

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

Marija M. Kojić

**Optimizacija kvaliteta materijala dobijenog
hidrotermalnom karbonizacijom i njegova primena u
adsorpciji teških metala iz vodenih rastvora**

Doktorska disertacija

Beograd, 2022.

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

Marija M. Kojić

**Optimization of material quality obtained
by hydrothermal carbonization and its application in the
adsorption of heavy metals from aqueous solutions**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2022.

Mentori:

dr Antonije Onjia, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

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

Članovi komisije:

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

dr Katarina Trivunac, docent
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Milena Marinović-Cincović, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Institut od nacionalnog
značaja za Republiku Srbiju

dr Milica Vasić, viši naučni saradnik
Institut za ispitivanje materijala, Beograd

Datum odbrane: _____

*Svima koji su doprineli izradi ove doktorske disertacije ovim putem se zahvaljujem.
Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima, bratu, baki i Aleksandru na neizmernoj
podršci i razumevanju.*

OPTIMIZACIJA KVALITETA MATERIJALA DOBIJENOG HIDROTERMALNOM KARBONIZACIJOM I NJEGOVA PRIMENA U ADSORPCIJU TEŠKIH METALA IZ VODENIH RASTVORA

REZIME

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je optimizacija kvaliteta materijala dobijenog hidrotermalnom karbonizacijom (HTC) iskorišćenog supstrata gljiva *Agaricus bisporus* (eng. *Spent Mushroom Supstrate* - SMS) i ispitivanje primene dobijenih hidročađi supstrata (HC) kao adsorbenta jona Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora.

Ispitivan je uticaj procesne temperature na fizičko-hemijske, strukturne i gorivne karakteristike SMS-a i HC dobijenih na 180, 200, 220, 240 i 260 °C (HC-180, HC-200, HC-220, HC-240 i HC-260). Zaključeno je da je hidrotermalni proces pozitivno uticao na gorivne karakteristike HC, što je vidljivo kroz povećanje vezanog ugljenika, gornje toplotne moći i energetske gustine, kao i kroz smanjenje sadržaja isparljivih materija u odnosu na sirovu biomasu. Strukturne i morfološke karakteristike ispitivanih materijala su određene korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) i tehnikom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). SEM analiza je pokazala formiranje mikrosfera i pukotina na površini HC, dok je FTIR spektroskopijom utvrđeno dominantno prisustvo aromatičnih i kiseoničnih funkcionalnih grupa (KFG). Termičko ponašanje ispitivanih materijala je procenjeno na osnovu termogravimetrijske i diferencijalne termičke (TGA/DTA) analize. Određeni su kinetički i termodinamički parametri korišćenjem *model-free* metoda: Flynn-Wall-Ozawa (FWO) i Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Metodama termičke analize je potvrđeno da je HTC perspektivan tretman konverzije SMS-a u visoko-energetski ugljenični materijal.

Ispitana je mogućnost primene HC kao sorbenta jona Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora. Kako bi se izvršio odabir optimalne HC koja će se koristiti kao sorbent ispitivanih teških metala, izvršen je preliminarni adsorpcioni test, radi utvrđivanja adsorpcionih kapaciteta korišćenih ugljeničnih materijala. HC-200 je pokazao najbolje performanse za uklanjanje ovih metala, čiji je sorpcioni kapacitet za jone Pb^{2+} i Cd^{2+} iznosio 98 mg g⁻¹, odnosno 41 mg g⁻¹. Kako bi se dodatno poboljšao kapacitet adsorpcije HC-200, izvršena je njegova fizičko-hemijska aktivacija. Prvo je uzorak tretiran 20% rastvorom $CaCl_2 \cdot 5H_2O$, a zatim je fizički aktiviran procesom pirolize na 500 °C, pri čemu je sintetisan nov ugljenični materijal nazvan Kalcijum-piro-hidročađ (Ca-PHC). Detaljna karakterizacija odabrane hidročađi pre i posle modifikacije izvršena je SEM analizom, Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizom specifične površine i poroznosti, i FTIR spektroskopijom, a zatim su ispitane njihove adsorpcione performanse. Ca-PHC je pokazao znatno bolju sposobnost da uklanja jone Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenog rastvora u poređenju sa HC, pa je stoga dalje korišćen za detaljnije ispitivanje adsorpcionih procesa.

Adsorpcioni eksperimenti uklanjanja jona Pb^{2+} i Cd^{2+} su urađeni u šaržnom sistemu, kako bi se izvršila optimizacija radnih parametara: pH, mase adsorbenta, početne koncentracije jona metala, vreme kontakta i temperature. Maksimalni sorpcioni kapaciteti Ca-PHC za jone Pb^{2+} i Cd^{2+} iznosili su 297 mg g⁻¹, odnosno 131 mg g⁻¹. Pokazano je da se proces sorpcije može opisati Frojndlihovom izotermom i da prati kinetički model pseudo-drugog reda. Termodinamički parametri pokazali su da je vezivanje jona metala za sorbent spontan i endoterman proces. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da se joni metala vezuju za

površinu sorbenta mehanizmom jonske izmene, površinskom kompleksacijom i katjon- π interakcijom.

Prikazani rezultati sugerišu da HTC kao ekološki prihvatljiva tehnologija može biti dobro rešenje za konverziju vlažne otpadne biomase u visoko-energetske materijale. Pored toga, dobijene HC su pokazale dobre adsorpcione performanse, a kapacitet adsorpcije im je dodatno poboljšan fizičko-hemijskom aktivacijom. Na osnovu predstavljenog, može se zaključiti da je novosintetisani ugljenični materijal, Ca-PHC, iz iskorišćenog supstrata gljiva visoko efikasan biosorbent Pb^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora, čijom se upotrebom na taj način može doprineti cirkularnoj ekonomiji i minimiziranju otpada u rastućoj industriji pečuraka.

Ključne reči: Iskorišćeni supstrat gljiva, Hidrotermalna karbonizacija, Hidročadž, Fizičko-hemijska aktivacija, Kalcijum-piro-hidročađ, Adsorpcija; Olovo; Kadmijum

Naučna oblast: Hemijske nauke

UDK:

OPTIMIZATION OF THE MATERIAL QUALITY OBTAINED BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION AND ITS APPLICATION IN THE ADSORPTION OF HEAVY METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

The subject of research of this doctoral dissertation is the optimization of the material quality obtained by hydrothermal carbonization (HTC) of the spent mushroom substrate (SMS) of *Agaricus bisporus* and the examination of application of the obtained hydrochar (HC) as an adsorbent of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions.

The influence of process temperature on the physicochemical, structural and fuel characteristics of the SMS and HC obtained at 180, 200, 220, 240 and 260 °C (HC-180, HC-200, HC-220, HC-240 and HC-260) was investigated. The hydrothermal process had a positive effect on the fuel characteristics of the HC, which was visible through the increase of the fixed carbon, higher heating value and energy densification, as well as the reduction of volatile matter in relation to the raw biomass. Structural and morphological characteristics of SMS and HC were determined using SEM and FTIR analysis. SEM analysis showed the formation of microspheres and cracks on the surface of the chars, while FTIR spectra confirmed the dominant presence of the aromatics and oxygen-rich functional groups. The thermal behavior of the tested material was assessed using the thermogravimetric and differential thermal (TGA/DTA) analysis. The kinetic and thermodynamic parameters were determined using the model-free methods: Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). The methods of thermal analysis have confirmed that HTC is a promising treatment for the conversion of SMS to high-energy carbon material.

The possibility of using HC as a sorbent of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions was investigated. In order to select the optimal HC to be used as a sorbent of the investigated heavy metals, a preliminary adsorption test was performed to determine the adsorption capacities of the carbon materials used. The HC-200 showed the best performance for the removal of these metals, whose sorption capacities for Pb^{2+} and Cd^{2+} ions were 98 mg g⁻¹ and 41 mg g⁻¹, respectively. In order to improve the adsorption capacity of the selected chars, the physicochemical activation was performed. The HC-200 was first treated with a 20% solution of $CaCl_2 \cdot 5H_2O$, and then physically activated by pyrolysis at 500 °C. The obtained material was labeled as Calcium-pyro-hydrochar (Ca-PHC). The characterization of selected hydrochar before and after modification by SEM, BET and FTIR analysis was performed, and then their adsorption performance was examined. The Ca-PHC showed a significantly better ability to remove Pb^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions, and therefore it was further used to investigate the adsorption process.

Adsorption experiments of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions were performed in the batch system, to optimize the following operating parameters: pH, adsorbent mass, initial metal ion concentration, contact time and temperature. The maximum sorption capacities of Ca-PHC for Pb^{2+} and Cd^{2+} ions were 297 mg g⁻¹ and 131 mg g⁻¹, respectively. Based on the obtained results, it was shown that the sorption process can be described by the Freundlich isotherm and followed a pseudo-order kinetic model. Thermodynamic parameters showed that the binding of metal ions to the sorbent was a spontaneous and endothermic process.

The results obtained by examining the kinetics of the process and the mechanism of ion exchange, and the characterization of Ca-PHC found that metal ions bind to the sorbent surface by ion-exchange mechanism, surface complexation, mineral deposition and cation- π interaction.

The presented results suggest that HTC as an environmentally friendly technology may be the good solution for the conversion of wet biomass into high-energy material. In addition, the obtained HCs showed satisfying adsorption performance and its adsorption capacity was further improved by physicochemical activation. Based on the above, it can be concluded that the newly synthesized carbon material, Ca-PHC, from the SMS is a highly efficient biosorbent of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions, whose use may contribute the circular economy and waste minimization in the growing mushroom industry.

Keywords: Spent mushroom substrate, Hydrothermal carbonization, Hydrochar, Physico-chemical activation, Calcium-pyro-hydrochar, Adsorption; Lead; Cadmium

Scientific field: Chemical sciences

UDC:

SPISAK SKRAĆENICA

- AAS** Atomska adsorpciona spektroskopija (eng. *Atomic absorption spectroscopy*)
- AES** Atomska emisiona spektroskopija (eng. *Atomic emission spectroscopy*)
- BET** Brunauer-Emet-Teler (eng. *Brunauer-Emmett-Teller*)
- BJH** Baret-Džojner-Halenda (eng. *Barrett-Joyner-Halenda*)
- Ca-PHC** Kalcijum-piro-hidročađ (eng. *Calcium-pyro-hydrochar*)
- DTA** Diferencijalna termalna analiza (eng. *Differential thermal analysis*)
- ED** Energetska gustina (eng. *Energy densification*)
- EY** Energetski prinos (eng. *Energy yield*)
- FAO** (eng. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*)
- FTIR** Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. *Fourier transform infrared spectroscopy*)
- FWO** (eng. *Flynn-Wall-Ozawa*)
- HC** Hidročađ iskorišćenog supstrata gljiva (eng. *Hydrochar of the spent mushroom substrate*)
- HHV** Gornja toplotna moć (eng. *Higher heating value*)
- HMF** Hidroksimetilfurfural
- HTC** Hidrotermalna karbonizacija (eng. *Hydrothermal carbonization*)
- HTG** Hidrotermalna gasifikacija (eng. *Hydrothermal gasification*)
- HTL** Hidrotermalna likvefakcija (eng. *Hydrothermal liquefaction*)
- ICP-OES** Optičko emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (eng. *Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry*)
- KFG** Kiseonične funkcionalne grupe
- KAS** (eng. *Kissinger-Akahira-Sunose*)
- LHV** Donja toplotna moć (eng. *Lower heating value*)
- PSD** Raspodela veličine pora (eng. *Pore Size Distribution*)
- SEM** Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*)
- SMS** Iskorišćen supstrat gljiva (eng. *The Spent Mushroom Substrate*)
- SSA** Specifične površine (eng. *Specific Surface Area*)
- TG** Termogravimetrija
- TGA** Termogravimetrijska analiza (eng. *Thermogravimetry analysis*)
- TOC** Ukupni organski ugljenik (eng. *Total Organic Carbon*)

ΔG Promena Gibsove slobodne energije procesa

ΔH Promena entalpije procesa

ΔS Promena entropije procesa

SPISAK TABELA

- Tabela 1.** Tehnička i elementarna analiza i energetske karakteristike SMS-a i HC.
- Tabela 2.** Sadržaj pepela u hidročadima različitih sirovina.
- Tabela 3.** Neorganski sadržaj elemenata u SMS-u i HC.
- Tabela 4.** Gubitak mase SMS-a i HC u različitim temperaturnim intervalima pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.
- Tabela 5.** Karakteristični parametri sagorevanja SMS, HC-180 i HC-260.
- Tabela 6.** Kinetički parametri za SMS, HC-180 i HC-260 dobijeni pomoću FWO i KAS metoda.
- Tabela 7.** Termodinamički parametri SMS, HC-180 i HC-260.
- Tabela 8.** Teksturalne karakteristike HC-200 i Ca-PHC.
- Tabela 9.** Kinetički parametri za adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} primenom Ca-PHC.
- Tabela 10.** Parametri Lengmirove i Frojndlihove izoterme.
- Tabela 11.** Poređenje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta različitih adsorbenasa za Pb^{2+} i Cd^{2+} jone.
- Tabela 12.** Vrednosti termodinamičkih parametara za adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona na Ca-PHC.
- Tabela 13.** Sadržaj katjona tokom adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona.

SPISAK SLIKA

Slika 1. Šematski prikaz cirkularne ekonomije.

Slika 2. Šematski prikaz matrice ćelijskog zida.

Slika 3. *Agaricus bisporus*.

Slika 4. Ponovna upotreba iskorišćenog supstrata gljiva.

Slika 5. Šematski prikaz hidrotetalnog reaktora.

Slika 6. Mehanizmi formiranja hidročadi.

Slika 7. Procesi polimerizacije, kondenzacije i aromatizacije.

Slika 8. Podela hidrotermalnog procesa biomase na osnovu reakcione temperature.

Slika 9. Proizvodi hidrotermalne karbonizacije.

Slika 10. Van Krevelen dijagram za japanski ariš i stajnjak i njihove hidročadi.

Slika 11. Primena hidročadi.

Slika 12. Proces hemijske aktivacije hidročadi.

Slika 13. Proizvodnja šampinjona u kompleksu Ekofungi, Beograd, Padinska Skela.

Slika 14. Autoklav (Carl Roth, Model II).

Slika 15. Van Krevelen dijagram SMS-a i HC.

Slika 16. TGA kriva za SMS i HC.

Slika 17. DTA krive za SMS i HC.

Slika 18. Krive TGA, DTG i stepena konverzije pri različitim brzinama zagrevanja (a) SMS, (b) HC-180 i (c) HC-260.

Slika 19. Izokonverzivni dijagrami sagorevanja pri različitom stepenu konverzije FWO i KAS metodama (a) SMS, (b) HC-180 i (c) HC-260.

Slika 20. FTIR spektri SMS-a i HC.

Slika 21. SEM snimci SMS-a i HC.

Slika 22. Adsorpcioni kapaciteti HC za Pb^{2+} i Cd^{2+} jone.

Slika 23. Adsorpciono/desorpciona izoterma N_2 na (a) HC-200 i (b) Ca-PHC.

Slika 24. PSD dijagram-raspodela veličina pora uzoraka (a) HC-200 i (b) Ca-PHC.

Slika 25. FTIR spektri HC-200 i Ca-PHC.

Slika 26. SEM mikrografovi (a) HC-200 i (b) Ca-PHC.

Slika 27. Adsorpcioni kapacitet i procenat uklanjanja Pb^{2+} i Cd^{2+} jona pomoću HC-200 i Ca-PHC. $C_0(Pb^{2+})=150 \text{ mg L}^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+})=150 \text{ mg L}^{-1}$, $pH(Pb^{2+}) = 5,0$ i $pH(Cd^{2+}) = 6,0$, $V= 25 \text{ mL}$, $m = 0,025\text{g}$, vreme kontakta 120 min, sobna temperatura.

Slika 28. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom Ca-PHC. $C_0(Pb^{2+}) = 300 \text{ mg L}^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+}) = 250 \text{ mg L}^{-1}$, $V = 50 \text{ mL}$, $m = 0,05 \text{ g}$, vreme kontakta 120 min, sobna temperatura.

Slika 29. Uticaj mase sorbenta na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom Ca-PHC. $C_0(Pb^{2+}) = 300 \text{ mg L}^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+}) = 250 \text{ mg L}^{-1}$, $pH(Pb^{2+})=5,0$ i $pH(Cd^{2+})=6,0$, vreme kontakta 120 min, sobna temperatura

Slika 30. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom Ca-PHC. $C_0(Pb^{2+}) = 300 \text{ mg L}^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+}) = 250 \text{ mg L}^{-1}$, $pH(Pb^{2+})=5,0$ i $pH(Cd^{2+})=6,0$, $V = 50 \text{ mL}$, $m = 0,05 \text{ g}$, sobna temperatura.

Slika 31. Slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona primenom Ca-PHC sa modelom pseudo-prvog reda. $C_0(Pb^{2+}) = 300 \text{ mg L}^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+}) = 250 \text{ mg L}^{-1}$, $pH(Pb^{2+})=5,0$ i $pH(Cd^{2+})=6,0$, $V = 50 \text{ mL}$, $m = 0,05 \text{ g}$, sobna temperatura.

Slika 32. Slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona primenom Ca-PHC sa modelom pseudo-drugog reda. $C_0(Pb^{2+}) = 300 \text{ mg L}^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+}) = 250 \text{ mg L}^{-1}$, $pH(Pb^{2+})=5,0$ i $pH(Cd^{2+})=6,0$, $V = 50 \text{ mL}$, $m = 0,05 \text{ g}$, sobna temperatura.

Slika 33. Grafički prikaz modela međučestične difuzije. $C_0(Pb^{2+}) = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_0(Cd^{2+}) = 250 \text{ mg L}^{-1}$; $pH(Pb^{2+})=5,0$; $pH(Cd^{2+})=6,0$; $m = 0,05 \text{ g}$; $V = 50 \text{ mL}$; sobna temperatura.

Slika 34. Uticaj početne koncentracije na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona primenom Ca-PHC. $pH(Pb^{2+})=5,0$ i $pH(Cd^{2+})=6,0$; $V = 50 \text{ mL}$, $m = 0,05 \text{ g}$, vreme kontakta 120 min; sobna temperatura.

Slika 35. Grafički prikaz Lengmirovog i Frojndlihovog modela izoterma za adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona primenom Ca-PHC. $pH(Pb^{2+})=5,0$; $pH(Cd^{2+})=6,0$; $m = 0,05 \text{ g}$; $V = 50 \text{ mL}$; vreme kontakta 120 min; sobna temperature

Slika 36. Uticaj temperature na proces adsorpcije jona Pb^{2+} i Cd^{2+} pomoću Ca-PHC $C_0(Pb^{2+}) = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_0(Cd^{2+}) = 250 \text{ mg L}^{-1}$; $pH(Pb^{2+})=5,0$; $pH(Cd^{2+})=6,0$; $m = 0,05 \text{ g}$; $V = 50 \text{ mL}$; vreme kontakta 120 min; sobna temperature.

Slika 37. Grafički prikaz zavisnosti $\ln K_d$ od $1/T$ procesa uklanjanja Pb^{2+} pomoću Ca-PHC. $C_0=300 \text{ mg L}^{-1}$; $pH=5,0$; $m = 0,05 \text{ g}$; $V = 50 \text{ mL}$; vreme kontakta 120 min; sobna temperatura.

Slika 38. Grafički prikaz zavisnosti $\ln K_d$ od $1/T$ procesa uklanjanja Cd^{2+} pomoću Ca-PHC. $C_0=250 \text{ mg L}^{-1}$; $pH=6,0$; $m = 0,05 \text{ g}$; $V = 50 \text{ mL}$; vreme kontakta 120 min; sobna temperature.

Slika 39. FTIR spektri Ca-PHC pre i posle adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Agroindustrijski otpad	3
2.1.1. Struktura bio-otpada.....	4
2.2. Iskorišćeni supstrat gljiva.....	6
2.3. Termohemijske metode konverzije otpadne biomase.....	8
2.4. Hidrotermalna karbonizacija	9
2.4.1. Mehanizmi HTC procesa.....	11
2.4.2. Uticaj procesnih parametara	14
2.4.3. Produkti hidrotermalne karbonizacije	17
2.5. Potencijalna primena hidročađi.....	19
2.6. Aktivacija hidročađi.....	22
2.6.1. Hemijska aktivacija	22
2.6.2. Fizička aktivacija.....	23
2.7. Teški metali u vodenoj sredini	24
2.7.1. Olovo.....	24
2.7.2. Kadmijum	25
2.8. Adsorpcija.....	25
2.8.1. Adsorpcione izoterme.....	26
2.8.2. Kinetika adsorpcionog procesa	27
2.8.3. Termodinamika.....	28
3. EKSPERIMENTALNI DEO	30
3.1. Materijali	31
3.1.1. Priprema iskorišćenog supstrata gljiva	31
3.1.2. Hidrotermalna karbonizacija iskorišćenog supstrata gljiva	32
3.1.3. Fizičko-hemijska aktivacija hidročađi iskorišćenog supstrata gljiva	33
3.1.4. Priprema radnih rastvora	33
3.2. Metode	33
3.2.1. Karakterizacija iskorišćenog supstrata gljiva i njegovih hidročađi	33
3.2.2. Ispitivanje adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona.....	37
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	41
4.1. Karakterizacija iskorišćenog supstrata gljiva i njegovih hidročađi.....	41
4.1.1. Fizičko-hemijske i energetske karakteristike iskorišćenog supstrata gljiva i hidročađi.....	41

4.1.2. Termogravimetrijska i diferencijalno-termička analiza	46
4.1.3. Spektroskopska analiza	56
4.1.4. Površinska morfologija	57
4.2. Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora.....	58
4.2.1. Izbor optimalne hidročadi za fizičko-hemijsku aktivaciju.....	58
4.2.2. Ispitivanje uticaja fizičko-hemijske aktivacije na strukturne i adsorpcione performanse hidročadi.....	59
4.2.3. Poređenje adsorpcionih performansi hidročadi i Ca-PHC	63
4.2.4. Ispitivanje uticaja radnih parametara na proces uklanjanja Pb^{2+} i Cd^{2+}	64
4.2.5. Karakterizacija Ca-PHC pre i posle adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona	77
4.2.6. Adsorpcioni mehanizmi	78
Zaključak.....	81
LITERATURA	83

1. UVOD

Poljoprivredni otpad je trajni ekološki problem u mnogim zemljama jer se njegova količina značajno povećava paralelno sa rastom ljudske populacije (Kannan i sar., 2017). Ovakav otpad se često neadekvatno tretira, izazivajući zagađenje zemljišta, vode i vazduha što negativno utiče na zdravlje ljudi i životinja. Pored deponovanja na otvorenom, nepropisno spaljivanje poljoprivrednog otpada stvara veliku količinu NO₂, SO₂, CH₄ i dima, što ozbiljno zagađuje vazduh. Takođe, ne treba zanemariti ni ekonomske gubitke uzrokovane tradicionalnim odlaganjem poljoprivrednog otpada. Stoga, njegova prenamena u vredne materijale ne samo da bi rešila pitanja zaštite životne sredine i održivosti, već bi promovisala efikasniju strategiju upravljanja otpadom (Kannan i sar., 2017).

Poslednjih godina se sve veća prednost daje različitim termohemijskim metodama konverzije poljoprivrednog otpada u vredne proizvode. Hidrotermalna karbonizacija (HTC) se naročito istakla zbog blagih reakcionih uslova, visokih prinosa, mogućnosti korišćenja poljoprivrednog otpada bez prethodnog sušenja, i sprečavanja emitovanja CO₂ i drugih štetnih gasova tokom konverzije (Danso-Boateng i sar., 2013). Generalno, HTC proces se odigrava na umerenim temperaturama (180-260 °C) i autogenim pritiscima, u vodi kao procesnom medijumu (Funke i Ziegler, 2010). Glavni proizvodi HTC konverzije su hidročađ, procesna voda i zanemarljive količine gasa (CO₂) (Danso-Boateng i sar., 2013). Hidročađi, zahvaljujući svojim fizičko-hemijskim karakteristikama, su pokazale veliki značaj za mnogobrojne praktične primene (Petrović, 2016). Dosadašnja istraživanja su pokazala da se ovi materijali zbog niskog sadržaja pepela mogu potencijalno koristiti kao čvrsta goriva, ali i adsorbenti različitih zagađujućih materija, sredstva za oplemenjivanje zemljišta, nosači katalizatora i dr. (Fang i sar., 2018). Prema tome, primena ove tehnologije pruža veliki potencijal u domenu upravljanja vlažnim poljoprivrednim otpadom, kao i rešavanju njegovog prekomernog odlaganja na otvorene deponije sa potencijalnim posledicama na životnu sredinu (Petrović, 2016).

Pored generisanja poljoprivrednog otpada, brz razvoj industrijalizacije i porast stanovništva imaju negativan uticaj na kvalitet voda. Prisustvo teških metala u vodenim tokovima je zabrinjavajuće s obzirom da su toksični, nisu razgradivi i imaju sposobnost bioakumulacije u živim organizmima. Stoga je neophodno da se izvrši njihovo uklanjanje pre ispuštanja u vodotokove. U poređenju sa konvencionalnim tehnikama (hemijsko taloženje, flokulacija, jonoizmenjivačke kolone), adsorpcija se smatra jednom od najvažnijih tehnologija za prečišćavanje otpadnih voda jer pruža ekonomičan i efikasan način uklanjanja zagađujućih materija (Petrović, 2015). Kao jedan od tipičnih adsorbenata, aktivni ugalj sa dobro razvijenom poroznom strukturom i specifičnom površinom je privukao veliku pažnju zbog svoje dobre sposobnosti adsorpcije prema različitim zagađujućim materijama u poređenju sa drugim konvencionalnim adsorbentima. Međutim, njegova visoka cena proizvodnje i regeneracija ograničava široku primenu. U prilog tome, poslednjih godina, istraživači pokušavaju da razviju ekonomski isplativ i ekološki prihvatljiv sorbent sličan aktivnom uglju. Za dobijanje visoko efikasnog sorbenta iz biomase i agro-otpada, istraživači se sve više okreću primeni HTC. Kako su dosadašnja istraživanja pokazala, hidročađ, glavni proizvod HTC procesa, ima malu poroznost i specifičnu površinu, ali sadrži veliki broj kiseoničnih funkcionalnih grupa (KFG), koje su zaslužne za efikasno uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora (Han i sar., 2016). Istraživači su prijavili različite fizičko-hemijske modifikacije hidročađi u cilju poboljšanja adsorpcionih performansi ovog sorbenta. Jedna od predloženih strategija za dobijanje visoko efikasnih biosorbenata velike specifične površine i poroznosti, bogatih KFG je fizička

modifikacija hidročađi procesom pirolize. Liu i sar. (2018) su otkrili da hidročađ kukuruzne slame i klipa aktivirana procesom pirolize usled povećanja svoje specifične površine ima značajno povećan kapacitet sorpcije za uklanjanje atrazina, Cd^{2+} i Cr^{6+} iz vodenog rastvora.

Pored toga, prethodne studije su pokazale da hemijska aktivacija menja morfološku strukturu hidročađi i time poboljšava njene performanse adsorpcije. Do sada su korišćene različite hemikalije za aktiviranje ugljeničnog materijala, kao što je npr. HCl , H_3PO_4 , NaOH i KOH , ali se kao jedna od najperspektivnijih izdvaja modifikacija solima metala (Li i sar., 2020a; Petrović i sar., 2016a). U poređenju sa netretiranim hidročađima, ugljevi aktivirani metalom mogu značajno povećati specifičnu površinu, svojstva funkcionalnih grupa i kapaciteta jonske izmene i na taj način mogu obezbediti više mesta za adsorpciju teških metala. Deng i sar. (2021) sugerišu da je MgCl_2 poboljšao kapacitet adsorpcije biočađi tokom uklanjanja Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} . Cairns i sar. (2021) su objavili da prisustvo Ca^{2+} , K^+ , Na^+ i Mg^{2+} u biočađima može značajno poboljšati imobilizaciju Pb^{2+} , Cd^{2+} i Cu^{2+} iz vodenog rastvora, pošto ovi elementi igraju ključnu ulogu u jonskoj razmeni.

Gajenje i potrošnja gljiva poslednjih decenija su u stalnom porastu, s obzirom da su gljive od velikog značaja za ishranu čoveka i njegovo zdravlje. Nakon berbe procenjuje se da u svetu godišnje zaostaje oko 51 miliona tona SMS, odnosno 5 kg za svaki proizvedeni kilogram pečuraka (FAO, 2017a). Jedan od glavnih nedostataka ove industrije je upravo održivo upravljanje otpadom, kako bi se sprečila kontaminaciju životne sredine.

Pregled literature je pokazao je da je po prvi put u ovoj doktorskoj disertaciji izvršena konverzija SMS-a primenom HTC i optimizacija ovog procesa u cilju dobijanja proizvoda sa novom upotrebnom vrednošću. Optimizacija procesa HTC izvršiće se detaljnom karakterizacijom HC dobijenih na različitim procesnim temperaturama, kako bi se utvrdila njihova potencijalna primena. Kao poseban cilj ovog rada biće istaknut odabir najoptimalnije HC kao adsorbenta jona Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora. Radi poboljšanja adsorpcionog kapaciteta dodatno će se izvršiti dvofazna fizičko-hemijska aktivacija odabrane HC, kako bi se dobio novi materijal - visoko efikasan sorbent Kalcijum-piro-hidročađ (Ca-PHC). Prva faza obuhvataće hemijsku aktivaciju HC 20% rastvorom $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – čime bi se dodatno intenzivirao proces uklanjanja jona ispitivanih metala iz vodenih rastvora, pomoću Ca^{2+} na površini HC koji učestvuje u jonskoj izmeni. Druga faza obuhvataće fizičku aktivaciju hemijski modifikovane HC pirolizom – što bi dovelo do dodatnog povećanja specifične površine odabrane HC, i porasta broja aktivnih mesta za vezivanje odabranih toksičnih metala.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Agroindustrijski otpad

Poljoprivreda je važan deo bruto domaćeg proizvoda u većini zemalja, a posebno u zemljama u razvoju. Još od antičkih vremena ljudi su dodavali biootpad u zemljište za poljoprivredne potrebe. Ponovna upotreba biološkog otpada omogućila im je recikliranje hranljivih materija i poboljšanje nivoa organske materije u zemljinoj kori. Međutim, vremenom biootpad je postao trajni problem za mnoge zemlje jer se dramatično povećavao prateći zahteve rastuće ljudske populacije. Procenjuje se da poljoprivredni sektor obezbeđuje oko 24 miliona tona hrane u svetu sa pratećim zdravstvenim rizicima i pretnjom po ekosistem (FAO, 2017b). Negativan uticaj poljoprivrede na životnu sredinu, vodeni ekosistem i zdravlje ljudi uslovio je unapređenje poljoprivredne proizvodnje, uključujući efikasne načine upravljanja čvrstim poljoprivrednim otpadom (FAO, 2016).



Slika 1. Šematski prikaz cirkularne ekonomije.

Uopšteno govoreći, organski otpad se generiše u domenu (a) poljoprivrednih i šumarskih i (b) industrijskih aktivnosti. Otpad koji potiče od poljoprivredne i šumarske delatnosti obuhvata stočni stajnjak, ostatke useva i otpad od rezidbe i održavanja šuma. Sa druge strane, industrije stvaraju organski otpad, koji uključuje nusproizvode poljoprivredno-prehrambene industrije kao što su talog kafe, degumirano voće i mahunarke, mulj od vune, celuloza itd. (Sadhi i sar., 2018). U mnogim delovima zemalja u razvoju, čvrst poljoprivredni otpad se neselektivno odlaže ili spaljuje, što dovodi do zagađenja vazduha, kontaminacije zemljišta i vodotokova. Zapravo može se reći da nepravilno rukovanje čvrstim poljoprivrednim otpadom utiče na klimatske promene, što dalje ometa proizvodnju hrane.

Za rešavanje problema otpada u poljoprivrednom sektoru neophodan je razvoj cirkularne ekonomije (Slika 1). Recikliranje čvrstog poljoprivrednog otpada bi doprinelo smanjenju emisije

gasova staklene bašte, kao i razvoju novih zelenih tržišta, otvaranju radnih mesta, proizvodnji bioenergije itd. (Scarlati i sar., 2015). Dakle, njegov značaj prevazilazi zdravstvene implikacije, uključuje stvaranje prihoda za pojedince i vlade koje primaju porez od kompanija i pojedinaca koji rade u ustanovama koje koriste tehnologije za bio-konverziju čvrstog poljoprivrednog otpada u proizvode nove upotrebne vrednosti, čime bi se održala ravnoteža između privrednog i industrijskog razvoja, zaštite ekosistema uz efikasno korišćenje resursa.

2.1.1. Struktura bio-otpada

Lignocelulozni bioresursi prvenstveno sadrže celulozu, hemicelulozu (25–30%) i lignin (15–30%), a pored toga sadrže i male količine ekstrakta (Tekin i sar., 2014). Šematski prikaz matrice ćelijskog zida je predstavljen na Slici 2.

Celuloza

Celuloza je najzastupljeniji prirodni polimer sa procenjenom godišnjom svetskom proizvodnjom od $1,5 \times 10^{12}$ t (Cao i sar., 2009). Celuloza $(C_6H_{10}O_5)_n$ predstavlja dugačak polisaharidni lanac sa visokim stepenom polimerizacije i velike molekulske mase. Generalno, čini 40-50% od ukupne težine suve biomase. To je linearni homopolisaharid koji se sastoji od molekula D-glukopiranozida u kojima su zastupljene β -1,4 glikozidne veze (Tekin i sar., 2014). Lanci celuloze su povezani intramolekularnim i intermolekularnim vodoničnim vezama između O–H grupa. Većina celuloznih lanaca je visoko kristalna, a samo mali delovi celuloze su amorfni.

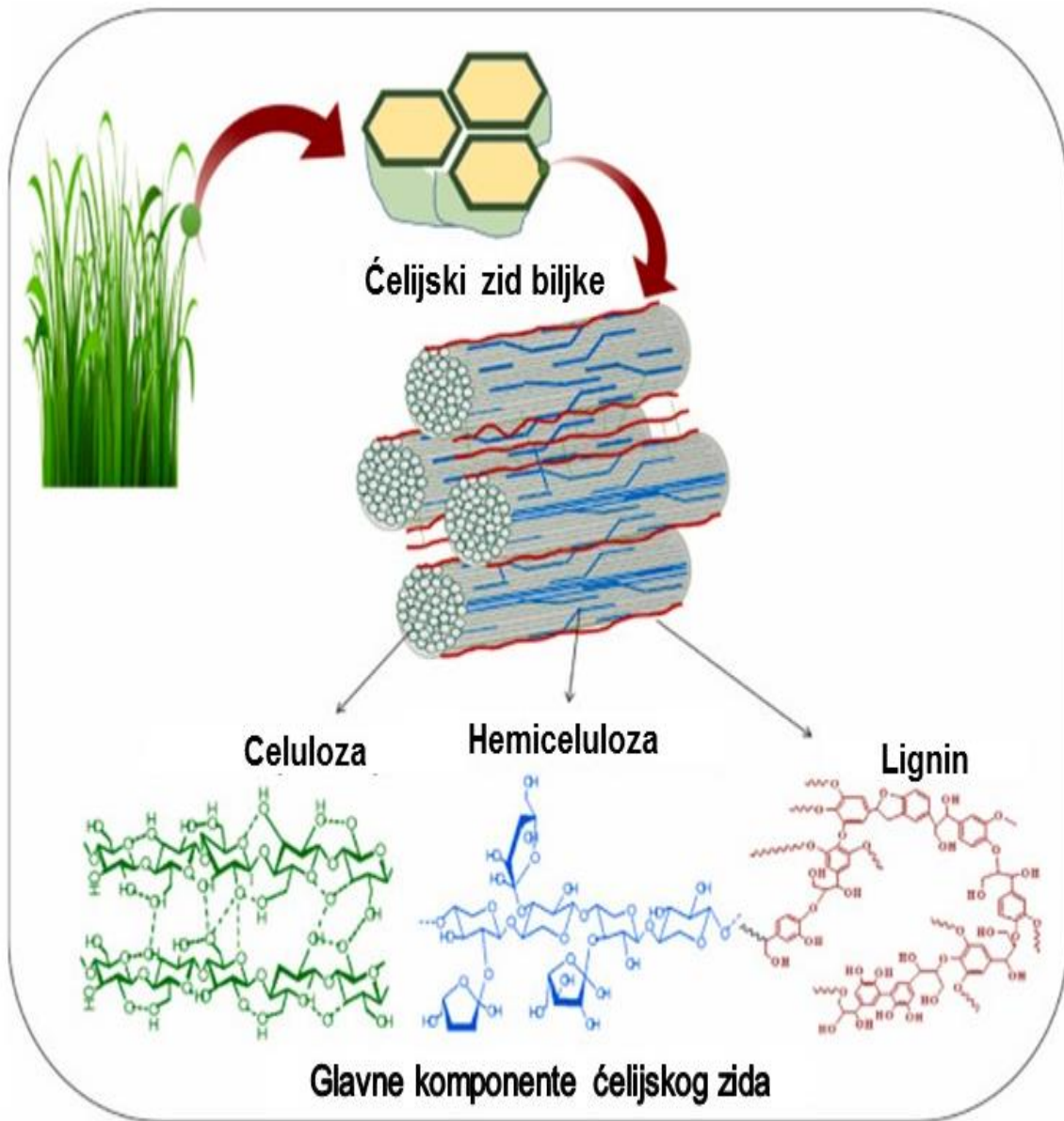
Hemiceluloza

Hemiceluloza je druga glavna lignocelulozna komponenta u biomasi. U poređenju sa celulozom, hemiceluloza je heteropolisaharid koji se sastoji od različitih monosaharidnih jedinica. Sastav hemiceluloze obično varira između 25 i 35% od ukupne težine suve biomase (Tekin i sar., 2014). Monomerne komponente hemiceluloze su pentozni šećeri (ksiloza i arabinoza), šećeri heksoza (glukoza, manoza i galaktoza) i šećerne kiseline (metil glukuronska i galakturonska kiselina). Uopšteno govoreći, količine hemiceluloze u drvetu i drvenastoj biomasi su veće od onih u biljnoj i poljoprivrednoj biomasi. Hemiceluloza formira vodonične veze sa celulozom, kovalentne veze sa ligninom (prvenstveno α -benzil etar veze) i estarske veze sa acetilnim jedinicama (Vassilev i sar., 2012). Hemiceluloza je nestabilnija od celuloze, pa se lakše razgrađuje kada se podvrgne toplotnom tretmanu. Polimerni lanci hemiceluloze imaju kratke grane i amorfne su prirode.

Lignin

Lignin, prirodni polimer, je aromatično jedinjenje u kome je gradivna jedinica fenilpropan, sa hidrosil i metoksi grupama, koje su prvenstveno povezane preko etarskih veza (Tekin i sar., 2014). Ima visoku molekulsku masu i amorfan je, i čini oko 20-35% od težine suve biomase, a njegova rastvorljivost u vodi je veoma niska. Lignin ojačava strukturu biljaka, reguliše protok tečnosti, štiti je od mikroorganizama i skladišti energiju (Tekin i sar., 2014). Takođe, predstavlja

osnovno vezivo vlaknastih komponenti u biljkama (Vassilev i sar., 2012). Drvenaste biljke se sastoje od čvrsto vezanih vlakana, a samim tim je kod njih zastupljen veći sadržaj lignina od zeljastih biljaka, koje su sastavljene od slabo vezanih vlakana. U poređenju sa drugim bioorganskim jedinjenjima, lignin je otporniji na prirodno raspadanje i biološku degradaciju. Zbog većeg energetskeg sadržaja, lignin u odnosu na celulozu i hemicelulozu obezbeđuje biomasu sa većom toplotnom vrednošću (Vassilev i sar., 2012). Pored toga, struktura lignina ima značajan uticaj na prinose i proizvode tokom hidrotermalne prerade.



Slika 2. Šematski prikaz matrice ćelijskog zida.

Ekstraktne supstance

Ekstraktne supstance su grupa heterogenih supstanci koji se mogu izvući iz biomase različitim polarnim ili nepolarnim rastvaračima (Tekin i sar., 2014). Sastoje se od širokog spektra organskih i neorganskih jedinjenja, uključujući proteine, masti, šećere, fenole, terpene itd. Vrsta i količina ovih komponenti varira u zavisnosti od vrste biljke. Iako su ekstrakti prisutni u niskoj količini i obično čine manje od 2% suve mase biljaka, međutim daju određene karakteristike biljkama, kao što su boja, miris, ukus i trajnost. Zeljaste biljke imaju veću količinu ekstraktivnih materija od drvenastih biljaka. Tako na primer, uljana repica, soja, žitarice i šećer mogu sadržati veliku količinu ekstraktivnih komponenata (Vassilev i sar., 2012).

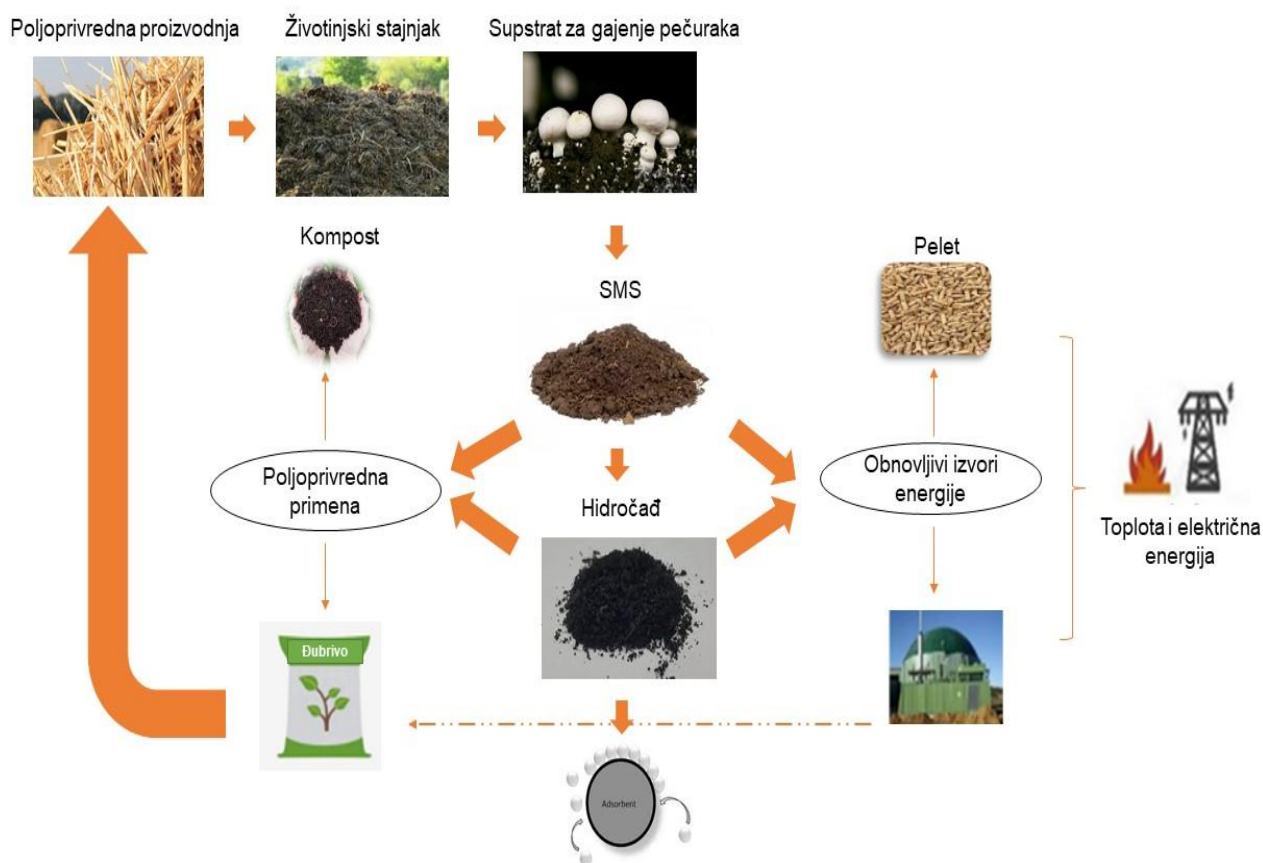
2.2. Iskorišćeni supstrat gljiva

Prateći rastući trend ka zdravoj ishrani, pečurke su postale popularna hrana, koje se često uključuju u svakodnevne obroke zbog svog bogatog nutritivnog sadržaja i zdravstvene prednosti (Nakajima i sar., 2018). Jedna od najpopularnijih vrsta jestivih pečuraka, koja se uzgaja širom sveta, je *Agaricus bisporus* (Slika 3), opšte poznata kao šampinjoni. Generalno, ove pečurke imaju visok sadržaj proteina, vitamina i minerala i malo ugljenih hidrata i masti (Fulgoni i Agarval, 2021). Takođe su našle široku primenu u konvencionalnoj medicini, zato što sadrže mnoga jedinjenja kao što su flavonoidi, fenolne kiseline, stilbeni, kumarini, lignani, tanini i druga bioaktivna jedinjenja koja doprinose njihovim funkcionalnim svojstvima (Roupas i sar., 2012). Ove supstance su dobro poznate po svojim antimikrobnim sposobnostima, jačanju imuniteta i snižavanju holesterola, pa se stoga smatraju važnom funkcionalnom hranom i dodacima u ishrani.



