hemiceluloze, dok se tokom drugog temperaturnog intervala razlažu celuloza i lignin. Kako se u uzorcima hidročađi sadržaj hemiceluloze smanjuje sa porastom reakcione temperature, dolazi do smanjenja gubitka mase u opsegu od 150 do 400 °C. Na temperaturama preko 750 °C nema značajnog gubitka mase ispitivanih uzoraka.



Slika 20. TGA krive za uzorke GP, HC-180, HC-200 i HC-220

**Tabela 8.** Gubici masa u određenim temperaturnim intervalima za GP, HC-180, HC-200 i HC-220

Uzorak	Gubitak mase (%)			
	25-150 °C	150-400 °C	400-750 °C	750-1000 °C
GP	5,1	44,7	46,0	2,0
HC-180	5,0	42,3	48,7	0,3
HC-200	4,7	39,3	54,7	0,7
HC-220	2,7	34,3	59,3	1,0



**Slika 21.** DTA krive za uzorke komine grožđa i dobijene hidročadi

Endotermni pik čiji se minimum javlja na 107 °C, na DTA krivoj GP (Slika 21), potiče od gubitka vlage i isparavanja malih organskih molekula. Tri egzotermna pika, koja se mogu uočiti na temperaturama preko 150 °C, potiču od oksidacije organskih materija prisutnih u komini. Prema saznanjima iz literature, poznato je da tokom termalne degradacije lignocelulozne biomase prve isparljive komponente potiču od degradacije hemiceluloze i celuloze, dok se razgradnja lignina dešava pri višim temperaturama (Garcia-Maraver i sar. 2013). Shodno tome, egzotermni pik sa

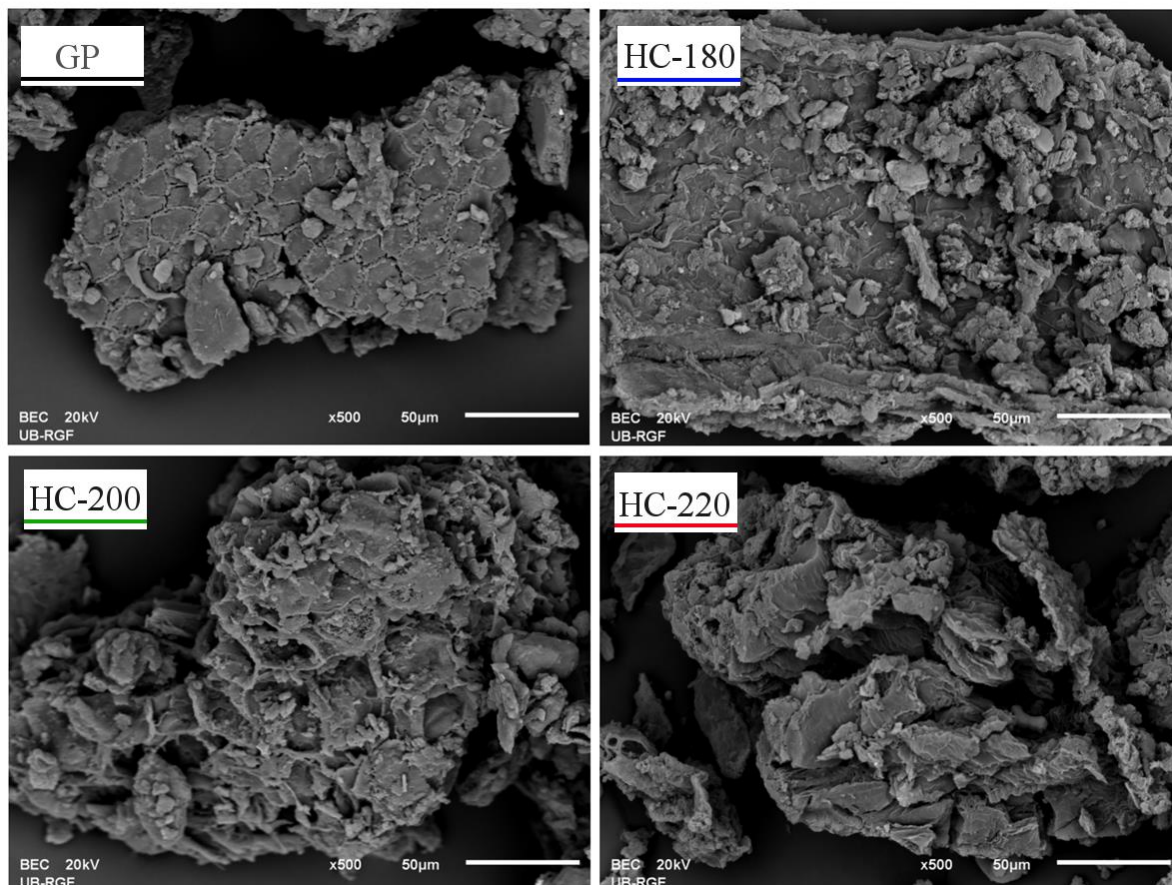
maksimumom na 342 °C koji se uočava u uzorku GP, može biti pripisan degradaciji hemiceluloze, dok pik na 542 °C potiče od oksidacije i degradacije celuloze, ali i od ostatka hemiceluloze koja se nije potpuno degradirala na nižim temperaturama. Dodatno, egzotermni pik čiji se maksimum uočava na temperaturi od 626 °C ukazuje na degradaciju lignina i preostale celuloze (Petrović i sar., 2016a).

Na osnovu DTA dijagrama hidročađi, može se zaključiti da se njihove termalne karakteristike značajno razlikuju od karakteristika polazne biomase. Intenzitet endotermnih pikova opada u hidročađima sa porastom temperature karbonizacije, što se može pripisati manjem sadržaju vode vezane slabim vezama i malih organskih molekula u hidročađima nego u sirovoj GP (Petrović i sar., 2016a). Potom se može primetiti odsustvo egzoternog pika koji se u uzorku komine javlja na 342 °C, što ukazuje da se veći deo hemiceluloze razložio tokom HTC procesa. Sa druge strane, intenzitet i položaj egzoternog pika u GP koji potiče od degradacije celuloze i preostale hemiceluloze na 542 °C je smanjen i pomeren ka nižim temperaturama u hidročađima, i to tako što se u HC-180 javlja na 472 °C, u HC-200 na 531 °C, dok je u HC-220 potpuno odsutan. Na osnovu ovoga se može zaključiti da je razgradnja hemiceluloze tokom karbonizacije započela već na 180, da bi na 200 °C došlo do njene potpune degradacije, dok razgradnja celuloze započinje na nešto višim temperaturama. Dalje se može uočiti da porast temperature HTC procesa sa 180 na 220 °C uzrokuje pomeranje maksimuma egzoternog pika sa 626 °C (GP) koji se pripisuje degradaciji lignina i preostale celuloze, na 574, 600 i 564 °C u HC-180, HC-200 i HC-220, redom.

Na osnovu rezultata DTA analize može se zaključiti da se termalna razgradnja komine grožđa odvija kroz tri stupnja. Od gradivnih jedinica prvo se degradira hemiceluloza, potom celuloza, dok je lignin termalno najstabilniji. Pored toga, smanjenje ili odsustvo pojedinih pikova u hidročađima ukazuje da se prilikom HTC procesa degradacija hemiceluloze javlja već na 180 °C, degradacija celuloze započinje karbonizacijom na 200 °C, dok je lignin na 220 °C samo delimično degradiran i da su za njegovo potpuno razlaganje neophodne više temperature karbonizacije.

### 4.1.3. Morfologija

Skenirajuća elektronska mikroskopija je korišćena u cilju karakterizacije površine ispitivanih materijala: GP, HC-180, HC-200 i HC-220. Pored morfoloških karakteristika SEM slike ukazuju i na promene do kojih dolazi usled HTC tretmana, kao i uticaj reakcione temperature na izgled površine čestica. Na Slici 22 su prikazani mikroskopski snimci uzoraka biomase i dobijenih hidročađi pri uvećanju od 500 puta.



**Slika 22.** SEM slike komine grožđa i hidročađi dobijenih na 180, 200 i 220 °C

Sa Slike 22 se može primetiti da između uzoraka biomase i hidročađi postoji veoma jasna razlika. SEM slika sirove GP pokazuje relativno glatku površinu, bez puno pukotina i kanala, karakterističnu za strukturu vlakna lignocelulozne biomase. Sa druge strane, kod hidročađi HC-180 je primetna struktura na čijoj se površini pojavljuju sitnije čestice različitih dimenzija i započinje usitnjavanje materijala. Povećanje reakcione temperature na 200 i 220 °C uzrokuje dodatno usitnjavanje čestica, materijal postaje kompaktiji i na površini ovih hidročađi se uočavaju veći kanali i pukotine. Ove

nepravilnosti na površini nastaju usled hidrotermalne razgradnje i degradacije ćelijskog zida vlakana GP (Pala i sar., 2014) i ukazuju na delimičan raspad lignoceluloznog materijala tokom HTC-a. Iz morfološkog prikaza HC-220 se može videti da je na njegovoj površini prisutan veći broj pukotina i izraženije usitnjavanje čestica u poređenju sa drugim uzorcima, pa se može istaći da sa povećanjem temperature karbonizacije dolazi do progresivnije degradacije konstitutivnih vlakana biomase.

Do sličnih rezultata su došli i drugi istraživači koji su ispitivali uticaj reakcione temperature na morfološke karakteristike hidročađi (Sevilla i Fuertes, 2009; Parshetti i sar., 2013).

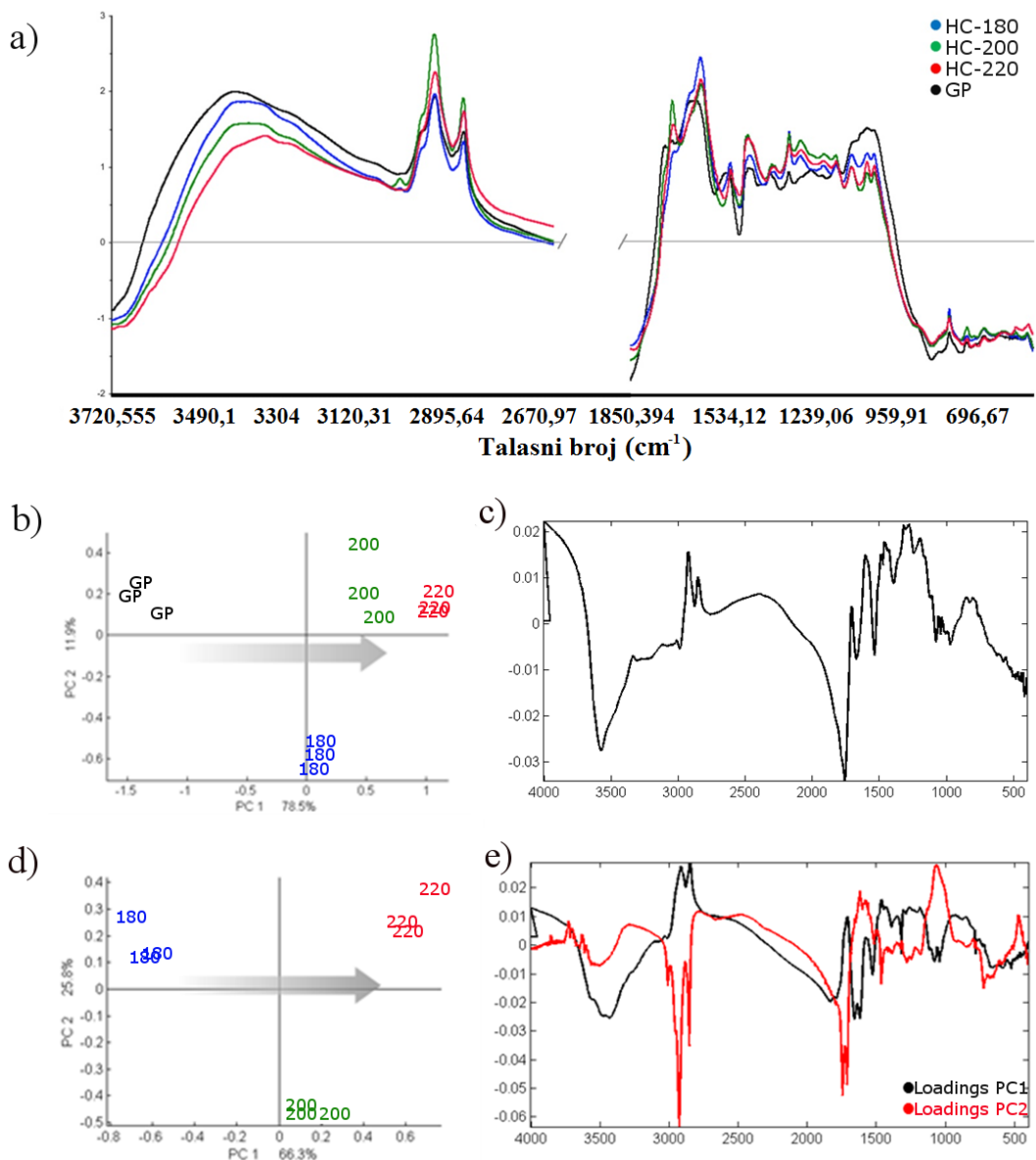
#### **4.1.4. Spektroskopska analiza**

##### ***Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)***

FTIR analiza uzoraka GP, HC-180, HC-200 i HC-220 je urađena kako bi se utvrdile strukturne promene nastale usled karbonizacije kroz identifikaciju funkcionalnih grupa karakterističnih za sirovu biomasu i dobijene hidročađi. Radi dodatnog tumačenja, na dobijene rezultate su primenjene multivarijantne metode analize. PCA modeli su primenjeni na dva načina kako bi se ispitaio širi uticaj HTC procesa na strukturu komine i hidročađi: (1) PCA model je izračunat za sve uzorke, i (2) PCA model je izračunat samo za uzorke hidročađi radi što boljeg isticanja strukturnih razlika dobijenih proizvoda. FTIR spektri ispitivanih uzoraka, snimani u spektralnim regionima od  $3700-2800\text{ cm}^{-1}$  i  $1850-500\text{ cm}^{-1}$ , i rezultati PCA analize su prikazani na Slici 23, dok su karakteristične FTIR trake i njihove promene sumirane u Tabeli 8. Iz PCA grafika komine i hidročađi (Slika 23b) se može videti da je temperatura dominantan parametar koji dovodi do razlika u strukturi ispitivanih materijala, duž varijacije PC1 (79 % varijanse): od GP uzorka sa leve strane, preko HC-180 u centru, do HC-200 i HC-220 koji se nalaze na desnoj strani grafika. To znači da PC1 sadrži sve varijacije izazvane HTC procesom i stoga je samo PC1 prikazan na Slici 23c. Dodatno, na PCA grafiku hidročađi (Slika 23d) se takođe uočava jasna razlika između uzoraka dobijenih na različitoj temperaturi duž obe varijacije (92 % varijanse), pikovi za PC1 i PC2 su prikazani na Slici 23e. U Tabeli 9 su sumirane i analizirane trake iz FTIR spektara za GP, HC-180, HC-200 i HC-220.



Analizom FTIR spektara (Slika 23a), se može zaključiti da je O-H grupa čiji se pik javlja između  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ , a potiče od vibracija hidroksilnih i karboksilnih grupa, trpela najveće promene usled promene temperature karbonizacije. Ovo je najverovatnije uzrokovano dehidracijom GP tokom HTC procesa (Kim i sar., 2014). Intenzitet ove trake se smanjuje, dok se njen položaj pomera ka nižim talasnim dužinama (manjoj energiji) kako HTC temperatura raste, što se može pripisati raskidanju intermolekulskih H-veza formiranih preko O-H grupa, koje se degradiraju sa porastom temperature (Coates, 2000). Iz odgovarajućeg grafičkog podatka (Slika 23c) se uočava da pomeranje ove trake pravi veoma značajnu razliku između ispitivanih uzoraka. Traka koja potiče od C-H istezajućih vibracija alkena na oko  $3010\text{ cm}^{-1}$  je takođe značajno pogođena temperaturom procesa-gotovo da je odsutna u HC-220, dok u HC-200 zbog formiranja aromatičnih struktura, pokazuje maksimalni intenzitet. Ova traka se nije pokazala kao značajna za razdvajanje uzoraka komine od hidročađi (Slika 23c), ali pravi bitnu razliku između uzoraka hidročađi dobijenih na različitim temperaturama (Slika 23e). Dodatno, -C-H veze koja potiču od metilen grupa ( $2921$  i  $2850\text{ cm}^{-1}$ ), a ukazuju na porast nezasićenosti, su intenzivnije u hidročađima nego u uzorku komine. Njihov intenzitet je manji u uzorku HC-220 nego u HC-200, slično kao veza na  $3010\text{ cm}^{-1}$ . Ove veze su jako značajne za oba PCA modela (Slika 23c, e). Pik koji se javlja na  $1730\text{ cm}^{-1}$ , a potiče od C=O veza iz karboksilnih grupa hemiceluloze, gotovo potpuno gubi intenzitet nakon karbonizacije, dok C=O veza sa trakom na  $1541\text{ cm}^{-1}$  i C-H veza na  $1383\text{ cm}^{-1}$  slabe i pomeraju se ka manjim talasnim dužinama. Intenzitet trake na  $1711\text{ cm}^{-1}$  koja se može pripisati C=O vezi iz celuloze i lignina raste sa porastom temperature karbonizacije i dostiže maksimum na  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ovo potvrđuje da degradacija hemiceluloze u hidročađima započinje na nižim temperaturama nego raspad celuloze i lignina, čije veze ( $1515$  i  $1455\text{ cm}^{-1}$ ) postaju intenzivnije. Pored ovog, povećan sadržaj lignina u hidročađima dobijenim na višim temperaturama je potvrđen pomeranjem veze koja potiče od vibracija alkil-aril etara ( $-\text{OCH}_3$ ) sa  $1247\text{ cm}^{-1}$  ka višim talasnim dužinama ( $1280\text{ cm}^{-1}$ ). Sa druge strane, opadanje intenziteta grupa karakterističnih za celulozu, poput C=O ( $1711\text{ cm}^{-1}$ ), kao i C-O-C veza ( $1161\text{ cm}^{-1}$ ) u HC-220 ukazuje da se degradacija celuloze odvija već na  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , što je u saglasnosti sa rezultatima DTA analize.



**Slika 23.** Rezultati FTIR analize komine grožđa i dobijenih hidročađi: (a) spektar, (b) grafik PCA modela komine i hidročađi, (c) očitavanja za PCA model komine i hidročađi, (d) rezultati parcelisanja za PCA model hidročađi, (e) očitavanja za PCA model hidročađi

C=C vibraciona traka ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) pokazuje veći intenzitet u uzorku GP nego u HC-180, dok u HC-200 i HC-220 skoro potpuno nestaje. Pomeranje ove trake ka  $1613\text{ cm}^{-1}$  (vibracija C=C iz aromatičnog prstena), kao i porast intenziteta deformacija aromatične C-H veze ( $782\text{ cm}^{-1}$ ) sa temperaturom, ukazuje na porast sadržaja ugljenika i formiranja aromatičnih struktura u ispitivanim hidročađima sa porastom temperature. Ove veze su veoma značajne za oba PCA modela (Slika 23c, e). Dodatno, veze na oko

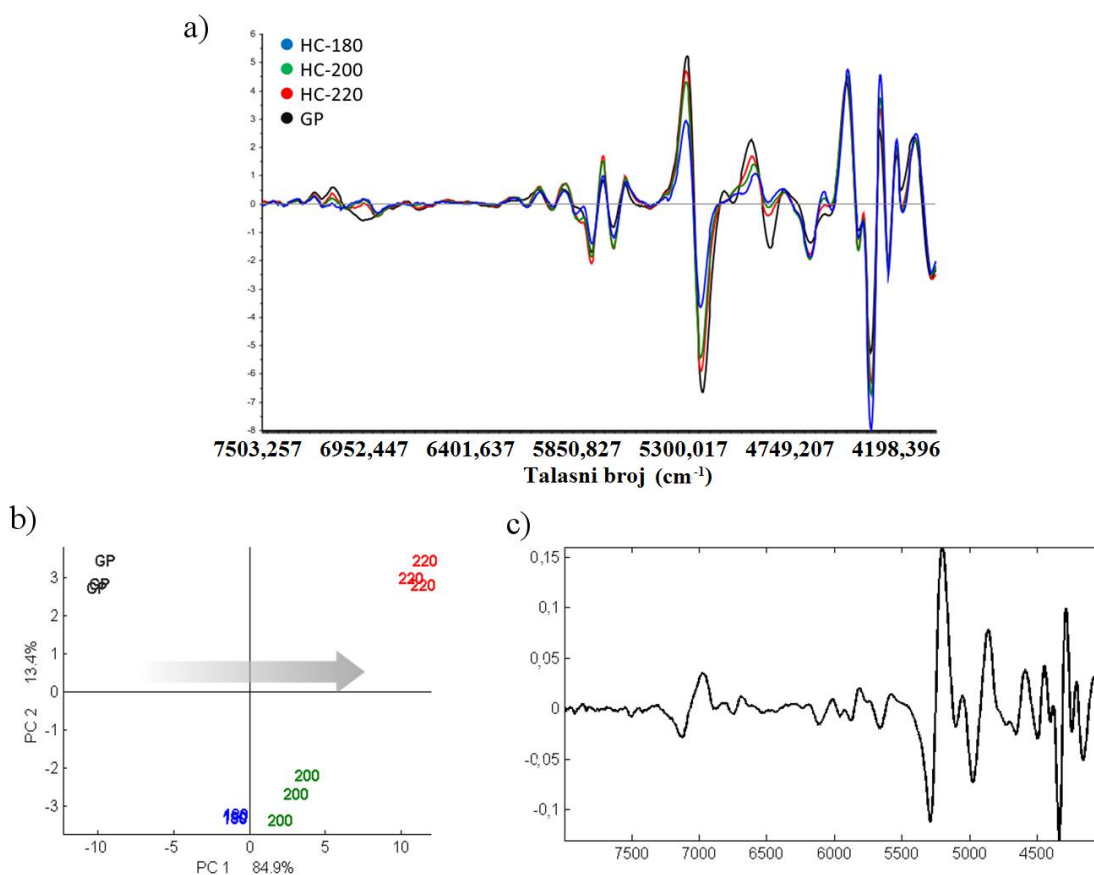
1054 i 1034  $\text{cm}^{-1}$ , koje se mogu pripisati vibracijama C-O grupa primarnih alkohola i/ili alkil supstituisanih etara, postaju oštrije sa porastom temperature.