Slika 3. *Agaricus bisporus*.

Uopšteno, proizvodnja pečuraka je podeljena u tri različite faze: kompostiranje (faza 1), pasterizacija i kondicioniranje komposta (faza 2), i uzgoj i berba pečuraka (faza 3) (Robinson i sar., 2019). U fazi 1, kompost se pravi vlaženjem i mešanjem rasutih sastojaka, suplemenata azota i gipsa, a zatim kompostira koristeći procese kao što su aeracija, okretanje i zalivanje u vremenskom periodu od 6 do 14 dana. U fazi 2, vrši se pasterizacija komposta kako bi se uklonile štetočine i gljivice, a zatim se i kondicionira radi uklanjanja amonijaka. Ova faza je izuzetno važna, zato što se sprečava oštećenje useva pečuraka. U poslednjoj fazi, odnosno fazi inkubacije, dolazi do prorastanja micelija kroz kompost i na kraju berba. Tokom ove faze se moraju pažljivo kontrolisati temperatura, vlažnost i CO₂. Temperatura ne sme da pređe 26-27 °C, jer to dovodi do smanjenja prinosa pečuraka, ali i do pojave određenih bolesti. Micelije će potpuno prorasti kroz kompost u roku od 12 do 14 dana ako se obezbede optimalni uslovi u uzgajalištu. Ovaj proces može trajati i duže, što u velikoj meri zavisi od kvaliteta komposta kao i od postizanja uslova u uzgajalištu. Poslednji korak proizvodnje je berba, nakon koje zaostaje velika količina iskorišćenog supstrata gljiva. Procenjuje se da svetska industrija za proizvodnju pečuraka *Agaricus bisporus* generiše oko 51 miliona tona SMS-a. Preciznije, na proizvedenih 1 kg pečuraka zaostane oko 5 kg SMS-a (FAO, 2017a).



Slika 4. Ponovna upotreba iskorišćenog supstrata gljiva.

Beleži se da je poslednjih godina u Srbiji došlo do značajnog povećanja proizvodnje pečurke *Agaricus bisporus*. Godišnja stopa proizvodnje pečuraka iznosi između 3500 i 4000 tona, što svake godine stvara oko 17500-20000 tona otpadnog supstrata. Na prostorima Srbije, SMS se

tretira kao poljoprivredni otpad koji se obično odlaže na otvorene deponije, spaljuje se, ili se kompostira sa životinjskim đubrivom bez odgovarajućeg korišćenja, što može izazvati probleme kao što su zagađenje zemljišta, vazduha i vode. Stoga je potrebno pronaći efikasnu, čistu i jeftinu tehniku kako bi se nastavio održivi razvoj industrije pečuraka (Slika 4), u cilju prevencije širenja bolesti pečuraka, očuvanje životne sredine, reciklaže otpada, unapređenja ekonomije farme i održivog razvoja industrije pečuraka.

2.3. Termohemijske metode konverzije otpadne biomase

Kako bi se potencijalno smanjila emisija gasova staklene bašte poslednjih decenija društvo je prepoznalo korišćenje otpadne biomase kao prirodnog resursa. Često se naglašava da je moguće da se emisija gasova staklene bašte približi nuli ukoliko se postigne balans u proizvodnji i upotrebi biomase (Sharma i sar., 2020). Stoga je od ključne važnosti koristiti ekološki održive i efikasne tehnologije. Biomasa poput lignoceluloze, kanalizacionog mulja i komunalnog čvrstog otpada smatra se obilnim i obnovljivim resursom koji se pomoću biohemijskih, fizičko-hemijskih i termohemijskih tehnologija može pretvoriti u čvrsti, tečni i gasoviti oblik. Međutim, često se ističu brojni nedostaci biomase kao resursa, velika vlaga, nizak sadržaj energije, heterogenost, mala gustina i prisustvo zagađujućih materija. S tim u vezi, u mnogim istraživanjima korišćene su različite termohemijske tehnike konverzije biomase kao što su direktno sagorevanje, torefrakcija, gasifikacija, piroliza i hidrotermalna karbonizacija, kako bi se dobili proizvodi nove upotrebne vrednosti.

Sagorevanje

Okolo 90% ukupne energije biomase dobija se direktnim sagorevanjem različitih vrsta biomase na visokim temperaturama (800–1000 °C). Tokom sagorevanja, biomasa se pretvara u CO₂, vodu, paru i toplotu. Obično se proces sagorevanja vrši unutar komora za sagorevanje i prosečna toplotna energija proizvedena u ovom procesu je oko 20 MJ kg⁻¹, koja je bliska vrednosti lignita (Alhazmi i Chun, 2021). Osnovni zahtev za ovaj proces je da sadržaj vlage u biomasi bude manji od 50%. Ova postrojenja za sagorevanje mogu proizvoditi između 20 i 50 MVe sa efikasnošću od 25-30%. Napredak u sistemima sa fluidizovanim slojem bi povećao kapacitet proizvodnje električne energije ovih sistema do 50–80 MVe sa električnom efikasnošću od 30–40% (Han i sar., 2016a; McKendry, 2002). Glavni nedostaci ovog procesa su visoke temperature sagorevanja, dužina trajanja procesa, kao i emisija štetnih gasova (Petrović, 2016).

Torefrakcija

Torefrakcija je relativno blag termohemijski proces koji se odvija na niskoj temperaturi (200–300 °C) u atmosferi inertnog gasa. Pomoću ovog sistema se dobijaju homogena čvrsta goriva sa velikom količinom hidrofobnosti i sa manjim sadržajem kiseonika. Glavne prednosti prerađene biomase su povećanje gustine energije i toplotne vrednosti, bolje paljenje, manji sadržaj vlage, veći atomski odnosi H/C i O/C i smanjenje troškova skladištenja (Acharya i Dutta, 2016).

Piroliza

Piroliza je proces koji uključuje razlaganje biomase u temperaturnom intervalu od 350 do 550 °C, ali može biti produžen do 700 °C u odsustvu vazduha (Alhazmi i Chun, 2021). Visoke temperature procesa omogućavaju isparavanje isparljivih komponenti biomase, zatim se nastale pare kondenzuju u tečno gorivo pod visokim pritiskom. Tečno gorivo (bio-ulje), u osnovi tečnost tamno braon boje, visokog viskoziteta i niske kalorijske vrednosti, može se direktno koristiti za statičko grejanje ili za proizvodnju električne energije. Piroliza se može odvijati na različitim temperaturama što direktno utiče na proizvodnju i prinos krajnjih proizvoda. Tradicionalni način pirolize uključuje zagrevanje biomase na temperaturama između 300 i 500 °C, pri čemu nastaje čvrsta frakcija biljnog uglja. Drugi tip, poznat kao spora ili konvencionalna piroliza se vrši na srednjoj temperaturi (500 °C) i zahteva duže reakciono vreme zbog niske temperature, brzine zagrevanja i dužeg vremena zadržavanja pare. Treći tip je brza piroliza, koja se odvija pri temperaturi od 500 do 650 °C, pri velikoj brzini zagrevanja i kratkom vremenu boravka (oko 2 s). Glavni ishod brze pirolize je bio-ulje koje se javlja samo na kontrolisanim temperaturama od oko 500 °C. Fleš piroliza uključuje temperature veće od 650 °C sa reakcionim vremenom kraćim od 1 s i sa efikasnošću proizvodnje gasova do 80%.

Gasifikacija

Ovaj proces pretvara biomasu u gasovite proizvode na visokim temperaturama od 700–1400 °C pod pritiskom koji varira od 1 do 33 bar (Alhazmi i Chun, 2021). Sintezni gas (sastavljen od različitih količina CO i H₂), je obično glavna komponenta koja se dalje može koristiti za proizvodnju električne energije ili kao sirovina za proizvodnju hemikalija kao što su metanol, amonijak i sintetički benzin. Gasifikacija se smatra boljom tehnikom u smislu energetske efikasnosti i većeg toplotnog kapaciteta u poređenju sa sagorevanjem i pirolizom zbog složenosti reakcija (Ahmad i sar., 2016).

Hidrotermalna karbonizacija

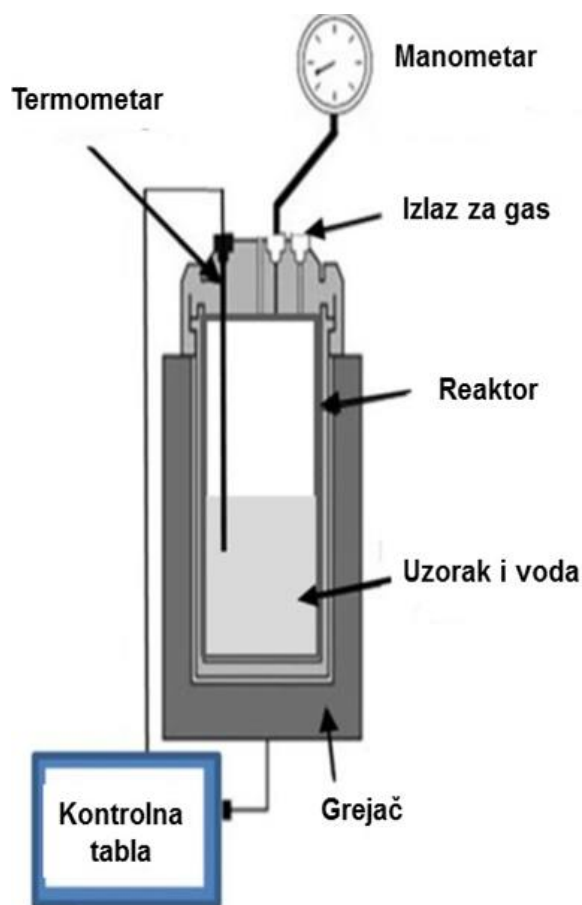
Hidrotermalna karbonizacija se istakla kao jedna od najatraktivnijih termohemijskih tehnologija za konverziju biomase u čvrst ugljenični proizvod zbog blagih reakcionih uslova, visoke efikasnosti i obrade otpada sa visokim sadržajem vode bez prethodnog sušenja (Wang i sar., 2018a). Termohemijska transformacija biomase se odvija u HTC reaktoru u vodenom medijumu, na umerenoj temperaturi (180–260 °C) i autogenom pritisku (2-10 MPa) (Funke i Ziegler, 2010). Detaljniji opis ove tehnologije biće prikazan u narednom poglavlju.

2.4. Hidrotermalna karbonizacija

Početni radovi vezani za hidrotermalnu karbonizaciju omogućili su Nobelovu nagradu Fridrihu Bergijusu 1913. godine. Bergijus je zagrevao različite vrste biomase u posudi sa vodom pri različitim reakcionim vremenima (10-30 h) i temperaturama (170-340 °C) kako bi ispitao i razvio novu tehniku karbonizacije pomoću koje je simulirao proces prirodne koalifikacije otpadne biomase sa ciljem formiranja fosilnih materijala sa visokim sadržajem ugljenika. Zbog visokih prinosa i zanemarljive emisije zagađujućih gasova, poslednjih godina ova termohemijska

metoda je privukla veliku pažnju i interesovanje u različitim naučnim oblastima, pa je i sve veći broj publikacija objavljenih na ovu temu.

Pre svega, hidrotermalna karbonizacija se definiše kao ekološki prihvatljiva metoda za pretvaranje otpadne biomase u različite proizvode sa novom upotrebnom vrednošću (Fang i sar., 2018; Kumar i sar., 2018). Prvi korak u sintezi ugljeničnih materijala jeste da se prekursor i rastvarač (najčešće voda) stave u autoklav. Korišćenje vode kao rastvarača eliminiše potrebu za prethodnim sušenjem vlažne otpadne biomase, što ovaj proces čini ekonomski atraktivnijom opcijom u odnosu na druge termohemijske procese. Takođe, opšte je poznato da se karakteristike vode dramatično menjaju pod subkritičnim uslovima. Temperatura raste ispod 374 °C što implicira pad dielektrične konstante, dolazi do slabljenja vodoničnih veza vode i proizvode se visoke konstante jonizacije, koje pojačavaju disocijaciju vode u kisele hidronijum jone (H_3O^+) i bazne hidroksid jone (OH^-). Štaviše, sama podkritična voda ima veliku koncentraciju H^+ jona, pa predstavlja odličan medijum za kiselinsko katalizovanu reakciju organskih jedinjenja bez potrebe za dodatkom kiseline (Ruiz i sar., 2013).



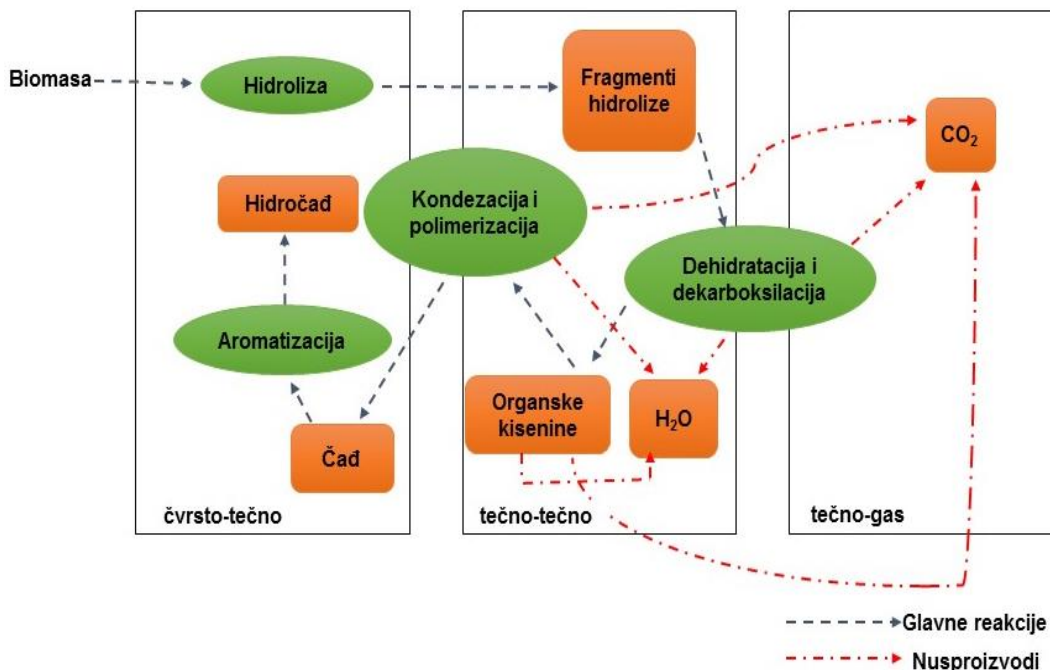
Slika 5. Šematski prikaz hidrotermalnog reaktora (Fakkaew i sar., 2015).

Sam proces karbonizacije se odvija u hidrotermalnom reaktoru (Slika 5) na relativno niskim temperaturama (180–260 °C) pod autogenim pritiskom i pri određenom rekcionom vremenu. U novijim studijama, različite sirovine su korišćene za HTC, uključujući poljoprivredne ostatke

(Gao i sar., 2012), životinjski stajnjak (Heilmann i sar., 2014), komunalni otpad (Berge i sar., 2011) i ostatke algi (Du i sar., 2012). Očigledno je da HTC proces nije ograničen na tradicionalnu lignoceluloznu biomasu, već sirovine mogu biti složenije. Proizvodi HTC-a su: čvrsti (hidročad), vodeni rastvor (bio-ulje pomešano sa vodom) i mala zapremina gasa (uglavnom CO₂). Distribucija i svojstva ovih proizvoda u velikoj meri zavise od korišćene sirovine i procesnih parametara (Wang i sar., 2018a). Čvrsti ostatak se smatra glavnim proizvodom HTC procesa i naziva se hidročađa, čiji maseni prinos varira u zavisnosti od procesnih parametara između 40 i 90% početne biomase. Lako se može odvojiti od suspenzije, procesom filtracije, zbog svoje visoke hidrofobnosti i homogenih svojstva. Hidrotermalni procesni parametri su odgovorni za raznolikost u fizičko-hemijskim svojstvima hidročađi. Da bi se u potpunosti istražila svojstva i potencijalna primena hidročađi, neophodno je da se razumeju mehanizmi procesa formiranja hidročađi koji regulišu HTC proces, kao i kritični procesni parametri.

2.4.1. Mehanizmi HTC procesa

Mehanizam formiranja hidročađi (Slika 6) iz biomase je prilično složen zbog prisustva tri lignocelulozne komponente (celuloze, hemiceluloze i lignina) i ekstrakta u poređenju sa mehanizmima kada se hidročađ proizvodi iz ugljenih hidrata i celuloze. U literaturi se navode sledeće hemijske reakcije koje se mogu pojaviti tokom HTC procesa: hidroliza, dehidratacija, dekarboksilacija, kondenzacija, polimerizacija i aromatizacija. Postoji paralelna reakciona mreža, u kojoj je svaka reakcija međusobno povezana (Funke i Ziegler, 2010). Jedan definitivni odgovor na mehanizam reakcije HTC-a ne može se generalizovati. On zavisi od vrste biomase, tipa reaktora, kao i procesnih parametara.



Slika 6. Mehanizmi formiranja hidročađi (Libra i sar., 2010).

Hidroliza

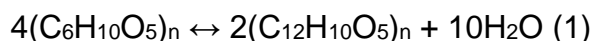
Tokom reakcije hidrolize, visoke temperature i pritisci u HTC reaktoru omogućavaju postojanje vode u podkritičnom stanju. HTC proces je energetski povoljniji u odnosu na druge termohemijske tehnologije zbog prisustva tople komprimovane vode, koja deluje kao katalizator u procesu degradacije biomase. Zapravo, prisustvo vode smanjuje nivo energije aktivacije potrebne za cepanje veza, što omogućava odvijanje reakcije hidrolize na relativno nižim temperaturama (Kambo i Dutta, 2015). Hemicelulozni deo biomase počinje da se hidrolizuje na 180 °C, dok celuloza počinje na oko 200 °C, a lignin iznad 260 °C (Reza i sar., 2014). Lignin ima višu temperaturu hidrolize zbog prisustva veće količine etarskih veza. Voda u ovoj fazi je u obliku hidronijum jona (Tanger i sar., 1989) i ima visoku vrednost jonskog proizvoda H⁺ i OH⁻ što dovodi do procesa hidrolize (Sasaki i sar., 1998). U podkritičnim uslovima, jonska konstanta vode povećava se za dva reda veličine, pa se voda ponaša kao nepolarni rastvarač

što favorizuje hidrolizu organskih materija. Podkritično stanje vode ubrzava karbonizaciju biomase do oko 100 puta u odnosu na onu koja se javlja u prirodnim uslovima. Raskidanje veza dovodi do stvaranja oligomera poput celobioza, celotrioza, celotetraoza, celopentaoza i celoheksaoza, saharoze i skroba. Celuloza ima tendenciju da se razgradi na svoje oligomere, glukozu, fruktozu a lignin oslobađa fenol i fenolne derivate (Reza i sar., 2014).

Dehidracija i dekarboksilacija

Odmah nakon hidrolize odvijaju se fizički i hemijski procesi koji podrazumevaju uklanjanje H₂O i CO₂ iz matriksa biomase, i nazivaju se dehidracija i dekarboksilacija (Reza i sar., 2014). Nastali oligomeri se dalje hidrolizuju i formiraju monomere koji se razlažu i proizvode organske kiseline poput sirćetne, mlečne, propionske, levulinske i mravlje kiseline (Sevilla i sar., 2009), koje dalje oslobađaju H⁺ jone dok se ne postigne ravnoteža u sistemu što dovodi do smanjenja pH vrednosti. Ova faza je katalizovana formiranjem hidronijum jona iz kiselina (Sinag i sar., 2003), što dovodi do karbonizacije biomase pri čemu dolazi do snižavanja atomskih odnosa H/C i O/C.

Hidrolizovani proizvodi se razgrađuju u aldehide i hidroksimetilfurfural (HMF) koji se dalje dehidriraju i dekarboksiliraju i rezultiraju formiranje CO₂ i H₂O prema jednačini:



Dekarboksilacija se javlja samo kada se dehidracija značajno odvila, dok se dehidracija odvija samostalno. Moguće je da se odvijaju istovremeno ali je stopa dehidracije uvek veća od brzine dekarboksilacije (Funke and Ziegler, 2010). Dehidracija se obično odvija uklanjanjem hidroksilnih grupa. Glukoza se prvo fragmentira i formira se dihidroksiaceton, gliceraldehid i eritroza, a zatim biva dehidrirana da bi se formirao HMF ili 1,6-anhidroglukoza što pri daljoj dehidraciji dovodi do formiranja vode. Kiseline i aldehidi nastaju razgradnjom furfurala (Ogihara i sar., 2005), dok se voda formira tokom kondenzacije prisutnih fragmenata u tečnosti (Funke and Ziegler, 2010).

Dekarboksilacija se obično odvija delimičnim uklanjanjem karboksilnih grupa (Blazsó i sar., 1986). Karboksilne i karbonilne grupe se degradiraju do CO₂ i CO (Murray i Evans, 1972). CO₂ se formira od mravlje kiseline kao rezultat razgradnje celuloze, cepanja intramolekularnih veza i drugih reakcija kondenzacije. Lignin je obično manje podložan uticajem HTC tretmanu jer ima bolju stabilnost zbog prisustva fenolnih struktura. Rezultati pokazuju da je toplotna vrednost

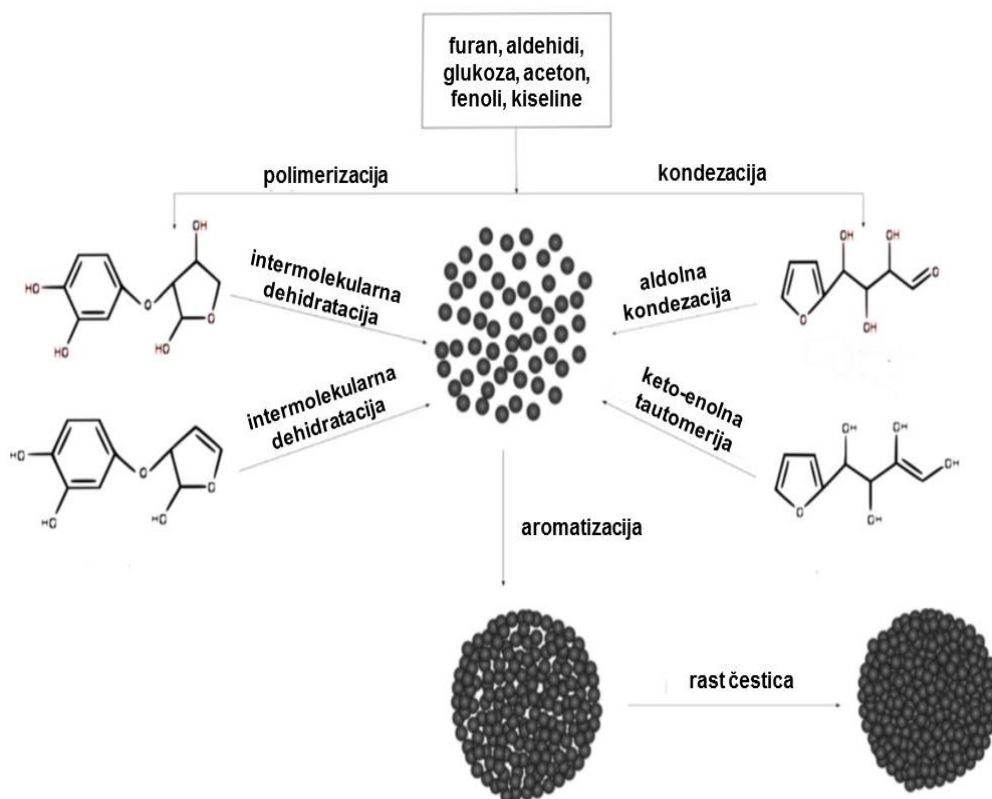
HMF jedinjenja koje se formira tokom ovog koraka (oko $22,06 \text{ MJkg}^{-1}$) viša od toplotne vrednosti celuloznih i hemiceluloznih materijala (Verevkin i sar., 2009), što bi mogao biti razlog zašto dolazi do povećanja gornje toplotne moći hidročađi.

Kondenzacija i polimerizacija

Reakcija polimerizacije (Slika 7) pod uticajem intermolekularne dehidratacije ili aldolne kondenzacije je glavna reakcija (Pauline i sar., 2020). Rastvorljivi polimeri nastaju kada monomeri poput glukoze i fruktoze prolaze kroz ove reakcije koje rezultiraju formiranjem C=O i C=C grupa (Pauline i sar., 2020). C=O grupa nastaje usled dehidratacije hidroksilnih grupa u monomerima, dok su C=C veze rezultat keto-enolne tautomerije. Polimerizacija fragmenata lignina se dešava za nekoliko minuta kada je temperatura iznad $300 \text{ }^\circ\text{C}$. U sličnim uslovima, polimerizacija monosaharida je relativno sporija jer postoji izvesna rekondenzacija u oligosaharide. Takođe, može doći do smetnje prilikom reakcije fragmenata hemiceluloze sa ligninom, odnosno mogu se usporiti reakcije kondenzacije (Zhuang i sar., 2019). Amini se kombinuju sa šećerima koji sadrže karbonilne grupe i formiraju prstenasta jedinjenja koja sadrže azot. Maillardove reakcije se odvijaju i dovode do formiranja polimernih jedinjenja zvanih melanoidini (aldehidi, furani, piroli, pirazini i piridini) (Wang i sar., 2018a).

Aromatizacija

Aromatizovani molekuli (Slika 7) nastaju usled raspadanja oligo- i monosaharida. Ovi molekuli se dalje kondenzuju i kao rezultat nastaju aromatični klasteri (Sevilla i Fuertes, 2009). Formiranje aromatičnih struktura je pojačano u alkalnim uslovima. Zajedno sa C=O i C=C, C-N=C grupe se takođe formiraju ukoliko su amini ili piridini prisutni u sirovini. Polimerizovana jedinjenja se preuređuju tako da formiraju N-inkorporirane monociklične i diciklične aromatičke kao što su pirazin, derivati indola, pirol (N-5), piridin (N-6) i kvaternarne-N strukture (Zhuang i sar., 2019). Ove aromatične strukture se smatraju građevinskim blokovima HTC uglja, jer su veoma stabilne u uslovima HTC procesa. Sličnost između prirodnog uglja i hidročađi leži u tome što je i prirodni ugalj izgrađen povezivanjem aromatičnih prstenova. Koncentracija aromatičnih klastera prisutnih u tečnosti nastavlja da raste sve dok ne dođe do prezasićenja i formiranja čestica hidročađi kod koje su uočene dve zone, jezgro i ljuska čestice. Tako formirane čestice nastavljaju da rastu ka spolja procesom difuzije (Pauline i sar., 2020). U jezgru čestice se formiraju stabilne etarske, kinonske ili piron grupe kiseonika, stoga su grupe u jezgru manje reaktivne od onih na površini. Kako se vreme reakcije i temperatura povećavaju, tako se povećava i prečnik mikrosfera koje se formiraju. Viša temperatura pojačava fragmentaciju neizreagovane sirovine i takođe pojačava proces aromatizacije i repolimerizacije da bi se formirale čvrste čestice hidročađi. Pore pronađene na površini hidročađi mogu biti posledica emisije gasa iz isparljivih materija. Ove reakcije nastavljaju da se odvijaju sve dok se ne dobije kvazi-ravnotežno stanje sa tri konačna stanja čvrstog ugljeničnog proizvoda, tečnosti i gasova (Pauline i sar., 2020). Raspodela temperature u reaktorima je neujednačena i stoga se ovi mehanizmi mogu pojaviti paralelno.



Slika 7. Proces polimerizacije, kondenzacije i aromatizacije (Sevilla i Fuertes, 2009).

2.4.2. Uticaj procesnih parametara

Proces hidrotermalne karbonizacije uglavnom zavisi od temperature, pritiska, reakcionog vremena, sadržaja vode i pH.

Temperatura

Temperatura je glavni faktor koji kontroliše reakcije tokom HTC procesa i koji poboljšava efikasnost konverzije biomase, tako što obezbeđuje više energije za cepanje intermolekularnih veza u biomasi (Heidari i sar., 2019). Generalno, uočeno je da se povećanjem temperature smanjuje prinos čvrstog proizvoda, ali se prinos gasovitih i tečnih proizvoda povećava. Yan i sar. (2013) su hidrotermalno tretirali borovinu na 200 i 230 °C i otkrili su da je maseni prinos hidročadi na 230 °C bio oko 10% manji od onog na 200 °C za isto reakciono vreme. Zaključili su da dolazi do pada masenog prinosa zbog toga što na višim reakcionim temperaturama dolazi do razgradnje celuloze i lignina, dok na nižim temperaturama uglavnom dolazi do razgradnje samo hemiceluloze. Iz istog razloga, gornja toplotna moć hidročadi dobijenih na višim temperaturama je veća od gornje toplotne moći hidročadi dobijenih na nižim karbonizacionim temperaturama. Na osnovu literature pronađeno je da vrednosti gornje toplotne moći hemiceluloze, celuloze i lignina iznose redom: 14,7-18,2; 16,1-19 i 22,3-26,6 MJ kg⁻¹ (Sheng i sar., 2005). Na osnovu ovoga se može zaključiti da će se HTC tretmanom na višim temperaturama razgraditi više celuloze i hemiceluloze, što će rezultirati većim frakcijama

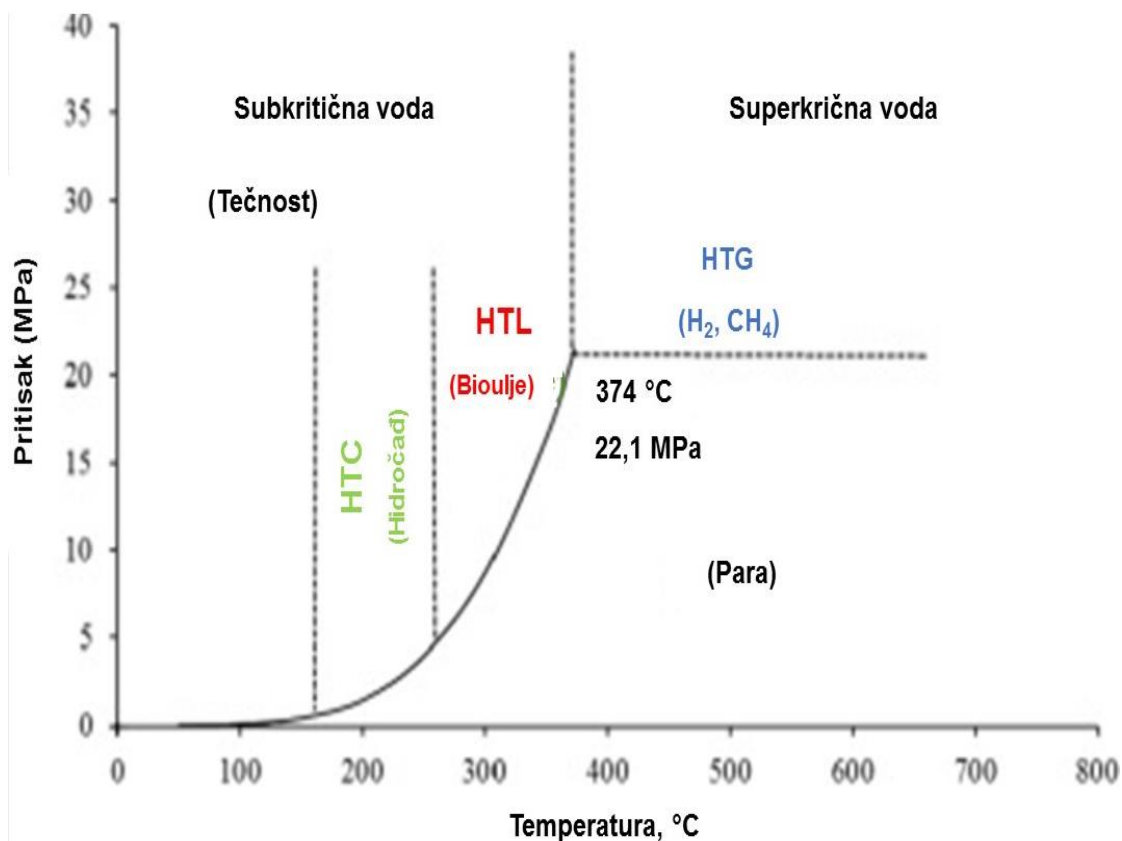
lignina. Takođe, trebalo bi napomenuti da je maksimalna temperatura za HTC oko 350 °C. Na višim temperaturnim rasponima od maksimalne HTC temperature (Slika 8), proces se naziva hidrotermalna likvefakcija (HTL), u kojem je prinos tečnosti veći od prinosa čvrste materije i gasa. Ako se temperatura više poveća (superkrično stanje), usled pojačanja radikalnih reakcija, prinos gasa će biti dominantan. Ovaj proces se naziva hidrotermalna gasifikacija (HTG).

Pritisak

Pritisak HTC procesa je promenljiva koja zavisi od temperature. Generalno, proces hidrotermalne karbonizacije se sprovodi u opsegu pritiska između 2 i 10 MPa, u zavisnosti od svojstava korišćenog rastvarača (Fang i sar., 2018). U ovom opsegu pritiska, svojstva dobijene hidročadi su praktično nepromenjena (Minaret i Dutta, 2016). Međutim, kako temperatura raste, raste i pritisak u reaktoru, pa bi pozitivan efekat visoke temperature takođe trebalo da bude povezan i sa povećanjem pritiska. U većini dostupnih publikacija hidrotermalni proces se odvija na autogenom pritisku. Do sada je samo nekoliko istraživača ispitalo uticaj pritiska na proces hidrotermalne karbonizacije. Yan i sar. (2018) su u svom radu istraživali nezavisne efekte reakcionog pritiska na proces. Povećali su unutrašnji pritisak ubrizgavanjem N₂, uz održavanje konstantne temperature procesa i vremena zadržavanja. Veći početni pritisak je pozitivno uticao na svojstva čađi. Odnosno, hidročadi dobijene na višem pritisku imale su manji sadržaj vlage od onih proizvedenih na nižem pritisku. Međutim, veći pritisak je negativno uticao na toplotnu vrednost dobijenog ugljeničnog materijala, što znači da se povećanjem pritiska dobijaju ugljenični materijali sa nižom kalorijskom vrednošću. Sa druge strane, Minaret i Dutta (2016) su pokazali da povećanje pritiska nema značajan uticaj na proces hidrotermalne karbonizacije. Pri višim pritiscima, nisu primetili nikakvu značajnu promenu u morfološkoj strukturi HTC-čađi. Oni su pokazali da se pri višim pritiscima vrednost gornje toplotne moći i sadržaj vodonika neznatno povećao, a sadržaj kiseonika neznatno smanjio. Kao i u komercijalnim razmerama, male prednosti koje se dobijaju povećanjem pritiska mogu biti nadoknađene većim troškovima rada, pa se očekuje da će komercijalni HTC reaktor raditi ispod autogenog pritiska.

Reakciono vreme

Reakciono vreme ne utiče samo na svojstva proizvoda već utiče i na potrošnju energije. U literaturi se reakciona vremena kreću od nekoliko minuta do nekoliko sati. Prijavljeno je da se veće stope konverzije mogu postići pri većem reakcionom vremenu (Czerwinska i sar., 2022). Ovaj porast se može videti povećanjem proizvodnje procesne vode ili gasovitih proizvoda. Štaviše, povećanjem reakcionog vremena, mogu se postići bolja fizička svojstva hidročadi kao što su poroznost, zapremina pora i specifična površina (Heidari i sar., 2019). Uzimajući u obzir gornju toplotnu moć, Zhang i sar. (2015) su izvršili hidrotermalnu karbonizaciju klipa kukuruza na 250 °C i povećavali su vreme zadržavanja sa 0,5 na 6 h u malim koracima. Oni su otkrili da se vrednost gornje toplotne moći hidročadi povećala sa 24,3 MJ kg⁻¹ za 0,5 h na 24,9 MJ kg⁻¹ za 5 h. Dakle, u poređenju sa temperaturom, povećanje reakcionog vremena nema značajan uticaj na kalorijsku vrednost hidročadi.



Slika 8. Podela hidrotermalnog procesa biomase na osnovu reakcione temperature.
(Kambo i Dutta, 2015).

pH

Proces hidrotermalne karbonizacije dovodi do promene pH vrednosti hidročađi i vode, odnosno pomera se ka neutralnoj pH vrednosti (Heidari i sar., 2019). Lucian i sar. (2018) primetili su da kada temperatura ne prelazi 180 °C, pH vrednost tečne frakcije postaje kiselija, dok na temperaturama iznad 180 °C postaje bazna. Autori su ovu zavisnost objasnili ponovnom polimerizacijom formiranih organskih kiselina na višim temperaturama i vremenima zadržavanja. pH vrednost može takođe uticati na hemijski sastav nastale hidročađi, posebno na sadržaj teških metala. Alkalna pH vrednost vode uticala je da Cu i Cr pređu iz nestabilnog u stabilno stanje. Wang i sar. (2017) su zaključili da je alkalna procesna voda izazvala povećanje sadržaja ukupnog fosfora, bez obzira na temperaturu procesa, dok je sa druge strane kisela procesna voda rezultirala nižim sadržajem ukupnog fosfora. Visok sadržaj fosfora u hidročađima je koristan, ukoliko se ovaj ugljenični matrijal koristi kao oplemenjivač zemljišta.

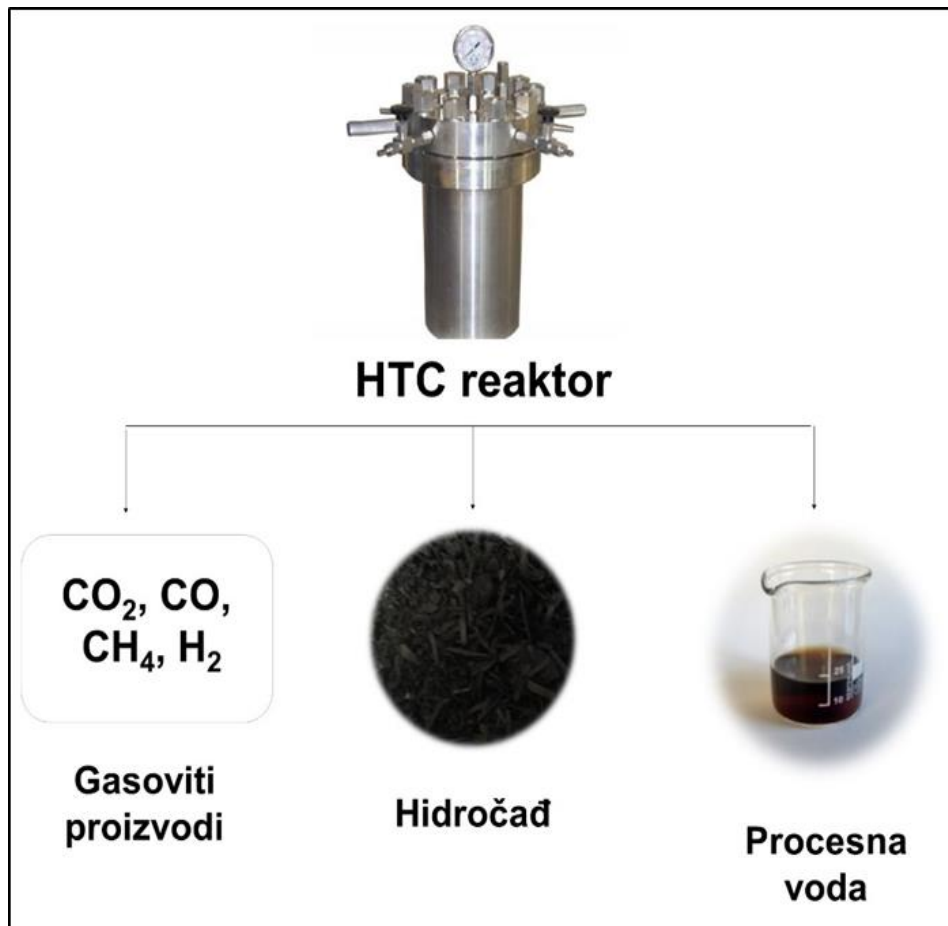
Odnos biomasa:voda

Količina vode koja se koristi za HTC proces treba da bude dovoljna da obezbedi potpunu disperziju biomase u reakcionom medijumu, što bi rezultiralo efikasnijim hidrotermalnim reakcijama. Međutim, treba napomenuti da visok odnos vode i biomase dovodi do većih

troškova, zbog potrošnje veće količine vode, a samim tim i veće potrošnje energije potrebne za njeno grejanje. Dosadašnje studije su pokazale da će korišćenje veće količine vode imati pozitivan efekat na fizičke karakteristike kao što su površina i zapremina pora hidročađi (Heidari i sar., 2019). S druge strane, niži odnos vode i biomase može rezultirati kraćim vremenima zadržavanja, ranijom polimerizacijom i većim prinosom hidročađi (Heidari i sar., 2019). Takođe, količina vode potrebna za karbonizaciju zavisi i od gustine, strukture i hidrofobnosti biomase kao i od dizajna reaktora. Što je veća gustina biomase, to je potrebna veća količina vode da bi se obezbedio dovoljan prenos toplote i mase. Slično, ako je struktura biomase poroznija, voda može lakše da prodre u pore i potrebno je manje vode. Za povećanje hidrofobnosti hidročađi potrebna je veća količina vode. Konačno, ako je dizajn reaktora takav da može da obezbedi ujednačen i efikasan prenos toplote kroz celu zapreminu reaktora, bilo bi potrebno manje vode, što se može obezbediti ugradnjom mešalice u reaktor.

2.4.3. Produkti hidrotermalne karbonizacije

Proizvodi nastali procesom hidrotermalne karbonizacije se nalaze u čvrstom (hidročađ), tečnom (procesna voda) i gasovitom stanju (Slika 9).

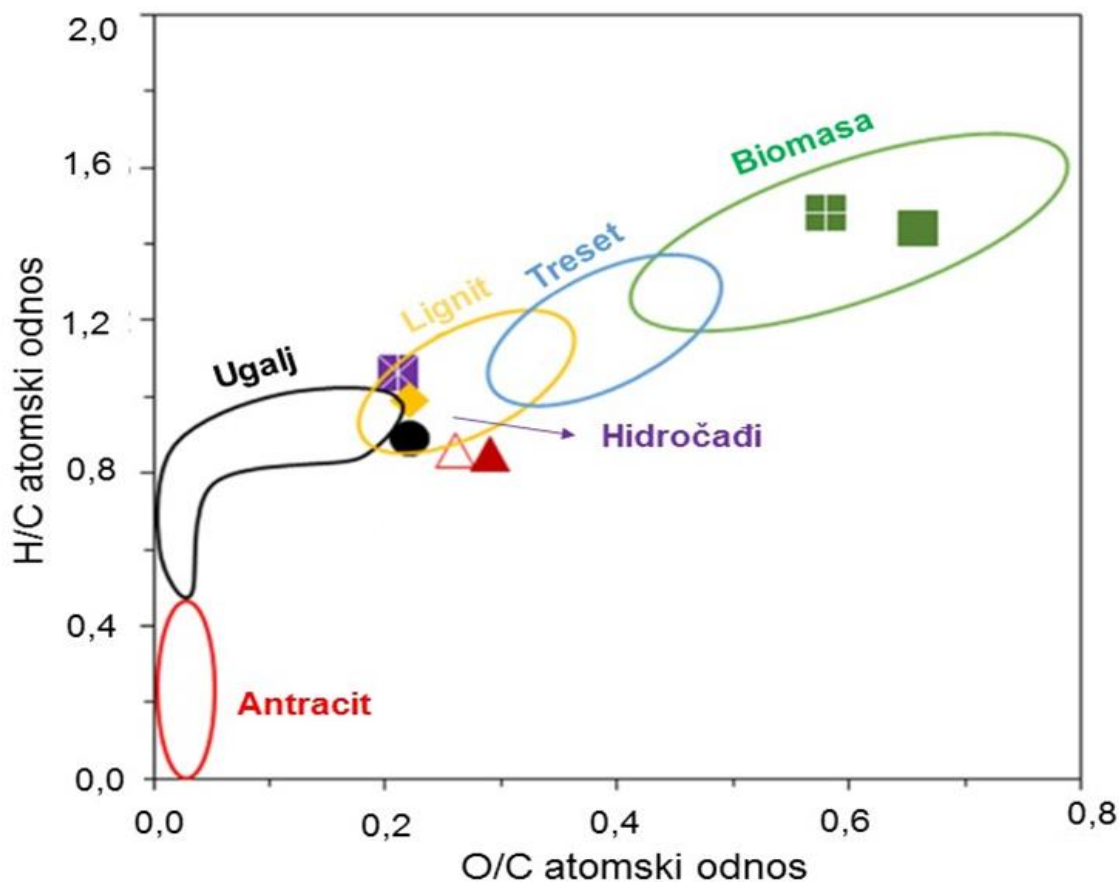


Slika 9. Proizvodi hidrotermalne karbonizacije.

Hidročađ

Čvrsta frakcija nastala HTC procesom, poznata kao hidročađ, je slična sub-bitumenskom uglju ili lignitu u pogledu sadržaja ugljenika, vrste hemijskih veza i kalorijske vrednosti (Libra i sar., 2010). Generalno, hidročađ je glavni proizvod hidrotermalnog procesa i distribuira se u reakcionoj vodi kao fine čestice.

Ovi ugljeni materijali imaju mali broj mikro pora i stoga malu specifičnu površinu u poređenju sa aktivnim ugljem (Berge i sar., 2011). HTC-čađi imaju viši sadržaj ugljenika i niži sadržaj kiseonika i vodonika u odnosu na početnu sirovinu, što je posledica pojave reakcija dehidratacije i dekarboksilacije tokom karbonizacije. Kako se intenzitet procesa povećava, dolazi do smanjenja prinosa čvrstih materija, pri čemu se smanjuju i atomski odnosi O/C i H/C, što rezultira većim toplotnim vrednostima i većom gustinom energije, kao i smanjenjem količine isparljivih materija (Sevilla i Fuertes, 2009). Slika 10 prikazuje Van Krevelen dijagram za biomasa i hidročađi. Takođe, eliminacija hidroksilnih i karboksilnih grupa u HTC procesu dovodi do toga da čvrsti proizvod ima nižu hidrofilnost od korišćene biomase. Pored toga, Xu i sar. (2017) su u svojoj studiji objavili da povećanje reakcione temperature pozitivno utiče na migraciju teških metala iz čvrste faze u procesnu vodu. Povećavali su temperaturu procesa u opsegu od 240 do 300 °C što je izazvalo smanjenje sadržaja Cu, Zn i Cd u čvrstoj fazi.



Slika 10. Van Krevelen dijagram za japanski ariš i stajnjak i njihove hidročađi (Aliyu i sar., 2021).

Procesna voda

Glavni nusproizvod HTC procesa je tečna faza takozvana procesna voda. Procesna voda se lako može odvojiti od čvrste faze korišćenjem procesa filtracije.

Tečna faza sastoji se pre svega od vode koja je služila kao reakcioni medijum, vode oslobođene iz biomase, kao i od čestica koje se ne mogu odvojiti od tečne faze i dispergovanih supstanci. U principu, procesna voda je pretežno kisela i sadrži visok udeo rastvorenih organskih i neorganskih jedinjenja, pored aromata kao što su fenolna i furanska jedinjenja. Mnoga od jedinjenja predstavljaju potencijalno vredne hemikalije. (Funke i Ziegler, 2010), pa je stoga neophodno raditi na njihovom oporavljanju kako ne bi predstavljale veliki gubitak. Nekoliko studija predložilo je da se procesna voda koristi kao tečno đubrivo (Bargmann i sar., 2013), kao izvor amonijaka (Becker i sar., 2019), i za recirkulaciju u dodatnim HTC procesima (Lu i sar., 2014). Međutim, molekularne karakteristike supstanci prisutnih u procesnoj vodi još uvek su slabo proučavane.

U procesnoj vodi se mogu detektovati određeni sadržaji ukupnog organskog ugljenika. Odlaganje procesne vode je ekonomski zahtevno, tako da su alternativni putevi tretmana ili reciklaže od velikog interesa. Nedavna istraživanja su pokazala da recirkulacija procesne vode u HTC-u poboljšava prinose čvrstog proizvoda i njegov sadržaj ugljenika (Stemann i sar., 2013).

Prečišćavanje vode HTC procesa anaerobnim procesom pruža mogućnost proizvodnje visoko kvalitetnog gasa metana. Na ovaj način bi se moglo postići smanjenje od 85% biološke potrošnje kiseonika (Wirth i Mumme, 2013). Ova kombinacija između hidrotermalne karbonizacije i anaerobnog procesa kulminira u jednoj obećavajućoj sinergiji u kontekstu komunalnih postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda. Međutim, digestat proizveden anaerobnim procesom zahteva dalju obradu.

Gasoviti proizvodi

Tokom HTC procesa nastaje mala količina gasovite faze čiji sastav zavisi od upotrebljene biomase. Gasovita faza se uglavnom sastoji od CO₂ zbog procesa dekarboksilacije, ali su prisutni tragovi CO, CH₄ i H₂ (Berge i sar., 2011). Prijavljena je i detekcija drugih ugljovodonika (etan i propen) u značajnim koncentracijama (Lu i sar., 2014).

U suštini, temperatura je glavni faktor koji utiče na prinos gasovitog proizvoda. Povećanje reakcione temperature dovodi do povećanja prinosa gasa, odnosno dolazi do intenziviranja reakcije dekarboksilacije.

2.5. Potencijalna primena hidročađi

Razvoj i korišćenje novih proizvoda na bazi hidročađi treba da se uklopi u održivi kontekst u kome odgovori na ekološke promene moraju biti paralelni sa ekonomskim i društvenim promenama. U literaturi postoje različiti primeri koji naglašavaju prednosti, mogućnosti i višestruke funkcionalnosti hidročađi (Kambo i Dutta, 2015). U ovom poglavlju biće prikazane neke od primena hidročađi dobijene iz vlažne otpadne biomase (Slika 11).



Slika 11. Primena hidročađi (Maniscalco i sar., 2020).

Oplemenjivanje zemljišta

U poljoprivredi upotreba hidročađi je vezana za poboljšanje strukture kiselog zemljišta, oslobađanje hranljivih materija, mineralizaciju, rast različitih kultura, zadržavanje vode, ublažavanje klimatskih promena, itd. (Fang i sar., 2018; Heidari i sar., 2019). Međutim, navedene karakteristike se mogu sažeti u tri glavne grupe: redukcija emisije gasova staklene bašte, poboljšanje plodnosti zemljišta i zadržavanje vode u zemljištu. Upotreba hidročađi kao đubrivo je prikazana u najmanjem broju publikacija, što se objašnjava činjenicom da ovi ugljeni materijali imaju nizak sadržaj hranljivih materija, što ih čini nedovoljnim kao samo đubriva. Alternativa u ovom pogledu je njihovo dodavanje u zemljište za poboljšanje efekata đubriva. Prema Fang i sar. (2018), dodavanje hidročađi zemljištu može povećati efekte đubrenja, tako što smanjuje mogućnost da se hranjive materije izgube ispiranjem i oticanjem. Nasuprot tome, najveći broj publikacija odražava korišćenje hidročađi za smanjenje

gasova staklene bašte (GHG) i sekvestraciju ugljenika, u cilju ublažavanja klimatskih promena. Veliki broj studija odnosi se na upotrebu hidročadi povezanog sa kapacitetom zadržavanja vode. Hidročad može pogodovati zadržavanju vode, povećavajući ukupnu zapreminu pora i smanjenjem prividne gustine tla, što bi omogućilo da se više vode zadrži u medijumu (Fang i sar., 2018). Studije o dugoročnoj upotrebi hidročadi za opleminjivanje zemljišta su još uvek retke. Ovaj nedostatak otežava razumevanje mehanizama pomoću kojih materijal utiče na mikrobnu raznovrsnost, sastav zemljišta, faunu, korenje biljaka itd. (Zhang i sar., 2019).

Energija iz hidročadi: čvrsta goriva i kondenzatori

Hidročad ima veliku energetska gustinu, pa se može direktno koristiti kao čvrsto gorivo. Prednost hidročadi leži u tome što se procesom hidrotermalne karbonizacije može ukloniti deo pepela koji formiraju neorganski minerali (Si, K, Na, S, Cl, P, Ca, Mg i Fe) tokom sagorevanja (Heidari i sar., 2019), koji mogu izazvati toksičnu emisiju, onečišćenja, šljaku i koroziju u ložištima (Petrović i sar., 2016a).

Pored toga što se direktno koristi kao čvrsto gorivo, hidročad se takođe može koristiti za sintezu gorivnih ćelija, superkondenzatori elektroda i baterija (Fang i sar., 2018), tako da deluje kao sredstvo za konverziju i skladištenje energije. Iako se smatra alternativnim izvorom energije, efekti od direktne i kontinuirane upotrebe hidročadi kao čvrstog goriva i dalje nisu razjašnjeni do kraja. U ovom kontekstu, još uvek predstavlja izazov razumevanje kako kontinuirano korišćenje hidročadi kao čvrstog goriva utiče na životnu sredinu.

Upotreba hidročadi za sintezu gorivnih ćelija, superkondenzatora elektroda i baterija je generalno povezan sa njihovim niskim cenama (Fang i sar., 2018). Međutim, još uvek nedostaju studije koje procenjuju potrošnju vode, energije itd. za proizvodnju hidročadi, kao i troškovi povezani sa sintezom gorivnih ćelija, superkondenzatora elektroda i baterija.

Hidročadi kao alternativni adsorbenti

Adsorpcija je jednostavna, visoko efikasna, ekonomična i relativno dobro razvijena tehnika za uklanjanje zagađujućih materija iz otpadnih voda. Međutim, primena ove metode je skupa zbog ograničenog veka trajanja konvencionalnih adsorbenata. Nedavna istraživanja su pokazala da hidročadi pokazuju sličnost sa aktivnim ugljem, što ih čini jeftinim i ekološki prihvatljivim kandidatom za njegovu zamenu (Danso-Boateng i sar., 2013). Do sada je više vrsta vlažne biomase podvrgnuto HTC procesu kako bi se razvila hidročad sa visokom sposobnošću adsorpcije zagađujućih materija iz otpadnih voda. Pokazalo se da adsorpcioni kapacitet hidročadi u najvećoj meri zavisi od korišćene sirovine, kao i od uslova proizvodnje.

Hidročadi imaju manju specifičnu površinu i zapreminu pora u odnosu na aktivni ugalj (koja se generalno kreće od 800 do 1100 m² g⁻¹) pa stoga i manje mesta za sorpciju zagađujućih materija (Danso-Boateng i sar., 2013). Sa druge strane, hidročadi imaju veći broj KFG na površini što povoljno utiče na uklanjanje zagađujućih materija. Kako bi se obezbedile željene karakteristike za sanaciju zagađivača, hidročad se uglavnom podvrgava fizičkoj i/ili hemijskoj aktivaciji. Ovo dovodi do promene u morfološkim svojstvima i karakteristikama pora čadi, što obezbeđuje dodatna mesta za adsorpciju zagađujućih materija. Detaljnije o metodama aktivacije hidročadi biće prikazano u sledećem poglavlju.

2.6. Aktivacija hidročađi

Različite eksperimentalne studije su pokazale da je efikasnost uklanjanja različitih zagađujućih materija iz vodenih rastvora značajno poboljšana ukoliko se hidročađi aktiviraju hemijskim i/ili fizičkim putem.

2.6.1. Hemijska aktivacija

Hemijska aktivacija hidročađi (Slika 12) može da se izvrši na dva načina:

- 1) dodavanjem hemikalija direktno u reaktor kada se sirovina hidrotermalno karbonizuje,
- 2) ispiranjem hidročađi hemijskim rastvorom nakon HTC-a.

Za drugu metodu, hemijski isprana hidročađ se može koristiti, ali tek nakon ispiranja destilovanom vodom, ili se može dalje aktivirati tretiranjem toplotom u inertnom okruženju. Aktivacija se obično vrši kiselinama, bazama ili solima, koje služe kao sredstvo za dehidrataciju kada se pomešaju sa karbonizovanom biomasom. Tokom zagrevanja, jedinjenja koja se formiraju su dehidrirana, odnosno dolazi do otpuštanja vode iz matrice uglja čime se značajno povećava njegova poroznost. Zatim se materijal ispere i ovako aktivirana hidročađ obiluje mezo- i mikro- porama, što rezultira proizvodom koji ima veću specifičnu površinu i zapreminu pora od originalne sirovine.

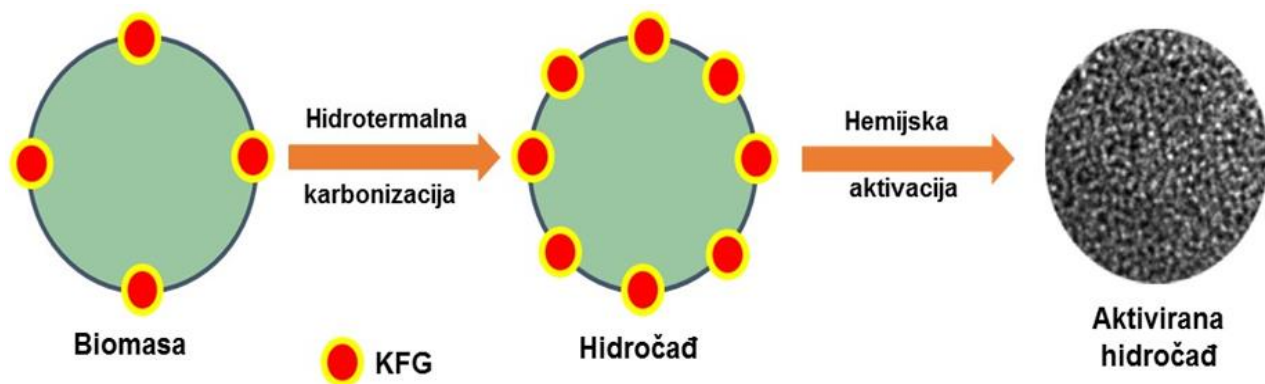
Aktivacija kiselinama

Za aktivaciju hidročađi najčešće korišćene kiseline su HCl (He i sar., 2021) i H_3PO_4 (Chen i sar., 2017). Nakon aktivacije HCl-om, uočeno je pojavljivanje iminskih grupa na hidročađi, što se razlikuje od alkalne aktivacije gde je primećeno pojačavanje O–H grupa (Shi i sar., 2018). Pored toga, kisela aktivacija je imala značajan uticaj na prinos hidročađi i BET površinu. Na primer, kada je biočađ klipa kukuruza aktivirana sa H_3PO_4 , prinos se smanjio sa 42,2% na 35,5%, ali je BET površina povećana za nešto više od 380 puta u poređenju sa vrednošću pre aktivacije (Chen i sar., 2017). Takođe, mnoge studije su objavile da se nakon aktivacije H_3PO_4 kiselinom javljaju kisele površinske grupe u hidročađi koje sadrži fosfor i igraju ključnu ulogu u adsorpciji teških metala (El-Sayed i sar., 2014).

Alkalna aktivacija

Hemijski agensi najčešće korišćeni za alkalnu aktivaciju hidročađi su KOH (Zhang i sar., 2019) i NaOH (Qian i sar., 2018). Primećeno je da kod hidročađi koje su aktivirane KOH dolazi do promene površinskih aktivnih grupa, koje pojačavaju adsorpciju zagađujućih materija iz vodenih rastvora. He i sar. (2021) su pokazali da aktivacija hidročađi klipa kukuruza KOH i polietileniminom povećava adsorpcioni kapacitet za jone Cu^{2+} i Zn^{2+} za 118,3%, odnosno 97,0%, u poređenju sa neaktiviranom hidročađi. Slična zapažanja su imali Petrović i sar. (2016a). Pokazali su da je tretman KOH povećao broj KFG na površini hidročađi komine grožđa, pa samim tim je i adsorpcioni kapacitet povećan sa 27,8 $mg\ g^{-1}$ na 137 $mg\ g^{-1}$. Slično tome, kapacitet adsorbovanja hidročađi bambusa aktiviranog NaOH za metilensko plavo

povećan je sa 268,9 mg g⁻¹ na 655,7 mg g⁻¹ (Qian i sar., 2018). Pored toga, uočeno je da hidročađ koja je modifikovana NaOH poboljšala kapacitet jonske izmene, povećala specifičnu površinu, kao i broj prisutnih pora na površini ugljeničnog materijala.



Slika 12. Proces hemijske aktivacije hidročađi.

Aktivacija solima

Aktivacija solima pokazala se kao značajna za razvoj mezoporozne strukture hidročađi (Aghababaei i sar., 2017). Kada je ZnCl₂ korišćen za aktiviranje hidročađi kokosove ljuske, dobijena je površina mezopora od 531 m² g⁻¹ (Jain i sar., 2015). Ista modifikacija je korišćena i za aktiviranje hidročađi stabiljke kanole i uočeno je da su specifična površina, zapremina mikropora i mezopora značajno povećani (Tavasoli et al., 2018). Pored toga, Deng i sar. (2021) navode da je tretman MgCl₂ poboljšao kapacitet adsorpcije biočađi za jone Pb²⁺, Cd²⁺ i Cu²⁺. Prisustvo Mg²⁺, kao i Ca²⁺, K⁺, Na⁺ u biočađi, može značajno poboljšati imobilizaciju teških metala iz vodenih rastvora, s obzirom da pomenuti elementi igraju ključnu ulogu u jonskoj izmeni. Deng i sar. (2020) su imali slična zapažanja. Aktivirali su hidročađ borove piljevine solima MgCl₂·5H₂O i Na₂SiO₃·9H₂O u cilju poboljšanja adsorpcionog kapaciteta za uklanjanje tetraciklina, Cu²⁺ i Zn²⁺ jona iz vodehkih rastvora. Zapazili su da je nakon aktivacije uočena veća specifična površina i dobro razvijena struktura pora, što je za posledicu imalo odlične adsorpcione kapacitete pomenutih zagađujućih materija.

2.6.2. Fizička aktivacija

Pri fizičkom aktiviranju, sirovina se karbonizuje u inertnoj atmosferi i aktivira blago oksidirajućim gasom kao što je CO₂ ili parom na temperaturama iznad 800 °C (Bargmann i sar., 2014). Iako fizička aktivacija zahteva više energije od hemijske, ona u većini slučajeva teži da stvori veću površinu i zapreminu pora. Fang i sar. (2016) su sintetisali i okarakterisali hidročađ ljuske kikirikija aktiviranu gasom CO₂. Nakon aktivacije, površina hidročađi značajno se povećala. Dok su hidročađi imale površinu od oko 7 m² g⁻¹, aktivirane hidročađi su imale površinu u rasponu od 380 do 1300 m² g⁻¹, u zavisnosti od radne temperature i pokazale su značajno poboljšanje njihove sposobnosti da adsorbuju zagađivače iz vodenih rastvora. Takođe, Liu i sar. (2018) su aktivirali hidročađ kukuruzne slame i klipa procesom pirolize u atmosferi bez kiseonika. Aktivirane hidročađi su imale veću specifičnu površinu, bolje razvijenu strukturu pora i bile su

bogate KFG, što je prouzrokovalo poboljšanje sorpcionog kapaciteta za uklanjanje atrazina, Cd^{2+} i Cr^{6+} .

2.7. Teški metali u vodenoj sredini

Voda je najveći dar prirode, kao i primarni resurs za prisustvo života na zemlji. Međutim, u novom milenijumu pristup čistoj vodi predstavlja sve veći izazov za ljude i ekosistem. Tokom poslednjih decenija na kvalitet vode negativno je uticao stalno rastući broj stanovnika, brza industrijalizacija, sve veća urbanizacija i nemarno korišćenje prirodnih resursa (Briffa i sar., 2020). Različite antropogene aktivnosti su odgovorne za ispuštanje velikog broja zagađujućih materija u vodenu sredinu kao što su boje, teški metali, fenoli, pesticidi, insekticidi, i droge (Qasem i sar., 2021). Iako neki teški metali funkcionišu kao mikronutrijenti ili makronutrijenti, njihova visoka koncentracija je intenzivno toksična za žive organizme. Bakar, nikal, cink, olovo i kadmijum su najrasprostranjeniji teški metali u različitim industrijama, uključujući galvanizaciju, hemijsku proizvodnju, metalurgiju, rudarstvo i kožarstvo, a njihova toksičnost izaziva veliku zabrinutost širom sveta (Qasem i sar., 2021).

Prisustvo teških metala u vodenoj sredini iznad dozvoljenih koncentracija koje su propisane od strane Svetske zdravstvene organizacije (SZO) i agencije za životnu sredinu može izazvati brojne ekološke i zdravstvene probleme za vodenu floru i faunu, kao i za zdravlje ljudi (Bouabidi i sar., 2018). Stoga, dekontaminacija otpadnih voda postaje neophodna u pomenutim industrijskim granama pre ispuštanja u vodene tokove. Mnogi joni teških metala su toksični ili kancerogeni, pa čak i pri vrlo niskim koncentracijama mogu izazvati višestruka oštećenja organa koja utiču na pluća, bubrege, jetru, prostatu, jednjak, želudac i kožu, a takođe mogu izazvati i neurodegenerativne poremećaje i bolesti, poput Alchajmerove i Parkinsonove bolesti (Briffa i sar., 2020). Metali mogu uticati i na vodene organizme (fitoplankton, zooplankton i ribe), nakupljajući se u organima i uzrokujući oksidativna oštećenja, endokrine poremećaje i depresiju imunološkog sistema (Briffa i sar., 2020).

2.7.1. Olovo

Olovo je jedan od najopasnijih zagađujućih materija, koje u životnu sredinu dospeva putem antropogenih aktivnosti kao što su proizvodnja akumulatora i baterija, metalurgije, boja, štamparske industrije i dr. (Reddy i sar., 2010). S obzirom da pomenute industrije uglavnom ispuštaju otpadne vode nekontrolisano, kao rezultat toga se javlja povišena koncentracija olova u površinskim vodama.

Olovo se može nalaziti u različitim hemijskim oblicima u vodenoj sredini u zavisnosti od vrednosti pH. Pri $\text{pH} < 5,5$, olovo je dominantno kao slobodan Pb^{2+} katjon. U intervalu pH vrednosti od 5,5 do 7,5 olovo se u vodi se nalazi u dva oblika, Pb^{2+} i PbOH^+ , dok pri $\text{pH} > 7,5$ dolazi do karbonatnog kompleksiranja olova, kao i njegovog taloženja u obliku hidroksida. Na $\text{pH} > 8$ se formira nerastvorni $\text{Pb}(\text{OH})_2$, koji u vodenoj fazi može delimično javiti i u hidratisanom stanju. Takođe, ovaj metal se u vodenoj sredini može naći i u vidu manje dominantnih oblika $\text{Pb}(\text{OH})^{3-}$ i $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$.

Olovo u ljudski organizam dospeva putem hrane, vode i vazduha i može izazvati oštećenje kostiju, mučninu, gubitak težine, anoreksiju, anemiju, bol u mišićima, sterilnost itd. Takođe, ovaj teški metal se može akumulirati iz vazduha i zemljišta čime se narušava rast i razvoj biljaka (Briffa i sar., 2020). Prisutnost olova u vodenoj sredini negativno utiče na vodeni ekosistem, odnosno dolazi do njegove bioakumulacije u vodenim organizmima, što može prouzrokovati smanjenje rasta, reprodukcije i uginuća ovih organizama (Briffa i sar., 2020).

2.7.2. Kadmijum

Kadmijum je jedan od najtoksičnijih teških metala koji se najčešće dobija kao sekundarni proizvod u procesu proizvodnje cinka. Koristi se u industriji metalnih legura i premaza, boja, tekstila i plastike. U životnu sredinu dospeva putem različitih aktivnosti kao što su sagorevanje goriva, korišćenje fosfatnog đubriva, stvaranje otpadnog mulja pri eksploataciji i proizvodnji gvožđa i čelika (Hayat i sar., 2019).

U zavisnosti od pH vrednosti, ovaj teški metal se u vodenoj sredini može naći u različitim oblicima. Kada je $pH < 7$, tada se kadmijum u vodenoj sredini dominantno nalazi u rastvornom obliku, kao Cd^{2+} . U pH intervalu od 6,5 do 12, prisutan je katjon $CdOH^+$. Na višim pH vrednostima, kadmijum je zastupljen kao $Cd(OH)^{3-}$.

U poređenju sa ostalim teškim metalima kadmijum ima najveću rastvorljivost u vodi, pa je i njegova brzina difuzije prilično visoka (Hayat i sar., 2019). Zbog visoke rastvorljivosti u vodenom ekosistemu, biljke i morski organizmi ga mogu lako uneti u biološki sistem u obliku Cd^{2+} . Kadmijum koji se akumulira u zemljištu i vodi prenosi se prvo na mikroorganizme u vodi, a zatim na životinje i ljude putem hrane (Hamid i sar., 2019). Unos visokog nivoa kadmijuma u ljudski organizam putem hrane izaziva akutnu toksičnost. U zavisnosti od unosa Cd, formiraju se hronične opstruktivne bolesti pluća, emfizem i hronični bubrežni tubularni poremećaji (Briffa i sar., 2020).

2.8. Adsorpcija

Adsorpcija je površinski fenomen koji se odvija tako što se određena jedinjenja, adsorbati, vezuju fizičkim ili hemijskim vezama na čvrstu površinu, odnosno adsorbent (Elgarahy i sar., 2021). Uglavnom se adsorpcija teških metala odvija kroz tri uzastopna koraka: difuzija teških metala iz rastvora na površinu adsorbenta, nakon čega sledi adsorpcija na površini čestice i na kraju difuzija unutar čestica adsorbenta. Faktori koji utiču na adsorpciju su temperatura, priroda adsorbata i adsorbenta, prisustvo drugih zagađujućih materija, atmosferski i eksperimentalni uslovi (pH, koncentracija zagađujućih materija, vreme kontakta i veličina čestica adsorbenta). Osim toga, prisustvo suspendovanih čestica, ulja i masti smanjuje efikasnost procesa i, prema tome, predfiltracija je ponekad neophodna (Elgarahy i sar., 2021). Od uvođenja adsorpcije 1940. godine, aktivni ugalj je bio glavni izbor za tretman i reciklažu komunalnih i industrijskih otpadnih voda zbog svog dobrog adsorpcionog kapaciteta, zbog male veličine čestica i velike specifične površine. Međutim, konstantna upotreba aktivnog uglja za prečišćavanje voda nije izvodljiva zbog visokih troškova proizvodnje i regeneracije ovog sorbenta (Elgarahy i sar., 2021). Iz tog razloga, sve veća pažnja je okrenuta ka procesu biosorpcije, odnosno ka otpadnoj biomasi kao ekološki održivom adsorbentu.

Biosorpcija je grana praktične primene održivog razvoja i definiše se kao proces zasnovan na korišćenju bio-otpada u cilju eliminacije različitih zagađujućih materija iz vode (Elgarahy i sar., 2021). Zapravo, teorija biosorpcije je izgrađena tako da ima dvostruku korist od biološkog otpada. Prvo se otpad reciklira i na taj način se direktno učestvuje u njegovom minimiziranju, a zatim se izvlači maksimalna korist iz otpada, odnosno vrši se njegova funkcionalizacija u cilju dobijanja visoko efikasnog sorbenta. Pored toga, biosorpcija se smatra ekološki prihvatljivom, ekonomičnom i efikasnom tehnikom za tretman vode (Demey i sar., 2019). Do sada su korišćeni različiti biosorbenti: (i) na bazi hitozana (Almughamisi i sar., 2020); (ii) biočadž (Lei i sar., 2019); (iii) aktivni ugalj (Elwakeel i sar., 2015); (iv) bio-nanokompoziti (Jung i sar., 2019); (v) biohidrogelovi (Qi i sar., 2019); (vi) poljoprivredni otpad (Toumi i sar., 2018); i (vii) biokalcijum karbonat (Arslanoglu, 2021) za prečišćavanje vode od različitih zagađujućih materija uključujući toksične boje i teške metale. Međutim, koja vrsta biomase će se koristiti kao sorbent zagađujućih materija iz vodene sredine, zavisi od brojnih aspekata koji moraju biti zadovoljeni, a to su ekološka prihvatljivost, dostupnost, biokompatibilnost i izvodljivost. Takođe, cena biomase i njeno poreklo predstavljaju vitalni kriterijum koji treba uzeti u obzir prilikom izbora biosorbenta. Otpadna biomasa ima prioritet da se koristi za pripremu različitih biosorbenata u odnosu na "živu" (Elwakeel i sar., 2015). Korišćenje otpadne biomase ima mnogo prednosti: (1) odsustvo potrebe za zahtevima za rast tj. hranljivim materijama koji treba da budu sadržani u rastvoru hrane; (2) moguća ponovna upotreba i oporavak zasićenih biosorbenta i sorbovanih zagađujućih materija i (3) lakše matematičko i statističko modelovanje unosa zagađujućih materija. Stoga se može reći da je ova metoda ekonomski isplativa jer prevazilazi probleme odlaganja, a sa druge strane može stvoriti dodatni prihod za različite industrije.

2.8.1. Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme se definišu kao zavisnost količine adsorbovanog metala na adsorbentu (q_e) i njegove količine u rastvoru (c_e). One se koriste za dobijanje informacije o procesu biosorpcije, odnosno o interakcijama između sorbenta i sorbata kao i maksimalnom kapacitetu sorbenta. Postoje različiti modeli adsorpcionih izotermi, koji se mogu primeniti. U ovoj doktorskoj disertaciji vrednosti q_e i c_e , koji su dobijeni eksperimentalno, su obrađene kroz Lengmirovu i Frojndlihovu adsorpcionu izotermu.

Lengmirova izoterma

Lengmirova izoterma je zasnovana na sledećim pretpostavkama:

- na površini sorbenta je prisutan određen broj aktivnih mesta koja su identična,
- svako aktivno mesto može da veže po jednu česticu sorbata, tako da se proces sorpcije završava formiranjem monosloja adsorbata;
- međumolekulske interakcije između čestica adsorbata su zanemarljive.

Lengmirov adsorpcioni model je predstavljen jednačinom:

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e} \quad (2)$$

Linearizacijom jednačine (2) dobija se:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}K_L} + \frac{c_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

gde je c_e ravnotežna koncentracija rastvora (mg L^{-1}), q_e ravnotežni adsorpcioni kapacitet (mg g^{-1}), Q_{\max} predstavlja maksimalni sorpcioni kapacitet (mg g^{-1}) i K_L je Lengmirova konstanta izoterme (L mg^{-1}).

Frojndliхова adsorpciona izoterma

Frojndliхова adsorpciona izoterma se može prikazati jednačinom:

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (4)$$

Linearni oblik ove izoterme je predstavljen jednačinom:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (5)$$

gde K_F predstavlja Frojndliховu konstantu, a $1/n$ je empirijski parametar intenziteta adsorpcije. Iz nagiba i odsečka krive mogu se odrediti vrednosti parametara K_F i n . S obzirom da parametar n predstavlja intenzitet adsorpcije, pa je afinitet sorbenta prema metalu veliki ako je $2 < n < 10$, umeren ako je $1 < n < 2$ i slab ako je $n < 1$.

2.8.2. Kinetika adsorpcionog procesa

Vreme koje je potrebno kako bi se uspostavila ravnoteža između rastvora adsorbata i adsorbenta predstavlja kinetiku adsorpcionog procesa (Milojković, 2015).

U cilju dobijanja podataka koji su vezani za adsorpcione mehanizme, kao i procese koji kontrolišu adsorpcionu brzinu vrši se analiza eksperimentalnih rezultata pomoću različitih kinetičkih modela adsorpcije. Kinetički modeli se mogu podeliti u dve glavne grupe: modeli zasnovani na reakciji (model pseudo-prvog i pseudo-drugog reda) i modeli zasnovani na difuziji (model intračestične difuzije). Pomenuti modeli biće opisani i primenjivani u okviru disertacije.

Model pseudo – prvog reda

Model pseudo-prvog reda se može prikazati sledećom jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

gde je q_e (mg g^{-1}) ravnotežni adsorpcioni kapacitet adsorbata, a q_t (mg g^{-1}) je adsorpcioni kapacitet u datom vremenu t (min); k_1 (min^{-1}) je konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda. Integraljenjem jednačine (6) dobija se jednačina:

$$q_t = q_e(1 - e^{-tk_1}) \quad (7)$$

Kako bi se dobila vrednost konstante brzine adsorpcije koristi se linearni oblik jednačine:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (8)$$

Iz nagiba i odsečka krive, koja predstavlja zavisnost $\ln(q_e - q_t)$ od t , mogu se dobiti vrednosti q_e i k_1 . Međutim, treba napomenuti je ovaj model moguće koristiti samo na početku procesa adsorpcije, u prvih 20 do 30 min (Ho i McKay, 1998).

Model pseudo – drugog reda

Model pseudo-drugog reda se može predstaviti jednačinom:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

gde je k_2 ($g \text{ (mg} \cdot \text{min)}^{-1}$) konstanta brzine adsorpcije, q_e ($mg \text{ g}^{-1}$) je ravnotežno adsorbovana količina adsorbata i q_t ($mg \text{ g}^{-1}$) količinu adsorbata adsorbovanu tokom vremena t .

$$q_t = \frac{1}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (10)$$

Linearni oblik modela pseudo-drugog reda:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (11)$$

Iz nagiba i odsečka krive, koja predstavlja zavisnost t/q_t od t , mogu se dobiti q_e i k_2 .

Model međučestične difuzije

Proces adsorpcije je kontrolisan difuzijom ako brzina adsorpcije zavisi od brzine kojom komponente difunduju kroz česticu. Model intračestične difuzije se može prikazati jednačinom:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C_i \quad (12)$$

gde k_i predstavlja konstantu brzine modela međučestične difuzije ($mg \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$), dok C_i predstavlja odsečak. Iz nagiba i odsečka prave, koja predstavlja zavisnost q_t od $t^{1/2}$, mogu se dobiti vrednosti k_i .

2.8.3. Termodinamika

U cilju određivanja spontanosti adsorpcionog procesa, kao i opisivanja adsorpcionih karakteristika sorbenta, neophodno je odrediti termodinamičke parametre stanja, kao što su: ΔG , ΔH i ΔS . Pomenuti termodinamički parametri se mogu dobiti korišćenjem ravnotežnih konstanti pri različitim temperaturama (Petrović, 2015). Promena Gibsove slobodne energije određuje se pomoću Van't Hoff-ove jednačine:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (13)$$

gde ΔG predstavlja promenu Gibsove slobodne energije ($kJ \text{ mol}^{-1}$), R je univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T je temperatura (K) i K_d je ravnotežna konstanta.

Promene entalpije i entropije adsorpcionog procesa se mogu izraziti preko sledećih jednačina:

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

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

gde je ΔH promena entalpije adsorpcionog procesa (kJ mol^{-1}), a ΔS promena entropije ($\text{J (mol}\cdot\text{K)}^{-1}$). Na osnovu nagiba i odsečka prave koja predstavlja grafičku zavisnosti $\ln K_d$ od $1/T$ mogu se dobiti vrednosti ΔH i ΔS .

Proces adsorpcije je spontan ako je vrednost $\Delta G < 0$. Odnosno, ukoliko se vrednosti ΔG smanjuju sa porastom temperature, u tom slučaju je povoljnije izvoditi proces adsorpcije pri višim temperaturama i obrnuto. Ako je $\Delta H > 0$, proces adsorpcije je egzoterman što implicira da povećanje temperature povoljno utiče na odigravanje reakcije. Takođe, pozitivne vrednosti upućuju na činjenicu da sorbent ima veliki afinitet ka sorbatu i da se između njih grade jake hemijske veze. Sa druge strane, ako je $\Delta H < 0$, proces adsorpcije je egzoterman. Ukoliko je $\Delta S > 0$, proces adsorpcije je spontan $\Delta S = 0$, biosorpcioni sistem je u ravnoteži i $\Delta S < 0$, proces adsorpcije nije moguć bez spoljnog uticaja. Dodatno, $\Delta S > 0$ ukazuje na povećanu neuređenost na granici faza tečno–čvrsto tokom procesa adsorpcije.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Cilj ove doktorske disertacije je konverzija iskorišćenog supstrata gljiva hidrotermalnom karbonizacijom i optimizacija procesa kako bi se dobio proizvod sa novom upotrebnom vrednošću. Prikazaće se detaljna karakterizacija hidročađi dobijenih na pet različitim temperatura, kao bi se utvrdile potencijalne mogućnosti njihovih primena. Kao poseban cilj ove doktorske disertacije biće istaknut odabir i primena najoptimalnije hidročađi kao adsorbenta teških metala iz vodenih rastvora.

Takođe, u cilju poboljšanja kapaciteta adsorpcije, hidročađ će biti fizičko-hemijski modifikovana 20% rastvorom $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i procesom pirolize na $500\text{ }^\circ\text{C}$, kako bi se dobio stabilan sorbent visoke efikasnosti, koji može naći primenu u prečišćavanju otpadnih voda. Zatim će se izvršiti karakterizacija pre i nakon aktivacije hidročađi. Ispitaće se parametri koji utiču na proces adsorpcije, kao i mogući mehanizmi vezivanja jona Pb^{2+} i Cd^{2+} za sorbent. Svi adsorpcioni eksperimenti biće izvršeni u šaržnom sistemu.

U ovom radu urađena su sledeća istraživanja:

- Sakupljanje i priprema iskorišćenog supstrata gljiva (mlevenje i skladištenje);
- Sinteza hidročađi iskorišćenog supstrata gljiva na pet različitim temperatura ($180, 200, 220, 240$ i $260\text{ }^\circ\text{C}$);
- Karakterizacija iskorišćenog supstrata gljiva i hidročađi (maseni prinos, elementarni sastav, pepeo, isparljive materije, vezani ugljenik, sadržaj vlage, gorivne karakteristike i sadržaj neorganskih elemenata), morfološka struktura, termalna gravimetrijska analiza, spektroskopska analiza;
- Ispitivanje termalne degradacije hidročađi TGA/DTA analizatorom pri brzinama zagrevanja $5, 10$ i $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ i određivanje karakteristika sagorevanja hidročađi, kao i analiza kinetičkih (energija aktivacije i predeksponencijalni faktor) i termodinamičkih parametara izokonverzionim modelima;
- Određivanje strukturnih i morfoloških karakteristika iskorišćenog supstrata gljiva i hidročađi SEM mikroskopijom i FTIR spektroskopijom;
- Ispitivanje efikasnosti i odabir odgovarajuće hidročađi za uklanjanje jona Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora;
- Fizičko-hemijska aktivacija odabrane hidročađi 20% rastvorom $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i procesom pirolize na temperaturi od $500\text{ }^\circ\text{C}$;
- Ispitivanje strukturnih i morfoloških karakteristika hidročađi pre i nakon aktivacije hidročađi FTIR, SEM i BET analizom;
- Izvođenje sorpcionih eksperimenata u šaržnom sistemu sa aktiviranom hidročađi u cilju uklanjanja jona Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora;
- Ispitivanje uticaja radnih parametara na adsorpcioni proces i određivanje optimalnih uslova za izvođenje procesa adsorpcije;

- Primena modela adsorpcionih izoterma i kinetičkih modela na dobijene rezultate, kako bi se odredio kapacitet adsorpcije, kao i vrste mehanizma vezivanja jona Pb^{2+} i Cd^{2+} na površinu sorbenta;
- Izračunavanje vrednosti termodinamičkih parametara (ΔG , ΔH i ΔS) da bi se ispitaio afinitet sorbenta prema Pb^{2+} i Cd^{2+} jonima.

3.1. Materijali

3.1.1. Priprema iskorišćenog supstrata gljiva

Iskorišćeni supstrat gljiva je dobijen iz lokalne fabrike za proizvodnju gljiva Ekofungi (Slika 13), koja se nalazi u Padinskoj Skeli u okolini Beograda. Glavni sastojci dobijene podloge su pšenična slama, konjski stajnjak i gips. Nakon uzgoja gljiva, iskorišćeni supstrat se odlaže na otvorene deponije, koje se nalaze u okviru kompleksa Ekofungi. Sakupljeni otpadni supstrat je zatim osušen i samleven. Posle toga je sušen na $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ do konstantne mase i karbonizovan u hidrotermalnom reaktoru.



Slika 13. Proizvodnja šampinjona u kompleksu Ekofungi, Beograd, Padinska Skela.

3.1.2. Hidrotermalna karbonizacija iskorišćenog supstrata gljiva

Sinteza hidročađi iskorišćenog supstrata gljiva vršena je procesom hidrotermalne karbonizacije u reaktoru zapremine 250 mL (Carl Roth, Model II) (Slika 14). Autoklav je napravljen od nerđajućeg čelika i opremljen je sistemom za hlađenje i regulatorom temperature i pritiska.

10 g iskorišćenog supstrata gljiva pomešano je sa 150 mL dejonizovane vode (odnos sirovine i vode bio je 1:15). Ovaj odnos je izabran zato što omogućava da se najveća količina sirovine prekrije vodom i efikasno meša tokom karbonizacionog procesa. Zatim je smeša zagrevana na pet različitih karbonizacionih temperatura: 180, 200, 220, 240 i 260 °C. Autoklav je držan na krajnjoj temperaturi 60 min, a nakon toga je hlađen do sobne temperature. Hidročađi (HC-180, HC-200, HC-220, HC-240 i HC-260) su od procesne vode odvojene filtracijom, zatim su isprane dejonizovanom vodom i sušene na 105 °C tokom 24 h. Nakon toga, dobijene hidročađi su smeštene u eksikator i korišćene za dalje eksperimente.



Slika 14. Autoklav (Carl Roth, Model II).

3.1.3. Fizičko-hemijska aktivacija hidročađi iskorišćenog supstrata gljiva

Prvi korak fizičko-hemijske aktivacije je hemijska aktivacija hidročađi mešanjem 40 g HC-200 sa 400 mL 20% rastvora $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tokom 3 h na sobnoj temperaturi. Smeša HC-200 i rastvora pomenute soli je filtrirana, a čvrst ostatak je sušen na $60\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 h. Nakon toga je zagrevana u peći za pirolizu brzinom od $4\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ na temperaturama od $500\text{ }^\circ\text{C}$ pri protoku argona od $0,5\text{ L min}^{-1}$ tokom 1 h. Dobijena Ca-PHC je zatim ispirana dejonizovanom vodom i sušena na $80\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 24 h. Naveden postupak aktivacije hidročađi je inspirisan studijama Liu i sar. (2018) i Wang i sar. (2018a).

3.1.4. Priprema radnih rastvora

Osnovni rastvori Pb^{2+} i Cd^{2+} (1000 mg L^{-1}) su pripremani rastvaranjem $4,3949\text{ g Pb(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $2,5286\text{ g CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, p.a. stepena čistoće) u 1 L dejonizovane vode. Dalje su pripremani radni rastvori, razblaživanjem osnovnih rastvora do željene koncentracije.

Za hemijsku aktivaciju hidročađi pripreman je 20% rastvor $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Hemos, p.a.).