**Tabela 9.** Analiza FTIR spektara GP, HC-180, HC-200 i HC-220

GP	Talasni broj ( $\text{cm}^{-1}$ )			Funkcionalna grupa	Poreklo	Referenca
	HC-180	HC-200	HC-220			
3416	3415	3381	3339	O-H	Voda, alkoholi iz celuloze, fenoli iz lignina	Parshetti i sar., 2013.
-	3009	3010	3010	C-H	C-H vibracija alkena	Coates, 2000.
2922; 2851	2923; 2852	2924; 2852	2921; 2850	C-H	Dublet alifatične C-H veze, asimetrično i simetrično -C-H istezanje metilen grupa	Kim i sar., 2014.
1735	-	-	-	C=O	Karboksilne grupe iz hemiceluloze	Parshetti i sar., 2013.
-	1709	1709	1706	C=O	Estri, karboksilne kiseline ili aldehidi iz celuloze, hemiceluloze i lignina	Parshetti i sar., 2013.
1654	-	-	-	C=C	Hemiceluloza	Parshetti i sar., 2013.
-	1616	1613	1613	C=C	Aromatični prsten prisutan u ligninu	Parshetti i sar., 2013.
1541	-	-	-	C=O	Keton grupa hemiceluloze	Kim i sar., 2014.
-	1516	1515	1513	C=C	C=C istezanje iz aromatičnog prstena	Coates, 2000.
1455	1451	1456	1455	C-H	C-H deformacija u ligninu i ugljenim hidratima	Parshetti i sar., 2013.
1383	1370	1376	1369	C-O	C-O istezanje veza iz siringil grupa	Coates, 2000.
1247	1281	1280	1278	O-CH <sub>3</sub>	Arilalkil etri iz lignina	Reza i sar., 2014c.
1161	1161	1161	1161	C-O-C	Glukozidne veze iz celuloze	Kong i sar., 2013.
1054; 1031	1058; 1034	1057; 1033	1058; 1033	C-OH	Alkoholi i/ili alkil supstituisane etarske grupe	Coates, 2000.
782	781	782	782	C-H	CH deformacije iz aromatičnih komponenti	Parshetti i sar., 2013.

### Bliska infracrvena spektroskopija (NIR)

NIR spektri uzoraka GP i hidročađi analiziranih u spektalnom opsegu od 7500 do 4000  $\text{cm}^{-1}$  su prikazani na Slici 24, dok su funkcionalne grupe sumirane u Tabeli 10. Pored vizuelnog pregleda spektara, izvršena je PCA analiza kako bi se ispitalo sveobuhvatan uticaj HTC-a na strukturu dobijenih materijala. Obrasci PCA modela predstavljeni za kominu i hidročađi, prikazani na Slici 24b, c (98,3 % varijacije) su veoma slični obrascima uočenim za FTIR-PCA modele. Kada su samo uzorci hidročađi analizirani PCA modelom, primećeno je jasno razdvajanje u kombinaciji PC1 i PC2 (97,4 % varijanse). Međutim, ovaj model nije pružio neka dodatna objašnjenja uticaja različite temperature pa je stoga izostavljen.



**Slika 24.** Rezultati FT-NIR analize komine grožđa i njegovih hidročađi: (a) spektar, (b) grafik PCA modela komine i hidročađi i (c) očitavanja za PC1 model komine i hidročađi

Kao što se može videti iz NIR spektra (Slika 24a), najintenzivnije trake sa maksimumima na oko 4340 i 4265  $\text{cm}^{-1}$ , potiču od kombinacije C-H istezanja i/ili deformacije frekvencije grupa polisaharida. Takođe se može primetiti da intenzitet ovih veza raste sa porastom temperature. Osim ovih, porast intenziteta sa povećanjem reakcione temperature uočen je i za: veze između 4625 i 4028  $\text{cm}^{-1}$ , koje se pripisuju istezanju C-H i C=O veza iz ugljenih hidrata (4545  $\text{cm}^{-1}$ ), O-H istezanje i C-O istezanje grupa iz celuloze (4407  $\text{cm}^{-1}$ ), C-H istezanje i C-C istezanje iz C-C-H ili  $\text{CH}_2$  (4134  $\text{cm}^{-1}$ , 4028  $\text{cm}^{-1}$ ), kao i CH (prvi *overtone*) iz lignina (5645  $\text{cm}^{-1}$ ), C=O istezanje (drugi *overtone*) (5264  $\text{cm}^{-1}$ ). Porast intenziteta ovih veza ukazuje na porast sadržaja ugljenika i lignina ukazujući da na većim reakcionim temperaturama dolazi do formiranja gušće ugljenične strukture i degradacije hemiceluloze i celuloze, što je u saglasnosti sa elementarnom i FTIR analizom. Sve ove veze prave bitnu razliku između uzoraka, što se može videti na Slici 24c. Sa druge strane, kao posledica dehidratacije, intenzitet adsorpcionih veza sa maksimumima na oko 5214  $\text{cm}^{-1}$  (kombinacija OH istezanje/HOH deformacija iz celuloze), 5192  $\text{cm}^{-1}$  (OH istezanje/OH deformacija iz vode) i 5025  $\text{cm}^{-1}$  (O-H drugi *overtone*) opada usled porasta reakcione temperature. Ove veze su veoma značajne za objašnjenje uticaja HTC temperature na proizvode (Slika 24c). Veza na oko 5264  $\text{cm}^{-1}$ , poreklom od C-O iz COOH grupa je na sličan način značajna.

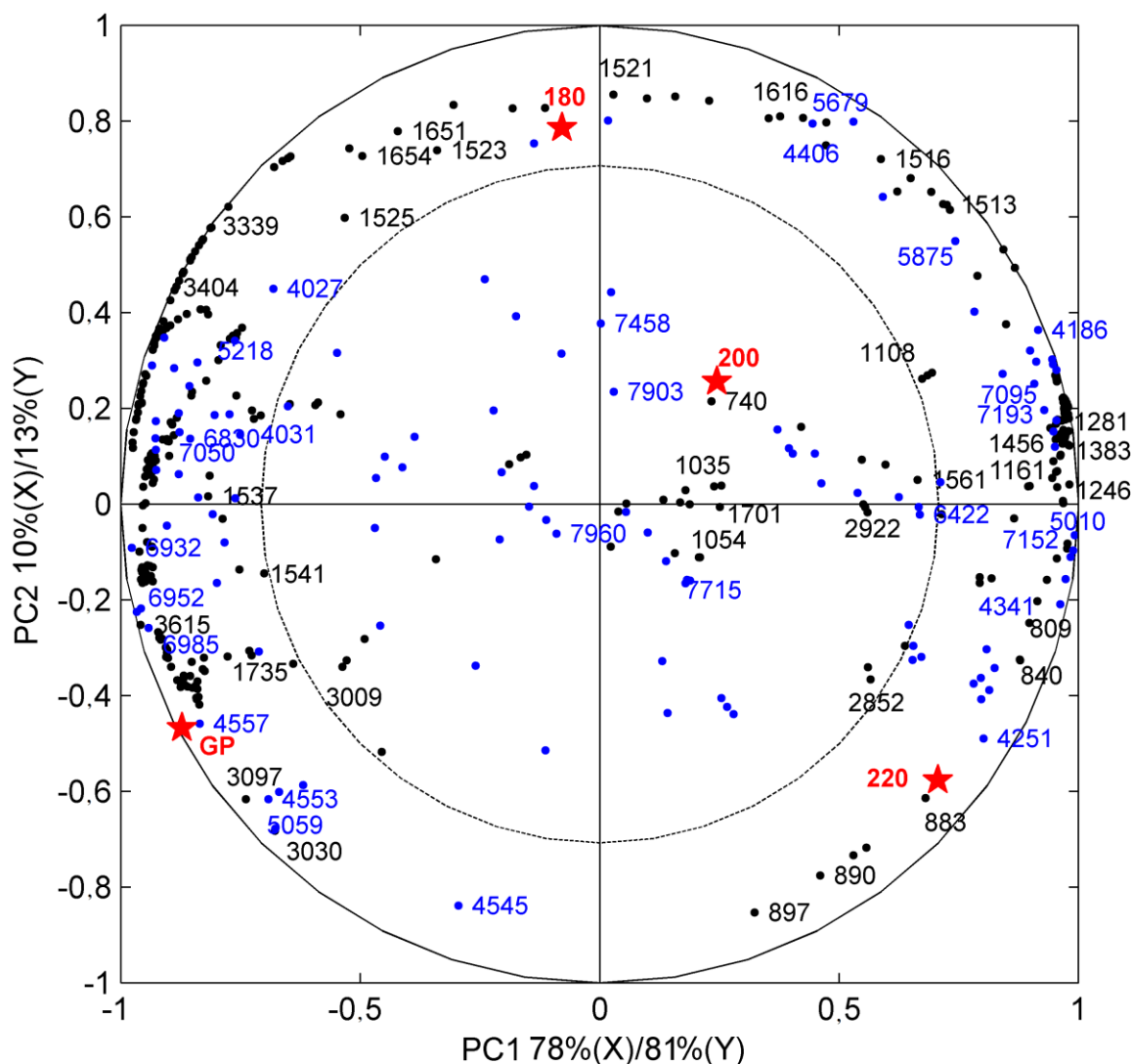
Osim toga, C-H vibracija koja potiče iz hemiceluloze (4880  $\text{cm}^{-1}$ ) i C-O i O-H veze iz lignina (4415  $\text{cm}^{-1}$ ) su takođe veoma pogođene rastom temperature. Razlike u C-H vezama (4265, 4134, 5820 i 5940  $\text{cm}^{-1}$ ), C=O iz ugljenih hidrata (4545  $\text{cm}^{-1}$ ) i O-H vibracije (oko 7000  $\text{cm}^{-1}$ ) su sistematično pogođene porastom temperature (Tabela 9). Pored toga, veza koja potiče iz vode se javlja na oko 6868  $\text{cm}^{-1}$  i jača je u GP uzoraku nego u uzorcima hidročadi, što potvrđuje i dehidrataciju GP tokom HTC procesa. Kao što se može videti na Slici 24c, i pomeranje i promene u intenzitetu ove veze su jako značajni za razdvajanje uzoraka na osnovu hemijskog sastava.

**Tabela10.** Analiza NIR spektara za uzorke GP, HC-180, HC-200 i HC-220

Veza (cm <sup>-1</sup> )	Poreklo trake	Referenca
6868	1 <sup>st</sup> OT sa O–H istežanjem u vodoničnoj vezi	Liu i sar., 2006.
5940	C-H veza	Xue i sar., 2015.
5820	CH <sub>3</sub> iz lignina	Xue i sar., 2015.
5645	CH 1 <sup>st</sup> OT iz lignina	Xue i sar., 2015.
5264	C=O 1 <sup>st</sup> OT iz -CO <sub>2</sub> H	He i Hu, 2013.
5214	OH istežanje + deformacija H <sub>2</sub> O iz celuloze	Xue i sar., 2015.; Guimaraes i sar., 2014.
5192	OH istežanje i OH deformacija adsorbovane vode u uzorcima	Morsy i Sun, 2013.
5025	OH 2 <sup>nd</sup> OT	Xue i sar., 2015.
4946	C=O istežanje 2 <sup>nd</sup> OT	Xue i sar., 2015.
4880	C-H vibracija iz hemiceluloze	Xue i sar., 2015.
4545	CH istežanje i C=O iz ugljenih hidrata	He i Hu, 2013.
4407	OH i C-O istežanje grupa iz celuloze	He i Hu, 2013.
4340	C–H istežanje i/ili deformacija frekvencije grupa	He i Hu, 2013.
4265	C–H istežanje i/ili deformacija frekvencije grupa	He i Hu, 2013.
4134; 4028	Kombinacija C–H i C–C istežanja iz C-C-H ili CH <sub>2</sub>	Liu i sar., 2006.

### ***PLSR analiza FTIR i NIR spektara***

Na osnovu činjenice da se korelacije između osnovnih vibracija dešavaju u srednjoj IR oblasti, a *overttonovi* i kombinacije veza u NIR oblasti, po prvi put u literaturi, a u okviru ove disertacije, urađena je i prikazana korelacija karakterističnih IR traka u ispitivanim uzorcima sa temperaturom karbonizacije metodom parcijalne regresije najmanjih kvadrata (Slika 25). Na osnovu ove korelacije u PLSR dijagramu su IR trake grupisane u četiri zone koje ukazuju na razlike između ispitivanih uzoraka, a koje su nastale kao posledica uticaja reakcione temperature na strukturu dobijenih hidročadi. U svakoj zoni naznačena je reakciona temperatura, kao i IR trake sa kojima je temperatura povezana, tako da se na osnovu PLSR dijagrama može pretpostaviti uticaj temperature HTC procesa na pojedine funkcionalne grupe, sa kojima je konkretna temperatura u pozitivnoj korelaciji.



**Slika 25.** PLSR dijagram sa prikazanim trakama iz FTIR i NIR analize komine i dobijenih hidročađi

Kao što se sa Slike 25 može videti, uticaj temperature karbonizacije je veoma sličan obrascima uočenim u multivarijativnim analizama FTIR i NIR spektara pojedinačno: PC1 objašnjava razlike između GP sa leve strane i hidročađi sa desne strane dijagrama, dok PC2 objašnjava razliku između hidročađi. Sirova GP je povezana sa visokim sadržajem vode (pozitivno korelisana sa FTIR trakama čiji se maksimumi javljaju na  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$  i NIR trakama na oko  $7000\text{ cm}^{-1}$ ), nativnim C=O grupama iz hemiceluloze, celuloze i lignina ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ,  $1541\text{ cm}^{-1}$ ) i alkenima ( $3010\text{ cm}^{-1}$ ). NIR trake koje se javljaju na  $4545$ ,  $4553$ ,  $5059$ ,  $4031$  i  $5218\text{ cm}^{-1}$  su takođe u jakoj pozitivnoj korelaciji, što znači da ove grupe potiču od nativnih struktura u sirovoj GP.

Temperatura karbonizacije od 180 °C ima najjače dejstvo na aromatični prsten (pozitivna korelacija sa pomeranjem veza sa 1525 na 1516  $\text{cm}^{-1}$  i C=C veze sa 1650 prema 1615  $\text{cm}^{-1}$ ). Temperatura od 200 °C dovodi do promena C-O grupa alkohola i karboksilnih kiselina (pozitivno korelisana sa trakama na 740, 1035, 1054 i 1701  $\text{cm}^{-1}$ ), ali njen položaj u centru PLSR grafika ukazuje da njen uticaj nije previše značajan. Sa druge strane, temperatura od 220 °C ima snažan uticaj na sadržaj metilen grupa, kao i promena do kojih dolazi u strukturama hemiceluloze, celuloze i lignina (pozitivna korelacija sa FTIR trakama koje se javljaju na 1108, 1161, 1246, 1281, 1383, 1561, 2852, 2922  $\text{cm}^{-1}$ ), ali i sadržaja vode (NIR veza na oko 7000  $\text{cm}^{-1}$ ) i aromatičnih struktura (FTIR trake na oko 800  $\text{cm}^{-1}$ ). NIR trake koje se javljaju na 4186, 5010, 4341 i 4251  $\text{cm}^{-1}$  su takođe u pozitivnoj korelaciji sa ovom temperaturom, što ukazuje da ove trake mogu biti povezane sa promenama koje se dešavaju u strukturi vlakana sirove biomase tokom karbonizacije.

## **4.2. Karakterizacija procesne vode**

### **4.2.1. Analiza sadržaja neorganskih elemenata**

Koncentracije ispitivanih neorganskih elemenata u uzorcima procesnih voda dobijenih na tri različite temperature (PW-180, PW-200 i PW-220) su prikazane u Tabeli 11. Rezultati ovih ispitivanja potvrđuju prethodno zapažanje da tokom HTC procesa dolazi do delimične translokacije pojedinih elemenata iz čvrste hidročađi u procesnu vodu. Povećano izluživanje Na, K, Fe i Si iz hidročađi sa povišenjem temperature karbonizacije, rezultiralo je njihovim najvećim sadržajem u uzorku PW-220. Sa druge strane, smanjenje sadržaja Ca, Mg i P u istom uzorku PW ukazuje na readsorpciju ovih elemenata od strane hidročađi (HC-220), što je u saglasnosti sa rezultatima neorganske analize hidročađi opisanim u poglavlju 4.1.1.



**Tabela 11.** Sadržaj neorganskih elemenata u ispitivanim procesnim vodama

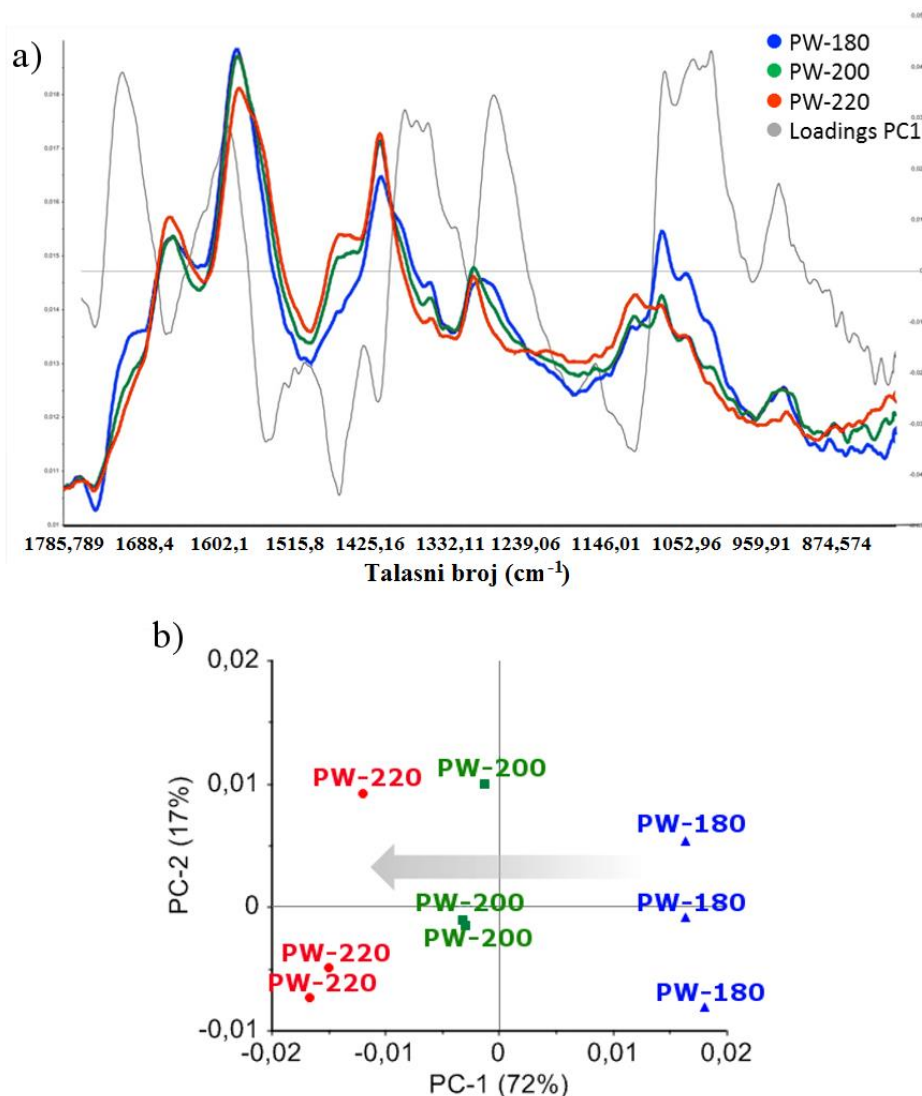
Parametar	PW-180	PW-200	PW-220	
	K	1930	2140	2525
	Mg	164	163	135
	Ca	160	110	55
<b>Element (mg/L)</b>	Na	11.0	12.0	15
	Fe	9.0	17.0	18.0
	Si	105	127	131
	P	356	329	182

#### 4.2.2. Spektroskopska analiza

FTIR spektri procesnih voda su prikazani na Slici 26a. I na ovaj rezultat, kao i na rezultate prethodnih spektroskopskih analiza je primenjen PCA metod. Kao što se može videti na dijagramu prikazanom na Slici 26b, ispitivani uzorci se veoma dobro razdvajaju duž PC1 ose. Pikovi za PC1 komponentu su prikazani u okviru FTIR spektra, kako bi što bolje istakli značaj svake pojedinačne FTIR trake u PCA modelu. Na dijagramu je sivom strelicom naglašen i porast temperature karbonizacije.

Iz rezultata FTIR analize se može uočiti da je uticaj temperature na C=O vibraciju, koja potiče iz -COOH grupa u organskim kiselinama ( $1707\text{ cm}^{-1}$ ), veoma izražen: intenzitet pika znatno opada sa porastom temperature karbonizacije, tako da je u PW-220 skoro potpuno odsutan. Apsorpciona traka koja potiče od istežanja C=C-C grupa iz aromatičnog prstena, čiji se maksimum javlja na  $1580\text{ cm}^{-1}$ , gubi intenzitet i pomera se ka nižim energijama u PW-220. Najverovatniji razlog za ovo je smanjenje aromatičnih klastera/fragmenata iz PW zbog pojačane aromatizacije na višim temperaturama i njihovog učešća u formiranju hidročadi. Dalje, dehidratacija hidroksilnih grupa monomera prisutnih u PW koja se dešava na temperaturi od  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , uzrokuje formiranje C=O veza koje daju pik sa maksimumom na  $1550\text{ cm}^{-1}$  u uzorku PW-220. Ova veza je veoma značajna u PC1 modelu (Slika 26a). Intenzitet metil C-H veza ( $1456, 1420\text{ cm}^{-1}$ ) raste sa temperaturom, što podrazumeva povećan sadržaj ovih grupa u PW-200 i PW-220. Sa druge strane, za vezu na  $1354\text{ cm}^{-1}$  se može uočiti suprotan trend, dok je pik koji potiče od dimetil C-H veza ( $1389\text{ cm}^{-1}$ ), usled njihove degradacije na višim temperaturama karbonizacije, potpuno odsutan u PW-220. Pored

toga, širok pik slabog intenziteta ( $1285\text{ cm}^{-1}$ ) koji potiče od metoksi grupa u PW-180, u uzorcima PW-200 i PW-220 postaje oštiji i pomeren ka  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Ovo ukazuje da je sa porastom reakcione temperature došlo do hidrolize fragmenata lignina prisutnih u PW (Petrović i sar., 2016a). Na bitne razlike među uzorcima PW ukazuju i intenziteti veza sa maksimumima na  $1018$ ,  $1050$ ,  $1078$  i  $1114\text{ cm}^{-1}$ . Veze na  $1018$  i  $1050\text{ cm}^{-1}$  su u PW-180 izraženog intenziteta, dok sa porastom temperature njihov intenzitet opada, verovatno usled cepanja etarskih i alkoholnih C-O veza fragmenata na višim temperaturama. Suprotno tome, intenzitet veze čiji se maksimum javlja na  $1114\text{ cm}^{-1}$  raste u PW-220, što ukazuje na veći sadržaj sekundarnih alkohola u ovom uzorku u odnosu na PW-180 i PW-200.