3.2. Metode

3.2.1. Karakterizacija iskorišćenog supstrata gljiva i njegovih hidročađi

Metode analize i karakterizacije iskorišćenog supstrata gljiva i hidročađi dobijenih na različitim temperaturama biće prikazane u narednim poglavljima. Eksperimentalni rezultati ovih analiza će pružiti informacije o strukturnim, hemijskim i morfološkim karakteristikama iskorišćenog supstrata gljiva i hidročađi (HC-180, HC-200, HC-220, HC-240 i HC-260).

3.2.1.1. Tehnička analiza

Tehnička analiza čvrstih uzoraka (prinos hidročađi, sadržaj vlage, pepela, isparljivih materija i vezanog ugljenika) vršena je prema američkom standardnom testu ASTM D1762-84 (2007).

Prinos hidročađi

Maseni prinos hidročađi je određen prema sledećoj jednačini:

$$P = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\% \quad (16)$$

gde je P maseni prinos (%), m_1 je masa suve hidročađi (g), m_2 je masa suvog SMS-a (g).

Određivanja sadržaja vlage

Sadržaj vlage SMS-a i HC određen je gravimetrijskom metodom. Vegeglas je sušen do konstantne mase, a zatim je u njega dodato 5 g ispitivanih uzoraka, koji su potom sušeni u sušnici na 105 °C do konstantne mase. Procentualni sadržaj vlage za svaki uzorak izračunat je prema sledećoj jednačini:

$$SV = [(m_1 - m_2)/(m_1 - m_v)] \cdot 100 \quad (17)$$

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

Sadržaj pepela u svim uzorcima određen je gravimetrijskom metodom. U prethodno izareni porcelanski tigl odmereno je oko 1 g uzorka, potom je tigl sa uzorkom žari u peći na temperaturi od 750 °C, do konstantne mase. Sadržaj pepela je određen prema jednačini:

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

pri čemu je SP sadržaj pepela (%), m_1 masa porcelanskog tigla (g), m_2 masa porcelanskog tigla sa uzorkom (g), m_3 masa porcelanskog tigla sa pepelom (g).

Sadržaj isparljivih materija

Da bi se odredio sadržaj isparljivih materija pre svega je potrebno izariti prazan platinski tigl sa poklopcem na 950 °C tokom 7 minuta. Izaren tigl se potom hladi u eksikatoru i meri. Zatim se u tigl odmeri 1 g suvog uzorka i žari se na 950 °C tokom 7 minuta. Uzorak sa tiglom se hladi u istom vremenskom intervalu kao i prazan tigl. Sadržaj isparljivih materija se određuje na osnovu jednačine:

$$IM = [(m_2 - m_3)/(m_2 - m_1)] \cdot 100 \quad (19)$$

gde je IM sadržaj isparljivih materija (%), m_1 masa porcelanskog tigla sa poklopcem (g), m_2 masa porcelanskog tigla, poklopca i uzorka (g), m_3 masa porcelanskog tigla, poklopca i uzorka nakon žarenja (g).

Sadržaj vezanog ugljenika

Sadržaj vezanog ugljenika je određen na osnovu sledeće jednačine:

$$VU = 100\% - (SV + SP + IM) \quad (20)$$

gde je VU vezani ugljenik.

3.2.1.2. Elementarna analiza

Elementarna analiza SMS-a i hidročađi je vršena na elementarnom analizatoru model „VARIO-EL III CHNS-O Analyzer“ (Hanau, Germany), pri čemu je određen procentni sadržaj C, H, N i S u ispitivanim uzorcima. Uzorci su spaljivani na temperaturi od 1150 °C u atmosferi helijuma, sa ubrizgavanjem kiseonika i uz prisustvo katalizatora. Sadržaj kiseonika se izračunava na osnovu sledeće jednačine:

$$O(\%) = 100(\%) - C(\%) - N(\%) - S(\%) - \text{pepeo}(\%) \quad (21)$$

Podaci dobijeni elementarnom analizom korišćeni su za izračunavanje parametara vezanih za karakteristike energetskog potencijala analiziranih materijala (Pala i sar., 2014):

$$\text{HHV} = 0,3491C + 1,1783H - 0,1034O - 0,015N - 0,0221\text{Pepeo} \quad (22)$$

$$\text{LHV} = \text{HHV} - 0,212H - 0,0245V_{\text{laga}} - 0,008O \quad (23)$$

$$\text{ED} = \frac{\% \text{ HHV hidročađi}}{\% \text{ HHV polazne sirovine}} \quad (24)$$

$$\text{EY} = \text{ED} \cdot P \quad (25)$$

3.2.1.3. Određivanje sadržaja neorganskih elemenata

Uzorci su pripremljeni u skladu sa standardizovanim kiselinskim postupkom rastvaranja za biljni materijal (EPA Methods 3052) uz pomoć visoko-efikasne mikrotalasne digestije (ETHOS UP, Milstone). U pripremljenim rastvorima neorganski sadržaj je određivan primenom atomskog apsorpcionog spektrofotometra „PinAAcle 900T“ (AAS), Perkin Elmer, SAD. Nerastvorni Si naknadno je određen gravimetrijskom tehnikom po metodi koju su predložili Shultz i sar. (1972). Sadržaj Mg, Fe, Al, Mn, Cd, Cu, Zn, Ni i Pb je određen metodom AAS dok je sadržaj K, Na i Ca određen metodom AES. Sadržaj P je određivan UV-VIS spektrofotometrijom na „Jena Analytic, Spekol 1300“ spektrofotometru, po metodi koju su predložili Awwad i sar. (2013).

3.2.1.4. Termogravimetrijska i diferencijalno-termička analiza

Termička svojstva uzorka su istovremeno ispitivana neizotermalnom TGA i DTA, korišćenjem instrumenta „Setaram Setsys Evolution 1750“, Francuska. Uzorci su zagrevani od 25 do 1000 °C brzinom zagrevanja $\beta = 5, 10$ i $20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ u atmosferi vazduha pri protoku vazduha $\varphi = 16 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Prosečna masa uzorka bila je oko 7 mg.

Određivanje parametra sagorevanja

TG i DTG krive su korišćene za procenu parametara sagorevanja kao što su temperatura paljenja (T_i), temperatura sagorevanja (T_b), maksimalna brzina gubitka težine (DTG_{max}) i maksimalna temperatura sagorevanja (T_m). T_i označava temperaturu na kojoj gorivo počinje da gori i određuje se metodom TG-DTG tangente (Mureddu i sar., 2018). T_b predstavlja

temperaturu za potpuno sagorevanje goriva, a T_m označava temperaturu na kojoj brzina gubitka težine dostiže maksimum.

Kinetička i termodinamička analiza

Najrelevantniji kinetički parametar u procesu sagorevanja, energija aktivacije, E_a , može se dobiti korišćenjem "model-free" metodama FWO i KAS.

Stepen konverzije, α , se određuje kao deo ukupne mase koja se izgubi tokom procesa, što je dato izrazom:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (26)$$

gde je m masa ili maseni procenat uzorka u određenom trenutku, dok je m_i početna, a m_f krajnja vrednost mase ili masenog procenta.

Arenijusova (*Arrhenius*) jednačina predstavlja zavisnost brzine procesa u čvrstom stanju od temperature:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (27)$$

gde su A predeksponencijalni faktor, E_a prividna energija aktivacije, a R univerzalna gasna konstanta. Prividna energija aktivacije predstavlja eksperimentalno dobijenu vrednost energije aktivacije koja odgovara zbiru pojedinačnih stupnjeva, a po vrednosti je bliska energiji aktivacije najsporijeg stupnja.

Kombinacijom jednačina (26) i (27) dobijamo sledeći izraz:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (28)$$

Jednačina (28) se može koristiti u izotermalnim uslovima, ali za njenu primenu u neizotermalnim uslovima se uvodi smena $\beta = dT/dt$, te se jednačina (29) preuređuje u osnovni oblik za diferencijalne kinetičke metode:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \int_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (29)$$

Integraljenjem jednačine (29) dobijamo izraz:

$$g(\alpha) \equiv \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (30)$$

Integral koji se odnosi na vreme obično se menja integralom koji se odnosi na temperaturu ukoliko je brzina zagrevanja konstantna:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (31)$$

Izokonverzivne integralne metode FWO i KAS su primenjene da bi se dobila energija aktivacije na različitim stepenima konverzije, prema jednačinama (30) i (31):

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_a}{Rf(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT} \quad (32)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a f(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (33)$$

Prividna energija aktivacije, E_a se može izračunati iz nagiba $\ln\beta=f(1/T)$ za FWO metodu ili iz nagiba $\ln(\beta/T^2)=f(1/T)$ za KAS metodu za različite vrednosti α .

Na osnovu energije aktivacije mogu se odrediti sledeći termodinamički parametri: predeksponencijalni faktor (A), ΔH , ΔG i ΔS . Ovi parametri se izračunavaju na osnovu sledećih jednačina:

$$A = \frac{\beta E_a \exp\left(\frac{E_a}{RT_{\max}}\right)}{RT_{\max}^2} \quad (34)$$

$$\Delta H = E_a - RT_{\alpha} \quad (35)$$

$$\Delta G = E_a + RT_{\max} \ln\left(\frac{K_B T_{\max}}{h_A A}\right) \quad (36)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_{\max}} \quad (37)$$

gde je K_B Bolcmanova konstanta ($1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), h_A je Plankova konstanta ($6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$). T_{α} je temperatura stepena konverzije α . Za izračunavanje termodinamičkih parametara je korišćena srednja vrednost β ($20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$).

3.2.1.5. Spektroskopska analiza

Kako bi se identifikovale promene funkcionalnih grupa na površini iskorišćenog susprata glijiva nakon karbonizacije, izvršena je uporedna FTIR analiza iskorišćenog supstrata glijiva i hidročađi. Za analizu je korišćen „Thermo Scientific Nicolet iS50“ spektrometar, Thermo Fisher, SAD. Pre merenja, uzorci su mešani sa kalijum-bromidom (KBr) i kompresovani u pastilu. Snimanje je vršeno u spektralnom opsegu između $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ sa 32 skena i rezolucijom od 4 cm^{-1} u transmisionom modu.

3.2.1.6. Površinska morfologija

Metodom SEM izvršeno je ispitivanje površinske morfologije SMS-a i HC. Uzorci su pre analize napareni tankim provodnim slojem zlata, a zatim su snimani na SEM uređaju tipa JEOL JSM-6610, SAD.

3.2.2. Ispitivanje adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona

3.2.2.1. Izbor optimalne hidročađi za fizičko-hemijsku aktivaciju

0,025 g svake hidročađi je mešano na orbitalnom šejkeru (Heidolph Unimax1010) sa 50 mL standardnog rastvora Pb^{2+} i Cd^{2+} (150 i 100 mg L^{-1} , $\text{pH}=5,0 \pm 0,1$ i $\text{pH}=6,0 \pm 0,1$) tokom 120 min,

na sobnoj temperaturi ($25 \pm 0,5$ °C) brzinom od 250 rpm, kako bi se utvrdilo koja od dobijenih hidročadi (HC-180, HC-200, HC-220, HC-240 i HC-260) pokazuje najbolji adsorpcioni kapacitet za uklanjanje Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora, Uzorci su zatim filtrirani i koncentracija Pb^{2+} i Cd^{2+} u filtratima je određivana primenom ICP-OES. Količina jona metala koja je uklonjena iz rastvora adsorpcijom, izračunata je na osnovu formule:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (38)$$

gde q_e predstavlja količinu adsorbovanog Pb^{2+} i Cd^{2+} jona na uzorku hidročadi ($mg\ g^{-1}$); c_0 je koncentracija jona metala u rastvoru pre početka adsorpcije ($mg\ L^{-1}$); c_e je koncentracija jona metala u rastvoru posle adsorpcije ($mg\ L^{-1}$); V je zapremina rastvora (L); m je primenjena masa hidročadi (g).

Efikasnost uklanjanja Pb^{2+} i Cd^{2+} jona određena je:

$$R = \frac{(c_0 - c_e)}{c_0} \cdot 100\ \% \quad (39)$$

gde R predstavlja efikasnost uklanjanja jona metala (%).

3.2.2.2. Karakterizacija hidročadi i Ca-PHC

3.2.2.2.1. Određivanje specifične površine BET metodom

Za izračunavanje SSA i PSD uzoraka HC-200 i Ca-PHC, korišćen BET analizator kompanije Thermo Fisher Scientific, SAD. Pre analize, HC-200 i Ca-PHC su degazirani 180 min na 200 °C pod vakuumom. SSA ispitivanih materijala je izračunat pomoću BET jednačine, dok je PSD procenjen BJH metodom. Površina mezopora i zapremina mikropora su procenjeni metodom t-plot.

3.2.2.2.2. Spektroskopska analiza

FTIR spektri su korišćeni za identifikaciju promene u funkcionalnim grupama na površini hidročadi nakon aktivacije. Uzorci su analizirani korišćenjem uređaja Thermo Scientific Nicolet iS50, Thermo Fisher, SAD, u spektralnom opsegu $4000-400\ cm^{-1}$, sa 32 skena i rezolucijom od $4\ cm^{-1}$. Priprema uzorka prikazana u Poglavlju 3.2.1.5.

3.2.2.2.3. Površinska morfologija

Površinska morfologija hidročadi pre i posle aktivacije je okarakterisna pomoću SEM, JEOL JSM-6610, SAD.

3.2.2.3. Upoređivanje adsorpcionih performansi hidročadi i Ca-PHC

Kapacitet adsorpcije i procenat uklanjanja HC-200 i Ca-PHC Pb^{2+} i Cd^{2+} ispitani su dodavanjem 0,025 g oba sorbenta u 25 mL Pb^{2+} (150 mg L^{-1}) i Cd^{2+} (100 mg L^{-1}) rastvora. Smeše su mućkane na $25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom 120 minuta na 250 rpm. Uzorci su filtrirani, a zaostale količine testiranih metala u filtratima su detektovane pomoću iCAP ICP-OES 7400, Thermo Fisher, SAD. Adsorpcioni kapacitet i procenat uklanjanja su izračunati na osnovu jednačina (39) i (40).

3.2.3.4. Ispitivanje uticaja radnih parametara na proces adsorpcije

Uticaj pH rastvora na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona

Ispitivanje uticaja pH rastvora na adsorpciju ispitivanih metalnih jona vršeno je pomoću Ca-PHC pri početnoj koncentraciji Pb^{2+} i Cd^{2+} jona od 300 i 250 mg L^{-1} . Početne pH vrednosti rastvora podešavane su u opsegu od 2,0 do 7,0 dok je masa korišćenog sorbenta bila 0,05 g u 50 mL metalnog rastvora. Suspenzije su mešane u šaržnom sistemu u erlenmajerima od 100 mL tokom 120 min na sobnoj temperaturi ($25 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$), pri brzini od 250 rpm. Nakon završenog eksperimenta, rastvori su filtrirani kroz crnu filter hartiju i iz filtrata je određena koncentracija ispitivanih jona metala pomoću ICP-OES metode.

Uticaj mase adsorbenta na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona

Da bi se ispitao uticaj mase Ca-PHC na adsorpciju jona Pb^{2+} i Cd^{2+} , masa Ca-PHC je varirana u opsegu od 0,05 do 1,0 g. Tačno određena masa adsorbenta je mešana sa 50 mL rastvora Pb^{2+} i Cd^{2+} (300 i 250 mg L^{-1} ; $\text{pH}=5,0 \pm 0,1$ i $\text{pH}=6,0 \pm 0,1$, redom), tokom 120 min, pri brzini 250 rpm i na sobnoj temperaturi. Nakon isteka zadatog reakcionog vremena, rastvori su filtrirani kroz crnu filter hartiju i koncentracija jona Pb^{2+} i Cd^{2+} je određena metodom ICP-OES.

Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona

Kako bi se izvršila procena uticaja vremena kontakta na adsorpciju jona Pb^{2+} i Cd^{2+} , 0,05 g hidročadi dodato je u 50 mL rastvora Pb^{2+} i Cd^{2+} (300 i 250 mg L^{-1} ; $\text{pH}=5,0 \pm 0,1$ i $\text{pH}=6,0 \pm 0,1$, redom). Suspenzija je mešana pri različitim vremenskim intervalima (5, 10, 20, 30, 60, 120, 150 i 180 min), na 250 rpm i sobnoj temperature. Kada su adsorpcioni eksperimenti završeni, suspenzije su filtrirane kroz crnu filter traku i koncentracija Pb^{2+} i Cd^{2+} je određena metodom ICP-OES.

Količina Pb^{2+} i Cd^{2+} jona uklonjena iz rastvora u određenom vremenskom periodu izračunata je prema jednačini:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t) \cdot V}{m} \quad (40)$$

gde je: q_t – količina adsorbovanog jona metala na Ca-PHC u trenutku t i c_t – koncentracija jona metala u rastvoru u trenutku t .

Uticaoj temperature

Uticaoj temperature na proces uklanjanja jona Pb^{2+} i Cd^{2+} iz rastvora upotrebom Ca-PHC ispitivan je pri različitim temperaturama od 288, 298, 308 i 318 °C. Eksperimenti su rađeni pri početnoj koncentraciji jona Pb^{2+} od 300 mg L⁻¹, pH=5,0±0,1 i Cd^{2+} od 250 mg L⁻¹, pH=6,0±0,1. 50 mL rastvora ispitivanog metala je mešana sa 0,05 g Ca-PHC tokom 120 min, na 250 rpm. Po završetku adsorpcionog procesa, suspenzija je filtrirana kroz crnu filter hartiju a sadržaj metalnih jona u filtratu određen ICP-OES metodom.

3.2.2.5. Karakterizacija Ca-PHC pre i posle uklanjanja jona Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora

3.2.3.5.1. Spektroskopska analiza

FTIR spektri su korišćeni za identifikaciju funkcionalnih grupa na površini Ca-PHC koje su bile odgovorne za adsorpciju jona Pb^{2+} i Cd^{2+} . Uzorci su analizirani korišćenjem uređaja Thermo Scientific Nicolet iS50, Thermo Fischer, SAD, u spektralnom opsegu 4000-400 cm⁻¹, sa 32 skena i rezolucijom od 4 cm⁻¹. Priprema uzorka prikazana u Poglavlju 3.2.1.6.

3.2.3.6. Ispitivanje mehanizma jonske izmene

Ispitivanje mehanizma jonske izmene je izvođeno pri različitoj početnoj koncentraciji Pb^{2+} i Cd^{2+} jona (100-300 i 20-100 mg L⁻¹). Za svaki eksperiment je 0,05 g Ca-PHC mešana sa 50 mL rastvora tokom 120 min, na sobnoj temperaturi, pri čemu je pH vrednost svakog rastvora podešana na 5,0±0,1 i 6,0±0,1 za Pb^{2+} i Cd^{2+} , redom. U filtratima je pored jona ispitivanih metala, određivan i sadržaj jona Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ i Na^+ korišćenjem AAS metode. Po završetku eksperimenta u filtratima je meren i pH, kako bi se odredila količina izmenjenih H^+ jona:

$$[H^+] = 10^{pH_K - pH_P} \quad (41)$$

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

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakterizacija iskorišćenog supstrata gljiva i njegovih hidročadi

4.1. Fizičko-hemijske i energetske karakteristike iskorišćenog supstrata gljiva i hidročadi

Rezultati tehničke i elementarne analize, kao i energetske karakteristike SMS i HC sintetisanih na različitim procesnim temperaturama, zajedno sa njihovim masenim prinosima, predstavljeni su u Tabeli 1.

Maseni prinos hidročadi

Kao što se može videti iz Tabele 1, porast reakcione temperature sa 180 na 260 °C rezultirao je smanjenjem masenog prinosa HC. Najveći pad prinosa je primećen prilikom porasta reakcione temeprature sa 200 na 220 °C, što se povezuje sa degradacijom organskih materija (ugljenih hidrata, proteina, lipida, hemiceluloze, celuloze i lignina), koje se nalaze u sastavu SMS-a. Kako je u prethodnim istraživanjima zabeleženo, heimiceluloza počinje da se razgrađuje na oko 180 °C i do potpune degradacije dolazi na oko 225 °C, dok lipidi i ugljeni hidrati počinju da se razgrađuju na nešto višim temepraturama od 180 °C (He i sar., 2013). Degradacioni proces celuloznih vlakana počinje na oko 200 °C, a zabeleženo je da do potpune degradacije dolazi na oko 250 °C. Sa druge strane, za razliku od hemiceluloze i celuloze, razgradnja lignina zahteva znatno više reakcione temperature. Stoga se može zaključiti da povećanje operativne temperature očigledno dovodi do većeg stepena termičke degradacije, fragmentacije i solubilizacije makromolekula SMS-a, što rezultira smanjenjem masenog prinosa čvrstog proizvoda.

Liu i sar. (2019) su imali slična zapažanja. Karbonizovali su mikroalge na 180, 240 i 260 °C i reakcionom vremenu od 240 min kako bi objasnili uticaj temperature hidrotermalnog procesa na maseni prinos ugljeničnih proizvoda. Dobijeni rezultati su pokazali da se maseni prinos hidročadi smanjio za približno 12% gledano od najniže do najviše ispitivane temperature. Došli su do zaključka da se polimeri na relativno niskim temperaturama delimično razlažu na manja jedinjenja kroz reakcije hidrolize i depolimerizacije, što rezultira visokim prinosom hidročadi. Kako temperatura raste obezbeđuje se viša energija aktivacije za razbijanje hemijskih veza komponenti u njihove odgovarajuće monomere, kroz dehidrataciju ili reakcije dekarboksilacije (Liu i sar., 2019). Danso-Boateng i sar. (2013) su takođe potvrdili u svojoj studiji da je smanjenje prinosa čadi uzrokovano reakcijama dehidratacije i dekarboksilacije.

Tabela 1. Tehnička i elementarna analiza i energetske karakteristike SMS-a i HC.

Parametri	SMS	HC-180	HC-200	HC-220	HC-240	HC-260
Maseni prinos (%)	-	57,20	55,23	43,79	41,98	38,32
Tehnička analiza (%)						
Vlaga	6,21±0,04	5,43±0,05	5,37±0,07	4,50±0,01	4,11±0,02	3,67±0,04
Ispaljive materije	49,02±0,02	48,72±0,01	48,61±0,01	46,82±0,01	44,88±0,04	43,82±0,02
Pepeo	37,50±0,02	34,69±0,02	35,60±0,03	36,43±0,02	37,58±0,03	39,01±0,03
Vezani ugljenik	7,26±0,05	11,16±0,06	10,42±0,08	12,25±0,04	13,44±0,08	13,50±0,07
Elementarna analiza (%)						
C	29,32±0,01	37,23±0,03	38,25±0,02	39,22±0,04	41,40±0,04	41,96±0,02
H	3,52±0,01	4,21±0,02	4,15±0,01	4,02±0,02	4,02±0,02	3,91±0,01
N	1,93±0,01	1,92±0,01	1,90±0,01	1,90±0,01	1,81±0,01	1,70±0,01
O	26,90±0,01	21,43±0,08	19,64±0,09	18,02±0,06	14,79±0,07	13,01±0,03
S	0,82±0,01	0,52±0,02	0,42±0,02	0,38±0,01	0,42±0,01	0,40±0,01
O/C	0,69	0,43	0,39	0,35	0,27	0,23
H/C	1,44	1,36	1,30	1,24	1,17	1,12
Energetske karakteristike						
HHV (MJ kg ⁻¹)	10,83±0,02	14,9±0,05	15,40±0,03	15,82±0,04	16,82±0,04	17,06±0,02
LHV (MJ kg ⁻¹)	9,72±0,02	13,76±0,04	14,24±0,03	14,71±0,04	15,75±0,04	16,03±0,02
ED	-	1,38±0,00	1,42±0,00	1,46±0,01	1,55±0,01	1,58±0,00
EY	-	79,01±0,27	78,55±0,21	63,98±0,29	65,20±0,27	60,36±0,15

*Sve analize su rađene u tri ponavljanja.

Tehnička i elementarna analiza

Tehnička analiza

Na osnovu rezultata tehničke analize prikazanih u Tabeli 1 uočeno je da se sadržaj isparljivih materija (48,72-43,82%) u HC smanjivao, dok je suprotno tome, sadržaj vezanog ugljenika (11,16-13,50%) povećavao porastom procesne temperature. Ovi rezultati potvrđuju značaj

HTC tretmana u povećanju gustine energije u HC u odnosu na SMS, ali i u poboljšanju njihovih gorivnih svojstva. U prilog tome, Afolabi i sar. (2020) su naveli da je smanjenje isparljivih materija od posebnog značaja za direktno sagorevanje, zbog smanjenja emisije zagađujućih materija.

Sa druge strane, primećen je visok sadržaj pepela u svim ispitivnim uzorcima. Odnosno, porast procesne temperature je doveo do povećanja sadržaj pepela sa 34,69 na 39,01% u ispitivanim HC. Slično opažanje su prethodno opisali u svojoj studiji Wu i sar. (2017). Otkrili su da je visok udeo pepela direktno povezan sa zadržavanjem neorganskih minerala u hidročađima i velikim gubitkom isparljivih materija. Ovo je potvrđeno određivanjem neorganskog sadržaja u ispitivanim HC (Poglavlje 4.1.1.4.). Koliki će biti sadržaj pepela u ugljeničnom proizvodu, zavisi i od sirovine koja se koristi, kao i od radnih parametara. Prethodna istraživanja pokazuju da su najniži sadržaj pepela imale lignocelulozne biomase, dok su najviši sadržaj pepela imali životinjski stajnjaci i kanalizacioni mulj (Tabela 2). Visok sadržaj pepela u gorivu je nepoželjan jer izaziva zagađenje, trosku i probleme sa korozijom tokom procesa sagorevanja, što implicira veće troškove održavanja i nižu efikasnost procesa sagorevanja (Yao i sar., 2017).

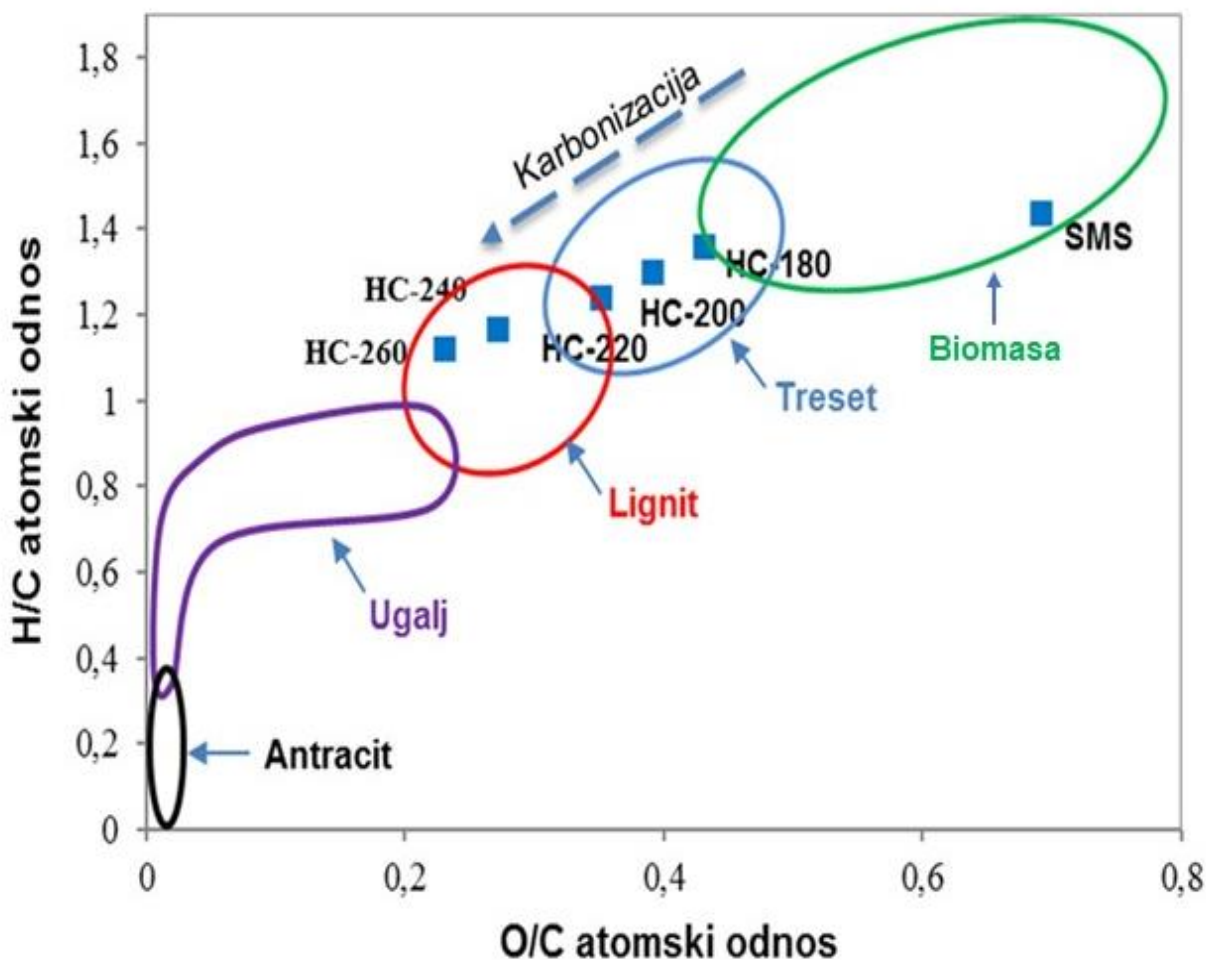
Tabela 2. Sadržaj pepela u hidročađima različitih sirovina.

Proces	Sirovina	Pepeo (%)	Reference
HTC	Pšenična slama	2,20-5,30	Ma i sar. (2018)
	Komina grožđa	3,67-6,75	Petrović i sar. (2016a)
	Miskantus	0,88-1,50	Mihajlović i sar. (2018)
	Mikroalge	34,16-37,33	Liu i sar. (2019)
	Kanalizacioni mulj	43,89-46,69	He i sar. (2013)
	Svinjski stajnjak	21,30-35,78	Lang i sar. (2019)
	Kravlji stajnjak	34,44-40,37	Wu i sar. (2017)
	Konjski stajnjak	13,97-19,47	Pasee i sar. (2019)

Elementarna analiza

Rezultati elementarne analize su potvrdili da je HTC proces inicirao značajne promene u elementarnom sastavu SMS-a. Na osnovu dobijenih rezultata (Tabela 1), a u skladu sa prethodnim istraživanjima, primećeno je da se C koncentrisao u HC, što je posledica uklanjanja O i H iz čvrste faze (Funke i Ziegler, 2010). Zapravo, kao što se može zaključiti iz Tabele 1, sadržaj C (37,23–41,96%) se povećao u HC, sadržaj O (21,43–13,01%) se značajno smanjio, dok se sadržaj H (4,21–3,91%) postepeno smanjivao sa porastom reakcione temperature. Uočene promene su posledica reakcija dehidratacije i dekarboksilacije koje se odvijaju tokom hidrotermalnog tretmana. Za razliku od većine ugljeva koji sadrže manje od 2% N, i do 7,2% S, ispitivane HC su imale nizak sadržaj S (0,52–0,40%) i manje od 2% N (1,92–1,70%), što može značajno doprineti smanjenju emisije štetnih sumpornih i azotovih oksida tokom sagorevanja (Channiwala i sar., 2002).

Iz elementarnog sastava su dalje određeni atomski odnosi H/C i O/C, koji su prikazani na Van Krevelenovom dijagramu (Slika 15). Značajno smanjenje atomskog odnosa u ugljeničnim proizvodima u odnosu na SMS sugerira visok stepen koalfikacije SMS-a tokom karbonizacionog procesa. Što su odgovarajući atomski odnosi niži, to je veći stepen koalfikacije, kao i energetski potencijal proizvoda (McKendry, 2002).



Slika 15. Van Krevelen dijagram SMS-a i HC.

Atomski odnos O/C je važan kriterijum za procenu stepena deoksigenacije koji se desio tokom HTC procesa, dok odnos H/C daje odgovor o sadržaju aromatičnih struktura u uglju (Atta-Obeng i sar., 2017). U poređenju sa drugim biomasama, H/C odnos se može smatrati visokim za ispitivane HC. Atta-Obeng i sar. (2017) su izvestili u svojoj studiji da je atomski odnos H/C visok kada je $H/C \geq 0,7$, što ukazuje na to da HC nema kondenzovanih aromatičnih struktura. Što se tiče atomskog odnosa O/C, došlo je do značajnog smanjenja u HC u odnosu na sirovu biomasu. Važno je napomenuti da KFG imaju tendenciju da budu hidrofilne, ali redukcija u O/C atomskom odnosu znači gubitak ovih grupa na površini, povećavajući tako hidrofobnost hidročađi (Petrović i sar., 2016a). Ovaj rezultat je od velikog interesa kada je fokus na

termohemijskom tretmanu i upotrebi hidročađi kao goriva. HTC tretman je smanjio atomski O/C i H/C odnos HC u odnosu na SMS, čineći vrednosti bliskim vrednostima treseta i lignita.

Energetske karakteristike

Uticao procesne temperature na energetske karakteristike SMS-a i HC je prikazana u Tabeli 1. Kalorijska vrednost se ističe kao jedna od najbitnijih karakteristika hidročađi, zato što omogućava određivanje ključnih energetskih parametara. SMS, u poređenju sa drugim lignoceluloznim biomasama ima relativno nizak energetski potencijal, sličan stajnjaku (oko 10 MJ kg⁻¹) (Nizamudin i sar., 2017). Međutim, nakon HTC procesa uočava se značajno povećanje vrednosti LHV i HHV u HC u odnosu na SMS. Povećanjem operacione temperature dolazi do porasta vrednosti LHV i HHV i to sa 13,76 na 16,03 MJ kg⁻¹, odnosno sa 14,96 na 17,06 MJ kg⁻¹, redom. Na ovaj način se dobijaju čvrsti ugljeni materijali, koji ulaze u područje treseta i lignita, što se može videti na Van Krevelenovom dijagramu (Slika 14). Ovo dalje implicira njihovu potencijalnu upotrebu kao čvrstog biogoriva. Takođe, vrednost energetske gustine HC se povećala sa 1,38 (HC-180) na 1,58 (HC-260), dok se sa druge strane energetski prinos HC smanjio sa 79,01 (HC-180) na 60,36 (HC-260) sa porastom temperature. Ovi rezultati su slični sa rezultatima dobijenim za HC živinskog i kravljeg stajnjaka (Gao i sar., 2018; Kantarli i sar., 2016).

Neorganski sadržaj

Neorganski sadržaj elemenata SMS-a i HC je prikazan u Tabeli 3. S obzirom da se tokom pripreme supstrata dodaje određena količina gipsa kako bi se podesila željena pH vrednost, zbog toga se može uočiti (Tabela 3) znatno veći sadržaj Ca u poređenju sa Al, Fe i Mg u HC ispitivanog supstrata. Dalje, Heilman i sar. (2014) su naveli da pomenuti multivalentni metalni joni mogu biti odgovorni za formiranje nerastvorljivih fosfata u koloidnim formama ili vezanim za proteine. Shodno tome, sadržaj P postepeno se povećao sa porastom temperature u HC, a i u skladu sa trendom porasta Ca, Fe i Al u karbonizovanim materijalima. Takođe, primećeno je da je sadržaj K i Na niži u poređenju sa prethodno spomenutim elementima. Većina elemenata prisutnih u SMS-u i HC su korisni za uzgoj biljaka i mikroorganizama, tako da ovaj materijal može naći potencijalnu primenu kao oplemenjivač zemljišta (Sarrion i sar., 2021).

Dai i sar. (2017) imali su slična zapažanja. U njihovoj studiji je analiziran kravlji stajnjak u kome je sadržaj Ca bio znatno veći od sadržaja Al, Fe i Mg. Zaključili su da veća koncentracija Ca može uticati na rastvorljivost P u HC, što bi moglo biti rezultat stvaranja apatita-P tokom karbonizacije. Takođe, Ekpo i sar. (2016) utvrdili su da u pilećem i svinjskom stajnjaku imali značajno veći sadržaj Mg i Ca od Al i Fe. Sa druge strane, visok sadržaj Si povezan je sa prisustvom sitnog kamenja u uzorcima. Odnosno, Si je verovatno bio kovalentno vezan u matrici organske biomase, pa ga je bilo teško ukloniti iz HTC procesa (Sarrion i sar., 2021). Sadržaj teških metala u hidročađima nije se menjao tokom HTC-a.

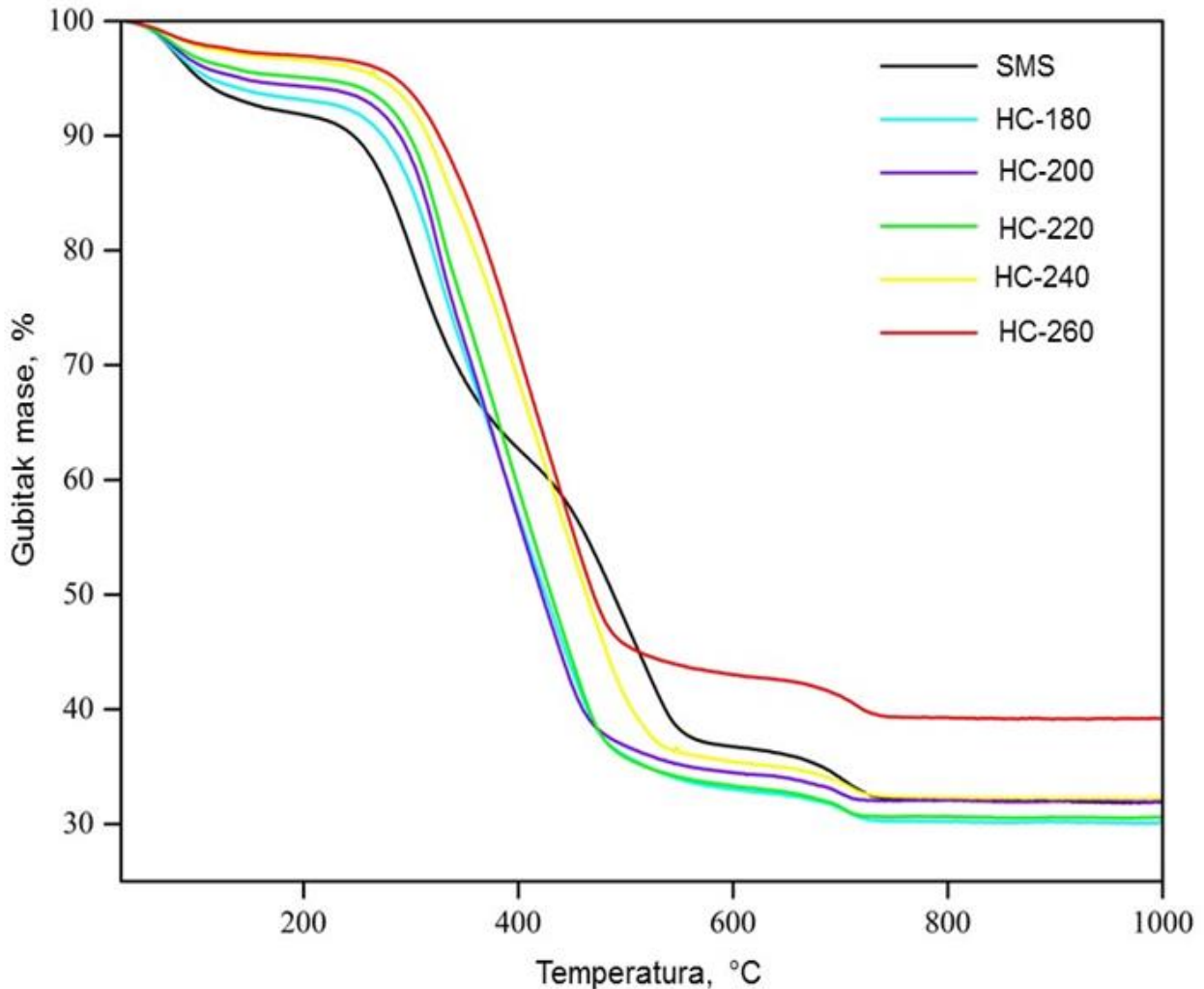
Tabela 3. Neorganski sadržaj elemenata u SMS-u i HC.

Elementi (%)	SMS	HC-180	HC-200	HC-220	HC-240	HC-260
K	1,43±0,01	0,38±0,02	0,18±0,00	0,18±0,00	0,46±0,02	0,45±0,02
Na	0,25±0,02	0,07±0,00	0,07±0,00	0,06±0,01	0,02±0,00	0,02±0,00
Ca	1,80±0,02	8,40±0,02	4,90±0,02	7,90±0,03	5,10±0,03	5,20±0,02
Mg	8,40±0,03	4,60±0,02	4,90±0,01	7,90±0,02	1,10±0,02	1,00±0,01
Fe	0,86±0,02	1,20±0,02	1,30±0,03	1,10±0,01	1,40±0,04	1,40±0,03
Al	1,16±0,03	1,76±0,03	1,76±0,03	1,52±0,04	1,68±0,03	1,59±0,04
Pb	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Cu	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Cd	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Ni	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Zn	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
Mn	0,02±0,00	0,03±0,01	0,03±0,02	0,02±0,00	0,03±0,00	0,03±0,00
Si	13,61±0,03	15,03±0,01	17,41±0,04	19,17±0,06	18,64±0,05	18,86±0,03
P	0,19±0,01	0,22±0,02	0,25±0,02	0,19±0,01	0,60±0,03	0,58±0,02

4.1.2. Termogravimetrijska i diferencijalno-termička analiza

Informacije o promenama termalnih svojstava materijala pre i posle karbonizacije pružaju TGA i DTA krive (Slika 16 i 17). Na Slici 16 i u Tabeli 4 prikazane su tri glavne faze razgradnje tokom sagorevanja SMS-a i HC. Prva faza (30-200 °C) je povezana sa isparavanjem vode i malih organskih molekula (Kojić i sar., 2021, Barbanera i sar., 2018). Druga faza (200-600 °C) je identifikovana kao glavna faza karbonizacije. U ovoj fazi je uočen najveći gubitak mase kod svih ispitivanih uzoraka. Slične rezultate su imali Barbanera i sar. (2018) i Vuppaladadiyam i sar. (2019) u svojim istraživanjima. Kod SMS-a je druga faza podeljena u dva podintervala. U prvom podintervalu (200-400 °C) je gubitak mase pripisan razgradnji hemiceluloze, proteina, lipida i ugljenih hidrata, dok se razgradnja celuloze i lignina dešavala u drugom podintervalu, pri višim temperaturama (400-600 °C) (Kojić i sar., 2021, Naqvi i sar., 2019, Ro i sar., 2010). Suprotno SMS-u, HC su imale jedan interval u drugoj fazi, dok je gubitak mase nastao usled termičke razgradnje celuloze i delimične razgradnje lignina. Dodatno, najveći gubitak mase u drugoj fazi se može povezati sa efektom sinergetskih interakcija između pojedinačnih stupnjeva termičke degradacije pšenične slame i konjskog stajnjaka (Vuppaladadiyam i sar., 2019, Mallick

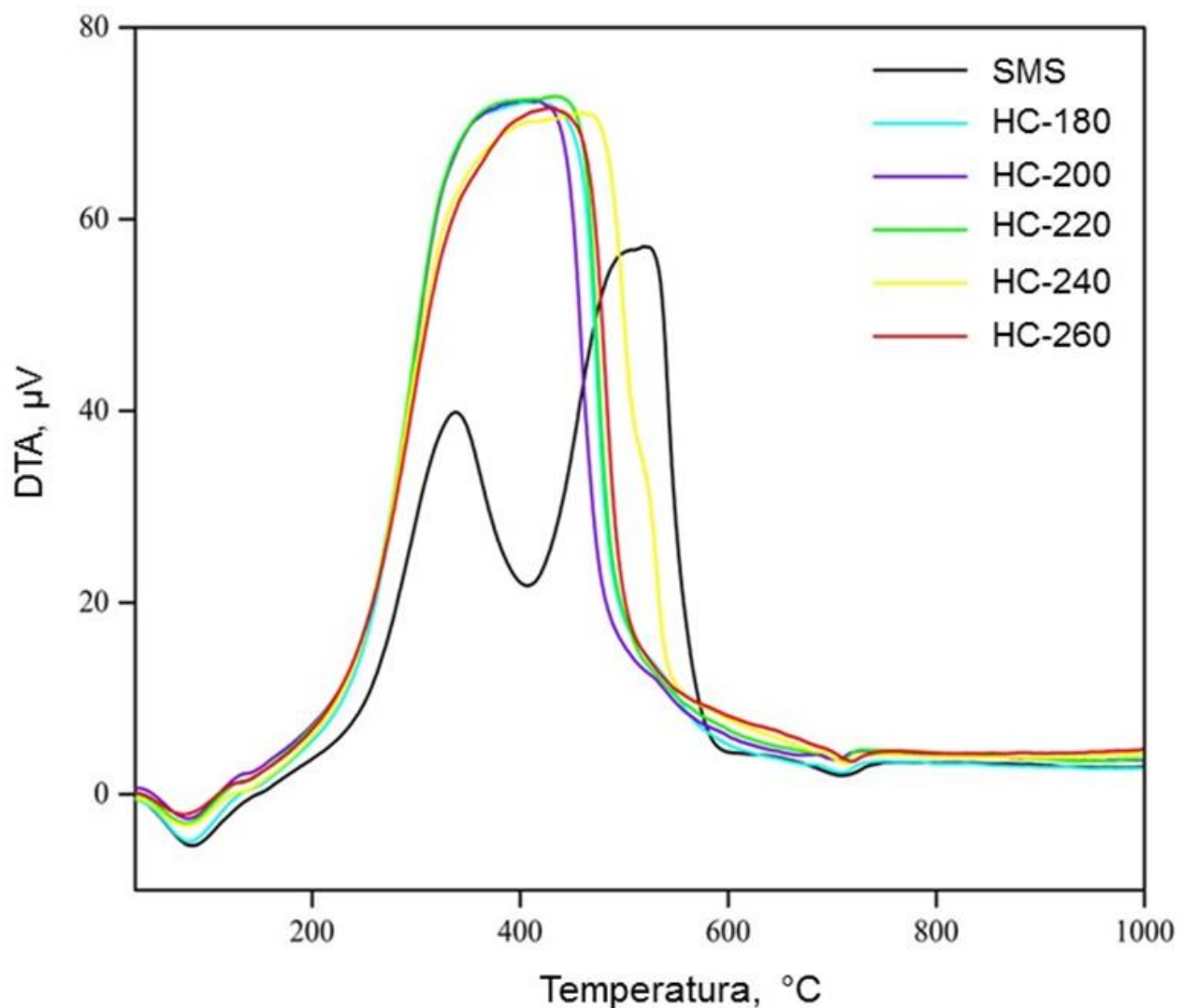
i sar., 2018). Shodno tome, može se zaključiti da je verovatno razgradnja hemiceluloze i celuloze u konjskom stajnjaku pojačana usled dodatnog zagrevanja isparljivih materija, koje su generisane termalnom degradacijom pšenične slame (Mallick i sar., 2018). S druge strane, ekstrakti prisutni u konjskom stajnjaku verovatno su pojačali razgradnju hemiceluloznih i celuloznih komponenata pšenične slame. Dalje, kako navode Mallick i sar. (2018), visok sadržaj Si u SMS-u i HC takođe može imati katalitički efekat na razgradnju sirovine. Treća faza (600-1000 °C) se može pripisati razgradnji stabilnih aromatičnih struktura, molekula lignina vezanih za Si (Naqvi i sar., 2019; Tian i sar., 2017).