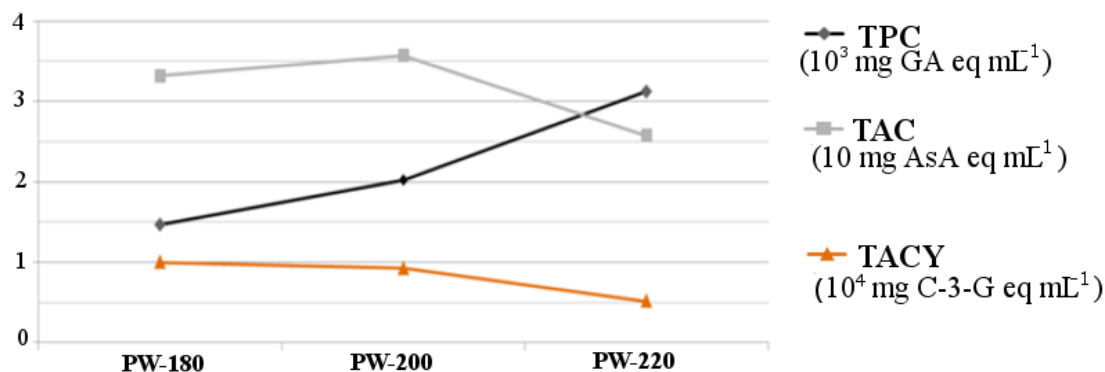
**Slika 26.** Rezultati karakterizacije procesne vode: (a) FTIR spektar, (b) dijagram PCA modela za FTIR spektar

#### 4 .2.3. Antioksidativni testovi

Fenoli i antocijani su jedinjenja iz grupe polifenola koji predstavljaju glavnu kategoriju bioaktivnih jedinjenja u biljkama, poznatih po svojoj antioksidativnoj aktivnosti i kapacitetu skupljanja slobodnih radikala. Zahvaljujući ovim karakteristikama, polifenoli ispoljavaju veliki broj bioloških aktivnosti značajnih po zdravlje ljudi jer sprečavaju kardiovaskularne bolesti, prenatalne komplikacije, Parkinsonovu i Alchajmerovu bolest, starenje organizma, inflamatorne bolesti, a pokazuju i antikancerogene i antimutagene efekte (Khalil, 2011). Crveno grožđe je veoma bogato ovim jedinjenjima, pa tako na primer, seme, pulpa i kožica grožđa sadrže značajnu količinu fenola, dok su antocijani prisutni u epidermalnom tkivu (Burin i sar., 2010; Mazza i Maniati, 1993). Budući da količina i sastav ovih komponenti varira u zavisnosti od vrste crnog grožđa i regiona u kom je gajeno, potrebno je utvrditi njihov sadržaj i uticaj na ukupnu antioksidativnu aktivnost (Mazza, 1995). Ova ispitivanja se vrše antioksidativnim testovima, koja obuhvataju ispitivanje sadržaja fenola i antocijana, kao i njihov uticaj na TAC. Na osnovu izloženog se može zaključiti da je antioksidativna aktivnost najznačajnija biološka aktivnost polifenolnih jedinjenja grožđa (Khalil, 2011).

U ovom radu, antioksidativni testovi su primenjeni na uzorke PW dobijenih na tri različite temperature karbonizacije. Ispitivanja su sprovedena tako što su za ciljne analite izabrana polifenolna jedinjenja (fenoli i antocijani), jer od njihovog sadržaja zavisi TAC dobijene PW. Sadržaj obe grupe jedinjenja, fenola i antocijana, utiče na ukupni antioksidativni kapacitet PW dobijene karbonizacijom GP.

Rezultati ovih testova su prikazani na Slici 27, na kojoj su radi direktnog poređenja vrednosti u ispitivanim uzorcima sadržaji smanjeni i izraženi kao mg odgovarajućeg ekvivalenta po mL galne kiseline (GA) za TPC, askorbinske kiseline (AsA) za TAC i cijanidin-3-glukozida (c-3-g) za TACY.



**Slika 27.** Ukupni sadržaj fenola (TPC), ukupan antioksidativni kapacitet (TAC) i ukupan sadržaj antocijana (TACY) u PW-180, PW-200 i PW-220

Kao što se može videti sa Slike 27, uzorci PW-180 i PW-200 pokazuju veći sadržaj TACY nego u PW-220. Sa porastom reakcione temperature dolazi do veće ekstrakcije fenolnih komponenti iz komine grožđa, ali ujedno dolazi i do degradacije antocijana, što utiče na smanjenje ukupne antioksidativne aktivnosti PW. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima prethodnih studija, koje su potvrdile da prilikom ekstrakcije u vodi do degradacije antocijana dolazi već na 100 °C (Yu i Ahmedna, 2013). Iz rezultata ove studije se može zaključiti da je sadržaj TACY direktno proporcionalan sadržaju TAC, tačnije, da antioksidativna aktivnost GP potiče od prisustva antocijana. Pod određenim uslovima, antocijani se mogu degradirati na njihove gradivne jedinice (fenolne kiseline), koje, između ostalog, mogu uticati na sadržaj ukupnih fenola (Woodward i sar., 2009). Ova činjenica može razjasniti uočeno smanjenje sadržaja TACY uz istovremeno povećanje sadržaja TPC sa porastom temperature u ispitivanim uzorcima.

Na osnovu prikazanih rezultata se može uočiti da je najveći sadržaj TACY, TPC kao i TAC prisutan u uzorku PW-200. Karbonizacijom na 220 °C sadržaj TACY i TAC se smanjuje, a sadržaj TPC se povećava. Dobijeni rezultati ukazuju da povećanje reakcione temperature sa 180 na 200 °C povećava efikasnost ekstrakcije polifenolnih komponenti iz GP, dok dalje povećanje temperature prouzrokuje degradaciju ekstrahovanih komponenti.

#### 4.2.4. Sadržaj pojedinačnih organskih komponenti i kiselina

Poznato je da je procesna voda iz HTC procesa bogata produktima hidrolize i dehidracije hemiceluloze, celuloze i lignina, poput šećera, kiselina, fenola, furfurala i njihovih derivata. Kao najzastupljeniji derivati se ističu furfurali (HMF i furfural) i fenolne komponente (fenol, gvajakol, katehol i krezol) (Reza i sar., 2014b). U okviru ove disertacije ispitan je sastav procesne vode komine grožđa u pogledu prisustva i sadržaja pojedinačnih organskih komponenti.

Sa HPLC-MS hromatograma (Slika 28a) se jasno može videti da porast temperature karbonizacije dovodi do porasta sadržaja organskih komponenti u procesnim vodama, kao i da bitnih kvalitativnih razlika između ispitvanih uzoraka nema.

Na osnovu prethodnih literaturnih podataka (Poerschmann i sar., 2015), tentativno je utvrđeno prisustvo gvajakola (A), katehola (B), vanilina (C), 2-furoinske kiseline (E), 2,5-furandi-karboksilne kiseline (F), 5-formil-furoinske kiseline (I) u MS spektrima prikazanim na Slici 28b, za uzorke PW-180, PW-200 i PW-220. Najdominantniji pik u hromatogramu (G) verovatno potiče od 5-HMF, dok manje izražen pik (D) predstavlja njegove derivate. Kako ovi pikovi ukazuju na prisustvo furfurala u procesnim vodama dobijenim na sve tri temperature karbonizacije, može se zaključiti da 5-HMF i njegovi derivati nastaju iz brojnih prekursora dobijenih degradacijom lignocelulozne biomase pri HTC tretmanu, poput azelainske (187 odnos mase i naelektrisanja ( $m/z$ )) i pentadekanoinske kiseline (241  $m/z$ ) (Slika 26b, D i G). Osim toga, fragmentacija koja se može uočiti u brojnim pikovima u MS spektrima (-62  $m/z$ , gubitak  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ ), ukazuje na različite nivoe dehidracije i dekarboksilacije matičnih jedinjenja. Dodatno, Tsubaki i sar. (2010) su u prethodnim studijama sugerisali da se kao rezultat hidrolize gvajacil jedinica lignina uzrokovane HTC procesom dobijaju proizvodi poput vanilina i gvajakola. Prisustvo vanilina i gvajakola u ispitivanim procesnim vodama je tentativno potvrđeno samo u uzorku PW-220, na osnovu čega se može zaključiti da je degradacija lignina iz komine grožđa započeta tek hidrotermalnom karbonizacijom na 220 °C.

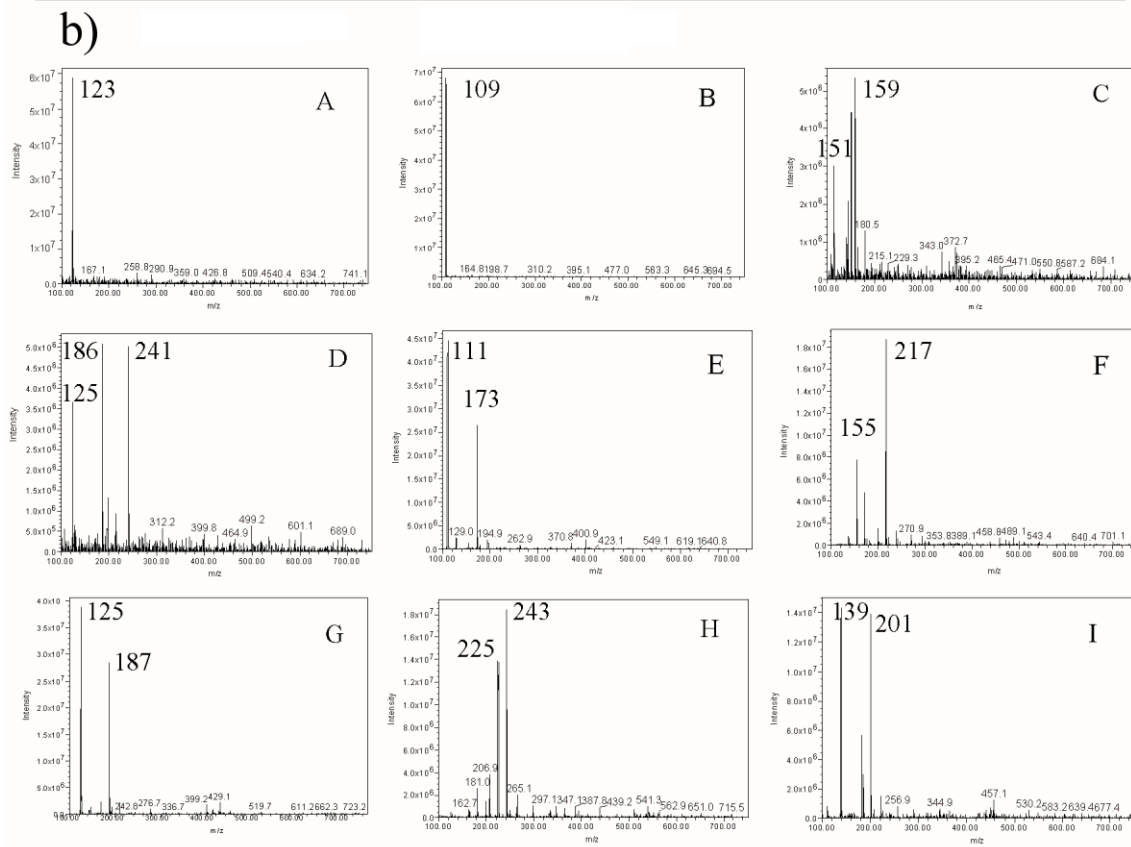
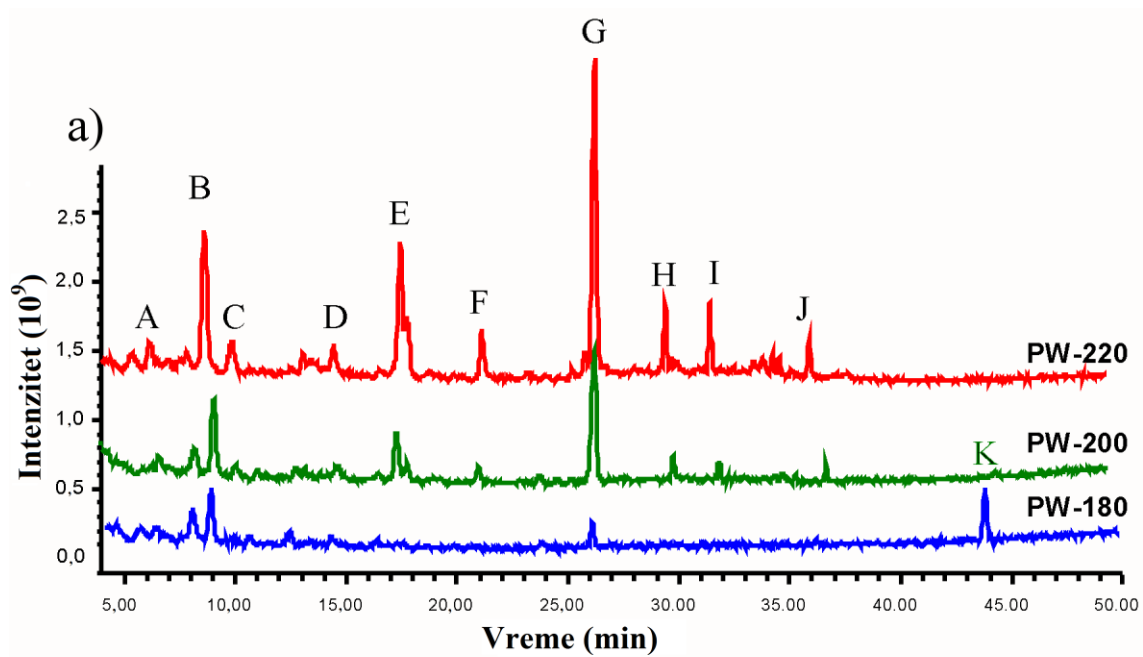
Pored bolje ekstrakcije organskih komponenti sa većom temperaturom karbonizacije, u procesnim vodama dobijenim na višim reakcionim temperaturama dolazi do formiranja različitih proizvoda degradacije, poput organskih kiselina. Njihov

sadržaj u ispitivanim procesnim vodama je kvantifikovan primenom metode eksternog standarda, na osnovu retencionog vremena i karakterističnog UV spektara. Organske kiseline, sumirane u Tabeli 12, nastaju degradacijom monosaharida i 5-HMF koji potiču od degradacije di-, oligo- i polisaharida iz lignocelulozne biomase (Poerschmann i sar., 2015). Dodatno, oksidacijom furfurala može nastati furoinska kiselina (Poerschmann i sar., 2015), dok se oksidacijom 5-HMF može dobiti 2,5-furandi-karboksilna kiselina, ali se ovi proizvodi pri hidrotermalnim uslovima mogu dalje degradirati do različitih monomera. Iz Tabele 12 se može videti da su u procesnim vodama prisutne različite količine jabučne, ćilibarne, fumarne i sirćetne kiseline. Sadržaj ovih kiselina generalno opada sa porastom temperature. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima FTIR analize, u kojima je uočeno smanjenje intenziteta pika koji potiče od vibracija C=O veze iz ketona i/ili karboksilnih kiselina sa porastom temperature karbonizacije.

**Tabela 12.** Sadržaj organskih kiselina kvantifikovan u procesnim vodama

Parametar	Uzorak			
	PW-180	PW-200	PW-220	
Jabučna	3,20	1,51	1,54	
Organska kiselina (mg/L)	Ćilibarna	17,32	8,66	0,91
Fumarna	0,03	0,05	0,04	
Sirćetna	25,18	11,01	5,66	

Na osnovu prikazanih rezultata organskih komponenti u procesnim vodama, se može zaključiti da je pri karbonizaciji komine grožđa na temperaturama ispod 220 °C došlo do degradacije hemiceluloze i celuloze na šećere, koji su se daljom dehidratacijom razorili na derivate furfurala i/ili manje organske kiseline, dok je degradacija gvajacil jedinica lignina započeta tek na najvišoj ispitivanoj temperaturi.



**Slika 28.** HPLC hromatogram ispitivanih procesnih voda (a) i odgovarajući maseni spektri detektovanih komponenti (b)

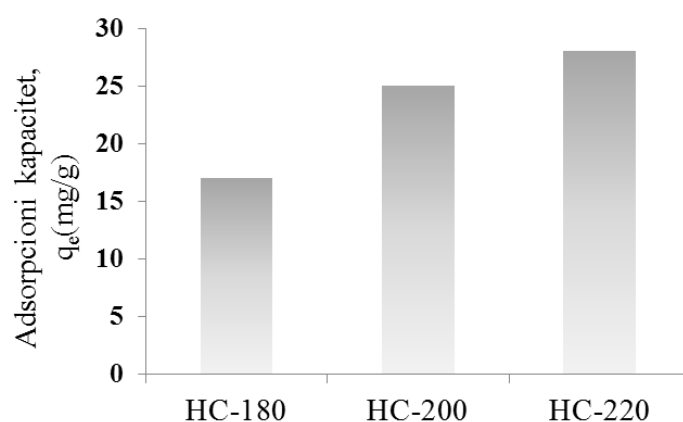
### 4.3. Uklanjanje $Pb^{2+}$ jona primenom dobijenih hidročadi

#### 4.3.1. Izbor optimalne hidročadi za adsorpciju $Pb^{2+}$ jona u šaržnom sistemu

Iz prethodnih literaturnih podataka je poznato da hidročadi dobijene HTC-om otpadne biomase imaju potencijal za uklanjanje jona metala iz njihovih vodenih rastvora (Regmi i sar., 2012; Xue i sar., 2012; Elaigwu i sar., 2014; Sun i sar., 2015). Kako su u okviru ove disertacije dobijene hidročadi na različitim temperaturama karbonizacije, koje se međusobno razlikuju po hemijskom sastavu (poglavlje 4.1.), bilo je neophodno izvršiti preliminarne adsorpcione testove da bi se utvrdilo koja od njih pokazuje najveći adsorpcioni afinitet.

Za šaržne eksperimente je korišćena masa od 0,025 g svake pojedinačne hidročadi, koja je mešana sa 50 mL rastvora  $Pb^{2+}$  jona koncentracije 100 mg/L, pH vrednosti 5,0, tokom 120 min na  $25 \pm 0,5$  °C pri brzini od 250 rpm. Rezultati uporedne analize adsorpcionih kapaciteta za HC-180, HC-200 i HC-220 su prikazani na Slici 29.

Na osnovu dobijenih rezultata prikazanih na Slici 29, se može zaključiti da hidročađ HC-220 pokazuje veći kapacitet, a samim tim i bolju sposobnost za adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona iz vodenih rastvora nego HC-180 i HC-200, i kao takva se može uspešno koristiti za efikasno uklanjanje metalnih jona. U cilju dodatnog poboljšanja adsorpcionog kapaciteta, HC-220 je alkalno modifikovana 2 M rastvorom KOH, postupkom opisanim u poglavlju 3.1.3. Za dalja ispitivanja adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona u okviru ove disertacije, biće korišćena hidročađ dobijena karbonizacijom na 220 °C (HC-220) i KOH-modifikovana HC-220 ( $HC_{act}$ ).



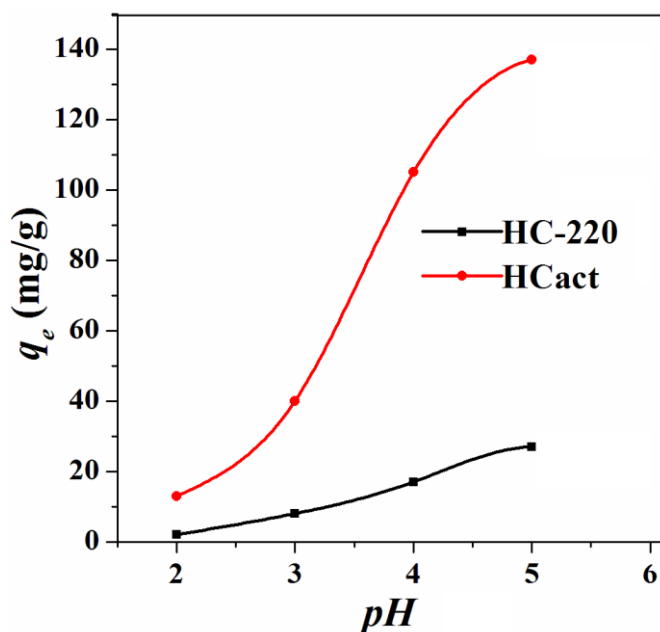
**Slika 29.** Maksimalno adsorbovane količine  $Pb^{2+}$  jona na HC-180, HC-200 i HC-220 (m=0,025g, T=25 °C, pH=5,0, V=50 mL, c=100 mg/L)



### 4.3.2. Ispitivanje uticaja radnih parametara na proces adsorpcije

#### *Uticaj pH vrednosti rastvora*

Adsorpcija metalnih jona u velikoj meri zavisi od početne pH vrednosti njihovih vodenih rastvora. Sem što utiče na površinsko naelektrisanje adsorbensa i vrstu interakcije između adsorbensa i metala, pH određuje i hemijski oblik jona metala u rastvoru. Ispitivanje uticaja pH vrednosti rastvora na adsorpciju  $Pb^{2+}$  primenom HC-220 i HC<sub>act</sub> je rađeno u intervalu od 2,0 do 5,0. Eksperimenti nisu rađeni na pH >5,0 da bi se izbeglo taloženje  $Pb^{2+}$  jona u obliku hidroksida. Poznato da olovo može postojati u različitim jonskim oblicima u zavisnosti od pH sredine (Slika 13), pa da bi se uklanjanje moglo pripisati samo adsorpciji a ne i taloženju eksperimenti nisu rađeni na većim pH. Rezultati ispitivane zavisnosti kapaciteta od pH vrednosti rastvora su prikazani na Slici 30.



**Slika 30.** Uticaj pH vrednosti na adsorpcioni kapacitet  $Pb^{2+}$  primenom HC-220 i HC<sub>act</sub> ( $m=0,025$  g,  $T=25$  °C,  $V=50$  mL,  $c=100$  mg/L)

Sa Slike 30 se može uočiti da porastom pH vrednosti rastvora rastu i adsorpcioni kapaciteti hidročađi, sve do pH 5,0, pri kojoj dostižu svoje maksimume. Poznato je da su funkcionalne grupe hidročađi, poput karboksilnih, protonovane pri niskim pH vrednostima i samim tim nedostupne za vezivanje metalnih jona (Mohan i sar., 2015;

Singh i sar., 2008). Kako su  $H^+$  joni izuzetno pokretljivi i imaju izražen afinitet ka vezivanju na aktivna mesta hidročadi, oni će se prvenstveno vezati u odnosu na  $Pb^{2+}$  jone na niskim pH vrednostima, na kojim je suzbijena disocijacija kiselih funkcionalnih grupa. Sa druge strane, usled porasta pH vrednosti površinske funkcionalne grupe (uglavnom KFG) postaju deprotonovane, a samim tim i dostupnije za vezivanje pozitivno naelektrisanih jona metala (Wang i sar., 2015b).

Iznad pH 5,5 primetno je naglo smanjenje  $Pb^{2+}$  jona u rastvoru (rezultati nisu prikazani) kod obe hidročadi. Razlog ovome je veći afinitet jona metala ka hidrolizi i taloženju u obliku hidroksida ( $M(OH)_2$ ), nego ka adsorpciji.

Na osnovu rezultata ispitivanja uticaja pH vrednosti rastvora na adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona primenom HC-220 i  $HC_{act}$ , se može zaključiti da je najefikasnije uklanjanje metalnih jona postignuto pri pH vrednosti 5,0, jer je pri ovim uslovima kompeticija između  $H^+$  i  $Pb^{2+}$  jona minimalna. Pored toga, na ovoj pH vrednosti rastvora je izbegnuto taloženje hidroksida metala, čije bi prisustvo dalo lažnu sliku o procesu adsorpcije. Iz ovih razloga je pH vrednost od 5,0 izabrana za sve naredne eksperimente.

### ***Uticaj doze adsorbensa***

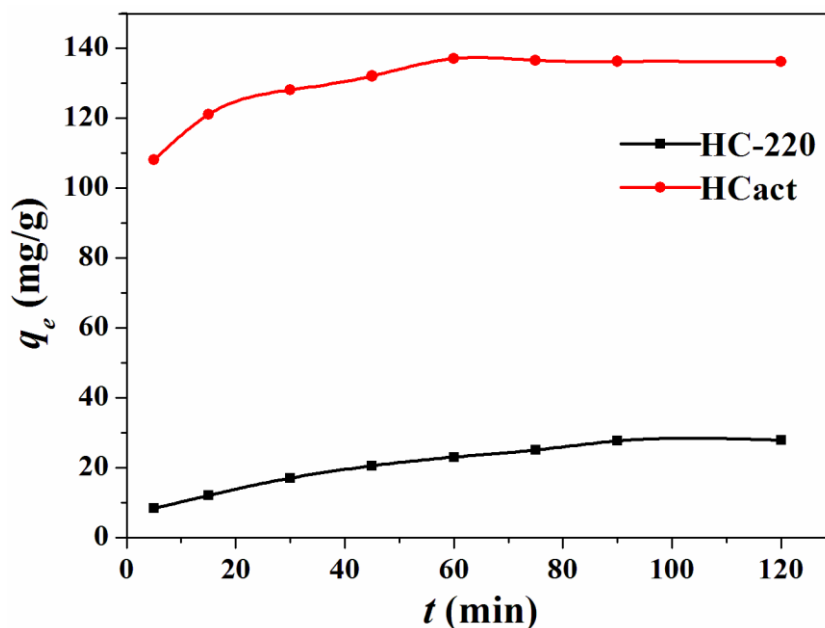
Adsorpcioni eksperimenti uklanjanja  $Pb^{2+}$  različitim količinama adsorbensa (HC-220 i  $HC_{act}$ ) su vršeni u cilju određivanja optimalne mase hidročadi koja u šaržnom sistemu najbolje vezuje metalne jone iz rastvora definisane koncentracije i zapremine. Ispitivane su doze adsorbensa u opsegu od 0,4 g/L do 1,0 g/L. Eksperimenti su izvedeni mešanjem određene količine adsorbensa sa 50 mL rastvora  $Pb^{2+}$  jona (100 mg/L) brzinom od 250 rpm, pri pH 5,0, na  $25 \pm 0,5$  °C, tokom 120 min.

Eksperimentalni rezultati su pokazali da je za izabranu početnu koncentraciju  $Pb^{2+}$  jona, u slučaju KOH-modifikovane hidročadi, najefikasnije uklanjanje postignuto dozom od 0,5 g/L. Primenom ove količine adsorbensa uklonjeno je 73 %  $Pb^{2+}$  jona iz rastvora i postignut adsorpcioni kapacitet od 137,0 mg/g. Daljim povećanjem doze adsorbensa (0,6 g/L) dolazi do blagog povećanja procenta uklanjanja ali i do pada ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta. Uočeni pad adsorpcionog kapaciteta nastaje zbog postojanja viška dostupnih aktivnih centara na površini  $HC_{act}$ , koji pri konstantnoj koncentraciji  $Pb^{2+}$  jona ostaju nezasićeni. Do sličnih zapažanja su došli i brojni autori koji su ispitivali uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona primenom različitih adsorbensa (Li i sar., 2011;

Mitić, 2012; Šoštarić, 2016; Petrović i sar., 2016c; Dahri i sar., 2014). Kako bi se postiglo najefikasnije iskorišćenje dostupnih centara vezivanja jona na površini hidročadi, za dalje adsorpcione eksperimente primenom HC<sub>act</sub> korišćena je doza od 0,5 g/L kao optimalna. U cilju poređenja primenjenih adsorbentasa, za uklanjanje Pb<sup>2+</sup> jona primenom HC-220 korišćena je ista doza adsorbentasa.

### *Uticao vremena kontakta*

Vreme kontakta je bitan parametar koji utiče na adsorpciju u šaržnom sistemu, jer je neophodno utvrditi posle koliko vremena je dostignuta ravnoteža na granici faza čvrsto-tečno. Iz ovog razloga je uklanjanje Pb<sup>2+</sup> jona primenom HC-220 i HC<sub>act</sub> ispitivano u vremenskom intervalu od 5 do 120 minuta. Rezultati su prikazani na Slici 31, uz koju su dati i eksperimentalni uslovi rada.



**Slika 31.** Uticaj vremena kontakta na adsorpcioni kapacitet Pb<sup>2+</sup> primenom HC-220 i HC<sub>act</sub> (doza=0,5 g/L, pH 5,0, T=25 °C, V=50 mL, c=100 mg/L)

Primenom HC-220, najveći deo Pb<sup>2+</sup> jona se ukloni tokom prvih 60 min, odnosno 45 min kada se za adsorpciju koristi HC<sub>act</sub>. Krive zavisnosti količine adsorbovanog jona od vremena kontakta pokazuju da se uklanjanje metalnog jona u početku odigrava velikom brzinom i da kapacitet značajno raste, da bi se potom odvijalo

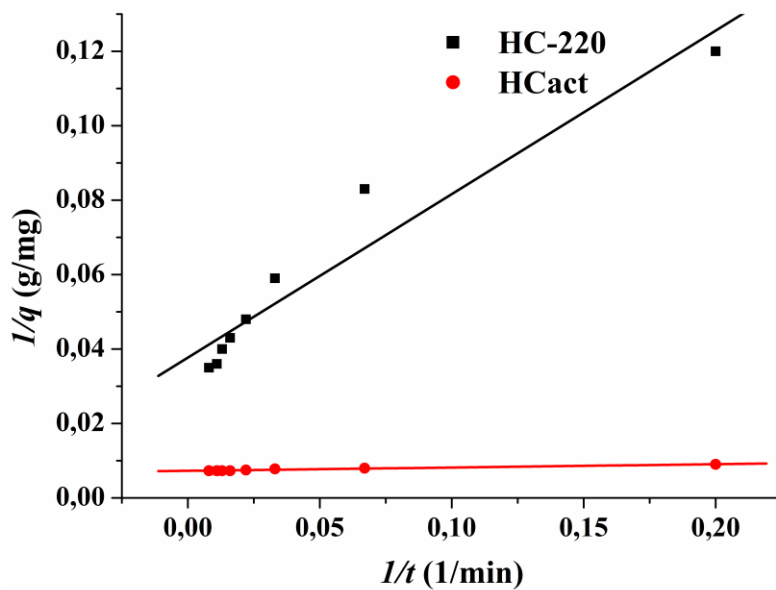
sporije, sve do postizanja ravnoteže sistema. Do brzog uklanjanja na početku eksperimenta dolazi zbog velikog broja dostupnih aktivnih mesta za vezivanje jona metala na površini obe hidročadi. Vremenom, broj ovih aktivnih mesta kao i koncentracija jona metala u rastvoru se smanjuju, pa se smanjuje i brzina uklanjanja (Guyo i sar., 2015). Kada se količina adsobovanih jona više ne menja sa vremenom, sistem je postigao stanje ravnoteže.

Adsorpcioni kapaciteti za HC-220 i HC<sub>act</sub> su bili 27,8 mg/g i 137,0 mg/g, redom, što pokazuje da je KOH-modifikacija hidročadi značajno povećala sposobnost ovog materijala za uklanjanje Pb<sup>2+</sup> jona iz vodenih rastvora (Petrović i sar., 2016b). Ovaj rezultat je u saglasnosti sa rezultatima prethodnih studija koje su ukazale na poboljšanje efikasnosti uklanjanja metalnih jona (Cu<sup>2+</sup> i Cd<sup>2+</sup>) primenom alkalno-modifikovane hidročadi (Regmi i sar., 2012; Sun i sar., 2015).

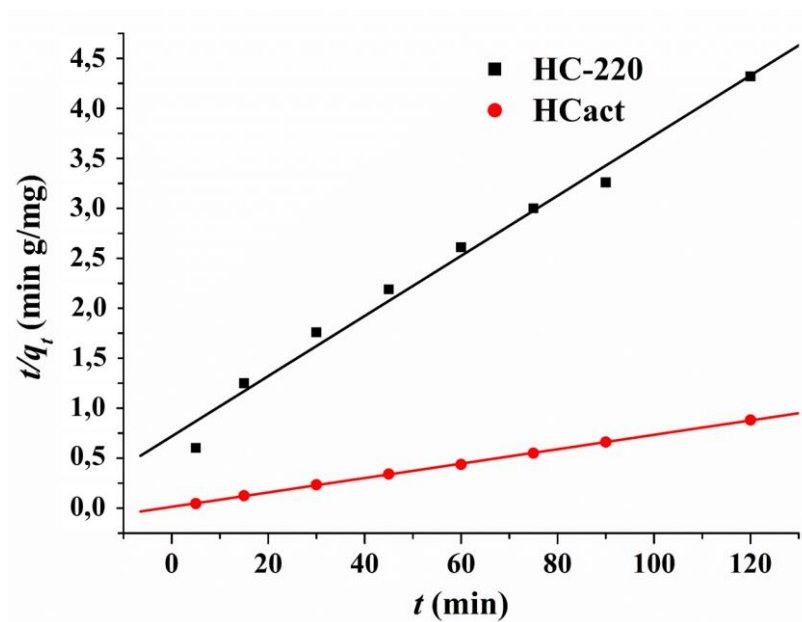
### ***Kinetički modeli***

Kako bi se utvrdio mehanizam vezivanja Pb<sup>2+</sup> jona na HC-220 i HC<sub>act</sub>, kao i konstante brzine adsorpcionog procesa, eksperimentalni rezultati kinetičkih testova su obrađeni primenom različitih kinetičkih modela. U ovoj disertaciji su izabrana tri najčešće korišćena modela: model pseudo-prvog, pseudo drugog reda i model međučestične difuzije.

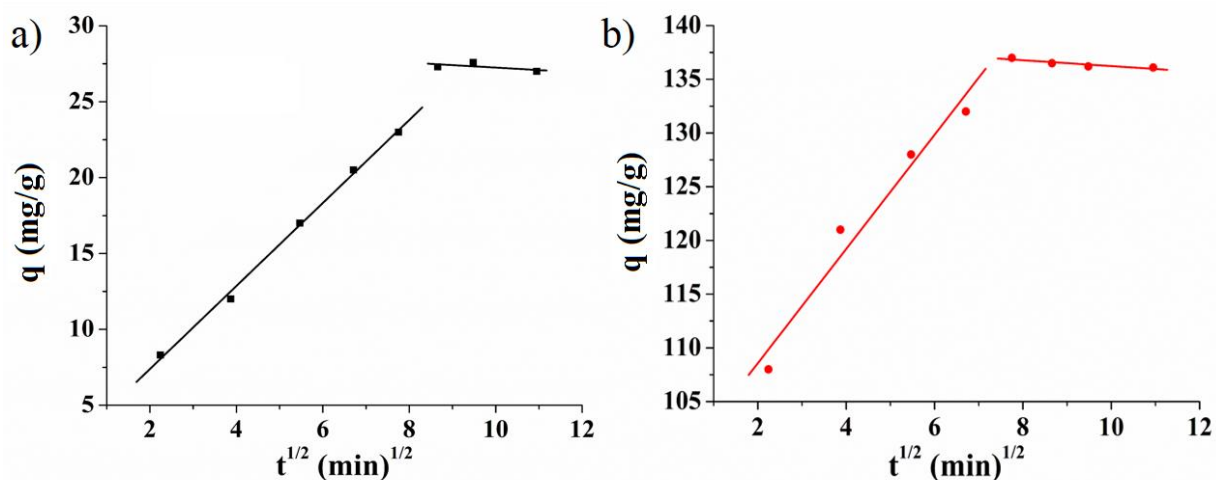
Grafički prikazi modela su prikazani sa Slikama 32, 33 i 34, dok su rezultati kinetičkih parametara sumirani u Tabeli 13.



**Slika 32.** Grafički prikaz krivih pseudo-prvog kinetičkog modela za HC-220 i HC<sub>act</sub> (doza=0,5 g/L, pH 5,0, T=25 °C, V=50 mL, c=100 mg/L)



**Slika 33.** Grafički prikaz krivih pseudo-drugog kinetičkog modela za HC-220 i HC<sub>act</sub> (doza=0,5 g/L, pH 5,0, T=25 °C, V=50 mL, c=100 mg/L)



**Slika 34.** Grafički prikaz krivih kinetičkog modela međučestične difuzije za (a) HC-200 i (b) HC<sub>act</sub> (doza=0,5 g/L, pH 5,0, T=25 °C, V=50 mL, c=100 mg/L)

**Tabela 13.** Kinetički parametri za adsorpciju Pb<sup>2+</sup> primenom HC-220 i HC<sub>act</sub>

	Adsorbens	
	HC-220	HC <sub>act</sub>
q <sub>eq, exp</sub> (mg/g)	27,8	137,0
<b>Pseudo-prvi kinetički model</b>		
q <sub>eq, cal</sub> (mg/g)	25,69	136,6
k <sub>1</sub> (1/min)	10,04	1,24
R <sup>2</sup>	0,8990	0,9005
<b>Pseudo-drugi kinetički model</b>		
q <sub>eq, cal</sub> (mg/g)	33,3	138,6
k <sub>2</sub> (g/mg min)	0,001	0,004
R <sup>2</sup>	0,9848	0,9997
<b>Model međučestične difuzije</b>		
K <sub>id1</sub> (mg/g min <sup>-1/2</sup> )	2,74	5,31
C <sub>1</sub> (mg/g)	1,92	97,94
R <sup>2</sup>	0,996	0,960
K <sub>id2</sub> (mg/g min <sup>-1/2</sup> )	-0,16	-0,27
C <sub>2</sub> (mg/g)	28,88	138,95
R <sup>2</sup>	0,401	0,837

Na osnovu kinetičkih parametara sumiranih u Tabeli 13, poput korelacionih koeficijenata ( $R^2$ ) dobijenih linearizacijom dobijenih vrednosti i izračunatih maksimalnih adsorpcionih kapaciteta ( $q_{eq,cal}$ ) se može uočiti da se eksperimentalni rezultati ( $q_{eq,exp}$ ) najbolje slažu sa rezultatima kinetičkog modela pseudo-drugog reda. Ovaj model podrazumeva hemijsku adsorpciju (jonsku izmenu i hemisorpciju) kao korak koji kontroliše brzinu procesa adsorpcije i polazi od pretpostavke da se vezivanje metalnog jona ostvaruje hemijskom interakcijom između  $Pb^{2+}$  jona i polarnih funkcionalnih grupa na površini hidročadi (Ho i McKay, 1999).

Literaturni podaci takođe pokazuju da pseudo-drugi model najbolje opisuje kinetiku adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona primenom hidročadi od ljuske *Prosopis africana-e* (Elaiwu i sar., 2014).

Kao što je ranije u Teorijskom delu spomenuto, proces adsorpcije metala na površini adsorbensa se može odvijati kroz više faza, koje predstavljaju difuziju jona metala iz dubine rastvora do površine adsorbensa, potom difuziju jona sa površine adsorbensa do aktivnih mesta u unutrašnjosti čestice (intračestična difuzija) i vezivanje jona metala različitim mehanizmima za aktivna mesta sorbenta. Da bi se utvrdilo da li je međučestična difuzija, korak koji kontroliše kinetiku adsorpcionog procesa na dobijene eksperimentalne rezultate je primenjen i Weber-Morrisov kinetički model.

Sa Slike 34 se vidi da linearne krive koje opisuju ovaj kinetički model ne prolaze kroz koordinatni početak grafika, već se uočava podeljena linearnost. Ova pojava pokazuje da međučestična difuzija nije jedini korak koji kontroliše kinetiku adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona primenom HC-220 i  $HC_{act}$ . Prvi linearni interval, koji se uočava kod obe hidročadi, se može pripisati difuziji  $Pb^{2+}$  jona kroz rastvor, do površine adsorbensa, odnosno kretanje sorbata kroz granični difuzioni sloj. Tokom ovog vremenskog intervala dolazi do postepene adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona, pri čemu se joni metala izmenjuju sa najslabije vezanim i lako izmenljivim jonima na površini hidročadi. Drugi linearni region pokazuje da  $Pb^{2+}$  joni difunduju u unutrašnjost adsorbensa kroz kanale i pukotine u njegovoj strukturi, pri čemu se uklanjanje postiže jonskom izmenom sa teže izmenljivim jonima i vezivanjem za aktivne centre hidročadi (Liu i Zhang, 2009; Wang i sar., 2015b; Petrović i sar., 2016b). Veći nagib prvog linearnog stupnja nagoveštava da se transfer  $Pb^{2+}$  jona kroz rastvor dešava znatno brže, odnosno da ovaj interval karakteriše velika brzina adsorpcije. Sa druge strane, mali nagib drugog regiona ukazuje

na znatno sporiju adsorpciju i uspostavljanje stanja ravnoteže. Poređenjem konstanti brzine oba linearna regiona se može zaključiti da se adsorpcija uglavnom dešava na površini hidročadi jer su konstante za prvi region ( $k_{id1}$ ) veće u odnosu na konstante drugog intervala ( $k_{id2}$ ).

Stoga se može zaključiti da se uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona iz vodenih rastvora primenom HC-220 i  $HC_{act}$  odigrava kroz dve simultane faze i da difuzija čestica nije jedini korak koji kontroliše kinetiku adsorpcionog procesa, već se uklanjanje odvija i mehanizmom jonske izmene i kompleksiranjem sa funkcionalnim grupama na površini hidročadi (Petrović i sar., 2016b). Kako  $HC_{act}$  ima znatno veći adsorpcioni kapacitet u odnosu na HC-220, naredni eksperimenti će biti izvedeni samo primenom ove hidročadi.

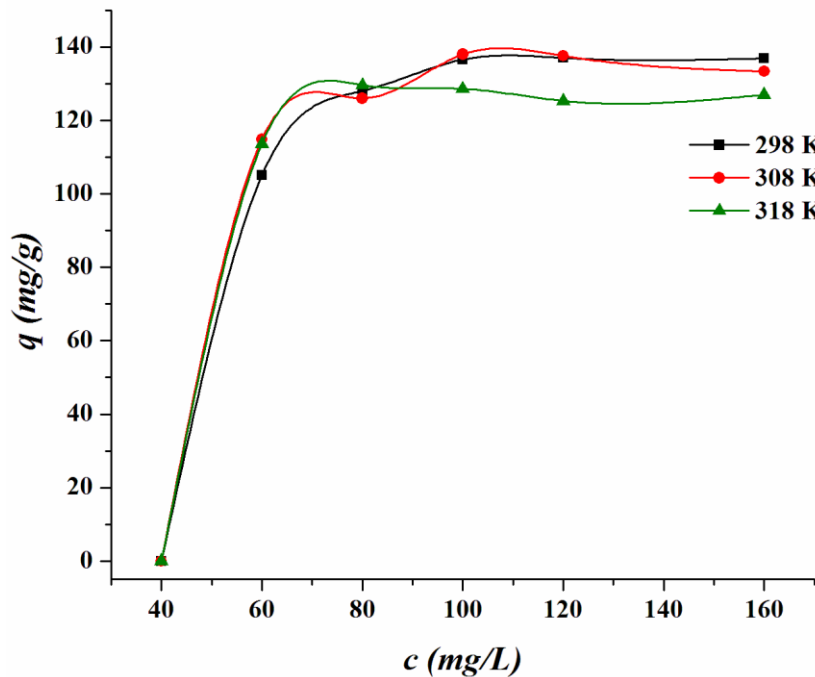
#### ***Uticao koncentracije metalnog jona***

Adsorpcioni eksperimenti su urađeni pri različitim koncentracijama  $Pb^{2+}$  jona koje su se kretale u intervalu od 40 do 160 mg/L, na temperaturama od 298, 308 i 318 K, pri pH 5,0, tokom 60 min.