Slika 16. TGA kriva za SMS i HC.

Pored toga na Slici 17 su prikazane i DTA krive SMS-a i HC. Na oko 90 °C primećen je endotermni DTA pik kod svih ispitivanih uzoraka, što se može pripisati isparavanju vlage i malih organskih materija. Za uzorak SMS-a na DTA krivoj u temperaturnom intervalu od 200 do 600 °C su identifikovana dva egzotermna pika, koja predstavljaju razgradnju lignoceluloznih komponenata i ekstrakata (Kojić i sar., 2021). Prema literaturnim podacima, razgradnja

hemiceluloze započinje na 175 °C, a ugljenih hidrata, proteina i lipida na temperaturi iznad 180 °C, pružajući maksimum DTA na oko 300 °C (Ghanim i sar., 2017; Carrier i sar., 2011; Mihajlović i sar., 2018). Generalno, degradacija celuloze počinje na nešto višim temperaturama i pojavljuje se kao egzotermni DTA pik na oko 400 °C (Ghanim i sar., 2017, Mihajlović i sar., 2018). Analogno opažanjima TGA, prvi egzotermni DTA pik (Slika 16) na 339 °C potiče od razgradnje hemicelulozних vlakana, ugljenih hidrata, proteina i lipida, dok drugi egzotermni pik ima maksimum na 516 °C i odgovara razgradnji celuloze i početku razgradnje lignina (Kojić i sar., 2021). U odnosu na SMS, razgradnja HC pokazuje jedan širok egzotermni pik. Ovo je rezultat razgradnje hemiceluloze, lipida, ugljenih hidrata i proteina na niskoj temperaturi HTC-a (Ghanim i sar., 2017, Carrier i sar., 2011; Mihajlović i sar., 2018). Mali endotermni pik zabeležen je na DTA krivoj SMS-a, sa maksimumom na oko 650 °C i pripisuje se razgradnji lignina kovalentno vezanog sa SiO₂ (Tian i sar.,2017).



Slika 17. DTA krive za SMS i HC.

Tabela 4. Gubitak mase SMS-a i HC u različitim temperaturnim intervalima pri brzini zagrevanja od 10 °C min⁻¹.

Uzorak	Faza 1		Faza 2		Faza 3	
	Temperaturni interval (°C)	Gubitak mase (%)	Temperaturni interval (°C)	Gubitak mase (%)	Temperaturni interval (°C)	Gubitak mase (%)
SMS	25-200	8,00	200-600	55,20	600-1000	4,80
HC-180	30-200	6,92	200-600	60,05	600-1000	2,89
HC-200	30-200	5,76	200-600	59,90	600-1000	2,54
HC-220	30-200	4,90	200-600	61,70	600-1000	2,70
HC-240	30-200	3,80	200-600	60,60	600-1000	3,40
HC-260	30-200	3,20	200-600	53,70	600-1000	3,90

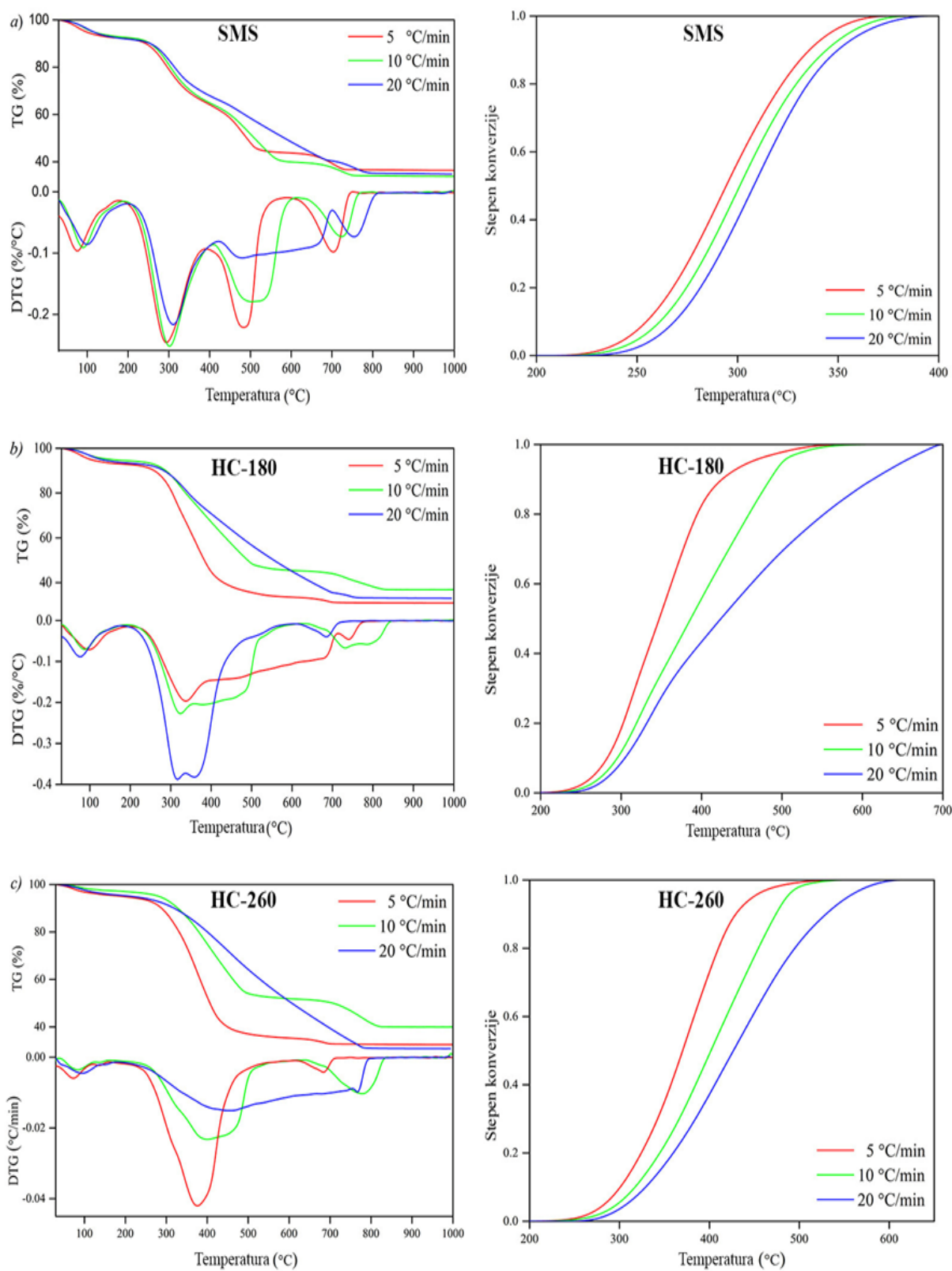
4.1.2.1. Ponašanje iskorišćenog supstrata gljiva i hidročadi tokom sagorevanja

Za uzorke HC-180, HC-200, HC-220 i HC-240 može se uvideti da TGA krive (Slika 16) imaju isti oblik, kao i da je njihov gubitak mase približno isti (Tabela 4). Stoga je ponašanje SMS-a i HC tokom sagorevanja, kinetička i termodinamička analiza izvršena na uzorcima koji su pokazali najznačajniju razliku: SMS, HC-180 i HC-260.

Ponašanje iskorišćenog supstrata gljiva i hidročadi tokom sagorevanja

Na Slici 18 su prikazane TGA i DTG krive, koje su dalje korišćene za testiranje ponašanja sagorevanja SMS-a, HC-180 i HC-260, redom.

Kao što se može videti u Tabeli 5, HC-180 i HC-260 imaju veće vrednosti T_i i T_m od SMS-a. Ovo je verovatno usledilo zbog smanjenja sadržaja isparljivih materija (Poglavlje 4.1.1.), što pomenute HC čini manje reaktivnim. HC-260 je pokazala najvišu vrednost T_i , kao što se i očekivalo. Kako Sharma i sar. (2019) navode, visoke vrednosti T_i smanjuju rizik od požara, ali i značajno poboljšavaju sigurnost skladištenja čvrstog goriva. S druge strane, pri brzini grejanja od 5 i 10 °C min⁻¹, najviše vrednosti T_b je imala HC-180, što znači veću toplotnu stabilnost HC tokom paljenja, ali i duže vreme potrebno za potpuno sagorevanje (Sharma i sar., 2019, Kojić i sar., 2021). Poboljšanje svojstava sagorevanja uglavnom je rezultat povećanja vezanog ugljenika i smanjenja sadržaja isparljivih materija u HC-180 i HC-260.



Slika 18. Krive TGA, DTG i stepena konverzije pri različitim brzinama sagorevanja (a) SMS, (b) HC-180 i (c) HC-260.

Tabela 5. Karakteristični parametri sagorevanja SMS, HC-180 i HC-260.

Uzorak	β ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	T_i ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	T_b ($^{\circ}\text{C}$)	R_m (% min^{-1})
SMS	5	245	294	750	-0,24
	10	257	298	770	-0,25
	20	261	309	806	-0,22
HC-180	5	273	337	777	-0,20
	10	274	323	845	-0,23
	20	279	318	753	-0,39
HC-260	5	287	376	715	-0,04
	10	305	404	838	-0,02
	20	311	437	800	-0,01

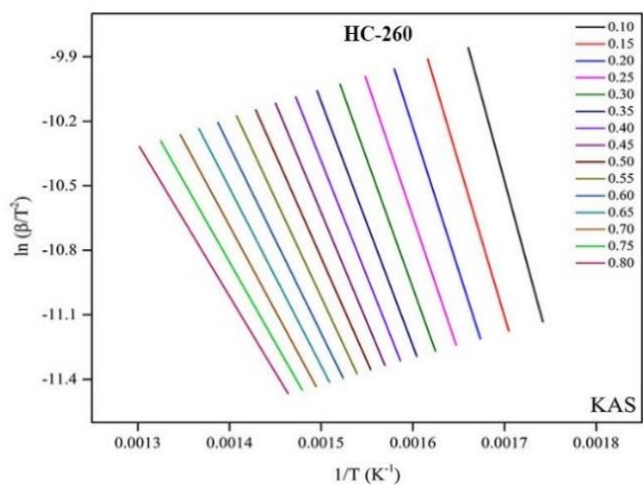
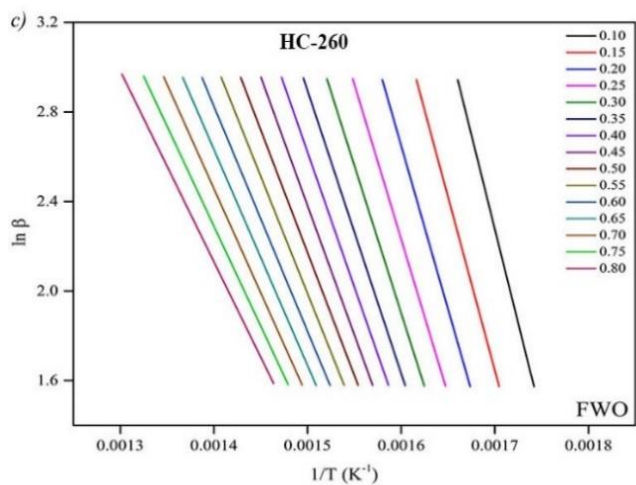
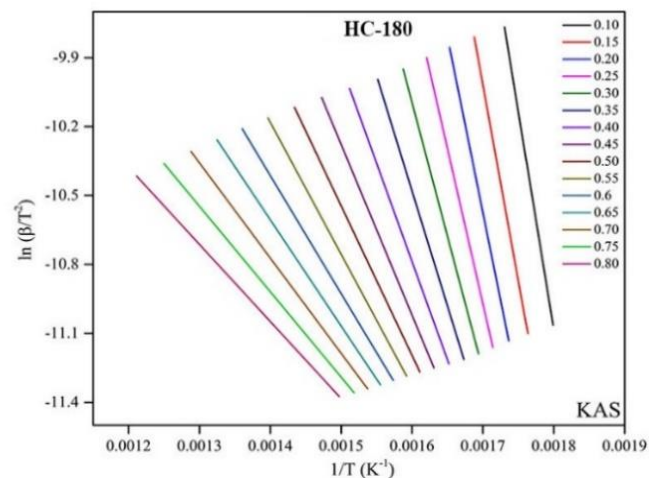
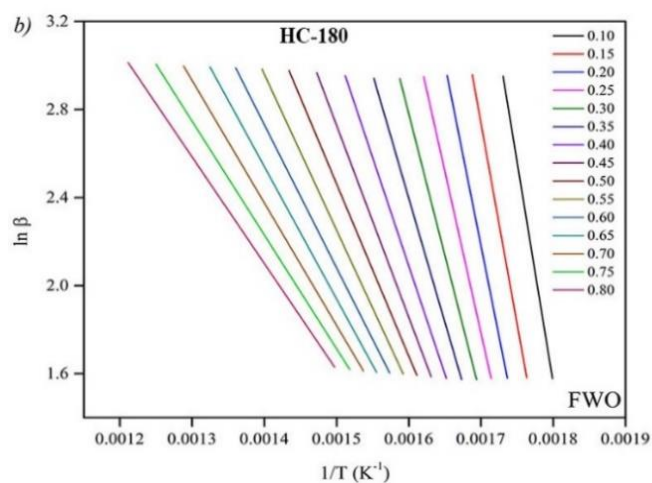
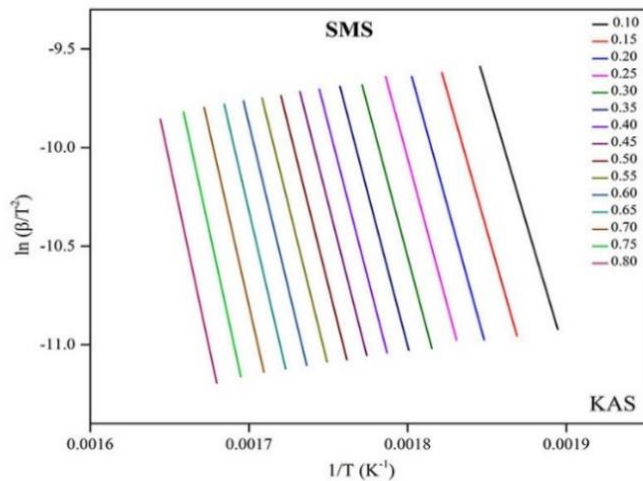
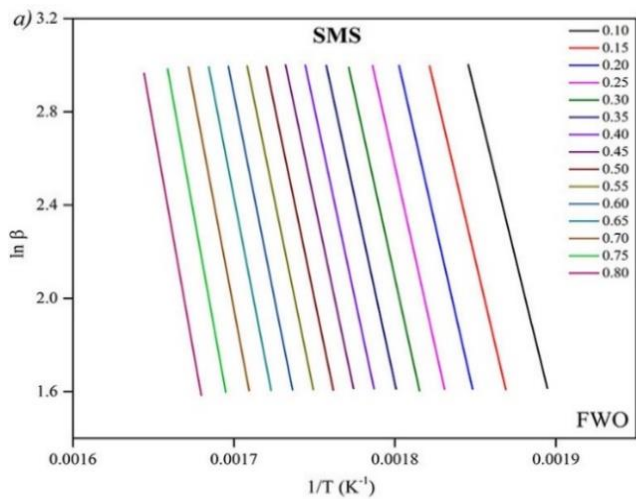
4.1.2.2. Kinetička i termodinamička analiza

Kinetička analiza

Za efikasno predviđanje ponašanja sagorevanja i optimizaciju termalne degradacije sirovine neophodno je da se odrede kinetički parametri termalne degradacije. Energija aktivacije (E_a) i koeficijent determinacije (R^2) su dva osnovna kinetička parametra koja su određena pri različitim brzinama zagrevanja (5, 10 i 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$) SMS-a, HC-180 i HC-260 primenom izokonverzijskih metoda, FWO i KAS, pri $0,10 \leq \alpha \leq 0,80$ (Tabela 6 i Slika 19).

Kada se govori o uzorku SMS-a, vrednosti E_a su se povećavale, 223,79 – 306,76 kJ mol^{-1} (FWO) i 226,49-312,64 kJ mol^{-1} (KAS), sa povećanjem α . Visoke vrednosti E_a SMS-a povezane su sa složenom strukturom i visoko umreženim lignoceluloznim komponentama, kojima je neophodna veća potrošnja energije za njihovu degradaciju (Chen i sar., 2018). Suprotno tome, znatno niže vrednosti E_a su identifikovane kod HC. U uzorku HC-180 je primećeno da su se vrednosti E_a smanjile sa 158,83 na 38,25 kJ mol^{-1} (FWO) i sa 157,64 na 27,89 kJ mol^{-1} (KAS) sa porastom α , a kod HC-260 vrednosti su se smanjile sa 133,06 na 67,40 kJ mol^{-1} (FWO) i sa 130,18 na 58,87 kJ mol^{-1} (KAS). Budući da prema definiciji E_a predstavlja minimalnu količinu energije koja je potrebna za pokretanje sagorevanja goriva (Parshetti i sar., 2013), može se zaključiti da HC-180 i HC-260 imaju bolje karakteristike goriva od SMS-a. Ovi rezultati bili su u skladu sa prethodno objavljenom studijom za baštenski otpad i njegove HC (Sharma i sar., 2019).

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 6 može se zaključiti da HC-180 ima bolja svojstva sagorevanja od HC-260, koja su vidljiva kroz niže vrednosti srednje E_a . Za HC-180, srednje vrednosti E_a su iznosile 81,76 i 75,22 kJ mol^{-1} i bile su niže u poređenju sa srednjim vrednostima E_a za HC-260 koje su iznosile 93,84 i 87,73 kJ mol^{-1} . Ove vrednosti su izračunate metodama FWO i KAS, redom. Ova pojava se može pripisati nižem sadržaju isparljivih materija i reaktivnim jedinjenjima prisutnim u HC-260. Prosečna vrednost R^2 dobijena FWO metodom bila je viša od prosečne vrednosti dobijene KAS metodom, što ukazuje da je FWO metoda pogodnija za procenu procesa sagorevanja svih uzoraka.



Slika 19. Izokonverzivni dijagrami sagorevanja pri različitom stepenu konverzije FWO i KAS metodama (a) SMS, (b) HC-180 i (c) HC-260.

Tabela 6. Kinetički parametri za SMS, HC-180 i HC-260 dobijeni pomoću FWO i KAS metoda.

Uzorak	A	FWO		KAS	
		Ea (kJ mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ mol ⁻¹)	R ²
SMS	0,10	223,79	0,9996	226,49	0,9995
	0,15	231,39	1,0000	234,36	1,0000
	0,20	239,89	0,9999	243,20	0,9999
	0,25	244,94	1,0000	248,32	1,0000
	0,30	249,05	0,9996	252,68	0,9996
	0,35	252,75	0,9999	256,49	0,9999
	0,40	256,39	0,9999	260,25	0,9998
	0,45	259,85	0,9997	263,83	0,9997
	0,50	263,55	1,0000	267,65	0,9999
	0,55	266,89	1,0000	271,10	1,0000
	0,60	274,72	1,0000	279,27	1,0000
	0,65	283,00	0,9998	287,90	0,9998
	0,70	290,89	0,9997	296,12	0,9997
	0,75	302,82	0,9983	308,59	0,9982
	0,80	306,76	0,9899	312,64	0,9893
		Srednja vrednost	263,11	0,9991	267,26
HC-180	0,10	158,83	0,9817	157,64	0,9796
	0,15	144,24	0,9862	142,08	0,9845
	0,20	130,15	0,9842	127,08	0,9819
	0,25	116,10	0,9803	112,15	0,9769
	0,30	101,73	0,9731	96,87	0,9677
	0,35	89,00	0,9738	83,30	0,9677
	0,40	77,64	0,9834	71,15	0,9789
	0,45	68,90	0,9914	61,75	0,9890
	0,50	61,84	0,9961	54,11	0,9950
	0,55	55,99	0,9983	47,76	0,9979
	0,60	51,40	0,9994	42,71	0,9995
	0,65	47,55	0,9999	38,44	1,0000
	0,70	43,98	1,0000	34,46	0,9995
	0,75	40,86	0,9989	30,91	0,9962
	0,80	38,25	0,9957	27,89	0,9871
		Srednja vrednost	81,76	0,9895	75,22
HC-260	0,10	133,06	0,9751	130,18	0,9715
	0,15	122,48	0,9758	118,81	0,9719
	0,20	115,32	0,9758	111,08	0,9715
	0,25	109,43	0,9791	104,70	0,9751
	0,30	104,24	0,9790	99,08	0,9765
	0,35	99,84	0,9815	94,29	0,9775
	0,40	95,22	0,9837	89,28	0,9800
	0,45	91,15	0,9840	84,86	0,9801
	0,50	86,66	0,9835	80,01	0,9793
	0,55	82,81	0,9841	75,82	0,9799
	0,60	79,53	0,9833	72,23	0,9785
	0,65	76,33	0,9838	68,72	0,9789
	0,70	73,58	0,9852	65,69	0,9805
	0,75	70,55	0,9874	62,35	0,9833
	0,80	67,40	0,9925	58,87	0,9901
		Srednja vrednost	93,84	0,9822	87,73

Termodinamička analiza

Termodinamički parametri izračunati na osnovu vrednosti E_a su prikazani u Tabeli 7. ΔH predstavlja unutrašnju energiju sirovine, čije vrednosti se poklapaju sa vrednostima E_a , s obzirom da kada se uporede razlika iznosi $\sim 4\text{-}7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Xiao-jing i sar., 2014). Mala razlika u vrednostima dalje ukazuje da je potencijalna energetska barijera niska, kao i da se favorizuje stvaranje aktivnog kompleksa. S obzirom da SMS ima najviše vrednosti ΔH , neophodno je više energije za raskidanje veza reaktanta nego u slučaju HC.

S obzirom da su vrednosti A varirale sa α , to sugeriše na složenu prirodu uzorka, kao i na prisustvo reakcija koje se odigravaju tokom sagorevanja (Tabela 7). Ukoliki je $A < 10^5 \text{ s}^{-1}$, ovo ukazuje na poroznu strukturu sirovine, kao i na bržu degradaciju pod odgovarajućim stepenom konverzije (Vuppaladadiyam i sar., 2019). Ukoliko je $10^5 < A < 10^9 \text{ s}^{-1}$, znači da su prisutne površinske reakcije (Garrido i sar., 2012). Međutim, ako ove reakcije nisu površinski zavisne, onda niža vrednost A može da ukazuje na zatvoreni kompleks. Sa druge strane, ako je u pitanju "loose" kompleks, onda su vrednosti $A > 10^9 \text{ s}^{-1}$ (Vuppaladadiyam i sar., 2019). Sporija i teža degradacija strukture je prisutna ukoliko su vrednosti $A > 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

ΔS predstavlja stepen poremećaja u reakcionom sistemu. Niske vrednosti ΔS znače da se materijal dovodi u stanje blizu termodinamičke ravnoteže nakon što je prošao kroz fizičke ili hemijske promene. Takođe, ΔS opisuje stepen uređenja slojeva ugljenika u hidročadićima (Xu i Chen, 2013). Dobijene vrednosti za HC-180 i HC-260 su $\Delta S < 0$, što je sugerisalo da HC imaju više organizovanu strukturu u poređenju sa SMS-om.

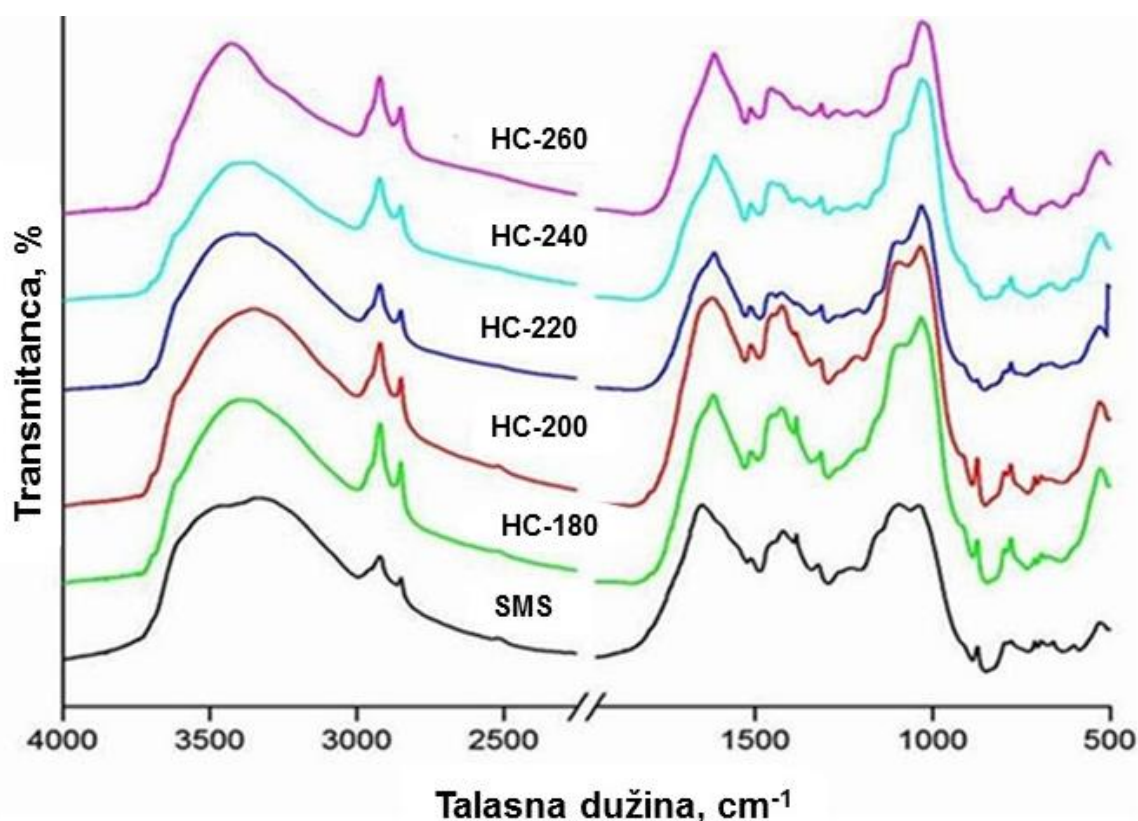
ΔG se definiše kao povećanje ukupne energije reakcionog sistema, koje je neophodno za formiranje aktivnog kompleksa (Xu i Chen, 2013). Ako je $\Delta G > 0$ znači da postoje nepovoljni reakcioni uslovi i ukazuju na potrebu za višom ulaznom energijom (Mallick i sar., 2018). Za sve uzorke u ovoj studiji dobijene su vrednosti $\Delta G > 0$.

Tabela 7. Termodinamički parametri SMS, HC-180 i HC-260.

Uzorak	α	FWO				KAS			
		A (s ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)
SMS	0,10	3,19×10 ¹⁸	219,28	163,03	96,63	5,63 ×10 ¹⁸	221,98	162,97	101,37
	0,15	1,58×10 ¹⁹	226,82	162,87	109,87	2,97 ×10 ¹⁹	229,80	162,80	115,08
	0,20	9,51×10 ¹⁹	235,27	162,69	124,68	1,91 ×10 ²⁰	238,59	162,62	130,49
	0,25	2,76×10 ²⁰	240,28	162,59	133,46	5,63×10 ²⁰	243,67	162,52	139,39
	0,30	6,56×10 ²⁰	244,36	162,51	140,60	1,41×10 ²¹	247,99	162,44	146,95
	0,35	1,43×10 ²¹	248,02	162,44	147,00	3,14×10 ²¹	251,76	162,37	153,56
	0,40	3,07×10 ²¹	251,62	162,37	153,32	6,93×10 ²¹	255,49	162,30	160,08
	0,45	6,37×10 ²¹	255,05	162,30	159,32	1,47×10 ²²	259,03	162,23	166,27
	0,50	1,39×10 ²²	258,72	162,24	165,74	3,29×10 ²²	262,89	162,16	172,88
	0,55	2,80×10 ²²	262,02	162,18	171,52	6,79×10 ²²	266,23	162,10	178,88
	0,60	1,46×10 ²³	269,82	162,04	185,15	3,78×10 ²³	274,37	161,96	193,10
	0,65	8,28×10 ²³	278,06	161,89	199,55	2,32×10 ²⁴	282,96	161,81	208,11
	0,70	4,35×10 ²⁴	285,92	161,76	213,28	1,31×10 ²⁵	291,15	161,67	222,42
	0,75	5,32×10 ²⁵	297,08	161,56	234,03	1,79×10 ²⁶	303,58	161,47	244,10
	0,80	1,22×10 ²⁶	301,70	161,50	240,83	4,18×10 ²⁶	307,59	161,41	251,10
	Srednja vrednost		258,32	162,26	165,00		262,42	162,19	172,25
HC-180	0,10	1,97×10 ¹²	154,02	167,46	-22,73	1,54×10 ¹²	152,83	167,50	-24,81
	0,15	9,21×10 ¹⁰	139,31	167,93	-48,41	5,85×10 ¹⁰	137,15	168,01	-52,19
	0,20	4,73×10 ⁹	125,12	168,44	-73,28	2,47×10 ⁹	122,05	168,55	-78,66
	0,25	2,42×10 ⁸	110,97	169,00	-98,16	1,05×10 ⁸	107,02	169,17	-105,13
	0,30	1,14×10 ⁷	96,49	169,65	-123,76	4,03×10 ⁶	91,63	169,89	-132,38
	0,35	7,47×10 ⁵	83,64	170,31	-146,61	2,19×10 ⁵	77,94	170,63	-156,79
	0,40	6,46×10 ⁴	72,14	170,98	-167,20	1,58×10 ⁴	65,65	171,41	-178,89
	0,45	9,69×10 ³	63,25	171,56	-183,22	2,03×10 ³	56,11	172,10	-196,22
	0,50	2,07×10 ³	56,04	172,10	-196,32	3,76×10 ²	48,32	172,75	-210,50
	0,55	5,69×10 ²	50,04	172,58	-207,30	9,09×10 ¹	41,80	173,37	-222,55
	0,60	2,05×10 ²	45,29	173,00	-216,05	2,91×10 ¹	36,60	173,91	-232,29
	0,65	8,67×10 ¹	41,27	173,39	-223,49	1,10×10 ¹	32,16	174,43	-240,66
	0,70	3,88×10 ¹	37,53	173,77	-230,47	4,38×10 ⁰	28,00	174,97	-248,61
	0,75	1,91×10 ¹	34,20	174,13	-236,70	1,91×10 ⁰	24,26	175,50	-255,84
	0,80	1,05×10 ¹	31,39	174,46	-242,02	9,32×10 ⁰	21,03	176,01	-262,17
	Srednja vrednost		76,05	171,25	-161,05		69,50	171,85	-173,18
HC-260	0,10	6,48×10 ⁷	127,16	205,46	-110,27	3,90×10 ⁷	125,18	205,59	-113,24
	0,15	9,94×10 ⁶	116,57	205,95	-125,86	5,18×10 ⁶	113,67	206,13	-130,20
	0,20	2,79×10 ⁶	109,42	206,31	-136,44	1,31×10 ⁶	105,82	206,53	-141,82
	0,25	9,74×10 ⁵	103,52	206,62	-145,17	4,18×10 ⁵	99,33	206,88	-151,96
	0,30	3,86×10 ⁵	98,34	206,90	-152,88	1,53×10 ⁵	93,61	207,20	-159,96
	0,35	1,75×10 ⁵	93,93	207,16	-159,44	6,46×10 ⁴	88,73	207,50	-167,24
	0,40	7,64×10 ⁴	89,31	207,44	-166,34	2,62×10 ⁴	83,63	207,82	-174,87
	0,45	3,67×10 ⁴	85,25	207,70	-172,43	1,18×10 ⁴	79,13	208,12	-181,63
	0,50	1,63×10 ⁴	80,76	207,99	-179,16	4,88×10 ³	74,19	208,47	-189,08
	0,55	8,12×10 ³	76,90	208,26	-184,97	2,28×10 ³	69,91	208,78	-195,55
	0,60	4,47×10 ³	73,62	208,50	-189,93	1,18×10 ³	66,24	209,07	-201,13
	0,65	2,50×10 ³	70,42	208,74	-194,78	6,20×10 ²	62,64	209,36	-206,61
	0,70	1,51×10 ³	67,68	208,96	-198,95	3,55×10 ²	59,52	209,63	-211,38
	0,75	8,68×10 ²	64,65	209,21	-203,56	1,91×10 ²	56,08	209,94	-216,66
	0,80	4,86×10 ²	61,50	209,48	-208,38	1,00×10 ²	52,48	210,18	-222,20
	Srednja vrednost		87,93	207,65	-168,57		82,01	208,90	-177,54

4.1.3. Spektroskopska analiza

FTIR analiza je izvedena u cilju identifikacije karakterističnih funkcionalnih grupa u SMS-u i HC. Na FTIR spektrima svih ispitivanih materijala, prikazanih na Slici 20, uočavaju se pikovi na 3400 cm^{-1} , koji potiču od O–H grupa ugljenih hidrata i N–H grupa koje se mogu nalaziti u proteinskim strukturama. Međutim, nakon HTC tretmana SMS-a, primećeno je smanjenje intenziteta ovih traka, što je verovatno prouzrokovano procesima dehidratacije i dekarboksilacije u otpadnoj sirovini (Ghanim i sar., 2017). Ovo zapažanje se podudara sa rezultatima elementarne analize prikazanim u Poglavlju 4.1.1.2., gde je potvrđeno smanjenje sadržaja O i H (Tabela 1) u sintetisanim HC. Dalje, dvostruke trake na 2920 i 2850 cm^{-1} koje potiču od C–H istezajućih vibracija alifatskih kiselina prisutne su na spektrima SMS-a i HC. Prema navodima Provenzano i sar. (2014), ove kiseline ukazuju na prisustvo lipida u ispitivanim materijalima. Trake na 1647 cm^{-1} u SMS-u i 1620 cm^{-1} u HC mogle bi poticati od istezanja C=O grupa amida, što je verovatno rezultat vibracija istezanja karbonilnih grupa u peptidnim vezama (Fernandez-Lopez i sar., 2015). N–O vibracione trake (1510 cm^{-1}) ukazuju na prisustvo proteina, aminokiselina i mokraćne kiseline, koje se nalaze u konjskom stajnjaku u svim ispitivanim uzorcima (Cantrell i sar., 2012; Gascó i sar., 2018).



Slika 20. FTIR spektri SMS-a i HC.

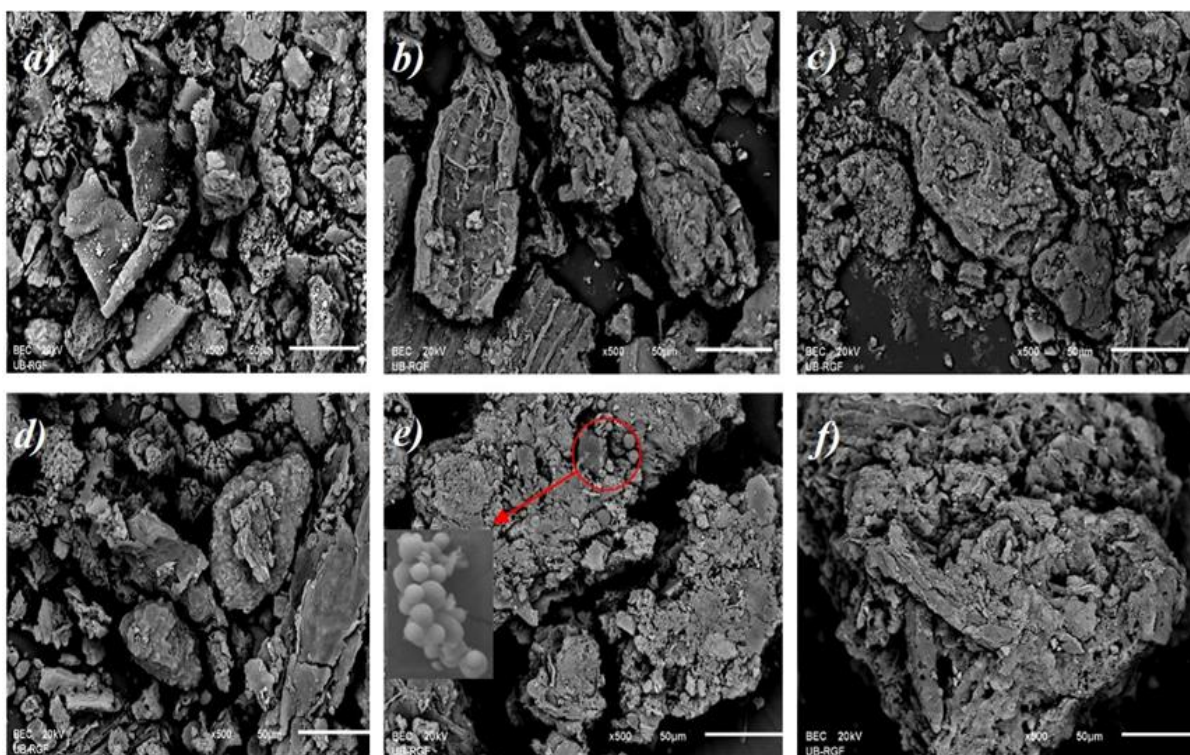
Pored toga, tipične lignocelulozne trake uočene su na 1450 cm^{-1} (C=C istezajuće vibracije aromatičnog prstena u ligninu i celulozi), 1430 cm^{-1} (aril-alkil eteri (O–CH₃) lignina), 1380 cm^{-1}

¹ i 1030 cm⁻¹ (alkilne grupe i C–O veze iz hemiceluloze, celuloze i lignina) (Yang i sar., 2015). Intenzitet pika na 1030 cm⁻¹ povećan je u HC-180, dok se njegov intenzitet smanjio u ostalim hidročadima (HC-200, HC-220, HC-240 i HC-260). Dalje, smanjenje inteziteta ovih pikova sugerše da je došlo do dekarboksilacije SMS-a tokom HTC procesa, što ukazuje na smanjenje odnosa O/C, što dodatno potvrđuju rezultati elementarne analize prikazani u Tabeli 1 (Méndez i sar., 2019).

Pikovi na 1095 cm⁻¹ verovatno potiču od vibracija istezanja Si–O–Si grupa, što sugerše na prisustvo SiO₂ u SMS-u. Ovo zapažanje je u skladu sa rezultatima neorganske analize prikazane u Tabeli 3 (Mau i sar., 2016). Pikovi na 470, 779 i 873 cm⁻¹ mogli bi se pripisati aromatičnim vibracijama savijanja C–H i alifatskim vibracijama istezanja C–H. Intenzitet ovih pikova u hidročadima je veći u poređenju sa intenzitetom trake SMS-a. Ovo ukazuje na to da je procesna temperatura odgovorna za povećanje sadržaja ugljenika i stvaranje aromatičnih čađi. Slične rezultate izvestili su Petrović i sar. (2016a) tokom karbonizacije komine grožđa. Pored toga, vibracije istezanja i savijanja SO₄²⁻ na 598 i 659 cm⁻¹ potiču od gipsa koji je dodat tokom pripreme supstrata (Ghanim i sar., 2017, Latham i sar., 2014). Intenzitet ovog pika opada sa porastom temperature, usled ispiranja sumpora iz SMS-a u vodeni medijum tokom HTC-a (Ghanim i sar., 2017).

4.1.4. Površinska morfologija

SEM slike (Slika 21) su korišćene za proučavanje evolucije površinske morfologije od SMS-a do HC dobijenih na različitim karbonizacionim temperaturama.



Slika 21. SEM snimci SMS-a i HC.

Na površini ugljeničnih materijala sintetisanih u temperaturnom intervalu od 200 do 240 °C mogu se primetiti mikrosfere koje su nastale degradacijom celuloznih vlakana tokom HTC-a (Sevilla i sar., 2009a,b). Dalje, prisustvo pora i pukotina na površini ispitivanih HC može biti od velikog značaja ako se ovi materijali koriste kao dodatak zemljištu, zato što mogu poboljšati aeraciju tla i pružiti „zaklon“ korisnim mikroorganizmima (Sevilla i sar., 2009a,b). Pored toga, prema zapažanju Petrović i sar. (2016a), porozna struktura ovih materijala pogoduje njihovoj potencijalnoj upotrebi kao adsorbenta teških metala iz otpadnih voda, što se objašnjava činjenicom da pore intenziviraju unutrašnju difuziju metalnih jona iz vodenih rastvora.