Sa Slike 35 se može videti da sa porastom početne koncentracije  $Pb^{2+}$  jona u rastvoru ( $C_0$ ) raste i količina jona ( $q_e$ ) primenom  $HC_{act}$ , sve do momenta uspostavljanja ravnoteže u sistemu kada dalji porast koncentracije nema uticaj na adsorpcioni kapacitet. Poznato je da sa povećanjem koncentracije metalnih jona u rastvoru dolazi do smanjenja broja aktivnih mesta na površini adsorbensa, kao posledica njihove međusobne interakcije. Kada se pri određenoj koncentraciji jona u rastvoru zauzmu sva aktivna mesta na površini adsorbensa, može se reći da je adsorpcioni proces postigao stanje ravnoteže (Dundar i sar., 2008).

Dodatno, krive pokazuju da se najveći afinitet za uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona ostvaruje pri temperaturama od 298 i 308 K, dok dalji porast temperature rezultira smanjenjem adsorpcionog kapaciteta (Slika 35). Takođe se može uočiti i da su na nižim koncentracijama  $Pb^{2+}$  jona u rastvoru dobijene male vrednosti adsorpcionog kapaciteta, dok su pri koncentraciji od 100 mg/L postignuti maksimalni (ravnotežni) kapaciteti od 137,0 mg/g, 138 mg/g i 128,6 mg/g na 298, 308 i 318 K, redom.



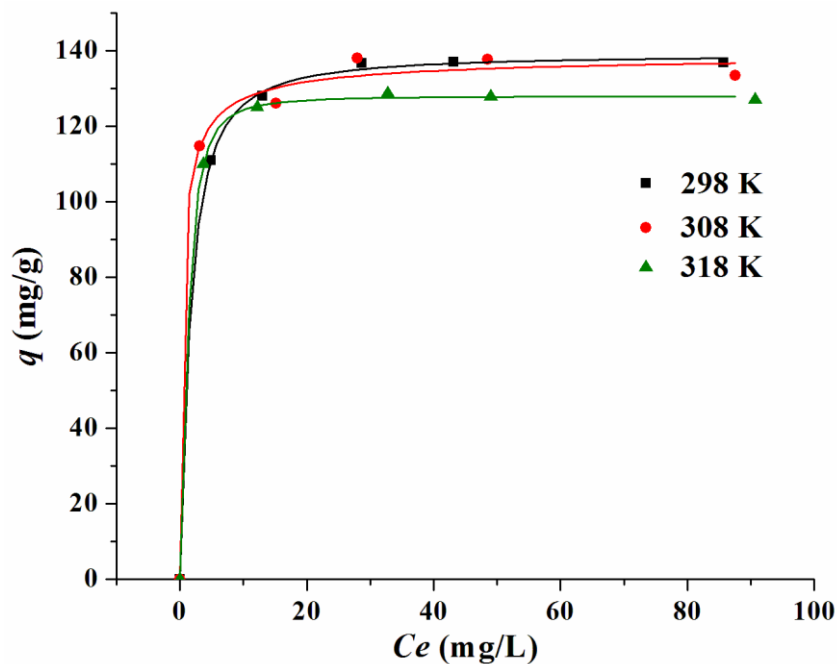


**Slika 35.** Uticaj koncentracije metalnog jona na adsorpciju primenom  $HC_{act}$  ispitano na tri temperature (doza=0,5 g/L, pH 5,0, V=50 mL, t=60 min)

### *Adsorpcione izoterme*

S obzirom da od koncentracije metalnih jona u rastvoru zavisi da li će, na koji način i u kojoj meri doći do njihove adsorpcije na površini hidročadi, dobijeni eksperimentalni rezultati će detaljnije biti analizirani izotermnim modelima adsorpcije. Adsorpcione izoterme su veoma bitne jer daju informacije o maksimalnom adsorpcionom kapacitetu, kao i o prirodi interakcije između adsorbata i adsorbensa (Khaled i sar., 2008). U okviru ove disertacije su korišćeni Lengmirov, Frojndlihov i Sipsov model izoterma.

Eksperimenti su rađeni na tri temperature (298, 308 i 318 K), pri različitim koncentracijama  $Pb^{2+}$  jona (40-160 mg/L). Na dobijene rezultate su primenjene jednačine (1), (3) i (4), dok su krive zavisnosti  $C_e$  od  $q_e$  prikazane samo za Sipsov izotermni model (Slika 36). Adsorpcioni parametri dobijeni na osnovu nagiba i odsečka krive, kao i korelacioni koeficienti ( $R^2$ ) za primenjene adsorpcione modele, su sumirani u Tabeli 14.



**Slika 36.** Grafički prikaz Sipsovog izoternog modela za adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona primenom  $HC_{act}$  (doza=0,5 g/L, pH 5,0, V=50 mL, t=60 min)

**Tabela 14.** Parametri Lengmirove, Frojndlihove i Sipsove izoterme

Modeli izotermi i njihovi parametri	Adsorbens
	$HC_{act}$
<b>Lengmirov izotermni model</b>	
$q_m$ (mg/g)	140,8
$K_L$ (L/mg)	0,7700
$R^2$	0,9861
<b>Frojndlihov izotermni model</b>	
$K_F$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	103,9
1/n	0,0700
$R^2$	0,8131
<b>Sipsov izotermni model</b>	
$q_m$ (mg/g)	139,0
$K_S$ (L/mg)	0,5600
$R^2$	0,9985

Vrednosti korelacionih koeficijenata ( $R^2$ ) za sva tri primenjena modela izotermi (Tabela 14) jasno ukazuju da Sipsov model izoterme, sa  $R^2 > 0,99$ , predstavlja model kojim se može opisati ravnoteža adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona primenom KOH-modifikovane

hidročadi u posmatranom opsegu koncentracija. Pored toga, vrednosti eksperimentalno dobijenog adsorpcionog kapaciteta (137,0 mg/g) i maksimalnog adsorpcionog kapaciteta izračunatog za Sipsov model (139,0 mg/g) su u odličnoj korelaciji. Dobijeni rezultati pokazuju da se adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona odigrava na heterogenoj površini i da je distribucija aktivnih mesta na površini hidročadi izuzetno kompleksna, pa se samim tim i uklanjanje metalnog jona odigrava na složen način (Singh i sar., 2008). Kako se Sipsov model pri visokim koncentracijama adsorbata može redukovati na Lengmirov model, razmatrana je i vrednost parametra  $K_L$  dobijena na osnovu ovog modela izoterme. Niska vrednost ovog faktora (0,77 L/mg), ukazuje na visok afinitet  $HC_{act}$  za uklanjanje ispitivanog metalnog jona. Razlog ovome može biti relativno visok sadržaj kiseoničnih funkcionalnih grupa na površini  $HC_{act}$  koje učestvuju u vezivanju metala različitim mehanizmima, poput jonske izmene, kompleksiranja, itd. (Yu i sar., 2007). Sa druge strane, na osnovu vrednosti faktora heterogenosti ( $1/n$ ), dobijenog iz Frojndlihovog tipa izoterme, se može zaključiti da sa porastom koncentracije adsorbata raste slobodna energija sorpcije ( $1/n < 1$ ) i da je adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona od strane  $HC_{act}$  favorizovan proces (Dwivedi i sar., 2011). Alatalo i sar. (2013) su takođe primetili najbolje slaganje eksperimentalnih rezultata sa Sipsovim modelom izoterme prilikom definisanja procesa adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona na hidročadima dobijenim od anaerobno digestiranog mulja i mulja iz industrije papira.

Poređenjem maksimalnih adsorpcionih kapaciteta za uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona, izračunatih na osnovu izotermnih modela adsorpcije, može se zaključiti da KOH-modifikovana hidročađ od komine grožđa efikasniji adsorbens od mnogih ispitivanih materijala (Tabela 15) (Petrović i sar., 2016b). S obzirom da je potencijalna primena hidročadi kao adsorbenasa teških metala tek u začetku, i da je svega mali broj studija ispitivao uklanjanje olova, u Tabeli 15 su prikazani rezultati i za druge korišćene ugljenične materijale.

**Tabela 15.** Poređenje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta različitih adsorbenasa za  $Pb^{2+}$  jone

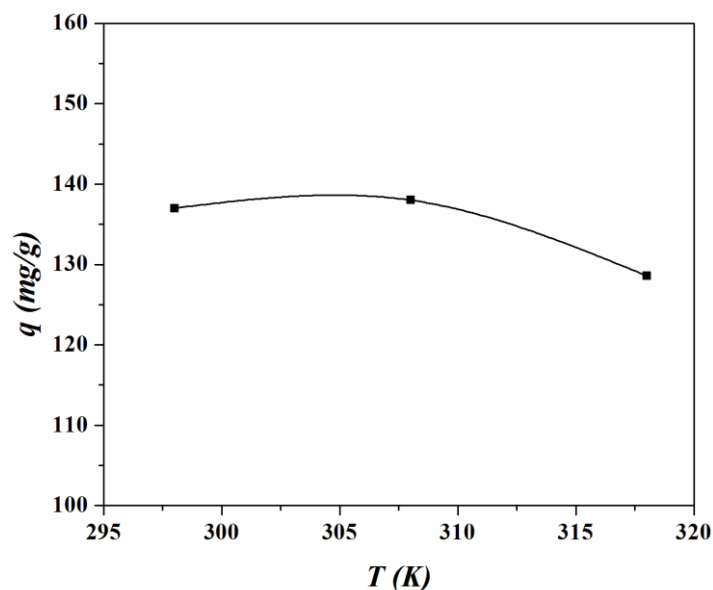
Adsorbens	$q_{max}$ (mg/g)	Ref.
Komercijalni aktivni ugalj	26,94	An i sar., 2001.
Aktivni ugalj ljuske kikirikija	52,80	Wang i sar., 2015a.
Aktivni ugalj kanalizacionog mulja	30,88	Lu i sar., 2012.
Hidročad ljuske <i>Prosopis africana-e</i>	45,30	Elaigwu i sar., 2014.
Hidročad četinara	4,25	Liu i Zhang, 2009
Hidročad komine pirinča	2,40	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -modifikovana hidročad ljuske kikirikija	22,82	Xue i sar., 2012.
KOH-modifikovana hidročad komine grožđa	139,0	Ova disertacija

Na osnovu ovih saznanja se može istaći da se alkalno-modifikovana hidročad dobijena HTC-om komine grožđa može koristiti kao efikasan i perspektivan adsorbens za uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona iz vodenih rastvora.

#### ***Uticaoj temeperature na proces adsorpcije i termodinamička studija***

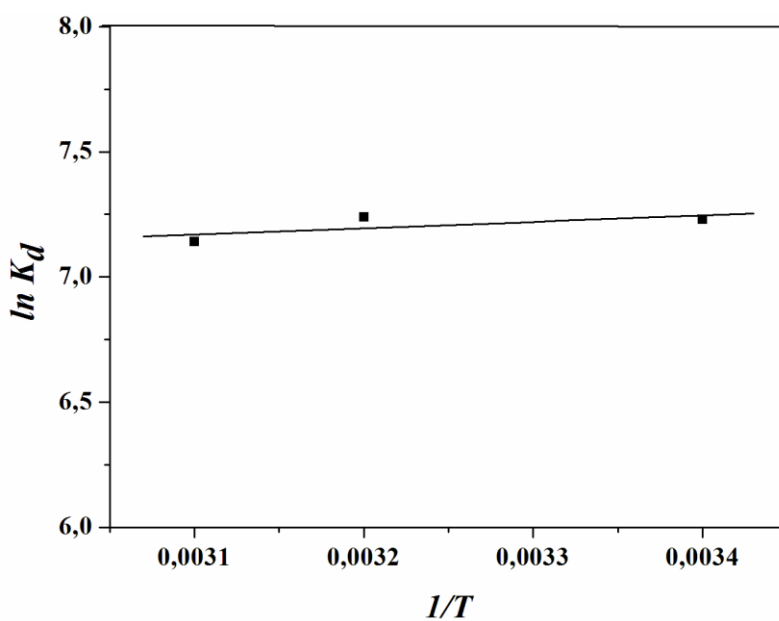
Uticaoj temeperature na proces adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona primenom  $HC_{act}$  je ispitan na tri različite temeperature (298, 308 i 318 K), pri koncentraciji metalnih jona u rastvoru od 100 mg/L, pH 5,0, i količini od 0,5 g/L adsorbensa u 50 mL rastvora, tokom 60 min. Kao što je na Slici 37 prikazano, sa porastom temeperature od 298 do 308 K, primetan je blag porast adsorpcionog kapaciteta, što pokazuje da porast temeperature ima relativno mali uticaoj na adsorpcioni proces (Petrović i sar., 2016b). Međutim, daljim povećanjem temeperature, na 318 K, dolazi do jasnog pada u količini adsorbovanih  $Pb^{2+}$  jona.

Iz prezentovanih eksperimentalnih rezultata se može zaključiti da porast temeperature ne uzrokuje povećanje aktivnosti površine i kinetičke energije  $HC_{act}$ , što bi dovelo do poboljšanja efikasnosti uklanjanja  $Pb^{2+}$  jona iz vodenih rastvora. Dodatno, smanjenje efikasnosti uklanjanja na temperaturama iznad 308 K ukazuje na to da je adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona egzoterman proces.



**Slika 37.** Uticaj temperature na adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona primenom  $HC_{act}$  ( $m=0,025g$ ,  $pH$  5,0,  $V=50$  mL,  $c=100$  mg/L)

Iz eksperimentalnih rezultata su na osnovu jednačina (12), (13) i (14) izračunati termodinamički parametri: promene Gibbsove energije ( $\Delta G$ ), promene entalpije ( $\Delta H$ ) i promena entropije adsorpcionog procesa ( $\Delta S$ ). Vrednosti ovih parametara su dobijene iz grafika pravolinijske zavisnosti  $\ln K_d$  od  $1/T$  (Slika 38), i prikazani su u Tabeli 16.



**Slika 38.** Dijagram zavisnosti  $\ln K_d$  od  $1/T$  procesa adsorpcije  $Pb^{2+}$  na  $HC_{act}$  ( $m=0,025g$ ,  $pH$  5,0,  $V=50$  mL,  $c=100$  mg/L)

**Tabela 16.** Vrednosti termodinamičkih parametara za adsorpciju  $\text{Pb}^{2+}$  jona na  $\text{HC}_{\text{act}}$ 

Temperatura (K)	Termodinamički parametar		
	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol <sup>-1</sup> K)
298	-17.91	-2.07	53.14
308	-18.44		
318	-18.97		

Na osnovu vrednosti termodinamičkih parametara prikazanih u Tabeli 16, se može videti da  $\Delta G$  ima negativne vrednosti za sve tri ispitivane temperature, što ukazuje da je proces adsorpcije  $\text{Pb}^{2+}$  jona primenom  $\text{HC}_{\text{act}}$  spontan i favorizovan (Anastopoulos i sar., 2013).

Negativna vrednost  $\Delta H$  ukazuje da je adsorpcioni proces u potpunosti egzoterman. Na osnovu literaturnih podataka je poznato, da će do interakcije između jona metala i površine adsorbensa doći tek kada se ukloni hidratacioni omotač koji se nalazi oko jona metala u vodenom rastvoru (Xu i sar., 2008; Lazarević, 2012). Uklanjanje hidratacionog omotača (dehidratacija) se postiže ulaganjem određene energije u adsorpcioni sistem. Ukoliko je ova energija manja od energije koja se oslobađa prilikom interakcije jona metala i adsorbensa tada je proces adsorpcije egzoterman (Milojković i sar., 2014).

Pozitivna vrednost  $\Delta S$  sugerise da tokom procesa adsorpcije raste neuređenost na granici sistema čvrsto/tečno. S obzirom da se tokom interakcije između jona metala i aktivnih mesta na površini adsorbensa otpuštaju molekuli vode, koji u vodenoj sredini okružuju metalni jon, sistem postaje neuređeniji. Na osnovu rezultata termodinamičke studije može se zaključiti da je adsorpcija  $\text{Pb}^{2+}$  jona na  $\text{HC}_{\text{act}}$  egzoterman, spontan i favorizovan proces.

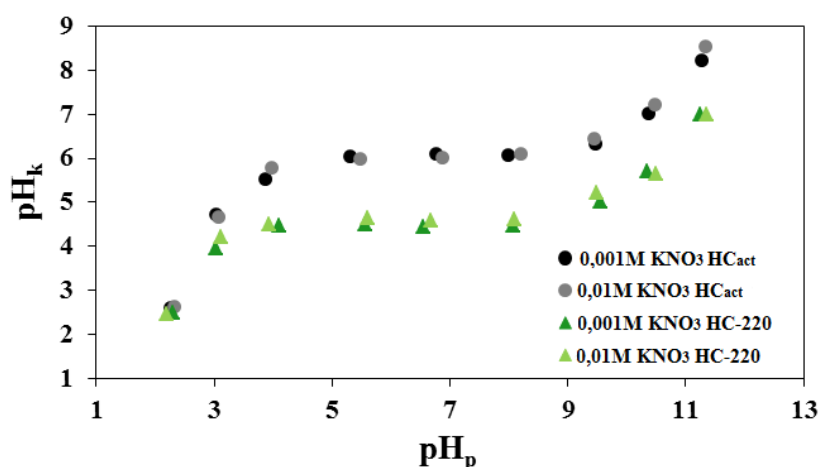
### **4.3.3. Karakterizacija hidročadi pre i posle adsorpcije $\text{Pb}^{2+}$ jona u cilju utvrđivanja mehanizma vezivanja**

#### **4.3.3.1. Određivanje tačke nultog naelektrisanja**

Dobro je poznato da pH ima veliki uticaj na adsorpciju katjona, jer utiče na hemijski oblik metala u rastvoru, kao i na jonizaciju aktivnih mesta na površini adsorbensa (Fiol i Villaescusa, 2009). Tačka nultog naelektrisanja ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) je ona pH

vrednost rastvora, na kojoj je površina adsorbensa neutralna (gustina površinskog naelektrisanje je jednaka nuli), odnosno pri kojoj su količine pozitivno i negativno naelektrisanih centara na površini adsorbensa jednake. Poznavanje  $pH_{pzc}$  daje informacije o jonizaciji površinskih funkcionalnih grupa i njihovoj interakciji sa prisutnim jonskim vrstama u rastvoru. Ukoliko je  $pH < pH_{pzc}$ , površina adsorbensa je pozitivno naelektrisana i olakšano stupa u interakciju sa negativno naelektrisanim jonima, sa druge strane, kada je  $pH > pH_{pzc}$  površina adsorbensa je negativno naelektrisana i ima afinitet prema pozitivno naelektrisanim jonima npr. metala (Fiol i Villaescusa, 2009; Wang i sar., 2015b).

U ovoj disertaciji,  $pH_{pzc}$  za uzorke HC-220 i HC<sub>act</sub> je određena po metodi predloženoj od strane Milonjića i sar. (1975), iz platoa grafika povećanja krajnje pH vrednosti ( $pH_k$ ) u zavisnosti od početne pH vrednosti ( $pH_p$ ), pri različitim koncentracijama elektrolita KNO<sub>3</sub> (0,001 mol/L i 0,01 mol/L) (Slika 39).



**Slika 39.**  $pH_k=f(pH_p)$  za HC-220 (▲) i HC<sub>act</sub> (●) pri različitim jonskim jačinama KNO<sub>3</sub>

Sa Slike 39 se može uočiti da krive zavisnosti za oba uzorka imaju takav oblik da se na njima izdvajaju tri karakteristične zone. Primetno je da sa povećanjem  $pH_p$  vrednosti rastvora do pH 4,0 dolazi do povećanja  $pH_k$ , nakon čega dalje povećanje  $pH_p$  ne utiče na vrednost  $pH_k$ , sve dok ne dostigne vrednost veću od 10,0, nakon čega  $pH_k$  pokazuje intenzivni rast. Na osnovu ovih zapažanja se može zaključiti da se u intervalu pH vrednosti od 4,0 do 10,0 uočava zaravnjeni plato za obe ispitivane hidročadi. U ovom intervalu pH vrednosti površina hidročadi je neutralno naelektrisana i ponaša se kao pufer, odnosno, dodavanje  $H^+$  i/ili  $OH^-$  jona u rastvor neće imati uticaj na promenu

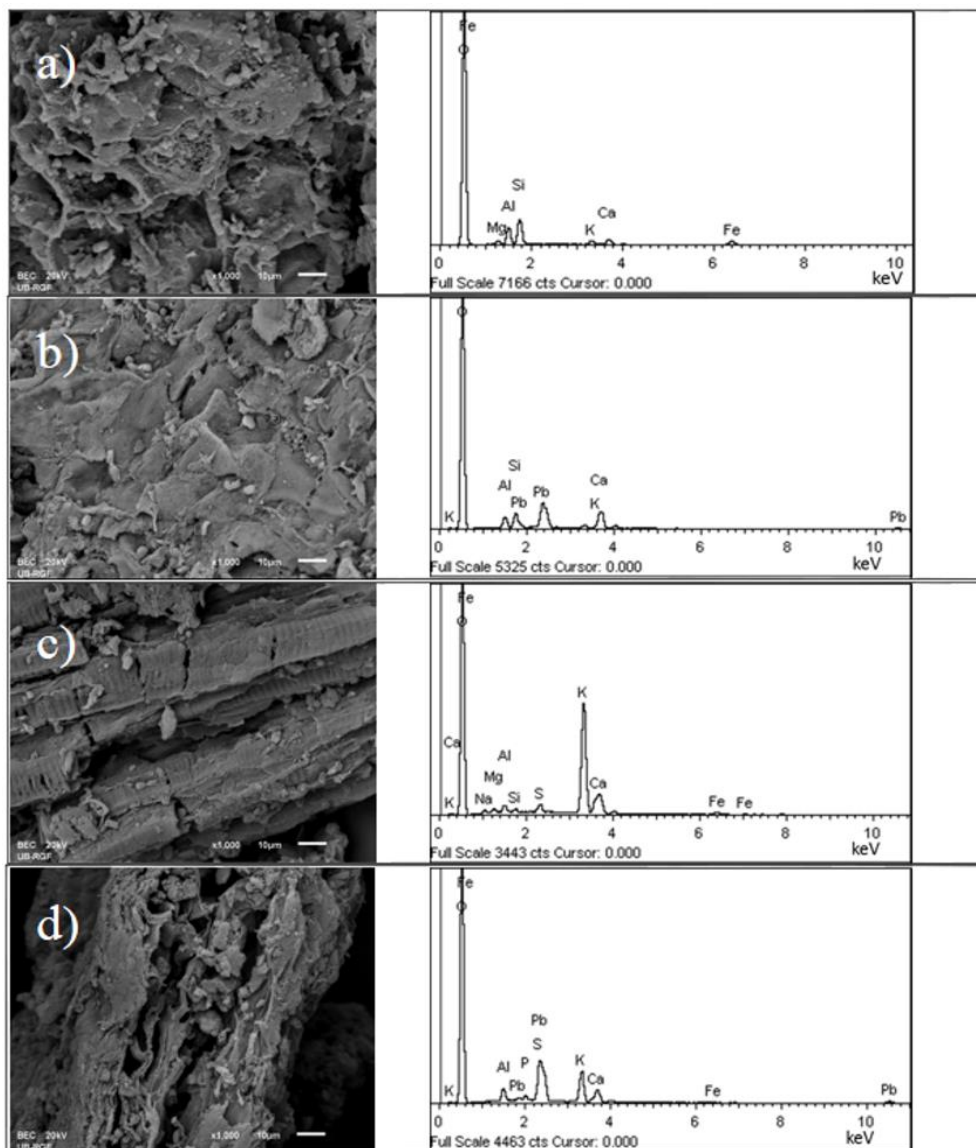
vrednosti  $pH_k$  (Čerović i sar., 2007; Milojković, 2015). Vrednosti  $pH_k$  na kojoj se javljaju uočeni platoi odgovaraju vrednostima  $pH_{pzc}$  za ispitivane hidročadi, i iznose 4,5 i 6,0 za HC-220 i HC<sub>act</sub>, redom. S obzirom da  $pH_{pzc}$  za HC-220 i HC<sub>act</sub> imaju iste vrednosti za obe ispitivane koncentracije KNO<sub>3</sub>, može se zaključiti da ne dolazi do specifične sorpcije K<sup>+</sup> i NO<sup>3-</sup> na površini hidročadi, tj. na adsorbense ne utiče jonska jačina rastvora (Milonjić i sar., 1975). Na osnovu dobijenih rezultata se dalje može zaključiti da je pri pH vrednostima sredine ispod 4,0 površina HC-220 i HC<sub>act</sub> pozitivno naelektrisana i ima afinitet ka interakciji sa anjonima, dok je pri pH vrednostima iznad 10,0 negativna i ima afinitet ka interakciji sa katjonima (Milojković, 2015). Prema tome, očekivano je da se najefikasnije uklanjanje katjona dešava pri pH vrednostima iznad 10,0, što nije u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima koji su pokazali da se adsorpcijski maksimumi javljaju na pH 5,0, odnosno kada je površina adsorbensa neutralna. Stoga se može pretpostaviti da se vezivanje Pb<sup>2+</sup> jona na površinu hidročadi ne odigrava silama elektrostatičkog privlačenja, već su drugi mehanizmi odgovorni za njihovu adsorpciju (Fiol i Villaescusa, 2009; Petrović i sar., 2016b).