4.2. Uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora

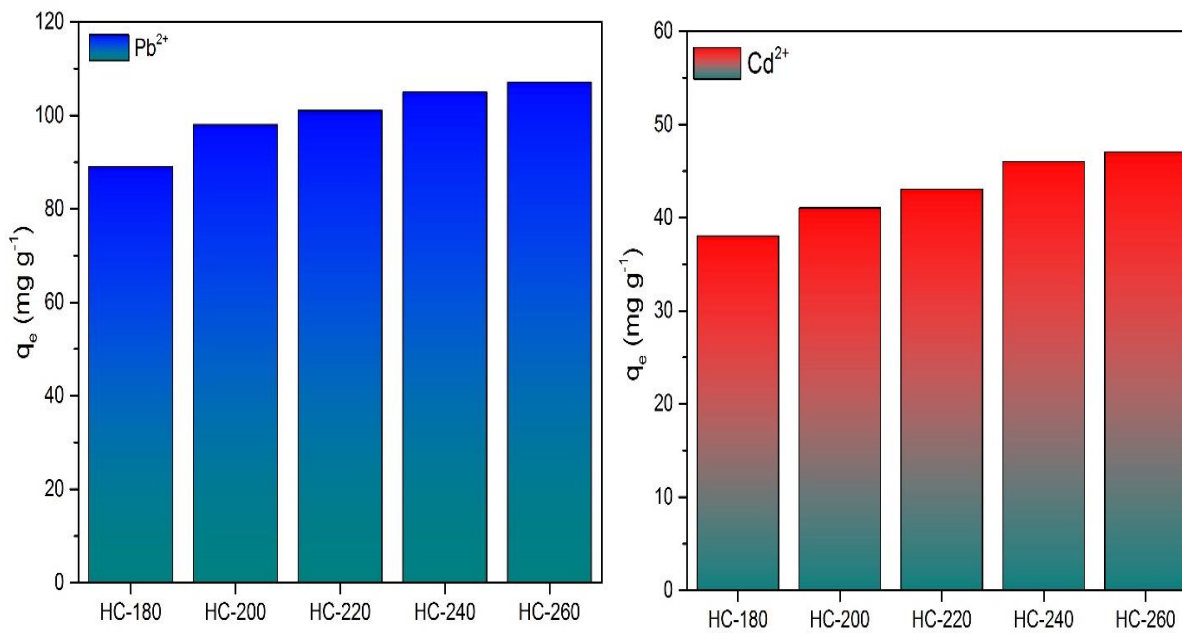
4.2.1. Izbor optimalne hidročadi za fizičko-hemijsku aktivaciju

U ovoj doktorskoj disertaciji prikazana je sinteza HC na pet različitih temperatura, kao i njihova fizičko-hemijska karakterizacija, koja je pokazala da se dobijeni ugljenični materijali razlikuju po svojoj strukturi. Shodno tome, neophodno je da se pre adsorpcionih eksperimenata utvrdi koja hidročad je optimalna da se koristi kao potencijalni sorbent teških metala iz vodenih rastvora.

Za ovaj test je uzeto 0,025 g svake HC, koje su potom mešane, pri brzini od 250 rpm, sa 25 mL rastvora Pb^{2+} , koncentracije 150 mg L^{-1} , i rastvora Cd^{2+} , koncentracije 100 mg L^{-1} , tokom 120 min, na temperaturi od $25 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$. pH vrednost rastvora Pb^{2+} je bila $5,0 \pm 0,1$, dok je za rastvor Cd^{2+} iznosila $6,0 \pm 0,1$. Prilikom odabira HC koja bi se koristila kao potencijalni sorbent teških metala pored adsorpcionih kapaciteta uzeti su u obzir i ekonomski aspekti i doneti su sledeći zaključci:

1. na Slici 22 može se uočiti da porastom procesne temperature raste adsorpcioni kapacitet ispitivanih HC,
2. razlika u adsorpcionom kapacitetu HC dobijenih na 200, 220, 240 i 260 °C nije bila značajna,
3. ako se uzme u obzir potrošnja energije potrebna za sintezu ugljeničnih sorbenata može se zaključiti da je za više reakcione temperature potrebno i više enrgije, samim tim bi se povećali troškovi proizvodnje ovog materijala,
4. na nižim reakcionim temperaturama se dobija znatno viši maseni prinos HC (Tabela 1).

Na osnovu prethodno sagledanih činjenica odabrana je HC-200, jer je za sintezu HC-200 potrebno utrošiti manje energije u odnosu na HC dobijene na 220, 240 i 260 °C, čime se smanjuju troškovi proizvodnje. Dalje, maseni prinos HC-200 je za oko 12-17% veći (Tabela 1) u odnosu na HC dobijene na višim karbonizacionim temperaturama, a adsorpcioni kapacitet HC-200 je neznatno niži u odnosu na HC-220, HC-240 i HC-260. Odabrana HC je dalje fizičko-hemijski aktivirana u cilju poboljšanja njenih adsorpcionih performansi. Prvo je hemijski aktivirana sa $CaCl_2 \cdot 5H_2O$, čime je HC obogaćena jonima Ca^{2+} , a zatim je izvršena aktivacija procesom pirolize na 500 °C. Sintetisan materijal je obeležen kao Ca-PHC.



Slika 22. Adsorpcijski kapaciteti HC za Pb²⁺ i Cd²⁺ jone.

4.2.2. Ispitivanje uticaja fizičko-hemijske aktivacije na strukturne i adsorpcijske performanse hidročađi

4.2.2.1. Karakterizacija HC-200 i Ca-PHC

4.2.2.1.1. Određivanje specifične površine HC-200 i Ca-PHC

Za praktičnu primenu hidročađi u oblasti zaštite životne sredine, a pogotovo pri primeni u adsorpciji različitih zagađujućih materija iz otpadnih voda, veoma je važno poznavati njihove teksturalne osobine. Stoga su HC-200 i Ca-PHC ispitivani metodom adsorpcije/desorpcije N₂ na -196 °C. Dobijeni rezultati su prikazani na Slici 23 (a, b), a prema IUPAC-ovoj klasifikaciji, obe izoterme su tipa IV sa H3 tipom histerezisne petlje, što ukazuje da su ispitivani materijali mezoporozni. Pored toga, pretežno mezoporozna struktura ispitivanih uzoraka je potvrđena i t-plot analizom. Porozne karakteristike prikazane su u Tabeli 8.

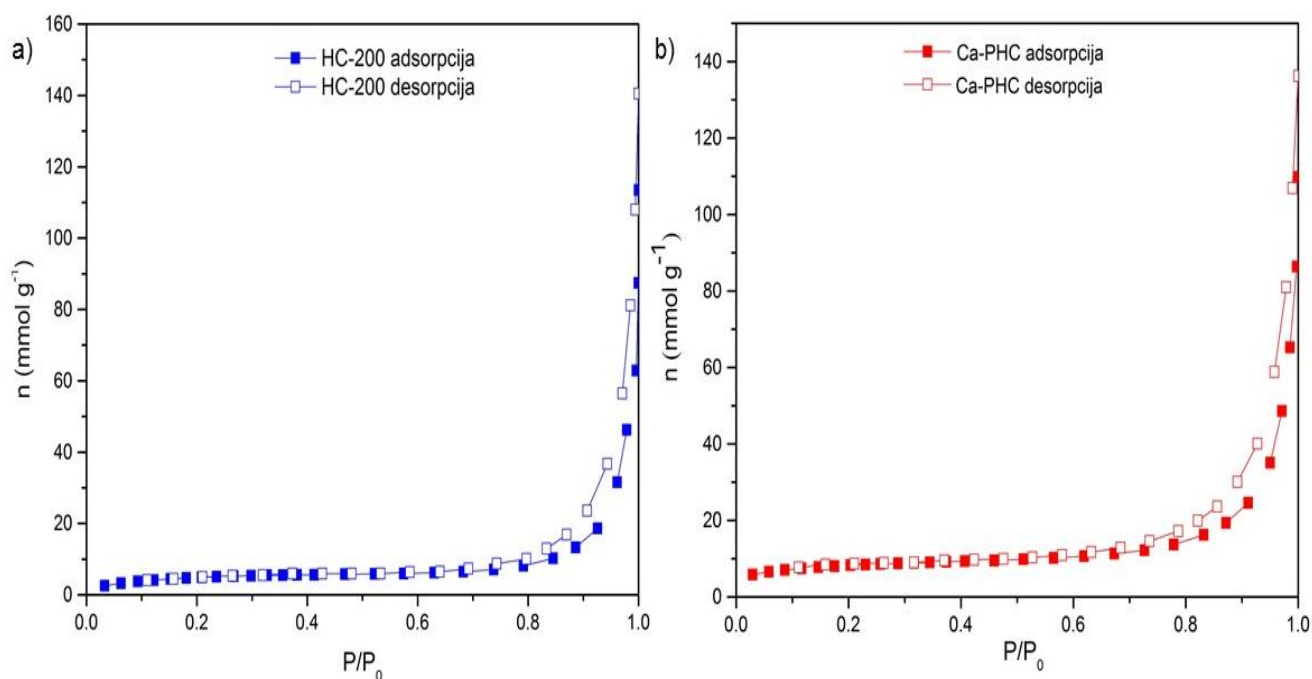
Kao što se može videti u Tabeli 8, specifična površina HC-200 i Ca-PHC je iznosila 17,5 i 27,7 m² g⁻¹, redom. Na osnovu ovih vrednosti se može zaključiti da je aktivacija HC-200 procesom pirolize povećala specifičnu površinu u korist mikroporoznog područja. Angin i sar. (2013) su došli do sličnog zaključka. U svojoj studiji su naveli da proces pirolize potpomaže uklanjanju isparljivih materija iz sirovine, što značajno povećava broj pora, a samim tim dovodi do porasta SSA.

Dalje, raspodela veličine pora na površini HC-200 i Ca-PHC su prikazane na Slici 24 (a, b). Za oba uzorka r varira između 8 i 10 nm (Tabela 8), što potvrđuje mezoporoznost ispitivanih uzoraka. Na PSD dijagramu HC-200 (Slika 24(a)) uočava se oštar vrh u regionu mikropora, međutim on je dominantno mezoporozan sa veličinom pora između 3-25 nm. Sa druge strane,

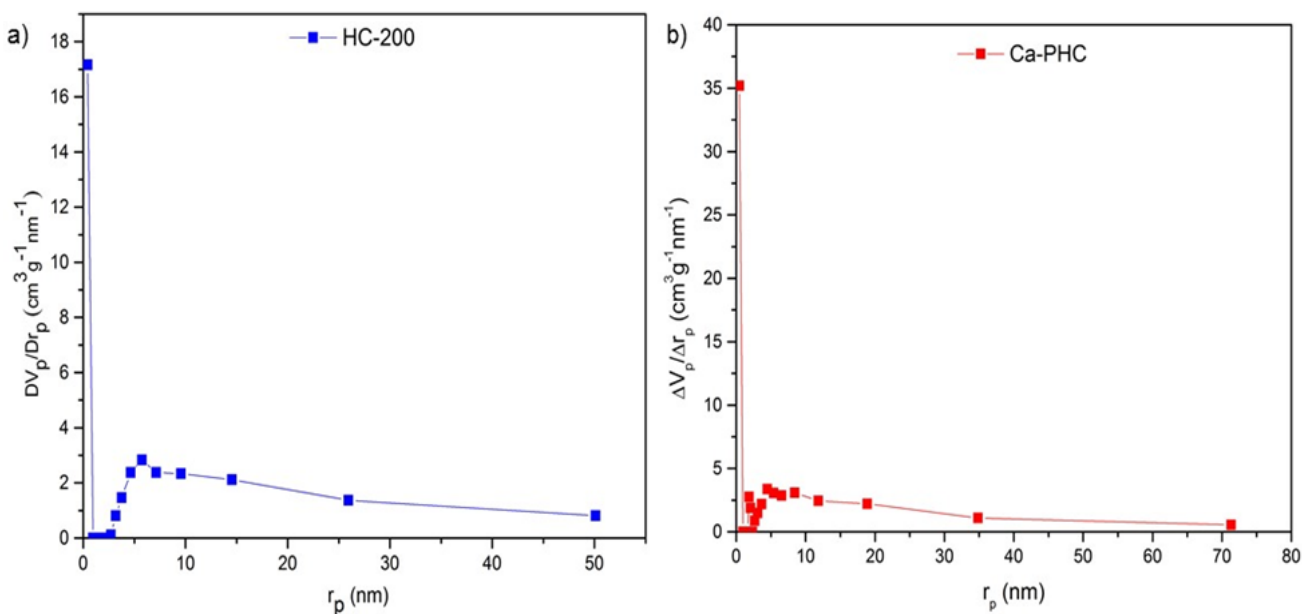
Ca-PHC ima bimodalni PSD dijagram (Slika 24(b)). Odnosno, na površini Ca-PHC su zastupljene i mikropore i mezopore čije su veličine 2-18 nm.

Tabela 8. Teksturalne karakteristike HC-200 i Ca-PHC.

Uzorak	SSA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{meso} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	r (nm)
HC-200	17,5	16,6	0,90	/	10
Ca-PHC	27,7	17,0	10,7	0,005	8



Slika 23. Adsorpciono/desorpciona izoterma N_2 na (a) HC-200 i (b) Ca-PHC.

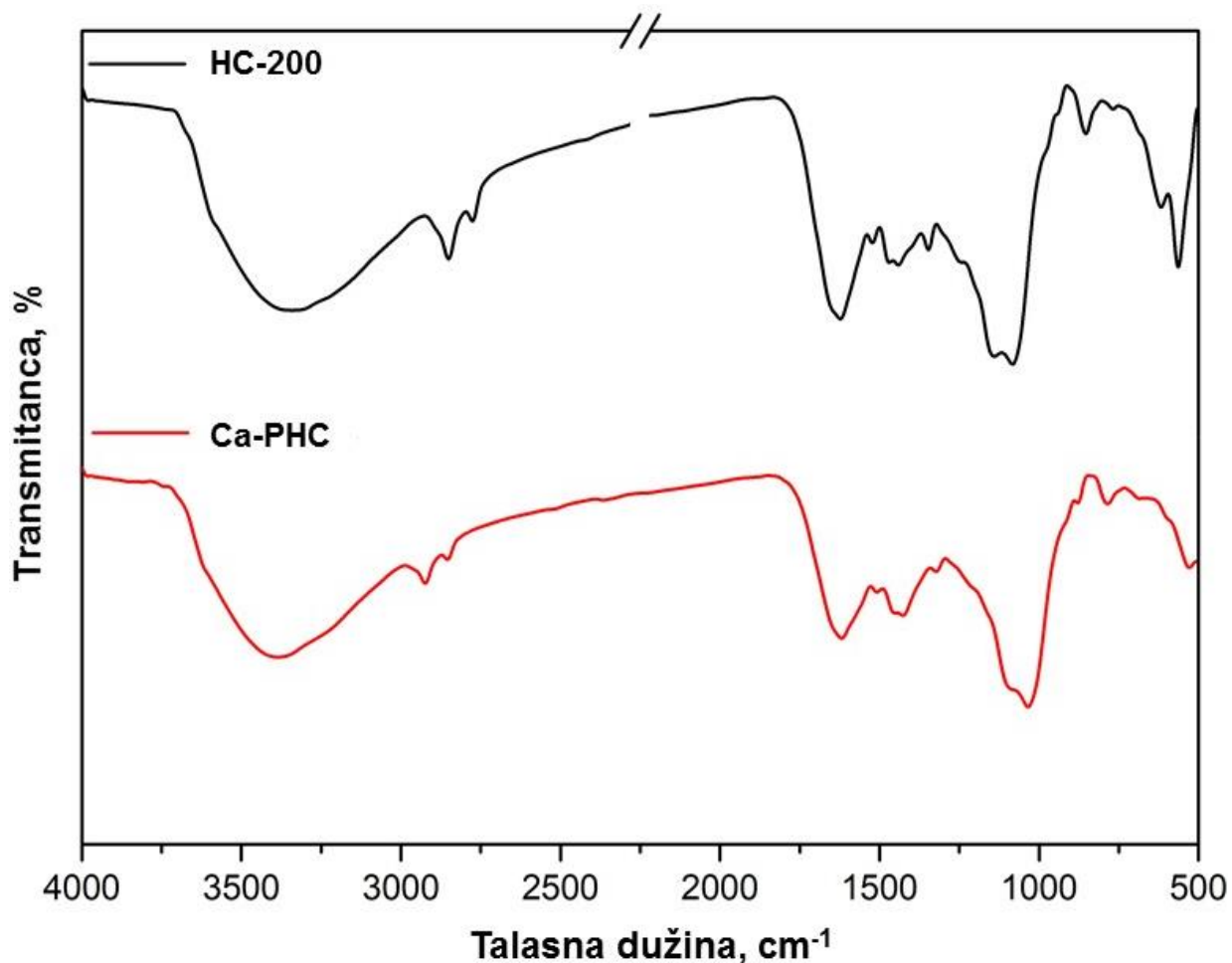


Slika 24. PSD dijagram-raspodele veličine pora uzoraka (a) HC-200 i (b) Ca-PHC.

4.2.2.2. Spektroskopska analiza

FTIR analiza HC-200 i Ca-PHC je izvršena kako bi se uočile strukturne promene nastale nakon fizičko-hemijske aktivacije HC. Na FTIR spektru HC-200, identifikovani su pikovi na oko 3400 i 1620 cm⁻¹ što ukazuje na istezanje O–H odnosno C=O grupa, redom (Slika 24). Intenzitet ovih pikova u uzorku Ca-PHC je opadao, što se povezuje sa hemijskom modifikacijom HC. U prilog tome, Satori i sar. (1997) su naveli da do smanjenja intenziteta ovih pikova dolazi usled formiranja delimično kovalentne veze između atoma Ca²⁺ i kiseonika i kao rezultat toga formiraju se strukture koje se nazivaju “egg-box”.

U uzorku Ca-PHC su uočeni pikovi na 2927 i 2850 cm⁻¹ koji potiču od C–H asimetrične vibracije istezanja. Intenziteti ovih pikova su očigledno slabi jer struktura „egg-box” ograničava rastezanje C–H i ublažava promene u dipolnom momentu (Braccini i sar., 2001). Pored toga i fizička aktivacija je doprinela određenim strukturnim promenama. Odnosno, proces pirolize je uticao na slabljenje KFG. Dodatno, pikovi identifikovani na 1031 i 804 cm⁻¹ mogu se pripisati vibracijama istezanja Si-O-Si u oba uzorka. Intenzitet ovih pikova u uzorku Ca-PHC je pojačan, što ukazuje na jačanje Si-O-Si veza (Qian i Chen, 2013). Prisustvo Si u uzorcima je potvrđeno neorganskom analizom (Tabela 3). Karakteristični pikovi aromaticnih funkcionalnih grupa otkriveni su na 873, 779 i 470 cm⁻¹. Njihov intenzitet je blago opao nakon fizičko-hemijske aktivacije. Dosadašnje studije su pokazale da kiseonične i aromatične funkcionalne grupe, kao i centri silicijuma, prisutni na površini hidročadi, igraju važnu ulogu u procesu uklanjanja jona teških metala i na taj način povećavaju adsorpcioni kapacitet materijala (Qian i Chen, 2013).

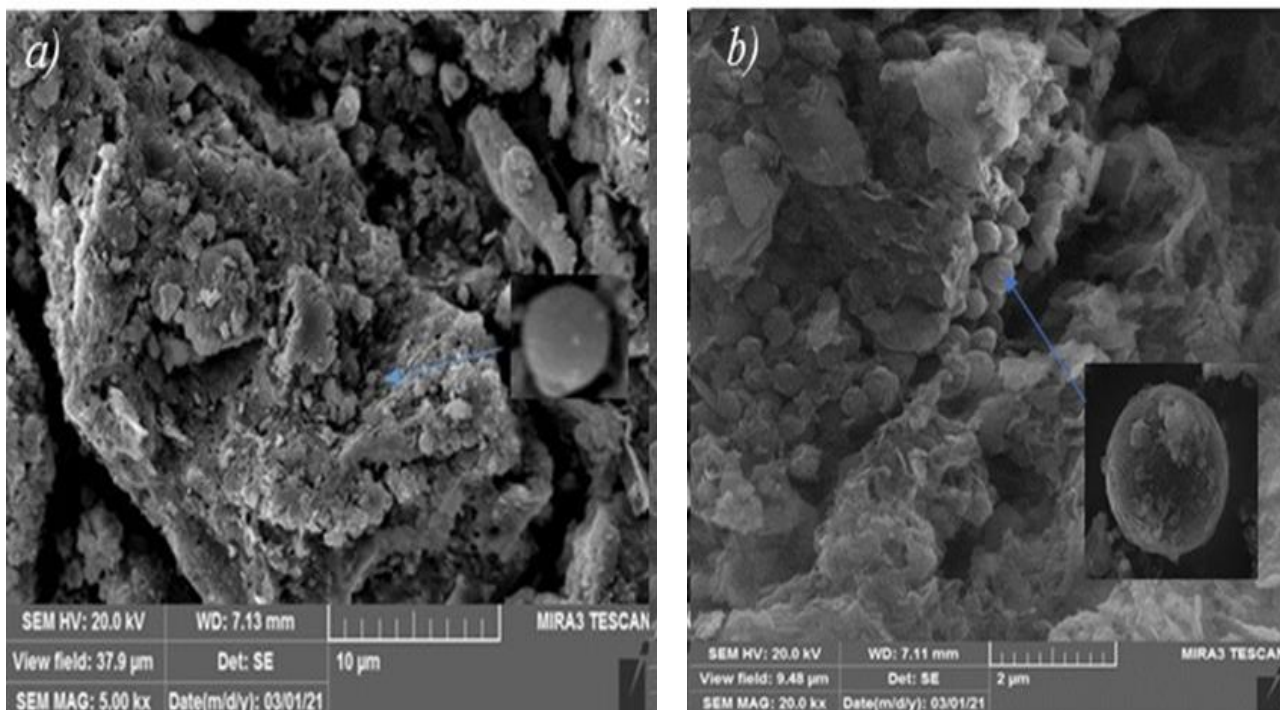


Slika 25. FTIR spektri HC-200 i Ca-PHC.

4.2.2.3. Površinska morfologija

SEM slike HC-200 i Ca-PHC otkrivaju promene u morfologiji do kojih je došlo nakon aktivacije HC. Na Slici 26 se mogu uočiti mikrosfere prisutne na površini oba uzorka. Mikrosfere identifikovane na površini HC su verovatno formirane usled degradacije celuloznih vlakana SMS-a tokom HTC procesa. Sa druge strane, Ca-PHC je imao znatno više mikrosfera u odnosu na hidročađ, što se može objasniti činjenicom da nakon HTC tretmana na 200 °C nije došlo do potpune razgradnje SMS celuloznih vlakana, pa je proces pirolize uticao na njegovu dodatnu degradaciju i formiranje mikrosfera (Sevilla i sar., 2009a,b).

Pored toga, primećeno je da Ca-PHC ima neujednačeniju morfologiju sa vidljivijim porama u poređenju sa HC. Stoga, ovde treba naglasiti da se očekuje poboljšanje adsorpcionih performansi dobijenog Ca-PHC. Ovo zapažanje se takođe slaže sa nalazima BET SSA koji su razmatrani u Poglavlju 4.2.2.1.1.

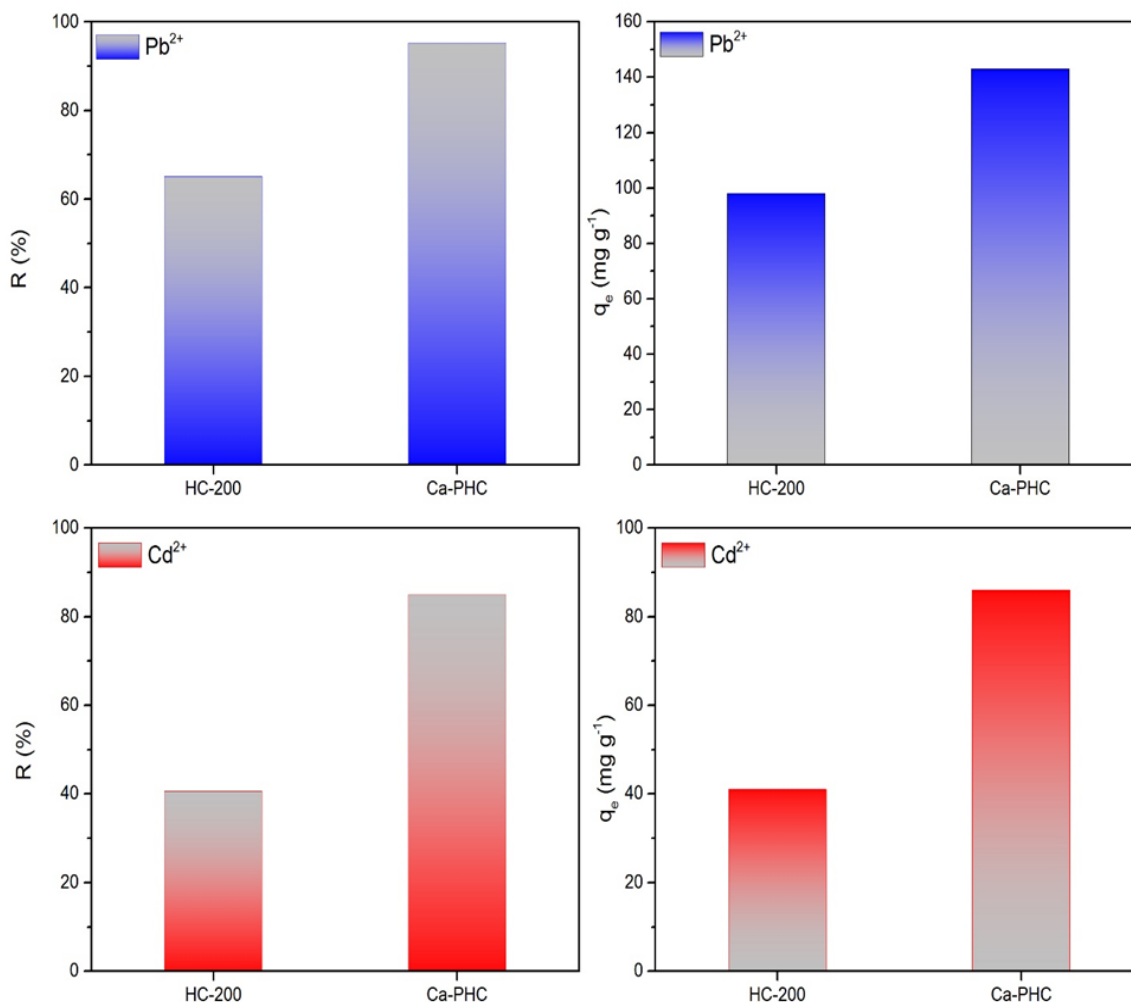


Slika 26. SEM mikrografovi (a) HC-200 i (b) Ca-PHC.

4.2.3. Poređenje adsorpcionih performansi hidročadi i Ca-PHC

Kako bi se uporedile adsorpcione performanse HC-200 i Ca-PHC izvršen je adsorpcioni test, na osnovu koga se mogu dobiti informacije o adsorpcionom kapacitetu i procentu uklanjanja ispitivanih metala. 0,025 g svakog od uzorka, je mešano sa 25 mL rastvora Pb^{2+} , koncentracije 150 mg L^{-1} , i Cd^{2+} , koncentracije 100 mg L^{-1} , tokom 120 min, na temperaturi od $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, pri brzini od 250 rpm. pH vrednost rastvora Pb^{2+} je bila $5,0 \pm 0,1$, dok je za rastvor Cd^{2+} iznosila $6,0 \pm 0,1$.

Vrednosti procenta uklanjanja Pb^{2+} i Cd^{2+} i adsorpcionog kapaciteta za HC-200 su bili 65,1% i 98 mg g^{-1} , odnosno 40,6% i 41 mg g^{-1} . S druge strane, ove vrednosti za Ca-PHC su bile 95,2% i 143 mg g^{-1} , odnosno 84,9% i 86 mg g^{-1} . Dobijeni rezultati (Slika 27) su pokazali da Ca-PHC ima značajno veći adsorpcioni kapacitet u odnosu na HC-200. Pобољшanje adsorpcionih performansi Ca-PHC u odnosu na HC-200 pripisuje se hemijskoj i fizičkoj aktivaciji HC. Hemijska aktivacija sa $CaCl_2 \cdot 5H_2O$ obogatila je HC jonima Ca^{2+} . U Poglavlju 4.2.6. pokazano je da su joni Ca^{2+} u poređenju sa drugim ispitivanim jonima najviše doprineli uklanjanju Pb^{2+} i Cd^{2+} mehanizmom jonske izmene. S druge strane, fizička aktivacija procesom pirolize je povećala broj pora i specifičnu površinu HC. Stoga, s obzirom da je Ca-PHC pokazao značajno bolje performanse adsorpcije u odnosu na HC-200, ovaj materijal je dalje korišćen za izvođenje šaržnih eksperimenata, izotermnih, kinetičkih i termodinamičkih analiza, a ispitivan je i mehanizam interakcije metala sa Ca-PHC.



Slika 27. Adsorpcijski kapacitet i procenat uklanjanja Pb^{2+} i Cd^{2+} jona pomoću HC-200 i Ca-PHC. $C_0(Pb^{2+})=150 \text{ mg L}^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+})=150 \text{ mg L}^{-1}$, $pH(Pb^{2+}) = 5,0$ i $pH(Cd^{2+}) = 6,0$, $V= 25 \text{ mL}$, $m = 0,025\text{g}$, vreme kontakta 120 min, sobna temperatura.

4.2.4. Ispitivanje uticaja radnih parametara na proces uklanjanja Pb^{2+} i Cd^{2+}

Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona

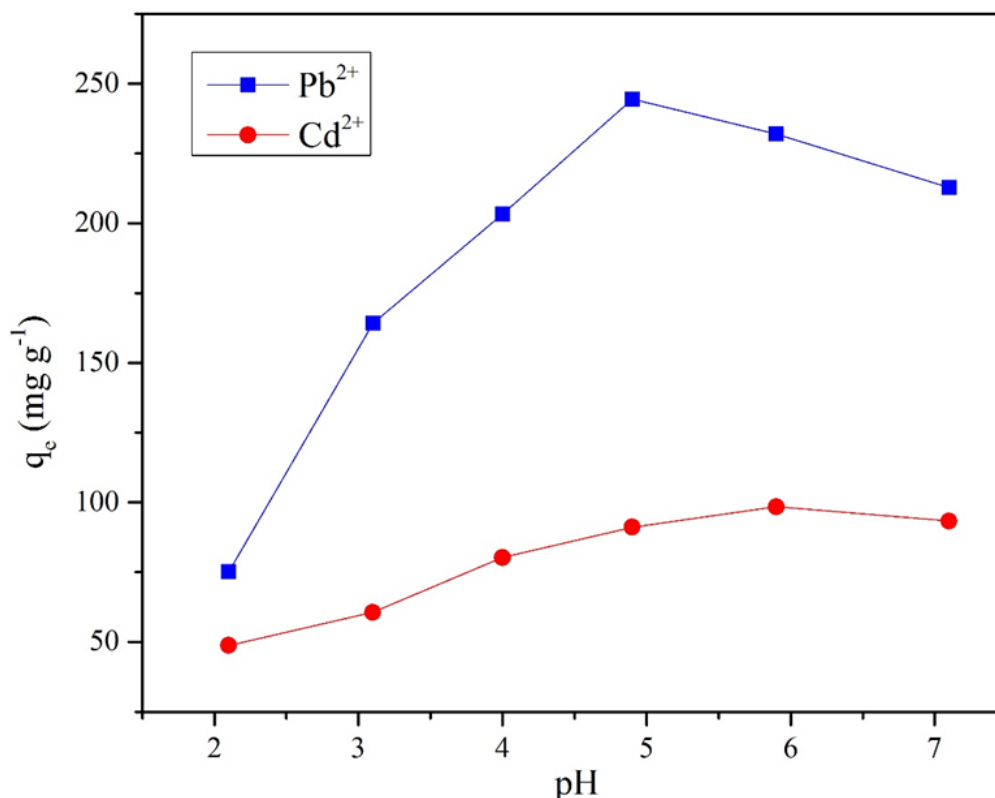
pH vrednost rastvora je parametar koji utiče na hemijski oblik jona Pb^{2+} i Cd^{2+} u vodenom rastvoru, ali i na površinski naboj adsorbenta. S obzirom da od ovog parametra u velikoj meri zavisi efikasnost uklanjanja teških metala, ispitan je uticaj pH na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} primenom Ca-PHC (Slika 28). Eksperimenti su izvedeni na pH vrednostima 2,0-7,0 za Pb^{2+} i Cd^{2+} .

Rezultati su pokazali da se kapacitet adsorpcije Ca-PHC generalno povećava sa porastom pH vrednosti pri čemu postiže maksimum pri $pH=5,0$ za jone Pb^{2+} i $pH= 6,0$ za jone Cd^{2+} (Slika 27). Pri niskim vrednostima pH, funkcionalne grupe koje se nalaze na površini hidročađi bivaju protonovane, pa samim tim je onemogućeno vezivanje Pb^{2+} i Cd^{2+} . Sa druge strane, pri višim vrednostima pH dolazi do de-protonovanja površine sorbenta tj. razvija se neto negativno

naelektrisanje na površini Ca-PHC, poboljšavajući tako uklanjanje jona Pb^{2+} i Cd^{2+} (Petrović i sar., 2016b). Primećeno je da pri $pH = 6,0$ ima malo konkurentnih jona vodonika u rastvoru koji favorizuju adsorpciju Cd^{2+} površinskom reakcijom metala. Dok je sa druge strane zabeleženo blago smanjenje adsorpcije Pb^{2+} pri ovoj pH vrednosti, verovatno zbog taloženja hidroksida ovog metala (Petrović i sar., 2016b; Kojić i sar., 2022).

Takođe, olovo i kadmijum se mogu naći u različitim hemijskim oblicima u vodenoj sredini u zavisnosti od vrednosti pH . Pri $pH < 5,5$, olovo je dominantno kao slobodan Pb^{2+} katjon. Kada je $5,5 < pH < 7$, olovo se u vodi nalazi u dva oblika, Pb^{2+} i $PbOH^+$. Kada je $pH > 7,5$ dolazi do karbonatnog kompleksiranja olova, kao i njegovog taloženja u obliku hidroksida. Na $pH > 8$ se formira nerastvoran $Pb(OH)_2$, koji u vodenoj fazi može delimično javiti i u hidratisanom stanju. Ovaj metal se može naći i u vidu manje dominantnih oblika $Pb(OH)^3-$ i $Pb_3(OH)_4^{2+}$. Dok se pri $pH < 7$ kadmijum u vodenoj sredini dominantno nalazi u rastvornom obliku, kao Cd^{2+} . Kada je $6,5 < pH < 12$ kadmijum je prisutan kao katjon $CdOH^+$. Kadmijum je zastupljen kao $Cd(OH)^3-$ na višim pH vrednostima.

Rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja pH vrednosti rastvora na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} su pokazali da je pri $pH = 5,0$ za Pb^{2+} i $pH = 6,0$ za Cd^{2+} uklonjeno najviše jona metala, zato što je pri ovim uslovima kompeticija jona metala i vodonika minimalna. Takođe, na ovim pH vrednostima ne dolazi do taloženja hidroksida ispitivanih metala.



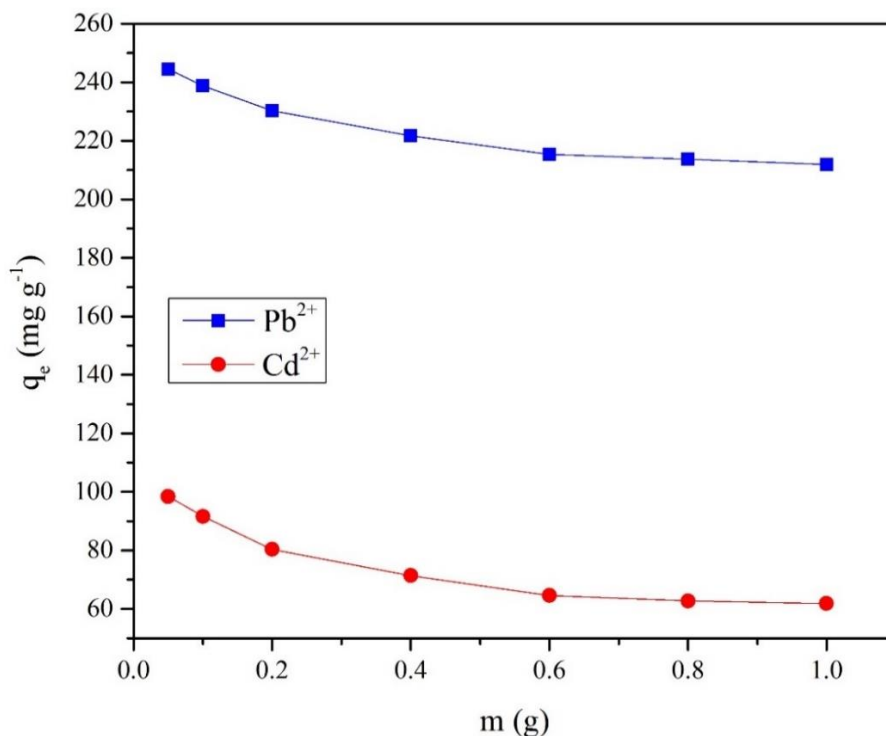
Slika 28. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom Ca-PHC. $C_0(Pb^{2+}) = 300\ mg\ L^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+}) = 250\ mg\ L^{-1}$, $V = 50\ mL$, $m = 0,05\ g$, vreme kontakta 120 min, sobna temperatura.

Uticaj mase adsorbenta

Kako bi se utvrdila optimalna masa sorbenta za uklanjanje jona metala iz vodenih rastvora, ispitan je uticaj mase Ca-PHC na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora. Različite mase sorbenta u intervalu od 0,05 do 1,0 g mešane su sa 50 mL rastvora ispitivanih metala pri brzini od 250 rpm, tokom 120 min, $25 \pm 0,5^\circ C$. Eksperimenti su izvođeni pri koncentraciji Pb^{2+} jona od 300 mg L^{-1} i $pH=5,0$, dok je za Cd^{2+} koncentracija bila 200 mg L^{-1} i $pH=6,0$.

Adsorbovana količina Pb^{2+} i Cd^{2+} jona smanjena je sa 244,51 na 211,92 mg g^{-1} i sa 98,45 na 61,85 mg g^{-1} povećanjem doze adsorbenta, redom (Slika 29). Petrović i sar. (2016c) su ovaj fenomen objasnili na dva načina. Povećanjem količine Ca-PHC javlja se veća mogućnost da će doći do sudara između čestica sorbenta pri čemu može doći do formiranja agregata i njihovog taloženja. Ovo dalje implicira da će doći do smanjenja specifične površine sorbenta, a samim tim i do manjeg broja aktivnih mesta na koja mogu da se vežu ispitivani metali. Drugo objašnjenje jeste da kako se povećava doza Ca-PHC povećava se površina sorbenata, kao i broja aktivnih mesta dostupnih za vezivanje iste količine adsorbata. Međutim, u ovom slučaju je broj dostupnih aktivnih mesta veći nego što je potrebno za vezivanje metalnih jona, pa se uklanja manja količina jona Pb^{2+} i Cd^{2+} po jedinici mase adsorbata.

Stoga je za oba metala optimalna doza adsorbenta bila 0,05 g u 50 mL, jer je iz vodenog rastvora uklonjeno najviše Pb^{2+} i Cd^{2+} (Kojić i sar., 2022). Slična zapažanja su imali Petrović i sar., 2016b i Petrović i sar., 2016c koji su ispitivali adsorpciju metalnih jona iz vodenih rastvora

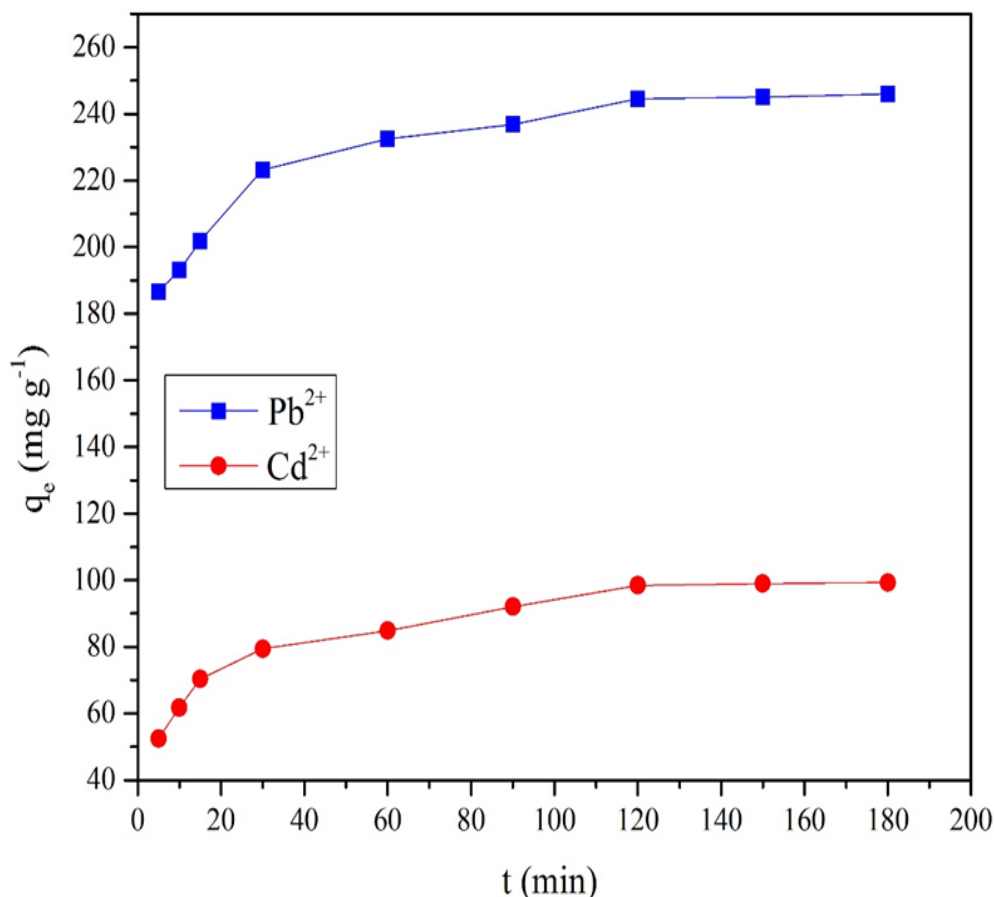


Slika 29. Uticaj mase sorbenta na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom Ca-PHC. $C_0(Pb^{2+}) = 300 \text{ mg L}^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+}) = 250 \text{ mg L}^{-1}$, $pH(Pb^{2+})=5,0$ i $pH(Cd^{2+})=6,0$, vreme kontakta 120 min, sobna temperatura.

Uticaj vremena kontakta

Kako bi se utvrdio momenat kada dolazi do uspostavljanja ravnoteže u adsorpcionom sistemu, od ključne važnosti je da se ispita uticaj vremena kontakta na proces adsorpcije. Stoga je vršena adsorpcija ispitivanih metalnih jona iz vodenog rastvora pomoću Ca-PHC u vremenskom intervalu od 5 do 180 min (Petrović i sar., 2016c).

Dobijene su tipične kinetičke krive (Slika 30) ispitivanih jona metala za Ca-PHC, na osnovu kojih se može izvesti zaključak da se u prvih 30 minuta uočava nagli porast brzine uklanjanja jona Pb^{2+} i Cd^{2+} , pri čemu je vrednost adsorpcionog kapaciteta značajno poboljšana. Zatim se polako povećavao sve dok nije dostigao adsorpcionu ravnotežu u roku od 120 minuta za oba metala. Ovo se može objasniti činjenicom da je na početku adsorpcionog procesa dostupan veliki broj aktivnih centara za vezivanje jona metala, pa se proces uklanjanja teških metala odvija velikom brzinom. Međutim, vremenom se broj dostupnih aktivnih centara smanjuje, kao i koncentracija ispitivanih metala u vodenom rastvoru, pa se iz tih razloga uklanjanje ovih jona odigrava manjom brzinom. Nakon uspostavljanja ravnoteže u sistemu, proces adsorpcije prestaje da se odigrava.