#### **4.3.3.2. SEM-EDX karakterizacija hidročadi pre i posle uklanjanja Pb<sup>2+</sup> jona**

U cilju ispitivanja morfoloških karakteristika HC-220 i HC<sub>act</sub> i promena koje nastaju kao rezultat KOH modifikacije, ali i interakcije sa jonima metala, urađena je SEM-EDX analiza pre i posle adsorpcije Pb<sup>2+</sup> jona. Mikrografski snimci i EDX dijagrami za HC-220 i HC<sub>act</sub> su prikazani na Slici 40a-d.

SEM slike za uzorke HC-220 i HC<sub>act</sub> (Slika 40a, c) otkrivaju poroznu strukturu, sa nepravilnim površinskim pukotinama i kanalima. Poređenjem ovih slika se jasno uočava da je površina HC<sub>act</sub> grublja u odnosu na površinu uzorka HC-220. S obzirom da je vršena alkalna modifikacija uzorka HC-220, najverovatnije je interakcija sa KOH uzrokovala porast površinskih pukotina usled uklanjanja nečistoća iz delimično blokiranih pora (Trakal i sar., 2014). Ove pore i pukotine olakšavaju difuziju Pb<sup>2+</sup> jona u unutrašnjost čestica HC<sub>act</sub>, obezbeđujući tako veću površinu kontakta, odnosno više aktivnih mesta za vezivanje Pb<sup>2+</sup> jona u poređenju sa HC-220. SEM analize su takođe pokazale da se nakon procesa adsorpcije Pb<sup>2+</sup> jona na površini obe hidročadi ne uočavaju vidljivi agregati olova, što ukazuje da nije došlo do mikroprecipitacije Pb<sup>2+</sup> jona već da su ravnomerno vezani po celoj površini ispitivanih hidročadi.





**Slika 40.** SEM slike i odgovarajući EDX dijagrami za (a) HC-220, (b) HC-220 posle adsorpcije  $Pb^{2+}$ , (c)  $HC_{act}$  i (d)  $HC_{act}$  posle adsorpcije  $Pb^{2+}$

Analizirani EDX spektari za uzorke HC-220 i  $HC_{act}$  ukazuju na prisustvo O, Ca, Fe, Mg, Al, Si, K i Na elemenata na površini hidročadi. Sem toga, jasno se može videti da uzorak  $HC_{act}$  poseduje veću količinu K na svojoj površini, jer je pik iz EDX spektra za ovaj element dosta intenzivniji nego kod HC-220, sa druge strane usled aktivacije dolazi do smanjenja količine Al i Si. Poređenjem spektara pre i posle adsorpcije, dolazi do pojave pika koji potiče od  $Pb^{2+}$  jona.  $HC_{act}$  poseduje veći Pb pik nego HC-220, što može biti pokazatelj njegove poboljšane adsorpcije nakon alkalne modifikacije (Slika 40b,c). Osim toga, na grafiku  $HC_{act}$  nakon vezivanja  $Pb^{2+}$  jona se uočava značajna

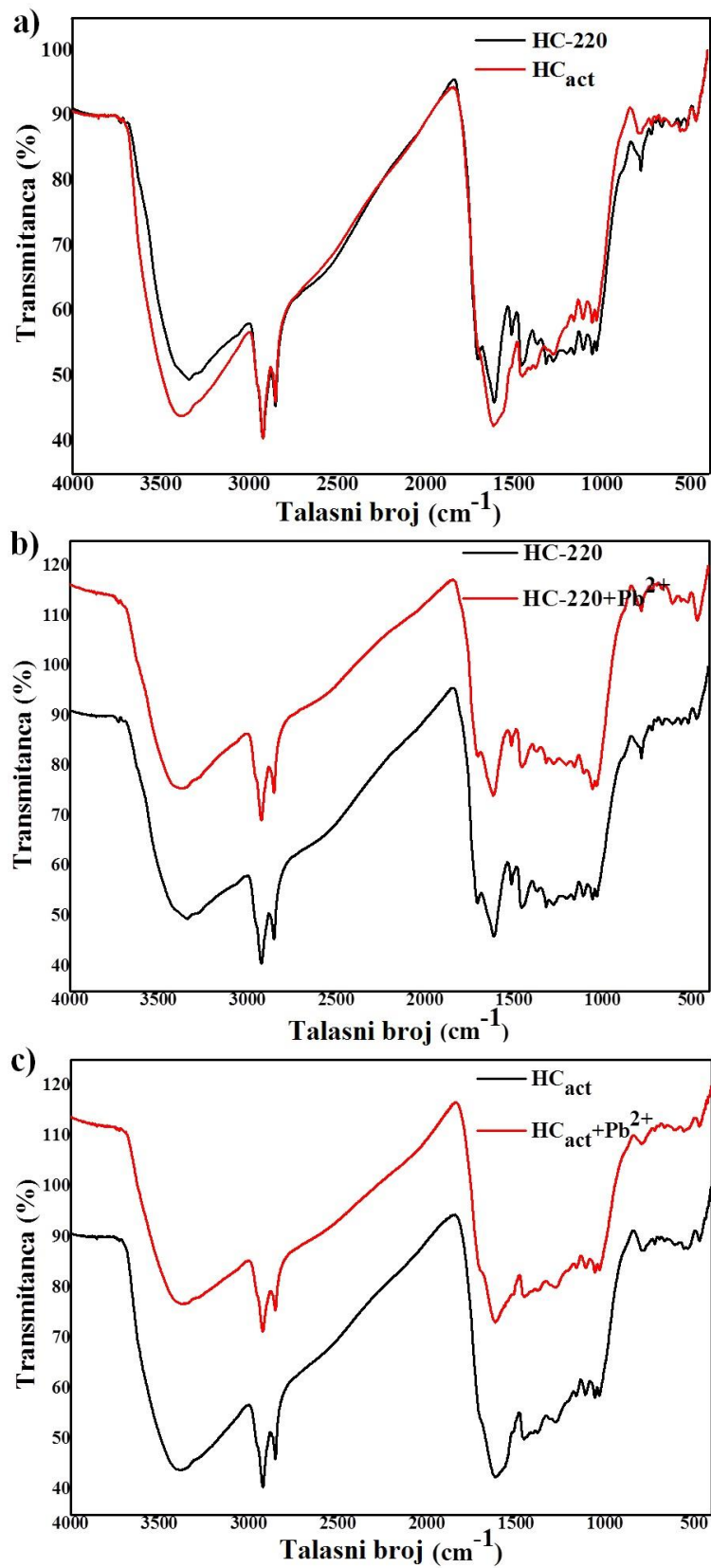
redukcija intenziteta  $K^+$  i  $Ca^{2+}$  pikova, dok pikovi koji potiču od  $Mg^{2+}$  i  $Na^+$  potpuno nestaju. Ovo može ukazivati na vezivanje  $Pb^{2+}$  jona na površinu hidročadi mehanizmom jonske izmene, pa je stoga predloženi mehanizam detaljnije ispitan u narednim poglavljima.

Do sličnih rezultata, na osnovu EDX spektra, su došli Milojković i sar. (2014) i Petrović i sar. (2016c) kada su ispitivali uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona na vodenom korovu *Myriophyllum spicatum* i kukuruznoj svili.

#### 4.3.3.3. FTIR analiza hidročadi pre i posle uklanjanja $Pb^{2+}$ jona

Na osnovu FTIR rezultata utvrđene su promene u hemijskom sastavu do kojih je došlo usled KOH-modifikacije, kao i koje funkcionalne grupe učestvuju u vezivanju  $Pb^{2+}$  jona iz vodenih rastvora. Rezultati FTIR analize za uzorke HC-220 i  $HC_{act}$  pre i posle uklanjanja jona metala su prikazani na Slici 41a, b i c.

FTIR spektar uzorka HC-220 pokazuje pikove koji su opisani u prethodnom poglavlju (4.1.4.), a potiču od aromatičnih veza i KFG-a. Nakon alkalnog tretmana, adsorpcijski pikovi čiji se maksimumi javljaju na 3385, 1058 i 1033  $cm^{-1}$ , a potiču od O-H vibracija hidroksilnih grupa i C-O vibracija alkohola i/ili alkil supstituisanih etara, postaju dosta intenzivniji (Slika 41a). Na osnovu ovog zapažanja se može zaključiti da  $HC_{act}$  ima više KFG-a nego HC-220, odnosno, više aktivnih mesta za doniranje elektrona, a samim tim i povećanu sposobnost za uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona (Petrović i sar., 2016b). Sun i sar. (2015) su takođe uočili da KOH-modifikacija dovodi do povećanja sadržaja KFG-a na površini hidročadi, što poboljšava efikasnost adsorpcije metalnih jona. Dodatno, alkalna modifikacija je uzrokovala i porast intenziteta pika na 1617  $cm^{-1}$  (aromatična C=C veza) u  $HC_{act}$  (Slika 41a). Navedene funkcionalne grupe imaju veoma značajnu ulogu u vezivanju  $Pb^{2+}$  na površinu hidročadi (Hamid i sar., 2014, Sun i sar., 2015; Petrović i sar., 2016b). Sa druge strane, intenzitet traka na 1445 (C-H deformacije u ligninu i ugljenim hidratima), 1369 (fenolna -OH), 1280 (-OCH<sub>3</sub> iz lignina), 1161 (-C-O-C- iz celuloze), 782  $cm^{-1}$  (aromatična CH<sub>3</sub>) se smanjuje, dok trake na 1701 (C=O iz celuloze), 1513 (C=C iz aromatičnog prstena) i 1318  $cm^{-1}$  (C-O istezanja iz siringil grupa) u potpunosti nestaju nakon alkalne modifikacije (Slika 41a).



**Slika 41.** FTIR spektri za (a) hidročadi pre i posle KOH-modifikacije, (b) HC-220 pre i posle adsorpcije Pb<sup>2+</sup> jona i (c) HC<sub>act</sub> pre i posle adsorpcije Pb<sup>2+</sup> jona

Interakcija jona metala sa KFG (-COOH i -OH) na površini hidročadi dovodi do smanjenja intenziteta ovih veza i pomeranja njihovih adsorpcionih maksimuma ka nižim talasnim dužinama nakon adsorpcije olova (Slika 41b,c). Ovo ukazuje na jedan od mogućih mehanizama vezivanja  $Pb^{2+}$  jona na površinu hidročadi-površinsku kompleksaciju sa KFG koju prati otpuštanje  $H^+$  jona u vodeni rastvor (Wang i sar., 2015a). Smanjenje pH vrednosti rastvora tokom adsorpcionih eksperimenata (sa pH 5,0 na pH 4,34) potvrđuje ove navode. Dodatno, slabljenje i pomeranje ka nižim talasnim dužinama aromatičnih C=C ( $1617\text{ cm}^{-1}$ ) i C-H ( $782\text{ cm}^{-1}$ ) nakon  $Pb^{2+}$  adsorpcije, ukazuje na drugi mogući mehanizam vezivanja-  $Pb^{2+}$ - $\pi$  elektron interakciju (Wang i sar., 2015a). Naime, heterociklične komponente mogu lako vezati  $Pb^{2+}$  jone usled formiranja koordinatne veze između  $d$ -elektrona metala i  $\pi$ -elektronskog para C=C veze u nezasićenim i aromatičnim sistemima (Wang i sar., 2015a). Ovi rezultati su u saglasnosti sa pretpostavkama dobijenim na osnovu kinetičkog modela adsorpcije, koji podrazumeva hemijsku interakciju između  $Pb^{2+}$  jona i funkcionalnih grupa na površini hidročadi.

Prema tome, na osnovu rezultata FTIR analize HC-220 i HC<sub>act</sub> se može zaključiti da KOH modifikacija dovodi po povećanja sadržaja KFG-a na površini hidročadi koje predstavljaju važan faktor za efikasno uklanjanje metalnih jona. Dodatno, promene u FTIR spektrima nastala nakon adsorpcije jona se mogu pripisati građenju veza između  $Pb^{2+}$  jona i aktivnih površinskih funkcionalnih grupa u HC-220 i HC<sub>act</sub> putem mehanizama kompleksacije i  $Pb^{2+}$ - $\pi$  interakcije (Lu i sar., 2012; Wang i sar., 2015a).

#### **4.3.4. Adsorpcioni mehanizmi**

Prethodne studije, koje su ispitivale adsorpciju teških metala primenom hidročadi, su pokazale da je efikasnost uklanjanja metala iz vodenih rastvora u direktnoj korelaciji sa sadržajem KFG-a prisutnih na površini hidročadi (Liu i Zhang, 2009; Xue i sar., 2012).

Na osnovu rezultata FTIR analize hidročadi pre i posle adsorpcija  $Pb^{2+}$  jona može se zaključiti da je uklanjanje metala iz vodenih rastvora primenom HC<sub>act</sub> u saglasnosti sa predloženim pravilom. Prema rezultatima FTIR analize, vezivanje  $Pb^{2+}$  jona se ostvaruje kroz dva mehanizma: (1) površinskom kompleksacijom koja se

ostvaruje između KFG-a, najčešće hidroksilnih i karboksilnih, i  $Pb^{2+}$  jona (hemisorpcija), i (2)  $Pb^{2+}$ - $\pi$  interakcijom koja se ostvaruje koordinacijom  $d$ -elektrona metala sa  $C=C$  ( $\pi$ -elektron) vezom iz nezasićenih i aromatičnih sistema (Wang i sar., 2015a; Petrović i sar., 2016b). Vezivanje  $Pb^{2+}$  jona hemijskom adsorpcijom je potvrđeno i kroz rezultate kinetičke studije (poglavlje 4.3.2). Dodatno, rezultati FTIR analize ukazuju i na mogućnost vezivanja  $Pb^{2+}$  jona mehanizmom jonske izmene koji se postiže izmenom jona metala iz rastvora sa katjonima prisutnim u funkcionalnim grupama vezanim u obliku, R-O-M ili R-COO-M na površini hidročadi (Lu i sar., 2012).

Pojedini autori smatraju da je jonska izmena jedan od dominantnijih mehanizama kojim se ostvaruje interakcija između jona metala i adsorbensa (Avery i Tobin, 1993; Kragović i sar., 2012). Ovaj mehanizam se može predstaviti kao stehiometrijski odnos jona izmenjenih iz rastvora sa jonima prisutnim na površini čvrste faze (Kragović i sar., 2012; Šćiban i sar., 2006). Prilikom interakcije sa adsorbensom, joni metala teže da izmene mesta sa  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  i  $H^+$  jonima sa površine adsorbensa. Usled otpuštanja  $H^+$  jona sa površine adsorbensa u rastvor, dolazi do formiranja kovalentne veze između jona metala i upražnjenog aktivnog centra na površini adsorbensa, dok se pH rastvora smanjuje. Međutim, kada se tokom adsorpcije  $Pb^{2+}$  joni izmenjuju sa  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  i  $K^+$ , između adsorbensa i metala dolazi do formiranja jonske veze (Crist i sar., 1990; Šćiban i sar., 2006). Dominantnost mehanizma jonske izmene u poređenju sa drugim mehanizmima se može utvrditi izračunavanjem odnosa između količine vezanih i otpuštenih jona ( $R_{b/r}$ ) prema jednačini (Šćiban i dr., 2006):

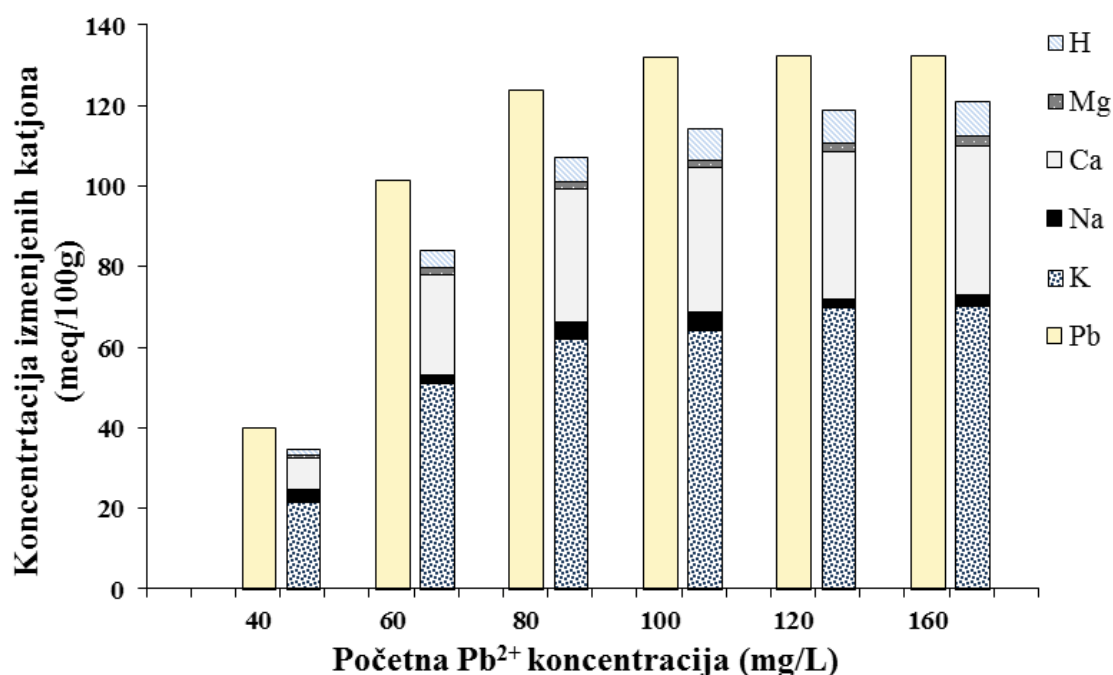
$$R_{b/r} = [M^{2+}] / \{ [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^+ / 2] + [K^+ / 2] + [H^+ / 2] \} \quad (27)$$

pri čemu je:  $[M^{2+}]$  koncentracija vezanog jona metala, dok  $[Ca^{2+}]$ ,  $[Mg^{2+}]$ ,  $[Na^+]$ ,  $[K^+]$ ,  $[H^+]$  predstavljaju koncentracije otpuštenog  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  i  $H^+$ , respektivno.

Ukoliko je vrednost  $R_{b/r}$  jednaka jedinici, jonska izmena je jedini mehanizam kojim se ostvaruje vezivanje jona metala za površinu adsorbensa, ali kada je vrednost  $R_{b/r} > 1$ , pored jonske izmene adsorpcija se ostvaruje i drugim mehanizmima. Sa porastom vrednosti ovog faktora se smanjuje udeo mehanizma jonske izmene.

U cilju potvrde mehanizma jonske izmene, na koji ukazuje i FTIR analiza uzoraka, pored količine  $\text{Pb}^{2+}$  jona u filtratima je merena i količina  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{H}^+$ . Adsorpcioni eksperimenti su vršeni pri različitim koncentracijama jona metala, a odnos između otpuštenih katjona i vezanih  $\text{Pb}^{2+}$  jona je praćen za svaku ispitivanu koncentraciju. Sadržaj  $\text{H}^+$  jona je izračunat na osnovu promene pH vrednosti rastvora tokom adsorpcionog eksperimenta, dok su količine ostali katjona određene merenjem na AAS. Vrednosti ovih parametara su date u Tabeli 18, dok je grafički prikaz predstavljen na Slici 42.