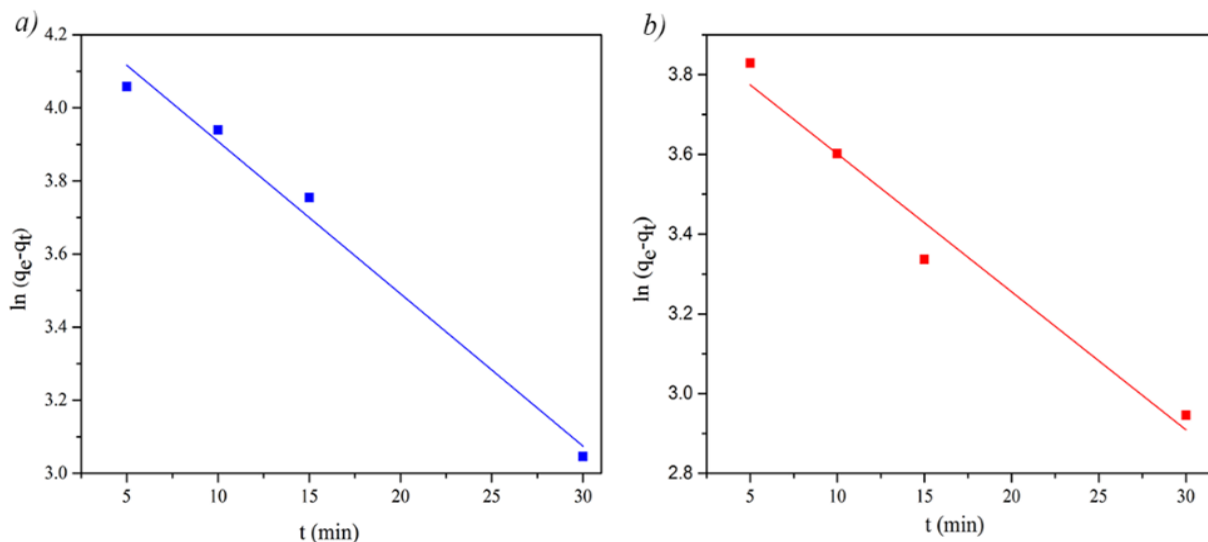
Slika 30. Uticaj vremena kontakta na adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora upotrebom Ca-PHC. $C_0(Pb^{2+}) = 300\ mg\ L^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+}) = 250\ mg\ L^{-1}$, $pH(Pb^{2+})=5,0$ i $pH(Cd^{2+})=6,0$, $V = 50\ mL$, $m = 0,05\ g$, sobna temperatura.

Adsorpciona kinetika

Kako bi se ispitalo adsorpciono ponašanje Ca-PHC, kao i mehanizmi vezivanja jona metala, eksperimentalni podaci su analizirani različitim kinetičkim modelima, a relevantni rezultati prikazani su u Tabeli 9 i na Slikama 31, 32 i 33.

Vrednosti koeficijenta determinacije (R^2) izračunate na osnovu modela pseudo-drugog reda očigledno su veće u poređenju sa vrednostima dobijenih na osnovu modela pseudo-prvog reda za oba teška metala. Ovo ukazuje da se model pseudo-drugog reda pokazao kao bolji da predvidi kinetiku adsorpcije Ca-PHC u čitavom opsegu procesa uklanjanja jona Pb^{2+} i Cd^{2+} (Tabela 9). Takođe, ovo zapažanje je potvrđeno boljim slaganjem između teorijskih adsorptivnih vrednosti (q_e) i eksperimentalnih vrednosti ($q_{e,exp}$) za jednačinu modela pseudo-drugog reda. Rezultati dobijeni ovim kinetičkim modelom govore da se uklanjanje jona Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora pomoću Ca-PHC odvija složenim mehanizmima kao što su jonska izmena i površinska kompleksacija (Kazak i sar., 2020).

Slična zapažanja su imali Li i sar. (2019). Ispitali su uklanjanje Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora pomoću hidročađi bambusa i utvrdili su da kinetiku adsorpcije najbolje opisuje model pseudo-drugog reda.



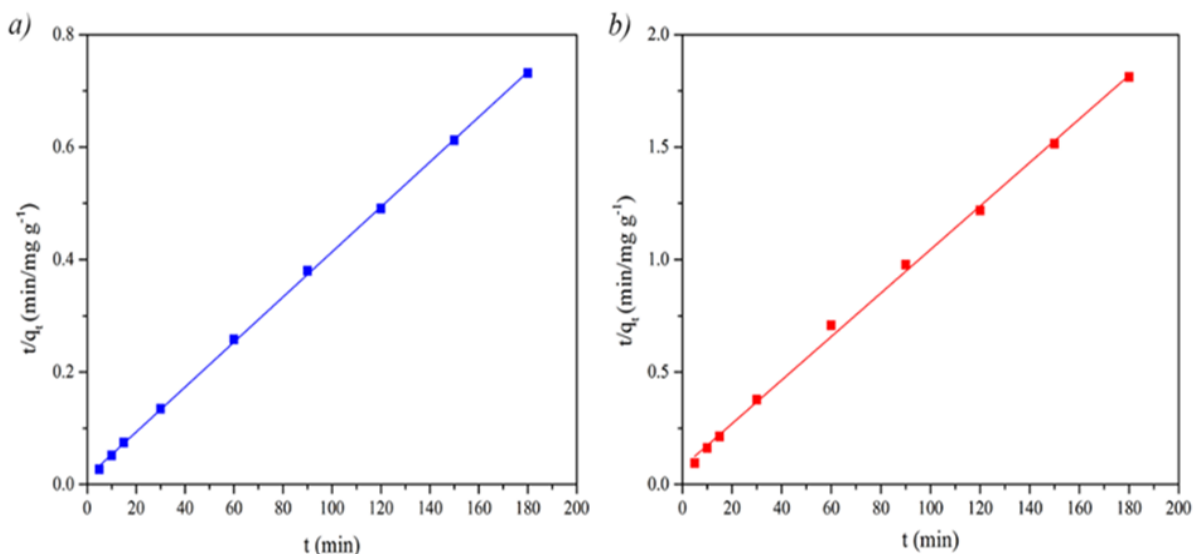
Slika 31. Slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona primenom Ca-PHC sa modelom pseudo-drugog reda. $C_0(Pb^{2+}) = 300 \text{ mg L}^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+}) = 250 \text{ mg L}^{-1}$, $pH(Pb^{2+})=5,0$ i $pH(Cd^{2+})=6,0$, $V = 50 \text{ mL}$, $m = 0,05 \text{ g}$, sobna temperatura.

Za dalje ispitivanje adsorpcionog ponašanja sorbenta Ca-PHC, korišćen je model međučestične difuzije. Adsorpcioni proces oba metala na površinu Ca-PHC se odvija u tri faze, a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 9 i Slici 33 (Kojić i sar., 2022).

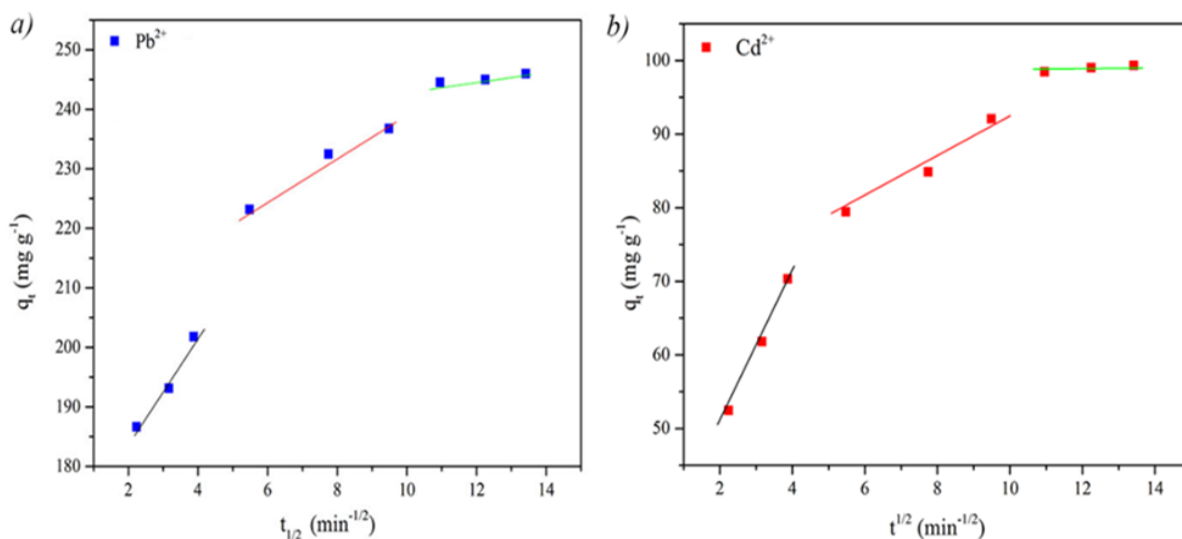
Prva faza predstavlja brzu sorpciju zagađujućih materija na površini Ca-PHC. U ovoj fazi dolazi do difuzije jona Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenog rastvora, odnosno joni teških metala se izmenjuju sa lako izmenljivim jonima koji se nalaze na površini sorbenta. Sa druge strane, u drugoj fazi se odigrava spora adsorpcija i predstavlja intra-čestičnu difuziju metalnih jona u mezopore. U ovoj

fazi se vrši otpuštanje teže izmenljivih jona i na njihovo mesto se vezuju joni teških metala, dok se u trećoj fazi uspostavlja adsorpciona ravnoteža.

Za prvi vremenski period konstanta brzine (K_{id1}) je veća u poređenju sa konstantama brzine za drugi (K_{id2}) i treći vremenski period (K_{id3}), što sugerira da se adsorpcija Pb^{2+} i Cd^{2+} jona uglavnom dešava na površini Ca-PHC.



Slika 32. Slaganje eksperimentalno dobijenih rezultata adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona primenom Ca-PHC sa modelom pseudo-drugog reda. $C_0(Pb^{2+}) = 300 \text{ mg L}^{-1}$ i $C_0(Cd^{2+}) = 250 \text{ mg L}^{-1}$, $pH(Pb^{2+})=5,0$ i $pH(Cd^{2+})=6,0$, $V = 50 \text{ mL}$, $m = 0,05 \text{ g}$, sobna temperatura.



Slika 33. Grafički prikaz modela međučestične difuzije. $C_0(Pb^{2+}) = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $C_0(Cd^{2+}) = 250 \text{ mg L}^{-1}$; $pH(Pb^{2+})=5,0$; $pH(Cd^{2+})=6,0$; $m = 0,05 \text{ g}$; $V = 50 \text{ mL}$; sobna temperatura.

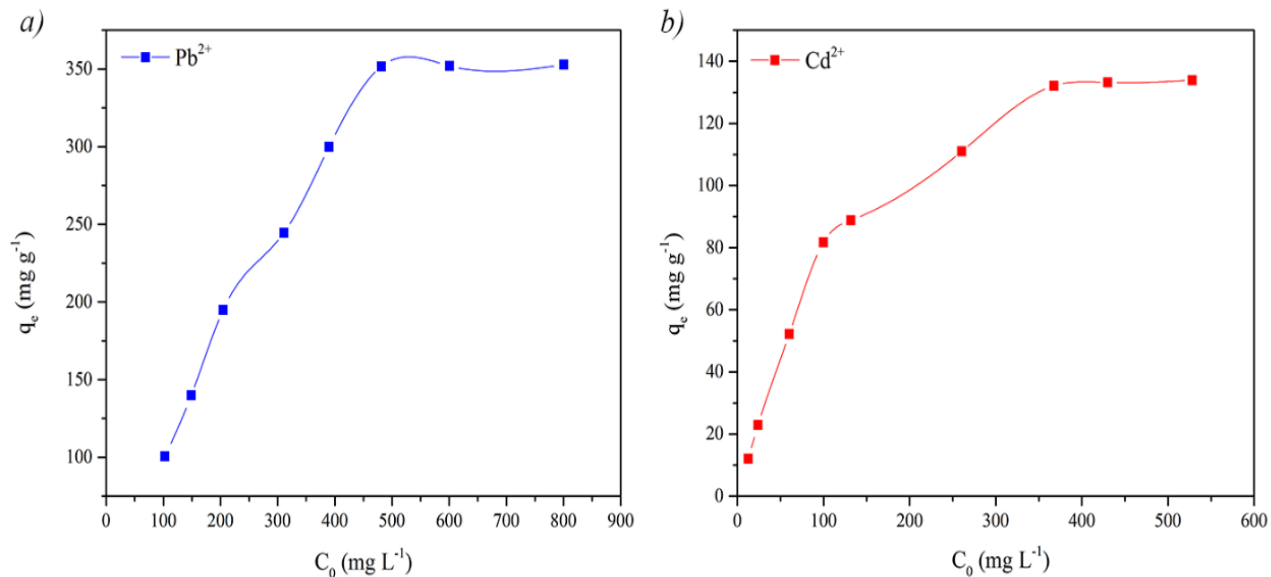
Tabela 9. Kinetički parametri za adsorpciju Pb²⁺ i Cd²⁺ primenom Ca-PHC.

Teški metali		
	Pb ²⁺	Cd ²⁺
q _{eq,exp} (mg g ⁻¹)	244,51	98,450
Model pseudo - prvog reda		
q _{eq,cal} (mg g ⁻¹)	75,567	51,802
k ₁ (min ⁻¹)	0,096035	0,079707
R ²	0,98017	0,95607
Model pseudo - drugog reda		
q _{eq,cal} (mg g ⁻¹)	250,00	103,31
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	2,0976 10 ⁻⁰⁷	7,1935 10 ⁻⁰⁶
R ²	0,99973	0,99815
Model međučestične difuzije		
K _{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	9,16	10,88
C ₁ (mg g ⁻¹)	165,5	27,88
R ²	0,9501	0,9951
K _{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	3,414	7,636
C ₂ (mg g ⁻¹)	204,9	61,86
R ²	0,9641	0,9514
K _{id3} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	0,5282	0,5414
C ₃ (mg g ⁻¹)	239,4	97,26
R ²	0,9056	0,9827

Prikazani rezultati sugerišu da se uklanjanje jona Pb²⁺ i Cd²⁺ iz vodenih rastvora pomoću Ca-PHC odvija difuzijom jona metala, mehanizmom jonske izmene, kao i površinskom kompleksacijom.

Uticaj početne koncentracije

Kako je efikasnost uklanjanja metalnih jona iz vodenih rastvora u korelaciji sa njihovom početnom koncentracijom, u tu svrhu je ispitano kako početna koncentracija Pb²⁺ i Cd²⁺ utiče na adsorpcioni kapacitet Ca-PHC. Izvršeni su adsorpcioni eksperimenti pri različitim početnim koncentracijama Pb²⁺ i Cd²⁺ jona u opsegu od 100 do 500 mg L⁻¹ i od 10 do 300 mg L⁻¹ na sobnoj temperaturi, pri pH=5,0 za Pb²⁺ i pH=6,0 za Cd²⁺, tokom 120 min.



Slika 34. Uticaj početne koncentracije na adsorpciju Pb²⁺ i Cd²⁺ jona primenom Ca-PHC. pH(Pb²⁺)=5,0 i pH(Cd²⁺)=6,0; V = 50 mL, m = 0,05 g, vreme kontakta 120 min; sobna temperatura.

Na osnovu Slike 34 može se primetiti da sa povećanjem početne koncentracije ispitivanih metalnih jona u rastvoru i adsorpcioni kapacitet Ca-PHC raste, sve dok se ne uspostavi ravnoteža u sistemu. Naime, porastom početne koncentracije jona ispitivanih metala aktivni centri na površini Ca-PHC bivaju zasićeni, stoga dalji porast početne koncentracije neće imati više uticaj na povećanje vrednosti adsorpcionog kapaciteta.

Pored toga, krive na Slici 34 pokazuju da Ca-PHC ima veći afinitet ka uklanjanju Pb²⁺ jona od Cd²⁺ jona. Takođe, dobijeni rezultati pokazuju da je vrednost adsorpcionog kapaciteta niska pri nižim koncentracijama, a da dostiže svoj maksimum pri koncentracijama od 450 i 350 mg L⁻¹ za jone Pb²⁺ i Cd²⁺, redom.

Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme su korišćene za određivanje maksimalnog adsorpcionog kapaciteta, ali i za proučavanje prirode interakcija između adsorbenta i jona Pb²⁺ i Cd²⁺. Eksperimenti su rađeni pri različitim koncentracijama Pb²⁺ (100-500 mg L⁻¹) i Cd²⁺ jona (10-300 mg L⁻¹) i na dobijene rezultate su primenjene Lengmirov i Frojndlihov model izoterme.

Adsorpcioni parametri i koeficijent determinacije (R^2) dobijeni na osnovu ovih modela izoterme su predstavljeni u Tabeli 10. Na osnovu vrednosti R^2 , očigledno je da Frojndlihov model izoterme bolje opisuje adsorpcioni proces jona Pb²⁺ i Cd²⁺ iz vodenih rastvora u poređenju sa Lengmirovim modelom. Ovo sugeriše da se proces adsorpcije ne odvija u monosloju, da se vezivanje jona ispitivanih metala za aktivne centre odvija na kompleksan način i da je površina Ca-PHC heterogena. S obzirom da je za oba ispitivana metala parametar $1/n < 1$, to dalje implicira da je afinitet Ca-PHC prema ispitivanim metalima veliki, dok je $0 < K_L < 1$ što sugeriše

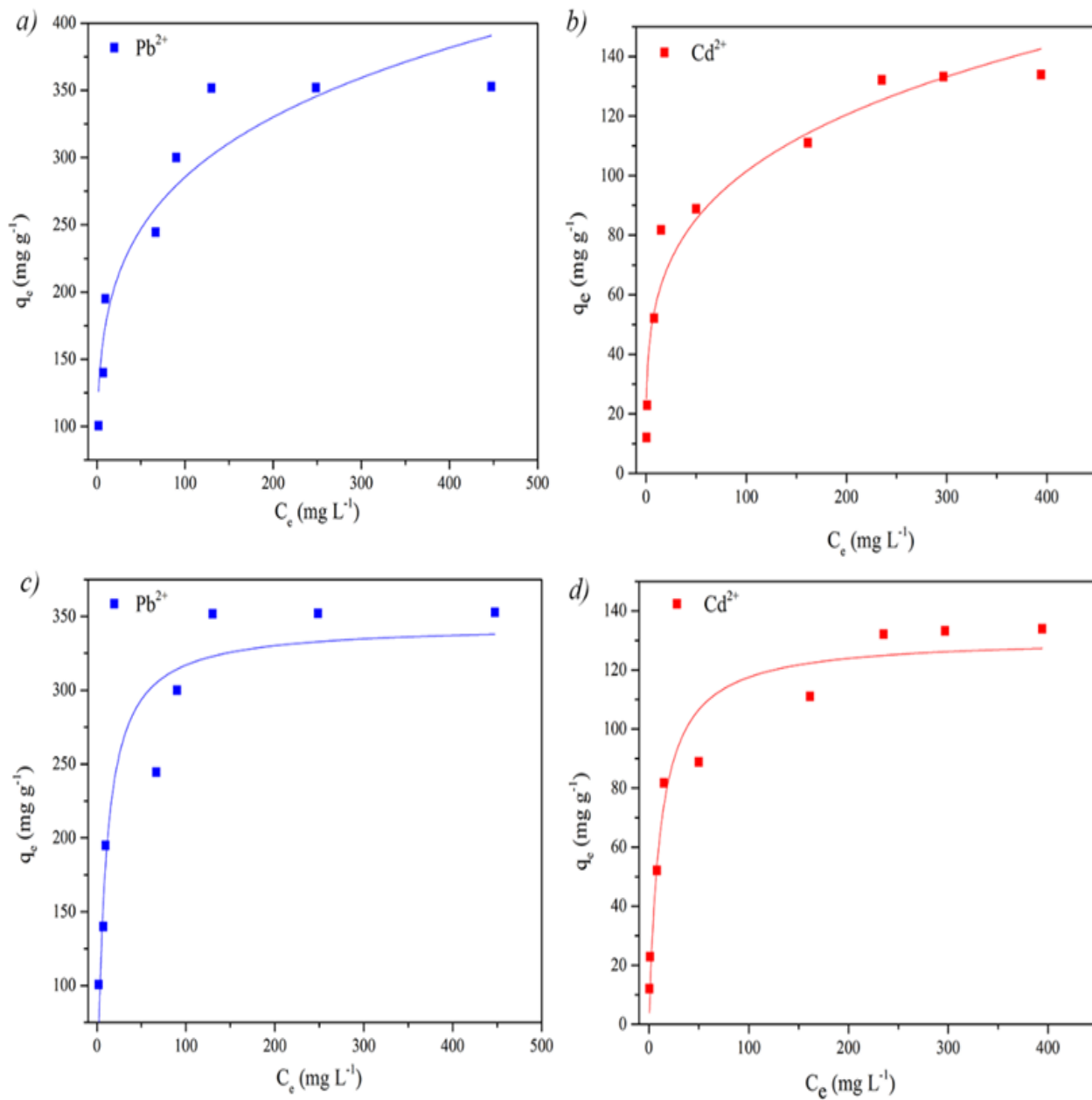
da je proces uklanjanja Pb^{2+} i Cd^{2+} jona povoljan. Takođe, neki autori navode da $1/n$ označava faktor heterogenosti i da što je manja njegova vrednost, heterogenost sorbenta je veća. Maksimalni adsorpcioni kapacitet se ne može dobiti na osnovu Frojndlihovog sorpcionog modela, što je nedostatak ovog modela. Ali sa druge strane Lengmirova adsorpciona izoterma nam pruža informaciju o vrednostima Q_{max} , koji su za ovu studiju iznosili 297 i 131 $mg\ g^{-1}$ za Pb^{2+} i Cd^{2+} jone, redom.

Takođe, prema navodima Bohli i sar. (2013), efikasnost uklanjanja jona teških metala zavisi od veličine jonskog radijusa. Povećanjem jonskog radijusa jona metala, povećava se njihova težnja ka vezivanju za sorbent. Redosled jonskih radijusa u ovom radu je Pb^{2+} (119 pm) > Cd^{2+} (95 pm) ("Metallic, Covalent and Ionic Radii(r)," n.d.).

Tabela 10. Parametri Lengmirove i Frojndlihove izoterme.

Teški metali	Frojndlihov model			Lengmirov model		
	K_f	$1/n$	R^2	$Q_{max} (mg\ g^{-1})$	K_L	R^2
Pb²⁺	94,05	0,2413	0,9252	297	0,234 5	0,8700
Cd²⁺	32,34	0,2482	0,9525	131	0,087 0	0,9451

U Tabeli 11 je predstavljeno poređenje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta Ca-PHC i drugih prijavljenih adsorbenata. Generalno, adsorpcione performanse sorbenta su različite zato što imaju različita strukturalna svojstva, kao što su hemijski sastav, funkcionalne grupe i specifična površina koje igraju važnu ulogu prilikom uklanjanja teških metala iz vodenih rastvora. Može se zaključiti da je Ca-PHC pokazao mnogo bolja adsorpciona svojstva u poređenju sa drugim biosorbentom, što predstavlja još jedan dokaz o dobrim adsorpcionim performansama Ca-PHC (Kojić i sar., 2022).



Slika 35. Grafički prikaz Lengmirovog i Frojndlihovog modela izotermi za adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona primenom Ca-PHC. $\text{pH}(\text{Pb}^{2+})=5,0$; $\text{pH}(\text{Cd}^{2+})=6,0$; $m = 0,05 \text{ g}$; $V = 50 \text{ mL}$; vreme kontakta 120 min; sobna temperatura.

Tabela 11. Poređenje maksimalnih adsorpcionih kapaciteta različitih adsorbenata za Pb²⁺ i Cd²⁺ jone.

Metal	Adsorbent	Q _{max} (mg g ⁻¹)	Ref.
Pb ²⁺	Hidročađ modifikovana sa H ₃ PO ₄	241	Zhou i sar. (2017)
	Bambusova hidročađ modifikovana ditiokarbamatom	151,51	Li i sar. (2020b)
	Hidročađ piljevine modifikovana sa H ₂ O ₂	92,80	Xia i sar. (2019)
	Hidročađ borovine tretirana kiseonikom	46,7	Madduri i sar. (2020)
	Ca-PHC	297	Ova studija
Cd ²⁺	Biočađ ljuske pomorandže	114,69	Tran i sar. (2015)
	Aktivni ugalj dobijen iz ljuske kikirikija TiO ₂ /lignin	54,27	da Gama i sar. (2018)
	Hidročađ modifikovana mangan feritom	62,16	Minale i sar. (2021)
	Biočađ modifikovana citozan-piromelitnim dianhidridom	30,12	Deng i sar. (2017)
	Ca-PHC	131	Ova studija

Uticaj temperature na proces adsorpcije i termodinamička analiza

Primenom Ca-PHC je ispitan uticaj temperature na proces uklanjanja ispitivanih metalnih jona na različitim temperaturama (288, 298, 308 i 318 K). 0,05 g korišćenog adsorbenta mešano je u 50 mL metalnog rastvora, tokom 120 min. Koncentracije rastvora Pb²⁺ i Cd²⁺ jona su iznosile 300 mg L⁻¹, pH=5,0, dok je koncentracija Cd²⁺ jona iznosila 250 mg L⁻¹, pH=6,0.

Sa Slike 36 može se uočiti da povećanje temperature povoljno utiče na adsorpciju ispitivanih metalnih jona, odnosno povećanjem temperature povećava se količina uklonjenih jona metala. Stoga, na osnovu dobijenih rezultata, zaključuje se da porast temperature dovodi do povećanja kinetičke energije i aktivnosti površine Ca-PHC, što je uslovalo povećanje količine adsorbovanih jona Pb²⁺ i Cd²⁺ (Petrović, 2015).

Za određivanje termodinamičkih parametara korišćeni su rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja temperature na proces adsorpcije iz pravolinijske zavisnosti lnK_d od 1/T (Slika 37 i 38). Termodinamički parametri su analizirani i prikazani u Tabeli 12.

Negativna vrednost ΔG za oba metala na svim ispitivanim temperaturama ukazuje na spontan i favorizovan proces uklanjanja jona Pb²⁺ i Cd²⁺ na površini Ca-PHC. Iz Tabele 11 se može videti da negativna vrednost ΔG raste sa porastom temperature, što znači da će se proces adsorpcije efikasnije odigravati ukoliko se sistemu dovede neka vrsta energije (Petrović, 2016). Takođe, uočena je veća negativna vrednost ΔG za jone Pb²⁺ što ukazuje da upravo ovi joni

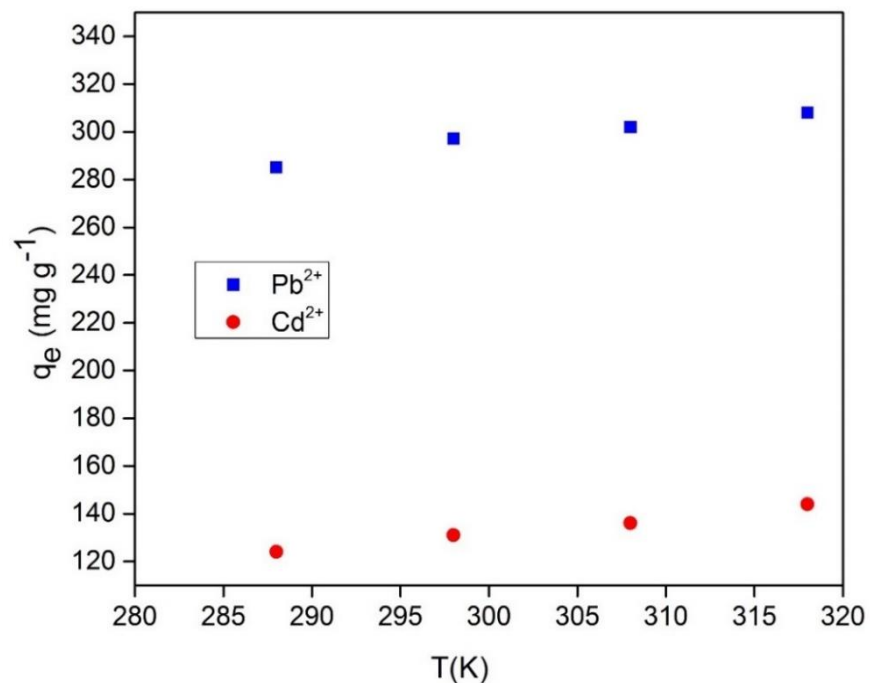
imaju veću spontanost tokom procesa adsorpcije u poređenju sa jonima Cd^{2+} (Rehman i sar., 2018).

Pozitivna vrednost ΔH ukazuje da je proces uklanjanja jona Pb^{2+} i Cd^{2+} upotrebom Ca-PHC endoterman. Ovo se objašnjava činjenicom da su joni metala okruženi molekulima vode u vodenom rastvoru i da bi došli u interakciju sa površinom sorbenta prvo mora da se ukloni hidratacioni omotač što zahteva ulaganje određene energije. Kako je energija neophodna za uklanjanje ovog omotača veća od energije koja se oslobodi tokom interakcije sorbenta i jona metala u tom slučaju je proces adsorpcije endoterman.

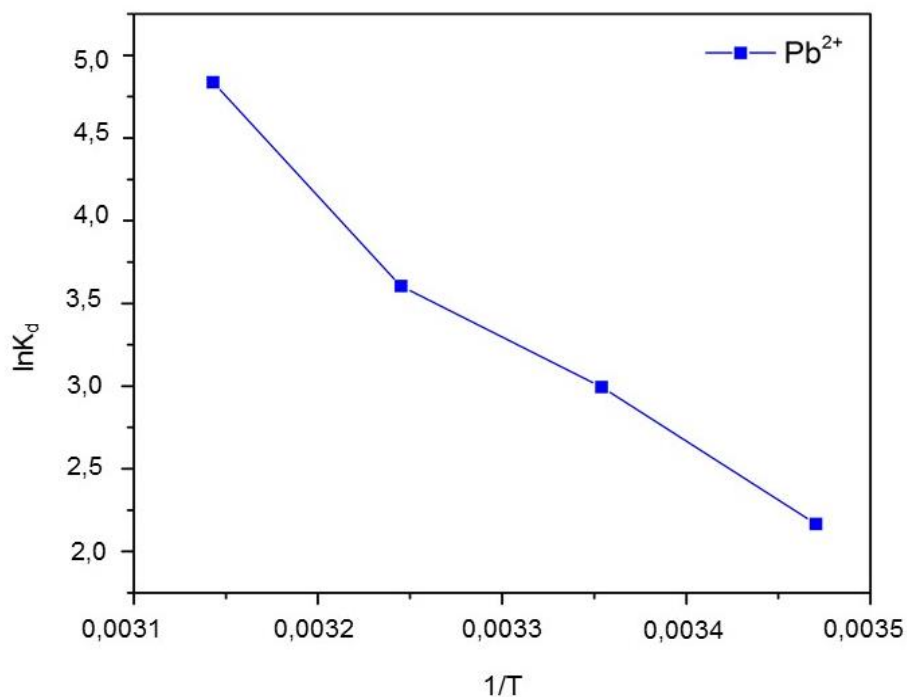
Pozitivna vrednost ΔS ukazuje da tokom procesa uklanjanja jona Pb^{2+} i Cd^{2+} raste neuređenost u sistemu čvrsto-tečno. Prilikom interakcije jona Pb^{2+} i Cd^{2+} sa aktivnim centrima na površini Ca-PHC, molekuli vode bivaju otpušteni, ali i drugi joni koji su slabo vezani za površinu sorbenta, pri čemu raste neuređenost u sistemu. Osim toga, veća pozitivna vrednost ΔS za jone Pb^{2+} u poređenju sa jonima Cd^{2+} ukazuje na jaču povezanost jona Pb^{2+} sa površinom Ca-PHC.

Tabela 12. Vrednosti termodinamičkih parametara za adsorpciju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona na Ca-PHC.

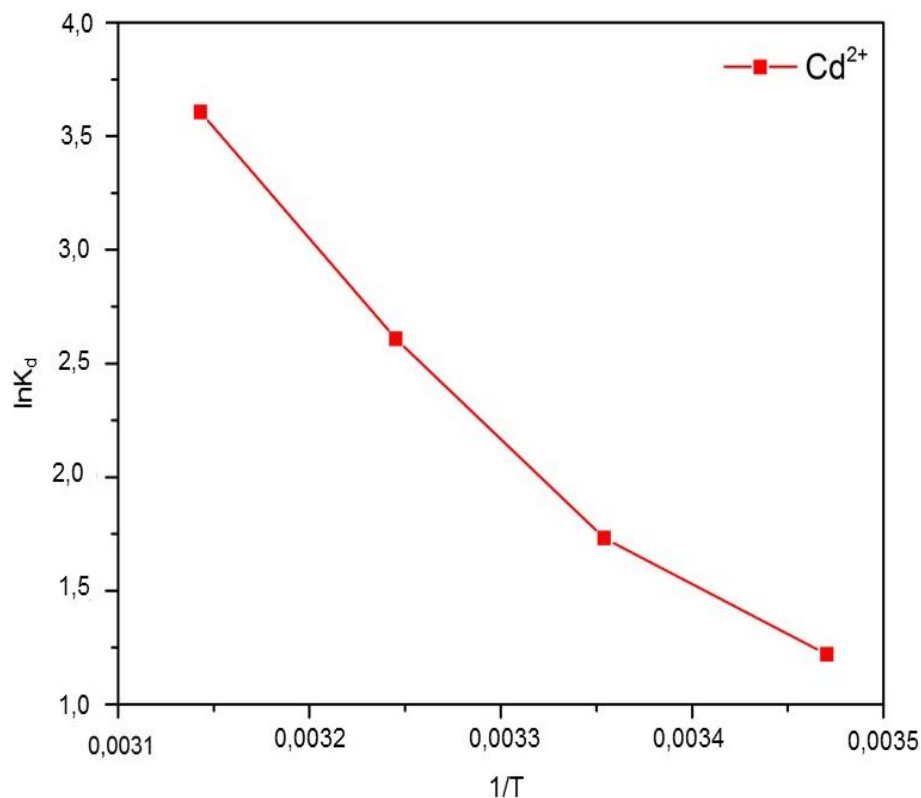
Metalni joni	Temperatura (K)	Termodinamički parametri		
		ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Pb²⁺	288	-4,99	65,46	244,5
	298	-7,44		
	308	-9,88		
	318	-12,33		
Cd²⁺	288	-2,92	60,96	220,4
	298	-4,76		
	308	-6,96		
	318	-9,16		



Slika 36. Uticaj temperature na proces adsorpcije jona Pb²⁺ i Cd²⁺ pomoću Ca-PHC C₀(Pb²⁺) = 300 mg L⁻¹; C₀(Cd²⁺) = 250 mg L⁻¹; pH(Pb²⁺)=5,0; pH(Cd²⁺)=6,0; m = 0,05 g; V = 50 mL; vreme kontakta 120 min; sobna temperatura.



Slika 37. Grafički prikaz zavisnosti lnK_d od 1/T procesa adsorpcije Pb²⁺ pomoću Ca-PHC. C₀=300 mg L⁻¹; pH=5,0; m = 0,05 g; V = 50 mL; vreme kontakta 120 min; sobna temperatura.



Slika 38. Grafički prikaz zavisnosti $\ln K_d$ od $1/T$ procesa uklanjanja Cd^{2+} pomoću Ca-PHC. $C_0=250 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=6,0$; $m = 0,05 \text{ g}$; $V = 50 \text{ mL}$; vreme kontakta 120 min; sobna temperature.

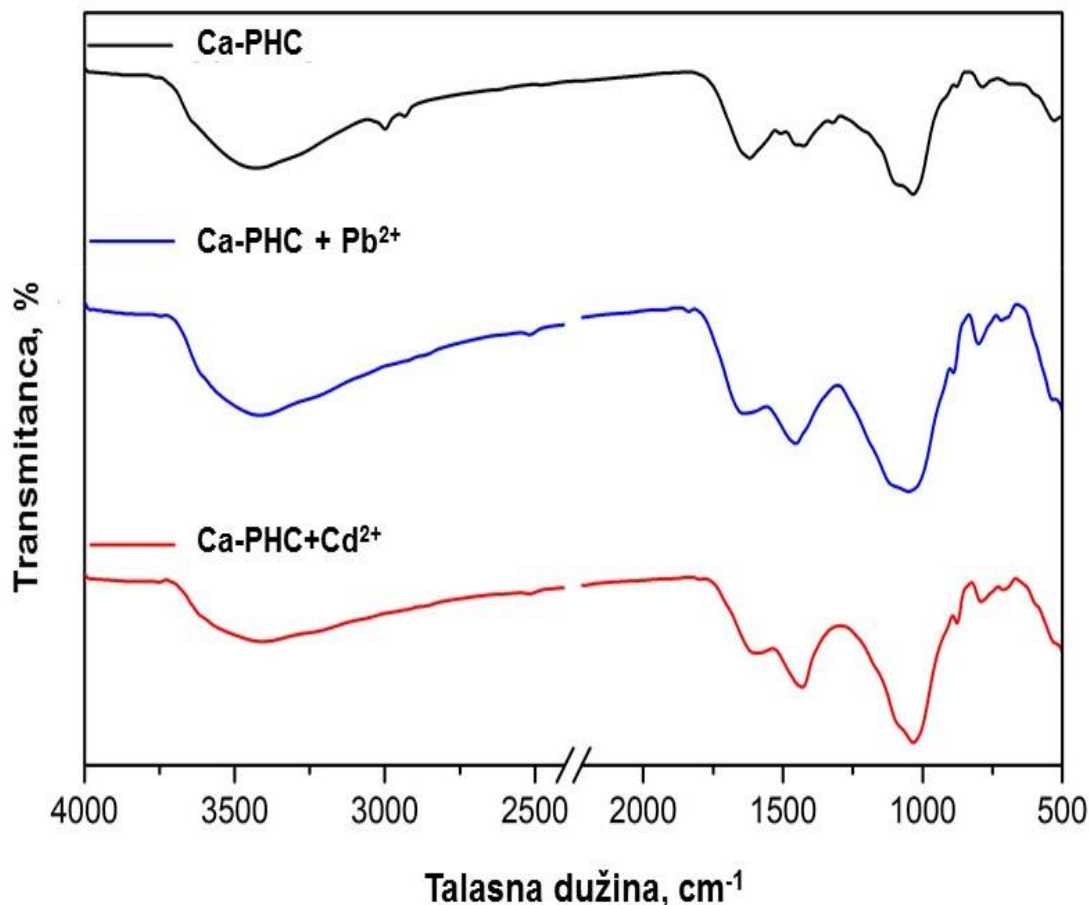
Rezultati termodinamičke analize pokazuju da je porast temperature imao pozitivan efekat na proces uklanjanja ispitivanih metala. U nekim slučajevima hemisorpcije (npr. kao kod adsorpcije vodonika na staklu), adsorbat pri adsorpciji disosuje i ima veću translacionu pokretljivost kada je adsorbovan čime mu se entropija povećava a proces je spontan iako je slabo endoterman. Stoga je ova adsorpcija izabranih metala na Ca-PHC spontana iako je entalpija adsorpcije pozitivna. Ovi rezultati su bili slični onima dobijenim u prethodnim studijama (Han i sar., 2016b; Nadarajah i sar., 2021).

4.2.5. Karakterizacija Ca-PHC pre i posle adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona

FTIR analiza pruža uvid koje su funkcionalne grupe Ca-PHC učestvovala u adsorpciji Pb^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora.

Kao što se može videti sa Slike 39, intenzitet pikova na 3400 cm^{-1} (O–H) i 1620 cm^{-1} (C=O) promenio se nakon adsorpcije jona Pb^{2+} i Cd^{2+} , što je verovatno uzrokovano interakcijom metalnih jona sa jakim površinskim funkcionalnim grupama koje sadrže kiseonik. Ovo dalje implicira da je površinska kompleksacija jedan od mehanizama koji je uključen u proces adsorpcije. Dodatno, uočene promene intenziteta pikova u pojasu aromatičnih traka koje potiču od C–H grupa (873 , 779 i 470 cm^{-1}) nakon vezivanja ispitivanih metala iz vodenih rastvora ukazuju na mehanizam koji se naziva katjon- π interakcija. Često se ističe da prethodno

pomenute funkcionalne grupe imaju značajnu ulogu prilikom vezivanja metalnih jona na površinu HC. Alifatski pik C–H na 2927 i 2850 cm^{-1} je nestao nakon adsorpcije ispitivanih teških metala, dok je intenzitet trake na 1030 cm^{-1} (Si-O-Si) pojačan. Si-O-Si funkcionalne grupe mogu takođe biti adsorpciona mesta za ispitivane metalne jone. Slično zapažanje imali su Qian i Chen (2013). Oni su naveli da se usled adsorpcionog procesa vezuju joni teških metala za silicijumske centre na površini biočadi, što utiče na povećanje adsorpcionog kapaciteta korišćenog materijala. Stoga se može zaključiti da kiseonične, aromatične i alifatske funkcionalne grupe, kao i silicijumski centri imaju značajnu ulogu u uklanjanju Pb^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora.



Slika 39. FTIR spektri Ca-PHC pre i posle adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona.

4.2.6. Adsorpcioni mehanizmi

Na osnovu rezultata FTIR analize Ca-PHC pre i posle uklanjanja Pb^{2+} i Cd^{2+} jona može se zaključiti da se vezivanje ispitivanih metala na površinu adsorbenta ostvaruje putem dva mehanizma: površinskom kompleksacijom i katjon- π interakcijom. Utvrđeno je da se površinska kompleksacija ostvaruje između KFG-a i metalnih jona, dok se katjon- π interakcija ostvaruje koordinacijom d -elektrona metala sa C=C (π -elektron) vezom iz nezasićenih i

aromatičnih sistema. Takođe, kinetičkom analizom je potvrđeno da se uklanjanje metalnih jona odvija procesom hemisorpcije. Pored pomenutih mehanizama, FTIR analizom je pokazan i značaj silicijumskih centara u uklanjanju teških metala iz vodene sredine. Dalje je ispitan uticaj mehanizma jonske izmene na adsorpciju ispitivanih teških metala iz vodenih rastvora.

Mehanizam jonske izmene se smatra jednim od najzastupljenijih mehanizama prilikom koga dolazi do međusobne interakcije između jona metala i površine sorbenta. Zapravo, metalni joni iz vodenog rastvora imaju tendenciju da izmene mesta sa Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} i H^+ jonima koji se nalaze na površini sorbenta. Kada dođe do otpuštanja H^+ jona sa površine sorbenta u rastvor, gradi se kovalentna veza između jona metala i oslobođenog aktivnog centra na površini sorbenta. Međutim, kada dođe do otpuštanja Na^+ , Ca^{2+} , K^+ i Mg^{2+} jona u rastvor, formira se jonska veza između jona metala i adsorbenta.

Vršeni su adsorpcioni eksperimenti pri različitim početnim koncentracijama metalnih jona kako bi se ispitaio mehanizam jonske izmene koji se odvija prilikom uklanjanja jona Pb^{2+} i Cd^{2+} na površinu Ca-PHC.

Kao što se može videti iz Tabele 12, mehanizam jonske izmene je očigledno doprineo uklanjanju jona Pb^{2+} i Cd^{2+} pomoću Ca-PHC. Tokom procesa adsorpcije uočeno je da su Ca^{2+} joni najviše uključeni u razmenu, što je posledica hemijske aktivacije HC sa $\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dok su joni K^+ , Na^+ , Mg^{2+} i H^+ u znatno manjoj meri učestvovali u mehanizmu jonske izmene.

Tabela 13. Sadržaj katjona tokom adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona.

Metalni joni	C_0 (mg L⁻¹)	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	H^+
Pb^{2+}	100	0,97	0,33	0,91	19,9	6,2
	200	0,72	0,31	0,72	23,9	8,6
	300	0,50	0,14	0,51	26,9	9,3
Cd^{2+}	20	0,18	0,45	0,18	6,2	1,1
	80	0,41	0,14	0,41	11,8	4,3
	100	0,58	0,13	0,58	13,8	6,9

Dobijeni rezultati ukazuju na to da mehanizam jonske izmene delimično utiče na uklanjanje ispitivanih metalnih jona pomoću Ca-PHC, jer je ukupna količina oslobođenih katjona sa površine Ca-PHC bila manja od uklonjene količine Pb^{2+} i Cd^{2+} jona iz vodenih rastvora. Takođe se može zaključiti da uklanjanje Pb^{2+} i Cd^{2+} jona ovim mehanizmom dodatno povećava neuređenost sistema što dalje prouzrokuje povećanje entropije sistema (Tabela 13).