Na osnovu količine izmenjenih katjona (Tabela 18) se može uočiti da tokom adsorpcije  $\text{Pb}^{2+}$  jona primenom  $\text{HC}_{\text{act}}$  dolazi do vezivanja jona metala mehanizmom jonske izmene. Potvrda ovog mehanizma ukazuje da se između adsorbata i adsorbensa grade veze jonskog i kovalentnog karaktera. Iz tabele se može videti se joni  $\text{Pb}^{2+}$  u najvećoj meri izmenjuju sa  $\text{K}^+$  jonima, što je i očekivano s obzirom da je hidročad alkalno modifikovana primenom KOH rastvora, pri čemu su se  $\text{K}^+$  joni vezali za površinske funkcionalne grupe u hidročadi. Pored  $\text{K}^+$  jona, najveće učešće u mehanizmu uzimaju  $\text{Ca}^{2+}$  joni, dok je količina izmenjenih  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$  jona znatno manja. Analizom dobijenih rezultata (Slika 42) se može videti da prilikom porasta koncentracije  $\text{Pb}^{2+}$  jona u rastvoru, raste i količina pojedinačnih jona koja se izmenjuje. Međutim, vrednost faktora  $R_{b/r}$  varira sa porastom koncentracije  $\text{Pb}^{2+}$  jona, i sa porastom koncentracije se približava jedinici, što znači da se povećava i dominantnost ovog mehanizma. Generalno, ukupna količina izmenjenih katjona otpuštenih sa površine  $\text{HC}_{\text{act}}$ , je manja nego količina  $\text{Pb}^{2+}$  jona koja je uklonjena iz rastvora. Ovo ukazuje da se osim mehanizmom jonske izmene, uklanjanje  $\text{Pb}^{2+}$  jona dešava i nekim drugim mehanizmima. Dodatno, uklanjanje  $\text{Pb}^{2+}$  jona usled odigravanja jonske izmene doprinosi povećanju neuređenosti sistema što je rezultovalo povećanjem entropije sistema (Tabela 16).

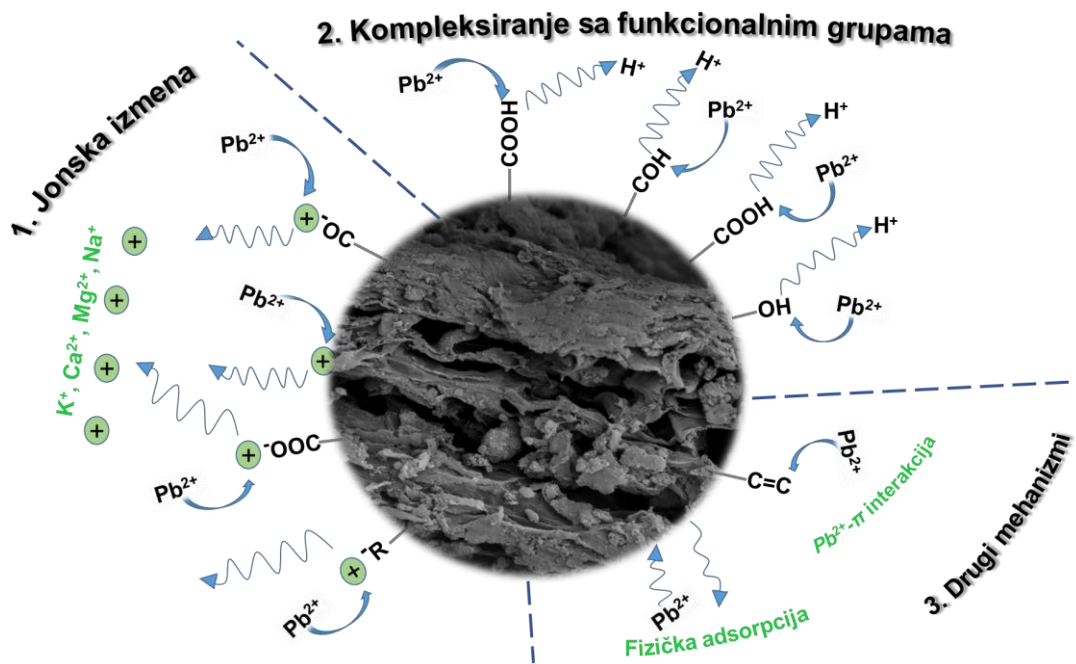


Slika 42. Odnos količine adsorbovanih i izmenljivih katjona tokom adsorpcije  $Pb^{2+}$  na  $HC_{act}$  pri različitim početnim koncentracijama rastvora

Tabela 18. Sadržaj i odnos katjona otpuštenih tokom adsorpcije  $Pb^{2+}$  na  $HC_{act}$

Koncentracija $Pb^{2+}$ (mg/L)	$Pb^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Na^+$	$K^+$	$H^+$	$R_{b/r}$
	(meq/100g)						
40	40	8	0,66	3,04	21,46	1,6	1,20
60	101,45	25	1,8	2,17	50,94	4	1,27
80	123,67	33	1,81	4,35	62,05	6	1,22
100	131,98	36	1,97	4,34	64,25	7,6	1,24
120	132,36	36,5	2,13	2,26	69,83	8,2	1,19
160	132,27	37	2,46	2,87	70	8,7	1,17

Sumiranjem rezultata FTIR i SEM-EDX analize hidročađi pre i posle adsorpcije, rezultata kinetičke studije, termodinamičkih parametara, kao i rezultata ispitivanog mehanizma jonske izmene, može se zaključiti da su glavni mehanizmi uklanjanja  $Pb^{2+}$  jona primenom  $HC_{act}$  jonska izmena, hemisorpcija i površinska kompleksacija. Šematski prikaz ovih mehanizama koji se dešavaju tokom uklanjanja  $Pb^{2+}$  jona je dat na Slici 43 (Petrović i sar., 2016b).



Slika 43. Grafički prikaz mehanizama adsorpcije  $Pb^{2+}$  jona na  $HC_{act}$



## **5. Zaključna razmatranja**

Predmet rada ove doktorske disertacije je optimizacija HTC procesa komine grožđa i primena odabrane hidročađi kao adsorbenta olova iz vodenih rasvora.

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Nakon HTC-a GP na različitim temperaturama (180, 200 i 220 °C), prinos čvrstog proizvoda-hidročađi opada sa 86 na 66 %.
- Rezultati elementarne analize hidročađi su pokazali da sa porastom temperature karbonizacije raste sadržaj C (od 49,48 do 60,51 %), HHV (od 21,64 do 26,13 MJ/kg) i ED (od 1,13 do 1,21), dok se sadržaj H (od 6,86 do 6,50 %), O (od 34,34 do 23,87 %), N (od 2,84 do 2,37 %), S (od 0,22 do 0 %), kao i EY (od 97,08 do 79,69) smanjuje. Ovo ukazuje da se gorivne karakteristike komine grožđa mogu značajno poboljšati HTC procesom i da se karbonizacijom na 220 °C dobija materijal visoke toplotne vrednosti koji se može upotrebljavati kao čvrsto gorivo.
- Tehničkom analizom uzoraka je utvrđeno da se sadržaj vezanog ugljenika karbonizacijom povećava proporcionalno porastu temperature, dok se sadržaj isparljivih materija smanjuje. Mali sadržaj isparljivih materija u dobijenim hidročađima je vrlo poželjan ukoliko se one koriste kao izvori energije jer je smanjena emisija štetnih gasova i gasova staklene bašte.
- Sadržaj pepela je direktno proporcionalan sadržaju neorganskih elemenata u dobijenim hidročađima, i oba parametra se smanjuju u HC- 180 i HC- 200, usled njihovog izluživanja u PW. Ipak, u HC-220 sadržaj pepela je blago povećava usled readsorpcije pojedinih elemenata (Ca, Mg, Fe i Si).
- DTA-TGA analizom je utvrđeno da se termalna degradacija GP odvija kroz tri stupnja koja ukazuju na prisustvo hemiceluloze, celuloze i lignina u ispitivanom materijalu. Degradacija hemiceluloze usled karbonizacije započinje na 180 °C, celuloze na 200 °C, dok je za degradaciju lignina potrebna viša temperatura procesa.
- FTIR i NIR spektroskopska analiza uzoraka je potvrdila da temperatura HTC procesa najviše utiče na strukturu dobijenih ugljeničnih materijala. Na osnovu promena u intenzitetima i pomeranja maksimuma vibracionih traka, zaključeno je da porastom reakcione temperature dolazi do veće degradacije strukturalnih

vlakana GP pri čemu raste aromatičnost dobijenih hidročadi. Rezultati takođe pokazuju i da su za konverziju komine u hidročađ odgovorne reakcije dehidratacije i dekarboksilacije.

- Rezultati analize sadržaja neorganskih elemenata u procesnoj vodi potvrđuju prethodna zapažanja koja se odnose na ispiranje neorganskih elemenata iz hidročadi u PW, odnosno njihovu readsorpciju od strane HC-220.
- Rezultati spektroskopske i analize sadržaja pojedinačnih organskih komponenti u dobijenim PW ukazuju na prisustvo različitih fragmenata degradacije polisaharida iz lignocelulozne biomase čiji se sadržaj povećava sa porastom temperature HTC-a. Ovim se potvrđuje ranije uočen trend da sa porastom temperature karbonizacije dolazi do intenzivnije degradacije strukturnih vlakana GP usled hidrolize, dehidratacije i dekarboksilacije. U uzorku PW-220 sadržaj 5-HMF, fenolnih komponenti i različitih monomera raste, dok se sadržaj organskih kiselina smanjuje.
- Na osnovu rezultata antioksidativnih testova pokazano je da povećanje reakcione temperature sa 180 na 200 °C povećava efikasnost ekstrakcije polifenolnih komponenti iz GP, a samim tim i TAC, dok dalje povećanje temperature dovodi do degradacije ekstrahovanih komponenti i smanjenja TAC.
- Preliminarni adsorpcioni eksperimenti pokazali su da HC-220 ima najbolje adsorpcione karakteristike za uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona, i da se nakon aktivacije primenom 2 M KOH značajno povećava adsorpcioni kapacitet primenjene čadi sa 27,8 na 137,0 mg/g.
- Operativni parametri, kao što su: pH vrednost sredine, količina adsorbensa, početna koncentracija jona metala u rastvoru, vreme kontakta i temperature adsorpcionog sistema imaju veliki uticaj na adsorpciju  $Pb^{2+}$  jona iz vodenih rastvora. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata utvrđene su optimalne vrednosti parametara za najoptimalnije uklanjanje  $Pb^{2+}$  jona upotrebom HC-220 i  $HC_{act}$  (pH 5,0; doza= 0,5 g/L; c=100 mg/L; t=60 min i sobna temperatura).
- Primenom kinetičkih modela pseudo-prvog, pseudo-drugog reda i modela međučestične difuzije utvrđeno je da se eksperimentalni rezultati najbolje mogu opisati modelom pseudo-drugog reda. Ovo ukazuje da se vezivanje  $Pb^{2+}$  jona na

HC-220 i HC<sub>act</sub> odigrava hemijskom adsorpcijom. Model međučestične difuzije pokazuje da se uklanjanje Pb<sup>2+</sup> jona odigrava kroz dve simultane faze.

- Poređenjem eksperimentalnih rezultata sa Lengmirovim, Frojndlihovim i Sipsovim modelima izoterma, utvrđeno je da se proces adsorpcije Pb<sup>2+</sup> jona na HC<sub>act</sub> najbolje može opisati Sipsovim adsorpcionim modelom. Maksimalni adsorpcioni kapacitet izračunat na osnovu Sipsovog modela iznosi 139,0 mg/g. Na osnovu parametara utvrđeno je da je proces adsorpcije povoljan i da HC<sub>act</sub> ima afinitet da stupa u interakciju sa Pb<sup>2+</sup> jonima pod datim uslovima.
- Termodinamički parametri pokazuju da je adsorpcija Pb<sup>2+</sup> na HC<sub>act</sub> po prirodi spontan, egzoterman i favorizovan proces tokom kog raste neuređenost u sistemu čvrsto/tečno.
- Na osnovu rezultata karakterizacije ispitivanih materijala pre i posle adsorpcije Pb<sup>2+</sup> jona (SEM-EDX i FTIR), kinetičkih modela i ispitivanja mehanizma jonske izmene, došlo se do zaključka da je za adsorpciju Pb<sup>2+</sup> jona na HC<sub>act</sub> odgovorno više mehanizama, i to: (1) površinska kompleksacija sa KFG; (2) Pb<sup>2+</sup>- $\pi$  interakcija između *d*-elektrona metala i C=C grupa i (3) jonska izmena.

## 6. Zaključak

Na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih u ovom radu uspostavljena je korelacija između strukturnih parametara otpadne biomase i karakteristika njenih proizvoda karbonizacije, ugljeničnog materijala-hidročadi i procesne vode. Omogućeno je bolje razumevanje uticaja temperature, kao najbitnijeg procesnog parametra, na karakteristike proizvoda, kao i optimizacija procesa hidrotermalne konverzije komine grožđa u cilju dobijanja proizvoda sa najboljim karakteristikama za dalju primenu. Na osnovu saznanja iz ovog rada se može zaključiti da su dobijene hidročadi perspektivni adsorbensi metala iz vodenih rastvora i potencijalni energenti, dok se procesne vode mogu iskoristiti kao prekursori za ekstrakciju bitnih hemikalija. Prilagođavanjem reakcionih parametara, omogućen je razvoj novog i efikasnog adsorbensa olova iz vodenih rastvora na bazi hidročadi od komine grožđa, dok je alkalnom modifikacijom obezbeđeno višestruko poboljšanje njegovih adsorpcionih karakteristika. Adsorpcioni procesi na površini ispitivanih hidročadi prikazani su sa aspekta adsorpcionih izoterma, kinetike i termodinamike adsorpcije, i pružen je uvid u mehanizme uklanjanja olova na površini hidročadi. Rezultati ove doktorske disertacije doprinose razvoju nove tehnologije za dobijanje proizvoda široke upotrebne vrednosti iz otpadne komine grožđa, pri čemu se obezbeđuje održivo upravljanje otpadnom biomasom i zatvaranje životnog ciklusa proizvoda.

# LITERATURA

- Abdi H, 2010. Partial least square regression, projection on latent structure regression, PLS-Regression. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2, 97-106.
- Alatalo S.M., Repo E., Mäkilä E., Salonen, J., Vakkilainen E., Sillanpää M., 2013. Adsorption behavior of hydrothermally treated municipal sludge & pulp and paper industry sludge. *Bioresource Technol.* 147, 71-76.
- An H.K., Park B.Y., Kim D.S., 2001. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Res.*, 35, 3551-3556.
- Anastopoulos I., Massas I., Ehaliotis C., 2013. Composting improves biosorption of  $Pb^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved. *Chem. Eng. J.*, 231, 245-254.
- Arnao M.B., Cano A., Acosta M., 1999. Methods to measure the antioxidant activity in plant material. A comparative discussion. *Free Radic. Res.*, 31, 89-96.
- Avery S.V, Tobin, J. M., 1993. Mechanism of adsorption of hard and soft metal ions to *Saccharomyces cerevisiae* and influence of hard and soft anions. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 2851-2856.
- Awwad N.S., El-Nadi Y.A., Hamed M.M., 2013. Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process. *Chem. Eng. Process.*, 74, 69-74.
- Bach Q.V., 2015. Wet Torrefaction of Biomass-Production and Conversion of Hydrochar. Faculty of Engineering Science and Technology, Norwegian University of Science and Technology.
- Basso D., Castello D., Baratieri M., Fiori L., 2013. Hydrothermal carbonization of waste biomass: progress report and prospects. 21st European Biomass Conference and Exhibition, Copenhagen, Denmark, 1478-1487.
- Baumgaertel T., Kluth H., Epperlein K., Rodehutschord M., 2007. A note on digestibility and energy value for sheep of different grape pomace. *Small Ruminant Res.*, 67, 302-306.
- Bayrak E., 2013. Utilization of wine waste for fermentation processes. İzmir Institute of Technology, Izmir, 1-59.

- Berge N.D., Kammann C., Ro K., Libra J., 2013. Environmental application of hydrothermal carbonization technology: biochar production, carbon sequestration, and waste conversion. Sustainable carbon materials from hydrothermal processes. John Wiley & Sons, Ltd, 295-340.
- Bergius F., 1931. Chemical reactions under high pressure. Nobel Foundation (Lecture Note). 1-33.
- Burin V.M., Falcão L.D., Gonzaga L.V., Fett R., Rosier J.P., Bordignon-Luiz M.T., 2010. Colour, phenolic content and antioxidant activity of grape juice. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 30, 1027-1032.
- Cao X., Ro K.S., Libra J.A., Kammann C.I., Lima I., Berge N., Li L., Li Y., Chen N., Yang J., Deng B., Mao J., 2013. Effects of Biomass Types and Carbonization Conditions on the Chemical Characteristics of Hydrochars. *J. Agric. Food Chem.*, 61, 9401–9411.
- Chen W., Zhong L.X., Peng X.W., Wang K., Chen Z.F., Sun R.C., 2014. Xylan-type hemicellulose supported palladium nanoparticles: a highly efficient and reusable catalyst for the carbon–carbon coupling reactions. *Catal. Sci. Technol.*, 4, 1426-1435.
- Cheng G.W., Breen P.J., 1991. Activity of phenylalanine ammonia-lyase (PAL) and concentrations of anthocyanins and phenolics in developing strawberry fruit. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.*, 116, 865-869.
- Child M., 2014. Industrial-scale hydrothermal carbonization of waste sludge materials for fuel production. Lappeenranta University of Technology, Finland.
- Christ K., Burritt R., 2013. Critical environmental concerns in wine production: an integrative review, *J. Clean. Prod.*, 53, 232-242.
- Coates J., 2000. Interpretation of infrared spectra, a practical approach, in: R.A.Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, 10815–10837.
- Crini G., Badot P.M., 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal by aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.*, 33, 399-447.

- Crist R.H., Martin J.R., Guptill P.W., Eslinger J.M., Crist D.R., 1990. Interaction of metals and protons with algae. 2. Ion exchange in adsorption and metal displacement by protons. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 337-342.
- Ćeranić M., 2015. Uticaj procesnih parametara na pirolizu i gasifikaciju oklaska kukuruza. Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
- Čerović Lj., Milonjić S., Todorović M., Trtanj M., Pogožhev Y., Blagoveschenskii Y., Levashov E., 2007. Point of zero charge of different carbides. *Colloids Surface. A.*, 297, 1-6.
- Dahri M.K., Kooh M.R.R., Lim L.B.L., 2014. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. *J. Environ. Chem. Engin.*, 2, 1434-1444.
- De Jong W., Unal O., Andries J., Hein K.R.G., Spliethoff H., 2003. Thermochemical conversion of brown coal and biomass in a pressurised fluidised bed gasifier with hot gas filtration using ceramic channel filters: measurements and gasifier modeling. *Appl. Energ.*, 74, 425-437.
- Demirbas A., 2001. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energ. Convers. Manage.*, 42, 1357-1378.
- Demir-Cakan R., Baccile N., Antonietti M., Titirici M.M., 2009. Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. *Chem. Mater.*, 21, 484-490.
- Di Blasi C., 2008. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progr. Energ. Combust. Sci.*, 34, 47-90.
- Du Z., Mohr M., Ma X., Cheng Y., Lin X., Liu Y., Zhou W., Chen P., Ruan R., 2012. Hydrothermal pretreatment of microalgae for production of pyrolytic bio-oil with a low nitrogen content. *Bioresource Technol.*, 120, 13-18.
- Dundar M., Nuhoglu C., Nuhoglu Y., 2008. Biosorption of Cu(II) ions onto the litter of natural trembling poplar forest. *J. Hazard. Mater.*, 151, 86-95.
- Dwivedi A.D., Dubey S.P., Gopal K., Sillanpää M., 2011. Strengthening adsorptive amelioration: Isotherm modeling in liquid phase surface complexation of Pb(II) and Cd (II) ions. *Desalination*, 267, 25-33.



- Dorđević S.Đ., Dražić V.J., 1990. Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Elaigwu S.E., Rocher V., Kyriakou G., Greenway G.M., 2014. Removal of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution using chars from pyrolysis and microwave-assisted hydrothermal carbonization of *Prosopis africana* shell. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 3467-3473.
- Elaigwu S.E., Greenway G.M., 2016. Chemical, structural and energy properties of hydrochars from microwave-assisted hydrothermal carbonization of glucose. *Int. J Ind. Chem.*, 7, 449-456.
- Fifield F.W, Haines P.J., 2000. Environmental analytical chemistry. Blackwell Science Ltd, Oxford.
- Fiol N., Villaescusa I., 2009. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. *Environ. Chem. Lett.*, 7, 79-84.
- Freundlich H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *J. Phys.Chem.*, 57, 384-470.
- Fuertes A.B., Arbestain M.C., Sevilla M., Maciá-Agulló J.A., Fiol S., López R., Smernik R.J., W.P.Aitkenhead, Arce F., Macias F., 2010. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Aust. J Soil Res.*, 48, 618-626.
- Funke A., Ziegler F., 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 4, 160-177.
- Garcia-Maraver A., Salvachua D., Martinez M.J., Diaz L.F., Zamorano M., 2013. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste Manage.*, 33, 2245-2249.
- Giles C.H., Macewans T.H., Nakhwa N., Smith D., 1960. Studies in Adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 111, 3973-3993.
- Glaser B., Haumaier L., Guggenberger G., Zech W., 2001. The "Terra Preta" phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, 88, 37-41.

- Goyal H.B., Seal D., Saxena R.C., 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources a review. *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, 12, 504-517.
- Guimaraes C.C., Simeone M.L.F., Parrella R.A.C., Sena M.M., 2014. Use of NIRS to predict composition and bioethanol yield from cell wall structural components of sweet sorghum biomass. *Microchem. J.*, 117, 194-201.
- Guyo G., Mhonyera J., Moyo, M., 2015. Pb (II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover-A comparative study. *Process Saf. Environ.*, 93, 192-200.
- Hale S.E., Alling V., Martinsen V., Mulder J., Breedveld G.D., Cornelissen G., 2013. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere*, 91, 1612-1619.
- Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T., 1966. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 5, 212-223.
- Hamid S.B.A., Chowdhury Z.Z., Zain S.M., 2014. Base catalytic approach: a promising technique for the activation of biochar for equilibrium sorption studies of copper, Cu (II) ions in single solute system. *Materials*, 7, 2815-2832.
- He W., Hu H., 2013. Prediction of hot-water-soluble extractive, pentosan and cellulose content of various wood species using FT-NIR spectroscopy. *Bioresource Technol.*, 140, 299-305.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34, 451-465.
- Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., 2011. Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass. *Energ. Fuels*, 25, 1802-1810.
- <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/Lignin.png>, posećeno 24.05.2016.
- [http://www.ingeliahtc.com/English/carbonizacion\\_biomasa.htm](http://www.ingeliahtc.com/English/carbonizacion_biomasa.htm), posećeno 21.05.2016.
- <http://www.vinskivodic.rs/pub/Vinogradarska-mapa-srbije-A3.png>, posećeno 20.06.2016.
- Huisman W., 2003. In *Optimising Harvesting and Storage Systems for Energy Crops in the Netherlands*. International Conference on Crop Harvesting and Processing, Louisville, KY, Feb 9-11.

- Jain A., Balasubramanian R., Srinivasan M.P., 2015. Tuning hydrochar properties for enhanced mesopore development in activated carbon by hydrothermal carbonization. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 203, 178-185.
- Jain A., Balasubramanian R., Srinivasan M.P., 2016. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. *Chem. Eng. J.*, 283, 789-805.
- Jin F., Enomoto H., 2011. Rapid and highly selective conversion of biomass into value-added products in hydrothermal conditions: chemistry of acid/basecatalysed and oxidation reactions. *Energy Environ. Sci.*, 4, 382-397.
- Johnson R.S., 2012. Hydrothermal Processing of Biomass and Related Model Compounds. Energy Research Institute, The University of Leeds, Leeds, 21-25.
- Kabyemela B.M., Adschiri T., Malaluan R.M., Arai K., 1999. Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2888-2895.
- Kambo H.S., 2014. Energy Densification of Lignocellulosic Biomass via Hydrothermal Carbonization and Torrefaction. The University of Guelph, Ontario, Kanada.
- Kambo S.H., Dutta A., 2014. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. *Appl. Energ.*, 135, 182-191.
- Kambo H.S., Dutta A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 45, 359-378.
- Khaled A., Nemr E.A., El-Sikaily A., Abdelwahab O., 2008. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.*, 165, 100-110.
- Khalil J., 2011. Pulsed electric field (P.E.F) and pectinase for the extraction of polyphenols from grape pomace and peel. Food Science and Technology Department, Univerzitet Nebraska, Nebraska.
- Khan A.A., Jong W., Jansens P.J., Spliethoff H., 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies, *Fuel Process. Technol.*, 90, 21-50.
- Kim D., Lee K., Park K.Y., 2014. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel*, 130, 120-125.

- Kinniburgh D.G., 1986. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 20, 895-904.
- Kohler A., Kirschner C., Oust A., Martens H., 2005. Extended multiplicative signal correction as a tool for separation and characterization of physical and chemical information in Fourier transform infrared microscopy images of cryo-sections of beef loin. *Appl. Spectrosc.*, 59, 707-716.
- Kong L., Miao P., Qin J., 2013. Characteristics and pyrolysis dynamic behaviors of hydrothermally treated microcrystalline cellulose. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 100, 67-74.
- Kosanić T., 2015. Uticaj procesnih parametara na pirolizu drvne biomase. Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.
- Kragović M., Daković A., Sekulić Ž., Trgo M., Ugrina M., Perić J., Gatta G.D., 2012. Removal of lead from aqueous solutions by using the natural and Fe(III)-modified zeolite. *App. Surf. Sci.*, 258, 3667-3673.
- Kruse A., Dinjus E., Troger N., 2011. Hydrothermal Carbonization-1. Influence of Lignin in Lignocelluloses. *Chem. Eng. Technol.*, 34, 2037-2043.
- Kruse A., Funke A., Titirici M.M., 2013. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 17, 515-521.
- Kumar S., Loganathan V.A., Gupta R.B., Barnett M.O., 2011. An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *J. Environ. Manage.*, 92, 2504-2512.
- Lagergren S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gel ster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, 24, 1-39.
- Langmuir L., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1368.
- Lazarević S.S., 2012. Proučavanje uticaja različitih postupaka modifikacije na fizičko-hemijske karakteristike i sorpciona svojstva sepiolita. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Lewis I.C., Singer L.S., 1969. The carbonization of aromatic hydrocarbons. *Am. Chem. Soc.* 13, 86-100.

- Li J.X., Chen S.Y., Sheng G.D., Hu J., Tan X.L., Wang X.K., 2011. Effect of surfactants on Pb(II) adsorption from aqueous solutions using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.*, 166, 551-558.
- Libra J., Ro K., Kamman C., Funke A., Berge N.D., Neubauer Y., Titirici M.M., Fuhner C., Bens O., Kern J., Emmerich K.H., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2, 89-124.
- Liu H., Xiang B., Qu L., 2006. Structure analysis of ascorbic acid using near-infrared spectroscopy and generalized two-dimensional correlation spectroscopy. *J. Mol. Struct.*, 794, 12-17.
- Liu Z., Quek A., Hoekman S.K., Balasubramanian R., 2013. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103, 943-949.
- Liu Z., Hoekman S.K., Balasubramanian R., Zhang F.S., 2015. Improvement of fuel qualities of solid fuel biochars by washing treatment. *Fuel Process. Technol.*, 134, 130-135.
- Liu Z., Zhang F., 2009. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. *J. Hazard. Mater.*, 167, 933-939.
- Lu B., Xu A., Wang J., 2014. Cation does matter: how cationic structure affects the dissolution of cellulose in ionic liquids. *Green Chem.*, 16, 1326-1335.
- Lu H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, W., Wang, S., Qiu, R., 2012. Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Res.* 46, 854-862.
- Lynam J., Reza M., Vasquez V., Coronella C., 2012. Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 99, 271-273.
- Lynam J.G., Coronella C.J., Yan W., Reza M.T., Vasquez V.R., 2011. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technol.*, 102, 6192-6199.
- Malghani S., Juschke E., Baumert J., Thuille A., Antonietti M., Trumbore S., Gleixner G., 2015. Carbon sequestration potential of hydrothermal carbonization char (hydrochar) in two contrasting soils; results of a 1-year field study. *Biol. Fertil. Soils*, 51, 123-134.

- Marinković S., Laušević Z., Polovina M., 1999. Savremeni karbonski materijali. Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd
- Martens H., Nielsen J.P., Engelsen S.B., 2003. Light scattering and light absorbance separated by extended multiplicative signal correction. Application to near-infrared transmission analysis of powder mixtures. *Anal. Chem.*, 75, 394-404.
- Mazza G., Maniati E., 1993. Anthocyanins in fruits vegetables and grains. Boca Raton FL: CRC Press, 10-362.
- Mazza, G. 1995. Anthocyanins in grape and grape products. *Critical Review of Food Science and Nutrition*, 35, 341-371.
- Mihajlović M., Perišić N., Pezo L., Sojanović M., Milojković J., Petrović M., Petrović J., 2014. Optimization of process parameters to obtain NH<sub>4</sub>-clinoptilolite as a supplement to ecological fertilizer. *Clay Miner.*, 49, 735-745.
- Milojković J., 2015. Biosorpcija odabranih teških metala kompostom *Myriophyllum Spicatum*. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Milojković J., Mihajlović M., Stojanović M., Lopičić Z., Petrović M., Šoštarić T., Ristić M., 2014. Pb (II) removal from aqueous solution by *Myriophyllum spicatum* and its compost: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 89, 662-670.
- Milonjić S.K., Ruvarac A.Lj., Susić M.V., 1975. The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. *Thermochim. Acta*, 2, 261-266.
- Mitić D.L., 2012. Uklanjanje teških metala iz vode biosorbentom na bazi *Lagenaria vulgaris*. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
- Mohan D., Singh P., Sarswat A., Steele P.H., Pittman Jr, C.U., 2015. Lead sorptive removal using magnetic and nonmagnetic fast pyrolysis energy cane biochars. *J. Colloid Interface Sci.*, 448, 238-250.
- Moor W.J., 1976. B. Fizička hemija, II izdanje, Naučna knjiga, Beograd.
- Morsy N., Sun D.W., 2013. Robust linear and non-linear models of NIR spectroscopy for detection and quantification of adulterants in fresh and frozen-thawed minced beef. *Meat Sci.*, 93, 292-302.
- Mukherjee A., Zimmerman A.R., Harris W., 2011. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163, 247-255.

- Mumme J., Eckervogt L., Pielert J., Diakite M., Rupp F., Kern J., 2011. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage, *Bioresource Technol.*, 102, 9255-9260.
- Muller J.B., Vogel F., 2012. Tar and coke formation during hydrothermal processing of glycerol and glucose. Influence of temperature, residence time and feed concentration. *J. Supercrit. Fluids*, 70, 126-136.
- Murray J.B., Evans D.G., 1972. The brown-coal/water system: Part 3. Thermal dewatering of brown coal. *Fuel*, 51, 290-296.
- Naseem R., Tahir S.S., 2001. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Water Res.*, 35, 3982-3986.
- Nelson D.A., Molton P.M., Russell J.A., Hallen R.T., 1984. Application of direct thermal liquefaction for the conversion of cellulosic biomass. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 471-475.
- Pala M., Kantarli I.C., Buyukisik H.B., Yanik J., 2014. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technol.*, 161, 255-262.
- Parshetti, G.K., Hoekman, S.K., Balasubramanian, R., 2013. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresour. Technol.* 135, 683-689.
- Pearson K., 1901. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philos. Mag.*, 2, 559-572.
- Petrović J., Perišić N., Dragišić Maksimović J., Maksimović V., Kragović M., Stojanović M., Laušević M., Mihajlović M., 2016a. Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 118, 267-277.
- Petrović J., Stojanović M., Milojković J., Petrović M., Šoštarić T., Laušević M., Mihajlović M., 2016b. Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution. *J. Environ. Manage.*, 182, 292-300.
- Petrović M., Šoštarić T., Stojanović M., Milojković J., Mihajlović M., Stanojević M., Stanković S., 2016c. Removal of Pb<sup>2+</sup> ions by raw corn silk (*Zea mays L.*) as a novel biosorbent. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 58, 407-416.

- Poerschmann J., Weiner B., Wedwitschka H., Zehnsdorf A., Koehler R., Kopinke F.D., 2015. Characterization of biochars and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of *Elodea nuttallii*. *Bioresource Technol.*, 189, 145-153.
- Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjöberg S., Wanner H., 2009. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The  $Pb^{2+} + OH^{-}$ ,  $Cl^{-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , and  $PO_4^{3-}$  systems (IUPAC Technical Report)\*. *Pure Appl. Chem.*, 81, 2425-2476.
- Ranković-Vasić Z., 2013. Uticaj ekološkog potencijala lokaliteta na biološka i antioksidativna svojstva sorte vinove loze Burgundac crni (*Vitis Vinifera* L.). Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Regmi P., Moscoso J.L.G., Kumar S., Cao X., Mao J., Schafran G., 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *J. Environ. Manage.*, 109, 61-69.
- Reza, M.T. 2011. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. University of Nevada, Reno.
- Reza M.T., Lynam J.G., Uddin M.H., Coronella C.J., 2013. Hydrothermal carbonization: fate of inorganics, *Biomass Bioener.*, 49, 86-94.
- Reza M.T., Becker W., Sachsenheimer K., Mumme J., 2014a. Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. *Bioresource Technol.*, 161, 91-101.
- Reza M.T., Uddin M.H., Lynam J.G., Coronella C.J., 2014b. Engineered pellets from dry torrefied and HTC biochar blends. *Biomass Bioener.*, 63, 229-238.
- Reza M.T., Wirth B., Luder U., Werner M., 2014c. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technol.*, 169, 352-361.
- Robbiani Z., 2013. Hydrothermal carbonization of biowaste/fecal sludge; Conception and construction of a HTC prototype research unit for developing countries. Dept. Of Mechanical Engineering ETHZ, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich.



- Rodríguez-Pineiro A.M., Rodríguez-Berrocal F.J., Paez de la Cadena M., 2007. Improvements in the search for potential biomarkers by proteomics: Application of principal component and discriminant analyses for two-dimensional maps evaluation. *J. Chromatogr. B*, 849, 251-260.
- Román S., Nabais J.M.V., Laginhas C., Ledesma B., González J.F., 2012. Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass, *Fuell Process. Technol.*, 103, 78-83.
- Savage P.E., Levine R.B., Huelsman C.M., 2010. Hydrothermal processing of biomass: thermochemical conversion of biomass to liquid. Chapter 8, *Roy. Soc. Chem.*, 192-220.
- Sevilla M., Fuertes A.B., 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47, 2281-2289.
- Sevilla M., Macia-Agullo J.A., Fuertes A.B., 2011. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO<sub>2</sub>: Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass Bioenerg.*, 35, 3152-3159.
- Sevilla M., Titirici M.M., 2012. Hydrothermal carbonization: a greener route towards the synthesis of advanced carbon materials. *Bol. Grupo Espanol Carbon*. 25, 7-17.
- Sevilla M., Falco C., Titirici M.M., Fuertes A.B., 2012. High-performance CO<sub>2</sub> sorbents from algae. *RSC Adv.*, 2, 12792-12797.
- Shin E.C., Craft B.D., Pegg R.B., Phillips R.D., Eitenmiller R.R., 2010. Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA). *Food Chem.*, 119, 1262-1270.
- Shultz J.I., Bell R.K., Rains T.C., Menis O., 1972. Methods of Analysis of NBS Clay Standards, *Nat. Bur. Stand., Spec. Publ.* 260-37, Washington, D.C.,US.
- Singh A., Kumar D., Gaur J. P., 2008. Removal of Cu (II) and Pb (II) by *Pithophora oedogonia*: sorption, desorption and repeated use of the biomass. *J. Hazard. Mater.*, 152, 1011-1019.
- Singleton V.L., Rossi Jr. J.A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Viticult.*, 16, 44-158.
- Sips R., 1948. On the structure of a catalyst surface. *J. Chem. Phys.*, 16, 490-495.

- Sokić M., Matković V., Marković B., Manojlović V., Štrbac N., Živković D., Kamberović Ž., 2016. Complex sulphide-barite ore leaching in ferric chloride solution. *Metall. Mater. Eng.*, 22, 81-89.
- Spataru A., 2014. The use of hydrochar as a low cost adsorbens for heavy metal and phosphate removal from wastewater. Ghent University, Ghent, Belgium.
- Subagyono D.J.N., Marshall M., Jackson W.R., Chaffee A.L., 2015. Pressurized thermal and hydrothermal decomposition of algae, wood chip residue, and grape marc: a comparative study. *Biomass Bioenerg.*, 76, 141-157.
- Sun K., Tang J., Gong Y., Zhang H., 2015. Characterization of potassium hydroxide (KOH) modified hydrochars from different feedstocks for enhanced removal of heavy metals from water. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 16640-16651.
- Šćiban M., Klačnja M., Škrbić B., 2006. Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *J. Hazard. Mater.*, 136, 266-271.
- Šoštarić T., 2016. Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora biosorbentom na bazi koštica kajsija kao otpadne biomase. Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Tain Z., Qiu Y., Zhou J., Zhao X., Cai J., 2016. The direct carbonization of algae biomass to hierarchical porous carbons and CO<sub>2</sub> adsorption properties. *Mater. Lett.*, 180, 162-165.
- Takeuchi Y., Jin F., Tohji K., Enomoto H., 2008. Acid catalytic hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into useful substances. *J. Mater. Sci.*, 43, 2472-2475.
- Tekin K., Karagöz S., Bektaş S., 2014. A review of hydrothermal biomass processing. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 40, 673-687.
- Titirici M.M., Thomas A., Antonietti M., 2007. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO<sub>2</sub> problem?. *New J. Chem.*, 31, 787-789.
- Titirici M.M., 2013. Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes. School of Engineering and Materials Science, London, izdavač: John Wiley & Sons, Ltd, 27-30.

- Trakal L., Šigut R., Šillerova H., Faturikova D., Komarek M., 2014. Copper removal from aqueous solution using biochar: effect of chemical activation. *Arab. J. Chem.*, 7, 43-52.
- Tsubaki S., Sakamoto M., Azuma J., 2010. Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from tea residues under autohydrolytic conditions. *Food Chem.*, 123, 1255-1258.
- Volesky B., 2004. Equilibrium biosorption performance. In: *Sorption and biosorption* BV-Sorbex, Inc., Montreal, 103-116.
- Vozhdayev G.V., 2014. Utilization of Aqueous Product Generated by Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass. *Doktorska disertacija*, University of Minnesota, USA, 1-2.
- Vukčević M., 2013. Uticaj morfologije i površinskih grupa nanoporoznih ugljeničnih materijala na adsorpciju pesticida iz vode. *Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd*.
- Wang Z., Liu G., Zheng, H., Li F., Ngo H.H., Guo W., Liu C., Chen L., Xing B., 2015a. Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution. *Bioresource Technol.* 177, 308-317.
- Wang G., Zhang S., Yao P., Chen Y., Xu X., Li T., Gong G., 2015b. Removal of Pb (II) from aqueous solutions by *Phytolacca americana* L. biomass as a low cost biosorbent. *Arab. J. Chem.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.06.011>
- Weber W., Morris J., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.*, 89, 31-60.
- Wereko-Brobby C.Y., Hagen E.B., 1996. *Biomass Conversion and Technology*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- WHO, 2011. *Guidelines for Drinking-water Quality* WHO 2011 fourth edition.
- Wiedner K., Naisse C., Rumpel C., Pozzi A., Wieczorek P., Glaser B., 2013. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization - What makes the difference, temperature or feedstock?. *Org. Geochem.*, 54, 91-100
- Williams P.T., Basler S., 1993. The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor. *Fuel*, 72, 151-159.
- Wold S., Sjöström M., Eriksson L., 2001. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometr. Intell. Lab.*, 58, 109-130.

- Woodward G., Kroon P., Cassidy A., Kay C., 2009. Anthocyanin stability and recovery: implications for the analysis of clinical and experimental samples. *J. Agr. Food Chem.*, 57, 5271-5278.
- Wu Q., Li W., Liu S., Jin C., 2016. Hydrothermal synthesis of N-doped spherical carbon from carboxymethylcellulose for CO<sub>2</sub> capture. *Appl. Surf. Sci.*, 369, 101-107.
- Xiao L., Shi Z., Xu F., Sun R., 2012. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technol.*, 118, 619-623.
- Xu D., Tan X.L., Chen C.L., Wang X.K., 2008. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Appl. Clay Sci.*, 41, 37-46.
- Xue J., Yang Z., Han L., Liu Y., Liu Y., Zhou C., 2015. On-line measurement of proximates and lignocellulose components of corn stover using NIRS. *Appl. Energ.*, 137, 18-25.
- Xue Y., Gao B., Yao Y., Inyang M., Zhang M., Zimmerman A.R., Ro K.S., 2012. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. *Chem. Eng. J.*, 200, 673-680.
- Yan W., Acharjee T.C., Coronella C.J., Vasquez V.R., 2009. Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass. *Environ. Prog. Sustain. Energ.*, 28, 435-440.
- Yan W., Hoekman S.K., Broch A., Coronella C.J., 2014. Effect of hydrothermal carbonization reaction parameters on the properties of hydrochar and pellets. *Environ. Prog. Sustain. Energy.*, 33, 676-680.
- Yang W., Wang H., Zhang M., Zhu J., Zhou J., Wu S., 2016. Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo. *Bioresource Technol.*, 205, 199-204.
- Yu J., Ahmedna M., 2013. Functional components of grape pomace: their composition, biological properties and potential applications. *Int. J. Food Sci. Tech.*, 48, 221-237.
- Yu J., Tong M.S., Li X.B., 2007. A simple method to prepare poly(amic acid)-modified biomass for enhancement of lead and cadmium adsorption. *Biochem. Eng. J.*, 33, 126-133.

Zhao L., Chen X., Wang X., Zhan Y., Wei W., Sun Y., Antonetti M., Titirici M.M.,  
2010. One-step solvothermal synthesis of a carbon@TiO<sub>2</sub> dyade structure  
effectively promoting visible-light photocatalysis. *Adv. Mater.*, 22, 3317-3321.

## BIOGRAFIJA AUTORA

Jelena Petrović, master hemičar, rođena je 16 aprila 1987. godine u Šapcu. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Šapcu. Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Univerziteta u Novom Sadu, upisala je školske 2006/2007. godine, odsek Opšta hemija. Diplomirala je 2010. godine i upisala Master studije na katedri za Analitičku hemiju školske 2010/2011. Master studije je završila 2011. godine odbranom master rada pod nazivom “Primenljivost elektrode na bazi srebro-amalgama za voltometrijsko proučavanje odabranih fotokatalitičkih sistema za razgradnju imidakloprida”, ocenom 10.

Doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemija, pod mentorstvom prof. dr Mile Lušević, upisala je školske 2012/2013. godine. Sve ispite predviđene studijskim planom i programom je položila sa prosečnom ocenom 9,82. Završni ispit na doktorskim studijama pod temom „Hidrotermalna karbonizacija otpadne biomase“ odbranila je sa ocenom 10.

Tokom kratkog perioda u 2013. godini je radila u kompaniji Hemofarm STADA A. D. Od avgusta 2013. godine zaposlena je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Laboratoriji za hemijska ispitivanja. U zvanje istraživač saradnik izabrana je u aprilu 2014. godine.

## **Naučni radovi M20 kategorije proistekli iz doktorske disertacije:**

1. Jelena Petrović, Mirjana D. Stojanović, Jelena V. Milojković, Marija S. Petrović, Tatjana D. Šoštarić, Mila D. Laušević, Marija L. Mihajlović (2016) Alkali modified hydrochar of grape pomace as a perspective adsorbent of  $Pb^{2+}$  from aqueous solution, *Journal of Environmental Management*, 182, 292-300 (M21; IF(2016): 3,131; ISSN 0301-4797)

2. Jelena Petrović, Nebojša Perišić, Jelena Dragišić Maksimović, Vuk Maksimović, Milan Kragović, Mirjana Stojanović, Mila Laušević, Marija Mihajlović (2016) Hydrothermal conversion of grape pomace: Detailed characterization of obtained hydrochar and liquid phase, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 267-277 (M21; IF(2016): 3,652; ISSN 0165-2370)

**Prilog 1.**

**Izjava o autorstvu**

Potpisani-a Jelena Petrović

broj indeksa 4028/2012

**Izjavljujem**

da je doktorska disertacija pod naslovom

Optimizacija procesa hidrotermalne karbonizacije komine grožđa i primena dobijene  
hidročadi

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



**Prilog 2.**

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije  
doktorskog rada**

Ime i prezime autora: Jelena Petrović

Broj indeksa: 4028/2012

Studijski program: Hemija

Naslov rada: Optimizacija procesa hidrotermalne karbonizacije  
komine grožđa i primena dobijene hidročađi

Mentor: dr Mila Laušević

Potpisani/a: Jelena Petrović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portal **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### Prilog 3.

## Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Optimizacija procesa hidrotermalne karbonizacije komine grožđa i primena dobijene hidročadi

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao/la sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

1. Autorstvo
2. Autorstvo – nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.