Na osnovu predhodno iznetih rezultata može se izvesti zaključak da se uklanjanje Pb^{2+} i Cd^{2+} jona primenom Ca-PHC vrši pomoću sledećih mehanizama: jonska izmena, površinska kompleksacija, hemisorpcija i katjon- π interakcija, ali i da su značajan doprinos imali silicijumski aktivni centri.

Zaključak

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je optimizacija kvaliteta materijala dobijenog hidrotermalnom karbonizacijom iskorišćenog supstrata gljiva *Agaricus bisporus* i ispitivanje njegove primene kao adsorbenta jona Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata izvedeni su sledeći zaključci:

- HTC je efikasna metoda za proizvodnju visoko energetskog materijala iz iskorišćenog supstrata gljiva.
- Povećanje procesne temperature je pozitivno uticalo na gorivne karakteristike hidročađi, vidljive kroz povećanje vezanog ugljenika (7,26-13,50%), HHV (10,83-17,06 MJ kg⁻¹) i energetske gustine (1,38-1,58), i smanjenje isparljivih materija (49,02-43,82%). Takođe, sadžaj N (1,93-1,70%) i S (0,82-0,40%) je smanjen u hidročađima u odnosu na sirovi otpadni supstrat, što povećava atraktivnost njihove upotrebe kao čvrstog goriva.
- Relativno visok sadržaj pepela uočen je u svim uzorcima, što je povezano sa prisustvom Si i drugih neorganskih materija. Visok sadržaj Si se objašnjava prisustvom kvarca u uzorcima, omeđenih organskim matriksom. Takođe, u hidročađima je uočen znatno veći sadržaj Ca u poređenju sa drugim metalima, što je posledica prisustva gipsa.
- Termička analiza je pokazala da hidročađi imaju stabilniji i duži proces sagorevanja sa višom temperaturom paljenja i temperaturom sagorevanja u odnosu na iskorišćeni supstrat gljiva. HC-180 je pokazao odlične karakteristike sagorevanja i najnižu energiju aktivacije (81,76 kJ mol⁻¹ (FWO) i 75,22 kJ mol⁻¹ (KAS)), što predstavlja najbolji izbor za upotrebu kao potencijalno čvrsto biogorivo.
- Kinetička analiza promena u strukturi hidročađi, koje su izazvane termičkim putem je važna pre pokušaja njihove funkcionalizacije, jer omogućava da predvidimo termičko ponašanje hidročađi pri različitim temperaturnim uslovima, čime se postižu značajne uštede u smislu dobijanja informacija bez prethodno izvođenih eksperimenata.
- Termodinamički parametri su ukazivali na prisustvo višestepene reakcije tokom procesa sagorevanja, što je u saglasnosti sa kinetičkim parametrima. Pored toga, rezultati termodinamičke analize su potvrdili da je HTC proces poboljšao reaktivnost sagorevanja SMS-a.
- FTIR analizom je utvrđeno da je HTC tretman povoljno uticao na povećanje aromatičnih i kiseoničnih funkcionalnih grupa, dok je SEM analiza pokazala formiranje mikrosfera i pukotina na površini HC.
- Na osnovu BET analize može se videti da je aktivacija HC-200 procesom pirolize povećala specifičnu površinu sa 17,5 na 27,7 m² g⁻¹ u korist mikroporoznog područja. SEM analiza je pokazala da Ca-PHC ima manje ujednačenu morfologiju sa vidljivijim porama u poređenju sa HC-200, dok je FTIR analizom potvrđeno prisustvo kiseoničnih i aromatičnih funkcionalnih grupa, kao i silicijumskih centara.
- Na osnovu preliminarnih adsorpcionih eksperimenata je pokazano da Ca-PHC ima znatno bolje adsorpcione performanse, pa su stoga sva dalja ispitivanja procesa adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} vršena na Ca-PHC.
- Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata odabrane su optimalne vrednosti parametara za uklanjanje jona Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora pomoću Ca-PHC: pH=5,0 za Pb^{2+} i pH=6,0 za Cd^{2+} ; m=0,050 g; V=50 mL; C₀ (Pb^{2+})=300 mg L⁻¹ i C₀(Cd^{2+})=250 mg L⁻¹; t = 120 min i sobnoj temperaturi).

- Eksperimentalnim rezultatima je potvrđeno da se proces adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona na Ca-PHC najbolje može opisati Frojndlihovim adsorpcionim modelom. Maksimalni kapaciteti sorpcije Ca-PHC za Pb^{2+} i Cd^{2+} bili su 297 mg g^{-1} , odnosno 131 mg g^{-1} .
- Modeli pseudo–prvog, pseudo–drugog reda i modela međučestične difuzije su korišćeni kako bi se ispitali procesi adsorpcije jona Pb^{2+} i Cd^{2+} na Ca-PHC. Utvrđeno je da se eksperimentalni rezultati najbolje mogu opisati modelom pseudo –drugog reda što dalje implicira da se vezivanje jona Pb^{2+} i Cd^{2+} na površinu Ca-PHC odvija hemisorpcijom. Model međučestične difuzije pokazuje da se adsorpcija Pb^{2+} i Cd^{2+} jona odigrava kroz tri simultane faze.
- Na osnovu termodinamičke analize utvrđeno je da je adsorpcija Pb^{2+} i Cd^{2+} jona spontan i endoterman proces.
- Rezultatima karakterizacije Ca-PHC pre i posle adsorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona, kinetičkim modelima, kao i ispitivanjem mehanizma jonske izmene, utvrđeno je da se uklanjanje ispitivanih teških metala na Ca-PHC odigrava putem sledećih mehanizama: površinska kompleksacija sa KFG, katjon- π interakcija, jonska izmena i vezivanje teških metala za silicijumske centre.

Na osnovu prethodno iznetih činjenica zaključuje se da je hidrotermalna karbonizacija alternativni pristup za konverziju iskorišćenog susprata gljiva u ugljenični proizvod nove upotrebne vrednosti. Prikazani rezultati ukazuju da hidročađi imaju potencijal da se koriste kao alternativno biogorivo, kao i da se njegovom fizičko-hemijskom aktivacijom dobija novi materijal, Ca-PHC, koji se pokazao kao visoko efikasan biosorbent teških metala iz vodenih rastvora.

LITERATURA

- Abel, S., Peters, A., Trinks, S., Schonsky, H., Facklam, M., Wessolek, G., 2013. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. *Geoderma*, 202–203, 183–91.
- Acharya, B., Dutta, A., 2016. Fuel property enhancement of lignocellulosic and nonlignocellulosic biomass through torrefaction. *Biomass Convers. Biorefinery* 6, 139–149.
- Afolabi, O.O.D., Sohali M., Cheng Y., 2020. Optimisation and characterization of hydrochar production from spent coffee grounds by hydrothermal carbonization. *Renew. Energy*, 147, 1380-1391.
- Aghababaei, A., Ncibi, M.C., Sillanpaa, M., 2017. Optimized removal of oxytetracycline and cadmium from contaminated waters using chemically-activated and pyrolyzed biochars from forest and wood-processing residues. *Bioresour. Technol.* 239, 28–36.
- Alhazmi, H., Chun A.M.L., 2021. A review on environmental assessment of conversion of agriculture waste to bio-energy via different thermochemical routes: Current and future trends. *Biores. Technol. Reports*, 14, 100682.
- Aliyu, M., Iwabuchi, K., & Itoh, T., 2021. Upgrading the fuel properties of hydrochar by co-hydrothermal carbonisation of dairy manure and Japanese larch (*Larix kaempferi*): product characterisation, thermal behaviour, kinetics and thermodynamic properties, *Biomass Convers. Biorefinery*.
- Almughamisi, M.S., Khan, Z.A., Alshitari, W., Elwakeel, K.Z., 2020. Recovery of chromium(VI) oxyanions from aqueous solution using Cu(OH)₂ and CuO embedded chitosan adsorbents. *J. Polym. Environ.*, 28 (1), 47–60.
- Angin, D., 2013. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresour. Technol.*, 128, 593–597.
- Arslanoglu, H., 2021. Production of low-cost adsorbent with small particle size from calcium carbonate rich residue carbonatation cake and their high-performance phosphate adsorption applications. *J. Mater. Res. Technol.* 11, 428–447.
- Atta-Obeng, E., Dawson-Andoh, B., Seehra, M.S., Geddam, U., Poston, J., Leisen, J., 2017. Physico-chemical characterization of carbons produced from technical lignin by sub-critical hydrothermal carbonization. *Biomass Bioenergy.*, 107, 172–181.
- 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.
- Bandura, A.V., Lvov S.N., 2006. The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35, 15–30.
- Barbanera, M., Cotana, F, Di, Matteo U., 2018. Co-combustion performance and kinetic study of slod digestate with gasification biochar. *Renew. Energy.*, 121, 597-605.
- Bargmann I., Rillig M.C., Buss W., Kruse A., Kuecke M., 2013. Hydrochar and biochar effects on germination of spring barley. *J. Agron. Crop Sci.*, 199, 360-373.

- Bargmann, I., Rillig, M.C., Kruse, A., Greef, J.M., Kücke, M., 2014. Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 177 (1), 48-58.
- Barret, E P., Joyner, L G., Halenda, P P., 1951. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373-380.
- Becker G.C., Wüst D., Köhler H., Lautenbach A., Kruse A., 2019. Novel approach of phosphate-reclamation as struvite from sewage sludge by utilising hydrothermal carbonization, *J. Environ. Manag.*, 238, 119-125.
- Berge, N.D., Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R.V., Chappell, M.A., Bae, S., 2011. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 5696–703.
- Blazsó, M., Jakab, E., Vargha, A., Székely, T., Zoebel, H., Klare, H., Keil, G., 1986. The effect of hydrothermal treatment on a Merseburg lignite. *Fuel*, 65, 337–41.
- Braccini, I., Pérez, S., 2001. Molecular basis of Ca²⁺-induced gelation in alginates and pectins: the egg-box model revisited. *Biomacromolecules*, 2, 1089-1096.
- Briffa, J., Sinagra, E., Blundell, R., 2020. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6, Article, 04691.
- Bohli, T., Villaescusa, I., Ouederni, A., 2013. Comparative Study of Bivalent Cationic Metals Adsorption Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) on Olive Stones Chemically Activated Carbon. *J. Chem. Eng. Process Technol.*, 4 (4), 1-7.
- Bouabidi, Z.B., El-Naas, M.H., Cortes, McKay, D. G., 2018. Steel-Making dust as a potential adsorbent for the removal of lead (II) from an aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, 334, 837-844.
- Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya M., Novak, J.M., Ro, K.S., 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresour. Technol.*, 107, 419–428.
- Cairns, S., Chaudhuri, S., Sigmund, G., Robertson, I., Hawkins, N., Dunlop, T., Hofmann, T., 2021. Wood ash amended biochar for the removal of lead, copper, zinc and cadmium from aqueous solution. *Environ. Techn. Innov.*, 24, 101961.
- Carrier M., Loppinet-Serani A., Denux D., Lasnier J.M., Ham-Pichavant F., Cansell F., Aymonier C., 2011. Thermogravimetric analysis as a new method the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass Bioenergy*, 35(1), 298-307.
- Chen, J., Zhang, L., Yang, G., Wang, Q., Li, R., Lucia, L.A., 2017. Preparation and characterization of activated carbon from hydrochar by phosphoric acid activation and its adsorption performance in prehydrolysis liquor. *Bioresour.* 12, 5928–5941.
- Chen X., Ma X., Peng X., Lin Y., Yao Z., 2018. Conversion of sweet potato waste to solid fuel via hydrothermal carbonization. *Bioresour. Technol.*, 249, 900-907.
- Channiwala, S.A., Parikh, P.P., 2002. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81, 1051-1063.
- Czerwinska, K., Sliz, M., Wilk, (2022). Hydrothermal carbonization process: Fundamentals, main parameter characteristics and possible applications including an effective method of SARS-CoV-2 mitigation in sewage sludge. *Renew. Sustain. Energy Reviews*, 154, 111873.

- da Gama, B.M.V., do Nascimento, G.E., Sales, D.S.C., 2018. Mono and binary component adsorption of phenol and cadmium using adsorbent derived from peanut shells. *J. Clean Prod.*, 201, 219-228.
- Dai, L., Yang, B., Li, H., Tan, F., Zhu, N., Zhu, Q., He, M., Ran, Y., Hu, G., 2017. A synergistic combination of nutrient reclamation from manure and resultant hydrochar upgradation by acid-supported hydrothermal carbonization. *Bioresour. Technol.*, 243, 860–866.
- Danso-Boateng, E., Holdich, R.G., Shama, G., Wheatley, A.D., Sohail, S.J., Martin, S.J., 2013. Kinetics of faecal biomass hydrothermal carbonisation for hydrochar production. *Appl. Energy*, 111, 351–357.
- Deng, J., Liu, Y., Liu, S., Zeng, G., Tan, X., Huang, B., Tang, X., Wang, S., Hua, Q., Yan, Z., 2017. Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar. *J. Colloid Interf. Sci.*, 506, 355-364.
- Demey, H., Barron-Zambrano, J., Mhadhbi, T., Miloudi, H., Yang, Z., Ruiz, M., Sastre, A. M., 2019. Boron removal from aqueous solutions by using a novel alginate-based sorbent: comparison with Al₂O₃ particles. *Polymers*, 11 (9), 1509.
- Deng, Y., Li, X., Ni, F., Liu, Q., Yang, Y., Wang, M., Ao, T., Chen, W., 2021. Synthesis of Magnesium Modified Biochar for Removing Copper, Lead and Cadmium in Single and Binary Systems from Aqueous Solutions: Adsorption Mechanism. *Water*, 13, 599.
- El-Sayed, G.O., Yehia, M.M., Asaad, A.A., 2014. Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resour. Ind.*, 7, 66–75.
- Ekpo, U., Ross, A.B., Camargo-Valero, M.A., Fletcher, L.A., 2016. Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. *Bioresour. Technol.*, 214, 637–644.
- Fakkaew, K., Koottatep, T., Polprasert, C., 2015. Effects of hydrolysis and carbonization reactions on hydrochar production *Biores. Techn.*, 192, 328–334.
- Fang, J., Gao, B., Zimmerman, A.R., Ro, K.S., Chen J., 2016. Physically (CO₂) activated hydrochars from hickory and peanut hull: preparation, characterization, and sorption of methylene blue, lead, copper, and cadmium. *RSC Adv.*, 6, 24906-24911.
- Fang, J., Zhan, L., Ok, Y.S., Gao, B., 2018. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. *J. Ind. Eng. Chem.*, 57.
- Fernandez-Lopez, M., Puig-Gamero M., Lopez-Gonzalez, D., Avalos-Ramirez, A., Valverde, J., Sanchez-Silva, L., 2015. Life cycle assessment of swine and dairy manure: Pyrolysis and combustion processes. *Bioresour. Technol.*, 182, 184-192.
- Fulgoni, V. L., Agarwal, S., 2021. Nutritional impact of adding a serving of mushrooms on usual intakes and nutrient adequacy using National Health and Nutrition Examination Survey 2011–2016 data. *Food Science and Nutrition*, 9(3), 1504-1511.
- Funke, A., Ziegler, F., 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels Bioprod. Biorefin.*, 4 (2), 160–177.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). The State of Food and Agriculture. Climate Change, Agriculture and Food Security. 2016. from <http://www.fao.org/3/a-i6030e.pdf>

Food and Agriculture Organisation, 2017a. FAOSTAT Database.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). The State of Food and Agriculture: Leveraging Food Systems for Inclusive Rural Transformation. 2017b. <http://www.fao.org/3/a-i7658e.pdf>

Gao, Y., Wang, X.H., Yang, H.P., Chen H.P., 2012. Characterization of products from hydrothermal treatments of cellulose. *Energy*, 42, 457–65.

Gao, Y., Liu, Y., Zhu, G., Xu, J., Xu, H., Yuan, Q., Zhu, Y., Sarma J., Wang, Y., Wang, J., Ji, L., 2018. Microwave-assisted hydrothermal carbonization of dairy manure: Chemical and structural properties of the products. *Energy*, 165, 62-672.

Garrido, R.A., Ruiz-Felix, M.N., Satrio, J.A., 2012. Effects of hydrolysis and torrefaction on pyrolysis product distribution of spent mushroom compost (SMC). *Int. J. Environ. Pollut. Remediat.*, 1, 98-103.

Gascó, G., Paz-Ferreiro, J., Álvarez, M.L., Saa, A., Méndez, A., 2018. Biochars and hydrochars prepared by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of pig manure. *Waste Manag.*, 79, 395–403.

Ghanim, B.M., Kwapinski, W.J., Leahy, J., 2017. Hydrothermal carbonisation of poultry litter: Effects of initial pH on yields and chemical properties of hydrochars. *Bioresour. Technol.*, 238, 78–85.

Hamid, Y., Tang, L., Sohail, M.I., Cao, X., Hussain, B., Aziz, M.Z., Yang, X., 2019. An explanation of soil amendments to reduce cadmium phytoavailability and transfer to food chain. *Sci. Total Environ.*, 660, 80-96.

Han, Z., Zeng, X., Yao, C., Wang, Y., Xu, G., 2016a. Comparison of direct combustion in a circulating fluidized bed system and decoupling combustion in a dual fluidized bed system for distilled spirit lees. *Energy Fuel* 30, 1693–1700.

Han, L., Ro, K. S., Sun, K., Sun, H., Wang, Z., Libra, J. A., Xing, B., 2016b. New evidence for high sorption capacity of hydrochar for hydrophobic organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 13274-13591.

Hayat, M.T., Nauman, M., Nazir, N., Ali, S., Bangash, N. 2019. Environmental hazards of cadmium: past, present, and future. *Cadmium Toxicity and Tolerance Plants*, Academic Press, 163-183.

He, C., Giannis, A., Wang J.Y., 2013. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *ACS Appl. Energy Mater.*, 111, 257–266.

He, X., Zhang, T., Xue, Q., Zhou, Y., Wang, H., Bolan, N.S., Jiang, R., Tsang, D.C.W., 2021. Enhanced adsorption of Cu(II) and Zn(II) from aqueous solution by polyethyleneimine modified straw hydrochar. *Sci. Total Environ.*, 778, 146116.

- Heidari, M., Dutta, A., Acharya, B., Mahmud, S., 2019. A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion, *J. Energy Inst.* 92, 1779-1799.
- Heilmann, S.M., Molde, J.S., Timler, J.G., Wood, B.M., Mikula, A.L., Vozhdayev, G.V., Colosky, E.C., Spokas, K.A., Valentas, K.J., 2014. Phosphorus reclamation through hydrothermal carbonization of animal manures. *Environ. Sci. Technol.*, 48 (17), 10323–10329.
- 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.
- Jung, K.-W., Lee, S.Y., Choi, J.-W., Lee, Y.J., 2019. A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper(II) from aqueous media. *Chem. Eng. J.*, 369, 529–541.
- Kambo, H.S., Dutta, A., 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renew. Sustain Energy Rev.*, 45, 359–78.
- Jorhem, L., Åstrand, C., Sundström, B., Baxter, M., Stokes, P., Lewis, J., Grawe, K.P., 2008. Elements in rice from the Swedish market: 1. Cadmium, lead and arsenic (total and inorganic). *Food Addit. Contam.*, 25 (3), 284-292.
- Kannan, M B., Ronan, K., 2017. Conversion of biowastes to biomaterial: An innovative waste management approach. *Waste Manage.*, 67, 67-72.
- Kantarli, I.C.A., Ucar, K.S., Yanik J., 2016. Conversion of poultry wastes into energy feedstocks. *Waste Manag.*, 56, 530-539.
- Kazak, O., Tor, A., 2020. In situ preparation of magnetic hydrochar by co-hydrothermal treatment of waste vinasse with red mud and its adsorption property for Pb(II) in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 393, 122391.
- Kojić, M., Petrović, J., Petrović, M., Stanković, S., Porobić, S., Marinović-Cincović, M., Mihajlović, M., 2021. Hydrothermal carbonization of spent mushroom substrate: Physicochemical characterization, combustion behavior, kinetic and thermodynamic study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 155, 105028.
- Kojić, M., Mihajlović, M., Marinović-Cincović, M., Petrović, J., Katnić, Đ., Krstić, A., Butulija, S., Onjia, A., 2022. Calcium-pyro-hydrochar derived from the spent mushroom substrate as a functional sorbent of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solutions. *Waste Manage. Resch.*, 1-8.
- Lang, Q., Luo, H., Li, Y., Li, D., Liu, Z., Yang, T., 2019. Thermal behavior of hydrochar from co-hydrothermal carbonization of swine manure and sawdust: effect of process water recirculation. *Sust. Energy Fuels*, 3, 2329-2336.
- Latham, K., Jambu, G., Joseph, S., Donne, S., 2014. Nitrogen doping of hydrochars produced hydrothermal treatment of sucrose in H₂O, H₂SO₄, and NaOH. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2,755–764.
- Li, X., Hao, T., Tang, Y., Chen, G., 2020a. A “Seawater-in-Sludge” approach for capacitive biochar production via the alkaline and alkaline earth metals activation. *Front. Environ. Sci. Eng.*, 15(1), 3.

- Li, B., Guo, J Z., Liu, J L., Fang L., Ly J Q., Kangle L., 2020b. Removal of aqueous-phase lead ions by dithiocarbamate-modified hydrochar. *Sci. Total Environ.*, 714, 136897.
- Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titrici, M., Fuhner, C., Bens, O., Kern, J., Emmerich, K.H., 2010. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis: *Biofuels, Bioprod., Biorefining*, 2, 71-106.
- Liu, Y., Ma, S., Chen, J., 2018. A novel pyro-hydrochar via sequential carbonization of biomass waste: Preparation, characterization and adsorption capacity. *J. Clean. Prod.*, 176,187-195.
- Liu, H., Chen, Y., Yang, H., Gentili, F.G., Söderlind, U., Wang, X., Zhang, W., Chen, H., 2019. Hydrothermal carbonization of natural microalgae containing a high ash content. *Fuel*, 249, 441–448.
- Lu, X., Flora, J.R.V., Berge, N.D., 2014. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresour. Technol.*, 154, 229-239.
- Lucian, M., Volpe M., Gao, L., Piro, G., Goldfarb, J.L., Fiori L., 2018. Impact of hydrothermal carbonization conditions on the formation of hydrochars and secondary chars from the organic fraction of municipal solid waste. *Fuel*, 233, 257–68.
- Ma, Q., Han, L., Huang, G., 2018. Effect of water-washing of wheat straw and hydrothermal temperature on its hydrochar evolution and combustion properties. *Bioresour.Technol.*, 269, 96-103.
- Madduri, S., Elsayed, I., Hassan, E. B., 2020. Novel oxone treated hydrochar for the removal of Pb(II) and methylene blue (MB) dye from aqueous solutions. *Chemosphere*, 260, 127683.
- Mallick, D., Poddar, M.K., Mahanta, P., Moholkar, V.S., (2018). Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.*, 261,294–305.
- Maniscalco, M.P., Volpe, M., Messineo, A., 2020. Hydrothermal Carbonization as a Valuable Tool for Energy and Environmental Applications: A Review. *Energies*, 13(16), 4098.
- Mau, V., Quance, J., Posmanik, R., Gross, A., 2016. Phases' characteristics of poultry litter hydrothermal carbonization under a range of process parameters. *Bioresour. Technol.*, 219, 632-642.
- Milojković, J., 2015. Biosorpcija odabranih teških metala kompostom *Myriophyllum Spicatum*. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Méndez, A., Gasco, M.G., Ruiz, B., Fuente, E., 2019. Hydrochars from industrial macroalgae "*Gelidium Sesquipedale*" biomass wastes. *Bioresour. Technol.*, 275, 386-393.
- Minale, M., Guadie, A., Liu, Y., Meng, Y., Wang, X., Zhao, J., 2021. Insight into adsorption behavior of chlortetracycline and cadmium in aqueous solution using a novel manganese ferrite loaded swine manure hydrochar. *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (6), 106785.
- Minaret, J., Dutta, A., 2016. Comparison of liquid and vapor hydrothermal carbonization of corn husk for the use as a solid fuel. *Bioresour. Technol.*, 200, 804–11.
- Mureddu, M., Dessì, F., Orsini, A., Ferrara, F., Pettinau, A., 2018. Air- and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 212, 626-637.

- Murray, J.B., Evans, D.G., 1972. The brown-coal/water system: Part 3. Thermal dewatering of brown coal. *Fuel*, 51, 290–6.
- Nadarajah, K., Bandala, E. R., Zhang, Z., Mundree, S., Goonetilleke, A., 2021. Removal of heavy metals from water using engineered hydrochar: Kinetics and mechanistic approach. *J. Water Process. Eng.*, 40, 101929.
- Nakajima, V.M., Freitas Soares, F.E., Queiroz J.H., 2018. Screening and decolorizing potential of enzymes from spent mushroom composts of six different mushrooms *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, 13, 58-61.
- Naqvi, S.R., Tariq, R., Hameed, Z., Ali, I., Naqvi, M., Chen, W.H., Ceylan, S., Rashid, H., Ahmad, J., Taqvi, S.A., Shahbaz, M., 2019. Pyrolysis of high ash sewage sludge: Kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method. *Renew. Energy*, 11,854-860.
- Nizamudin, S., Baloch, H.A., Griffin, G.J., Mubarak, N.M., Bhutto, A.W., Abro R., Mazari S.A, Ali B.S., 2017. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 73,1289-1299.
- Pala, M., Kantarli, I.C., Buyukisik, H.B., Yanik, J., 2014. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresour. Technol.*, 161, 255-262.
- Parshetti, G.K., Liu, Z., Jain, A., Srinivasan, M.P., Balasubramanian, R., 2013. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. *Fuel*, 111, 201–210.
- Pasee, W., Puta, A., Sangnoi, S., Wettayavong, S., Kaewtrakulchia, N., Panomsuwan, G., Eiad-ua, A., 2019. Synthesis of carbon nanofiber from horse manure via hydrothermal carbonization for dye adsorption. *materialstoday: proceedings*, 17(4),1326-1331.
- Pauline, A. L., Joseph, K., 2020. Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel –A review of mechanisms and process parameters. *Fuel*, 279, 118472.
- Petrović J., 2016. Optimizacija procesa hidrotermalne karbonizacije koline grožđa i primena dobijene hidročađi, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- 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. Pyrolysis*, 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 Pb²⁺ from aqueous solution. *J. Environ. Manag.*, 182, 292-300.
- Petrović, M., Šoštarić, T., Stojanović, M., Milojković, J., Mihajlović, M., Stanojević, M., Stanković, S., 2016c. Removal of Pb²⁺ ions by raw corn silk (*ZeamaysL*) as a novel biosorbent. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 58, 407-416.
- Petrović M., 2015. Uklanjanje teških metala iz njihovih vodenih rastvora otpadnom biomasom na bazi kukuruza (*Zea mays L.*), Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Provenzano, M.R., Malerba, A.D., Pezzolla, D., Gigliotti, G., 2014. Chemical and spectroscopic characterization of organic matter during the anaerobic digestion and successive composting of pig slurry. *Waste Manage.*, 34(3), 653-660.

- Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H., Lawal, D.U., 2021. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Npj. Clean Water*, 4, 36.
- Qi, X., Liu, R., Chen, M., Li, Z., Qin, T., Qian, Y., Zhao, S., Liu, M., Zeng, Q., Shen, J., 2019. Removal of copper ions from water using polysaccharide-constructed hydrogels. *Carbohydr. Polym.*, 209, 101–110.
- Qian, L B., Chen, B L., 2013. Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: the effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 8759–8768.
- Qian, W.C., Luo, X.P., Wang, X., Guo, M., Li, B., 2018. Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. *Ecotox. Env. Safety*, 157, 2018, 300-306.
- Reddy, D.H.K., Harinath, Y., Seshaiyah, K., Reddy, A.V.R., 2010. Biosorption of Pb(II) from aqueous solutions using chemically modified *Moringa oleifera* tree leaves. *Chem. Eng. J.*, 162, 626-634
- Rehman, S., Adil, A., Shaikh, A J., Shah, J A., Arshad, M., Ali, A M., Bila M., 2018. Role of sorption energy and chemisorption in batch methylene blue and Cu²⁺ adsorption by novel thuja cone carbon in binary component system: linear and nonlinear modeling. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25(31), 31579–31592.
- Reza, M.T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J.G., et al. 2014. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *Appl. Bioenergy*, 1, 11–29.
- Robinson, B., Winans, K., Kendall, A., Dlott, J., Dlott, F., 2019. A life cycle assessment of *Agaricus bisporus* production in the USA. *Int. J. Life. Cycle Assess.*, 24, 456–467.
- Roupas, P., Keogh, J., Noakes, M., Marjettes, C., Taylor, P., 2012. The role of edible mushrooms in health: Evaluation of the evidence. *J. Func. Foods*, 4, 687-709.
- Ruiz, H. A., Rodríguez-Jasso, R.M., Fernandes BD, Vicente AA, Teixeira JA., 2013. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: a review. *Renew Sustain. Energy Rev.*, 21, 35–51.
- Sadh, P.K., Duhan, S., Duhan, J.S., 2018. Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. *Bioresour. Bioprocess.*, 5, 1.
- Satori, C., Finch, D S., Ralph, B., 1997. Determination of the cation content of alginate thin films by FTIR spectroscopy. *Polymer*, 38, 43–51.
- Scarlat, N., Dallemand, J.F., Monforti-Ferrario, F., Nita, V., 2015. The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: Policies and facts. *Environ. Develop.*, 15, 3-34.
- Sarrion, A., Diaz, E., Angeles de la Rubia M., Mohedano A.F., Fate of nutrients during hydrothermal treatment of food waste, *Biores. Techn.*, 342, 2021, 125954.
- Sevilla, M., Fuertes, A.B., 2009a. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon N.Y.*, 47, 2281–9.

- Sevilla, M., Fuertes, A.B., 2009b. Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides. *Chem - A Eur. J.*, 15, 4195–203.
- Sharma, H.B., Panigrahi S., Dubey, B.K., 2019. Hydrothermal carbonization of yard waste for solid bio-fuel production: Study on combustion kinetic, energy properties, grindability and flowability of hydrochar. *Waste Manage.*, 91,108–119.
- Sharma, H. B., Sarmah A. K., Dubey B., 2020. Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 123, 109761.
- Sheng, C., Azevedo, J.L.T., 2005. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data, *Biomass Bioen.*, 28 (5), 499-507.
- Shi, Y., Zhang, T., Ren, H., Kruse, A., Cui, R., 2018. Polyethylene imine modified hydrochar adsorption for chromium (VI) and nickel (II) removal from aqueous solution. *Bioresour. Technol.*, 247, 370–379.
- 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.
- Sinag, A., Kruse, A., Schwarzkopf, V., 2003. Formation and Degradation Pathways of Intermediate Products Formed during the Hydrolysis of Glucose as a Model Substance for Wet Biomass in a Tubular Reactor. *Eng. Life Sci.*, 3, 469–73.
- Tanger, J.C., Pitzer, K.S., 1989. Calculation of the ionization constant of H₂O to 2,273 K and 500 MPa. *AIChE. J.*, 35, 1631–8.
- Tavasoli, A., Aslan, M., Salimi, M., Balou, S., Pirbazari, S.M., Hashemi, H., Kohansal, K., 2018. Influence of the blend nickel/porous hydrothermal carbon and cattle manure hydrochar catalyst on the hydrothermal gasification of cattle manure for H₂ production. *Energ. Convers. Manage.* 173, 15–28.
- Tekin, K., Karagöz, S., Bektaş, S., 2014. A review of hydrothermal biomass processing. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 40, 673–687.
- Tian, W., Li, H., Zhou, J., Guo, Y., 2017. Preparation, characterization and the adsorption characteristics of lignin/silica nanocomposites from cellulosic ethanol residue. *RSC Adv.*, 7,41176-41181.
- Toumi, K.-H., Benguerba, Y., Erto, A., Dotto, G.L., Khalfaoui, M., Tiar, C., Nacef, S., Amrane, A., 2018. Molecular modeling of cationic dyes adsorption on agricultural Algerian olive cake waste. *J. Mol. Liq.* 264, 127–133.
- Tran, H.N., You, S.J., Chao, H.P., 2015. Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. *Waste Manag. Res.*, 34(2), 129–138.
- Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G, Morgan T.J., 2012. An over view of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1–33.

- Verevkin, S.P., Emel, V.N., Stepurko, E.N., Ralys, R.V., Zaitsau, D.H., 2009. Biomass-Derived Platform Chemicals: Thermodynamic Studies on the Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural into Bulk Intermediates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10087–93.
- Vuppaladadiyam, A.K., Liu, H., Zhao, M., Soomro, A.F., Memon, M.Z., Dupont, V., 2019. Thermogravimetric and kinetic analysis to discern synergy during the co-pyrolysis of microalgae and swine manure digestate. *Biotechnol. Biofuels*, 12,170.
- Wang, T.T., Zhai, Y., Zhu, Y., Peng, C., Wang, T.T., Xu, B., Li, C., Zeng, G., 2017. Feedwater pH affects phosphorus transformation during hydrothermal carbonization of sewage sludge. *Bioresour. Technol.*, 245, 182–7.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., Zeng, G., 2018a. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals and physicochemical properties. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 90, 223–47.
- Wang, B., Gao, B., Zimmerman, R. A., Zheng, Y., Lyu, H., 2018. Novel biochar-impregnated calcium alginate beads with improved water holding and nutrient retention properties. *J. Environ. Manage.*, 209,105-111.
- Wirth, B., Mumme, J., 2013. Anaerobic Digestion of Waste Water from Hydrothermal Carbonization of Corn Silage. *Appl. Bioen.*, 1-10.
- Wu, K., Gao, Y., Zhu, G., Zhu, J., Yuan, Q., Chen, Y., Cai, M., Feng, L., 2017. Characterization of dairy manure hydrochar and aqueous phase products generated by hydrothermal carbonization at different temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 127,335–342.
- Xia, Y., Yang, T., Zhu, N., Li, D., Chen, Z., Lang, Q., Liu, Z., Jiao, W., 2019. Enhanced adsorption of Pb(II) onto modified hydrochar: Modeling and mechanism analysis. *Bioresour. Technol.*, 288, 121593.
- Xiao-jing, H., Hai-dong, G., Ting-ting, Z., Yu, J., Juan-juan, Q., 2014. Biosorption mechanism of Cu²⁺ by innovative immobilized spent substrate of fragrant mushroom biomass. *Ecolog. Eng.*, 73, 509-513.
- Xu, Y., Chen B., 2013. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.*, 146, 485-493.
- Xu, X., Jiang, E., 2017. Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization. *Bioresour. Technol.*, 245, 182–7.
- Yan, M., He, L., Prabowo, B., Fang, Z., Lin, J., Xu, Z., Hu, Y., 2018. Effect of pressure and atmosphere during hydrothermal treatment on the properties of sewage sludge-derived solid fuel. *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 20, 1594–604.
- Yan, W., Hoekman, S.K., Broch, A., Coronella, C.J., 2013. Effect of hydrothermal carbonization reaction parameters on the properties of hydrochar and pellets. *Tcbiomass*.
- Yang, W., Shimanouchi, T., Kimura, Y., 2015. Characterization of the residue and liquid products produced from husks of nuts from *Carya cathayensis* Sarg by hydrothermal carbonization. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4(3), 591–598.

- Yao, X., Xu, K., Yan, F., Liang, Y., 2017. The influence of ashing temperature on ash fouling and slagging characteristics during combustion of biomass fuels. *Bio. Resour.*, 12 (1), 1593–1610.
- Zhang, L., Liu, S., Wang, B., Wang, Q., Yang, G., Chen, J., 2015. Effect of residence time on hydrothermal carbonization of corn cob residual, *BioResources*, 10 (3), 3979-3986.
- Zhang, X., Gao, B., Fang, J., Zou, W., Dong, L., Cao, C., Zhang, J., Li, Y., Wang, H., 2019. Chemically activated hydrochar as an effective adsorbent for volatile organic compounds (VOCs). *Chemosphere*, 218, 680-686.
- Zhou, N., Chen, H., Feng, Q., Yao, D., Chen, H., Wang, H., Zhou, Z., Li, H., Tian, Y., Lu, X., 2017. Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb(II) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels. *J. Clean Prod.*, 165, 221-230.
- Zhuang, X., Zhan, H., Song, Y., He, C., Huang, Y., Yin, X., Wu, C., 2019. Insights into the evolution of chemical structures in lignocellulose and non-lignocellulose biowastes during hydrothermal carbonization (HTC). *Fuel*, 236, 960–74.

Biografija autora

Marija Kojić, master inženjer tehnologije, rođena je 25.03.1992. godine u Beogradu, Srbija. Osnovnu školu i gimnaziju završila je u Beogradu. Na Tehnološko-metalurški fakultet, Univerziteta u Beogradu, se upisala oktobra 2011. godine, gde je diplomirala u septembru 2015. godine. Master studije upisala je školske 2015. godine i završila ih u septembru 2016. godine na smeru Hemijsko inženjerstvo sa temom "Toksičnost ispitivanih elemenata u površinskim sedimentima na život vodenih organizama". U oktobru 2016. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na smeru Hemija. Od 2016. do 2020. godine radila je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina u Laboratoriji za hemijska ispitivanja. Nakon toga, od 2020. godine počinje da radi u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju u Laboratoriji za radijacionu fiziku i hemiju „Gama“.

Od decembra 2016. godine do januara 2020. godina Marija Kojić je angažovana na projektu u oblasti tehnološkog razvoja finasiranom od strane Ministarstva za nauku, prosvetu i tehnološki razvoj Republike Srbije (TR 31003): "Razvoj tehnologija i proizvoda na bazi mineralnih sirovina i otpadne biomase u cilju zaštite resursa za proizvodnju bezbedne hrane". Bila je učesnik projekta finasiranog iz sredstava Zelenog fonda od strane Ministarstva zaštite životne sredine "Unapređenje kvaliteta životne sredine kroz održivo upravljanje otpadnom biomasom hidrotermalnom konverzijom u čvrsta biogoriva". Marija Kojić je bila učesnik bilateralnog projekta sa Republikom Francuskom (partner na projektu je Univerzitet iz Lorena, Nansi), koji je finasiran od strane Ministarstva za nauku, prosvetu i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru programa Pavle Savić: "Valorizacija industrijskog otpada u proizvodnji ekološki prihvatljivog materijala". Pored toga, učesnik je bilateralnog projekta sa Republikom Indijom, koji je takođe finasiran od strane Ministarstva za nauku, prosvetu i tehnološki razvoj Republike Srbije, pod nazivom „Razvoj samoisceljujućih kompozitnih materijala“. Dobijeni rezultati dosadašnjeg naučno-istraživačkog rada Marije Kojić pismeno i usmeno su prezentovani kroz radove (jedan – M21, jedan – M22, jedan – M23, jedan – M24) i saopštenja (šesnaest – M33, trinaest – M34, tri – M51, jedan – M63, šest – M63). Govori engleski jezik.

Radovi proistekli iz ove doktorske disertacije:

Vrhunski međunarodni časopis (M21):

1. **Marija Kojić**, Jelena Petrović, Marija Petrović, Slavka Stanković, Slavica Porobić, Milena Marinović-Cincović, Marija Mihajlović, Hydrothermal carbonization of spent mushroom substrate: Physicochemical characterization, combustion behavior, kinetic and thermodynamic study, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 55 (2021), pp. 105028, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105028> (IF₂₀₂₁=6,437; ISSN 0165-2370).

Istaknuti međunarodni časopis (M22):

1. **Marija Kojić**, Marija Mihajlović, Milena Marinović-Cincović, Jelena Petrović, Đurica Katnić, Aleksandar Krstić, Svetlana Butulija, Antonije Onjia, Calcium-pyro-hydrochar derived from the spent mushroom substrate as a functional sorbent of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solutions, Waste Management & Research, 2022, pp. 1-8, <https://doi.org/10.1177/0734242X221093951> (IF₂₀₂₁=4,432, ISSN:0734-242X).

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33):

1. **Marija Kojić**, Slavica Porobić, Đurica Katnić, Julijana Tadić, Bojana Vasiljević, Milica Ožegović, Milena Marinović-Cincović, Thermal kinetic analysis of the spent mushroom substrate and hydrochar, 27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary November 22-23, 2021, pp.169-171.
2. **Marija Kojić**, Jelena Petrović, Marija Petrović, Marija Mihajlović, Marija Koprivica, Jelena Milojković, Tatjana Šoštarić, Removal of Cd(II) using hydrochars prepared from substrate for cultivating mushrooms, 27th International Conference Ecological Truth and Environmental Research 2019, Bor 2019, pp. 215-219.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):

1. **Marija Kojić**, Slavica Porobić, Đurica Katnić, Biljana Sikirić, Antonije Onjia, Milena Marinović-Cincović, Removal of Pb²⁺ ions from aqueous solutions by modified hydrochar of the spent mushroom substrate, X International Conference on Social and Technological Development (STED 2021), Trebinje, Bosnia and Herzegovina (2021), pp. 567.
2. **Marija Kojić**, Slavica Porobić, Đurica Katnić, Jelena Petrović, Marija Simić, Milica Ožegović, Milena Marinović-Cincović, Removal of Pb²⁺ from aqueous solutions by alkally activated hydrochars of the spent mushroom substrate, XI International Conference on Social and Technological Development (STED 2022), Trebinje, Bosnia and Herzegovina (2022), pp. 90.
3. **Marija Kojić**, Jelena Petrović, Mirjana Stojanović, Marija Petrović, Marija Mihajlović, Marija Koprivica, Jelena Milojković, Influence of process temperature on the structural characteristics of hydrochars obtained, International Scientific Conference, Green Economics and Environmental Protection, Belgrade 2018, pp. 69.

Vrhunski časopis nacionalnog značaja (M51):

1. **Marija Kojić**, Marija Petrović, Mirjana Stojanović, Marija Koprivica, Marija Mihajlović, Jelena Milojković, Jelena Petrović, *Uticaj procesne temperature na strukturne karakteristike hidročađi otpadne biomase*, Međunarodna naučna konferencija, Zelena ekonomija i zaštita životne sredine, Naučno-stručno društvo za zaštitu životne sredine Srbije-ECOLOGICA, Beograd 2018., pp. 505-510. (ISSN: 0354 – 3285)

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M63):

1. **Marija Kojić**, Slavka Stanković., Marija Petrović, Jelena Petrović, Zorica Lopičić, Nikola Petrović, Marija Koprivica: *Hidročađ dobijena od supstrata za gajenje gljiva kao adsorbent bakra iz vodenih rastvora*, 48. godišnja konferencija o aktuelnim temama koriscenja i zastite voda, VODE 2019, Zlatibor 2019, pp. 351-357

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autoru _____

Broj indeksa _____

Izjavljujem

Da je doktorska disertacija pod naslovom

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

Potpis autora

U Beogradu, _____

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora _____

Broj indeksa _____

Studijski program _____

Naslov rada _____

Mentor _____

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la radi pohranjena u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva 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 autora

U Beogradu, _____

Izjava o korišćenju

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

koja je moje autorsko delo.

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

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

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti (CC BY-SA)

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.

Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

Potpis autora

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 prerada.** 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 prerada.** 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.

Ocena izveštaja o proveru originalnosti doktorske disertacije

Originalnost ove doktorske disertacije je proverena 15.07.2022. godine na način propisan Pravilnikom o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu (Glasnik Univerziteta u Beogradu, br. 204/22.06.2018). Pomoću programa iThenticate, utvrđeno je da podudaranje teksta iznosi 18%. Ovaj stepen podudarnosti posledica je upotrebe stručnih termina, naziva metoda, hemikalija i njihovih skraćenica, opisa standardnih eksperimentalnih procedura i metoda i objašnjenja pojmova koji se nalaze u tezi. Najveći procenat podudarnosti se odnosi na prethodno publikovane rezultate doktorandovih istraživanja, koji su proistekli iz njegove disertacije, što je u skladu sa članom 9. Pravilnika.

Na osnovu svega iznetog, a u skladu sa članom 8. stav 2. Pravilnika o postupku provere originalnosti doktorskih disertacija koje se brane na Univerzitetu u Beogradu, izjavljujemo da izveštaj ukazuje na originalnost doktorske disertacije Marije Kojić, te se propisani postupak pripreme za njenu odbranu može nastaviti.

U Beogradu, 15.07.2022. godine

Mentor



Dr Antonije Onjia, redovni profesor

Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet