

**UNIVERZITET „UNION – NIKOLA TESLA“
FAKULTET ZA EKOLOGIJU I ZAŠTITU ŽIVOTNE
SREDINE**

Bojana Z. Božilović

Sinteza, karakterizacija i primena ugljeničnih
materijala dobijenih od opušaka cigareta

Doktorska disertacija

Beograd, 2023.

**UNIVERZITET „UNION – NIKOLA TESLA“
FAKULTET ZA EKOLOGIJU I ZAŠTITU ŽIVOTNE
SREDINE**

Bojana Z. Božilović

Sinteza, karakterizacija i primena ugljeničnih
materijala dobijenih od opušaka cigareta

Doktorska disertacija

Beograd, 2023.

**UNIVERSITY "UNION – "NIKOLA TESLA"
FACULTY OF ECOLOGY AND ENVIRONMENTAL
PROTECTION**

Bojana Z. Božilović

Synthesis, characterization, and application of
carbon materials derived from cigarette butts

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

Zahvalnica

Koristim ovu priliku da posebnu zahvalnost uputim vlasniku Univerziteta prof. dr Zvonku Božiloviću na pruženoj prilici i ukazanom poverenju.

Svom mentoru prof. dr Waisi Hadiju veliko hvala na pruženom strpljenju, poverenju, na nesebičnoj i stručnoj pomoći tokom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se dr Stevanu Blagojeviću za veliku naučnu pomoć u pisanju radova, tumačenju i oblikovanju rezultata doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost za pomoć oko realizacije doktorske disertacije i tumačenja rezultata dugujem dr Bojanu Jankoviću.

Dr Vladimiru Dodevskom veliko hvala na uloženom trudu i nesebičnoj pomoći tokom svih faza izrade disertacije.

Takođe, zahvalnost dugujem i dragoj prof. dr Marini Ilić na pomoći u izradi disertacije kao i u dosadašnjem radu.

Neizmernu zahvalnost dugujem i svojoj porodici na strpljenju i ljubavi koje su nesebično uložili u naš zajednički uspeh.

Mojim momcima Milošu i Aleksi, najveće hvala na konstantnoj podršci, na veri i ljubavi.

Bez njih ništa ne bi bilo moguće.

Deko, uspela sam!!!

Mentori

1. др Hadi Waisi, виши научни сарадник, инжењерство материјала, 26.09.2022., Факултет за екологију и заштиту животне средине, Универзитет „Унион Никола Тесла“, Институт за општу и физичку хемију у Београду.
2. др Владимир Додевски, виши научни сарадник, наука о материјалима, 14.12.2022., ментор, члан, Институт за нуклеарне науке "Винча", Институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду

Članovi komisije

1. др Стеван Благојевић, виши научни сарадник, , ужа научна област хемија, у звање изабран 26.01.2021., Институт за општу и физичку хемију у Београду
2. Др Марина Илић, редовни професор, председник комисије, ужа научна област: Управљање отпадом и одрживи развој, избор у звање (28. 10. 2011.), Универзитет „Унион-Никола Тесла“
3. др Сања Мрзовац Курилић, редовни професор, Заштита животне средине, 06.12.2019., Факултет за екологију и заштиту животне средине, Универзитет „Унион Никола Тесла“,

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Polazne osnove	3
1.1.1. Predmet istraživanja	3
1.2. Cilj istraživanja	6
1.3. Osnovne hipoteze istraživanja	7
1.4. Zakonodavno-pravni okvir u oblasti upravljanja otpadom.....	8
1.4.1. Zakonodavstvo EU u upravljanju otpadom.....	8
1.4.2. Nacionalno zakonodavstvo u upravljanju otpadom	10
1.4.3. Otpad i upravljanje otpadom.....	15
1.5. Otpad od plastike sa fokusom na otpad od filtera cigareta.....	18
2. Eksperimentalni deo - materijali i metode istraživanja	23
2.1. Sirovinski materijal i priprema uzoraka.....	23
2.2. Analiza procesa prekarbonizacije praćena istovremenim merenjem TG-DTG-DTA i testovima termalne stabilnosti	24
2.2.1. Indeksi performansi prekarbonizacije	25
2.2.2. Izokonverzionalna kinetička analiza procesa prekarbonizacije.....	26
2.2.3. Kinetička analiza zasnovana na modeliranju.....	29
2.3. Proces karbonizacije	30
2.3.1. Eksperiment karbonizacije u horizontalnoj cevnoj peći.....	31
2.4. Karakterizacija sirovog materijala i dobijenog ugljeničnog materijala	32
2.4.1. Analiza FTIR spektroskopijom	32
2.4.2. Analiza rendgenske difrakcije (XRD)	33
2.4.3. Analiza SEM-EDS.....	33
2.4.4. BET analiza uzoraka.....	34
3. Rezultati i diskusija	35
3.1. FTIR rezultati prekursora i karbonizovanog uzorka.....	35
3.2. Rezultati rendgenske difrakcije (XRD)	37
3.3. Termalna stabilnost r-CAF i kinetička analiza pred-karbonizacijske faze (modeliranje kinetike devolatilizacije/pirolize) – Eksperimenti na laboratorijskom nivou	
40	
3.3.1. Rezultati TG-DTG-DTA analize.....	40

3.3.2.	Određivanje temperature staklastog prelaza (T _g) pomoću DSC tehnike	45
3.3.3.	Termalna stabilnost i indeksi devolatilizacije.....	48
3.3.4.	Kinetička analiza procesa devolatilizacije.....	50
3.3.4.1.	“Model free” rezultati	50
3.3.4.2.	Rezultati zasnovani na fitovanim kinetičkim modelima.....	63
3.4.	Rezultati faze karbonizacije – Makroskopski (Large skale) eksperimenti	79
3.4.1.	Rezultati karakterizacije uzorka SEM-EDX analizom.....	79
3.4.2.	Rezultati BET analize i ispitivanje poroznosti	85
4.	Zaključak	93
5.	Literatura	95

Rezime

Termohemijska konverzija filtera za cigarete (FC) putem pirolize je uspešno valorizovana i obrađena kroz fizičko-hemijsku analizu dobijenih proizvoda u predkarbonizaciji i karbonizaciji. Predkarbonizaciona faza (devolatilizacija) polaznog (precursora) materijala (r-CAF, sirovi acetat celuloze filtera) analizirana je mikro-mernim eksperimentima pod nestohiometrijskim uslovima, koristeći simultane TG-DTG-DTA i DSC (Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija) tehnike. Kinetička analiza ove faze izvedena je korišćenjem model-free i model-based pristupa. Rezultati detaljnog kinetičkog istraživanja pokazali su da se dekompozicija r-CAF odvija preko kompleksne mehanističke šeme, uključujući uzastopne reakcije i dve jednostepene reakcije. Uzastopna faza uključuje α -tranziciju, koja se odnosi na polimorfnu transformaciju celuloze (celuloza I \rightarrow celuloza II) kroz mehanizam kristalizacije, pri čemu se dobija termodinamički uređeniji sistem. Utvrđeno je da je brzina transformacije celuloze I \rightarrow II ('regeneracija celuloze') snažno pogođena prisustvom alkalijских metala i procesom deacetilacije. Dve jednostepene reakcije pokazuju značajno preklapanje, koje uključuje mehanizam sečenja kontrolisanog nukleacijom (proizvodnju levoglukozana (LG) kao glavne frakcije isparljive smole, gasovitih proizvoda i obilnih radikala), i hidrolitičku dekompoziciju celuloze katalitičkim pucanjem glikozidnih veza, uz prisustvo kiselinskog katalizatora (dekompozicija katalizirana TiO_2). Korišćenjem jednostepenog procesa karbonizacije, sintetisan je visoko porozni ugljenični materijal. Makro-merenje je pokazalo da temperatura i brzina zagrevanja imaju najuočljivije efekte na ukupnu površinu proizvedenog ugljena. Maksimalna BET površina ($55.646 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) postignuta je pri temperaturi karbonizacije od $800 \text{ }^\circ\text{C}$, kada se prethodnik zagrevao brzinom od $4 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, uz vreme zadržavanja od 1 h (CA800(1h)). Izoterma adsorpcije-desorpcije pokazala je značajan stepen mezoporoznosti CA800(1h), sa medijalnim poroznim radijusom od 3.1695 nm. Skening elektronska mikroskopija (SEM) pokazala je prisustvo makroporoznosti na izgoreloj površini ugljena, dok je FTIR analiza otkrila prisustvo kiselinskih funkcionalnih grupa na površini.

Ključne reči: Devolatilizacija; Kinetičko modeliranje; Autokataliza; Karbonizacija; Mezoporozni aktivni ugalj

Naučna oblast: Nauke o zaštiti životne sredine

Uža naučna oblast: Zaštita životne sredine

Abstract

Thermo-chemical conversion by pyrolysis of cigarette butts (CBs) filters was successfully valorized and upcycled, through physicochemical analysis of products obtained in pre-carbonization and carbonization stages. The pre-carbonization stage (devolatilization) of starting (precursor) material (r-CAcF, raw-cellulose acetate filter) was analyzed by micro-scale experiments under non-isothermal conditions, using simultaneous TG-DTG-DTA and DSC techniques. Kinetic analysis of this stage was carried out using model-free and model-based approaches. Results of a detailed kinetic study showed that decomposition of r-CAcF takes place via complex mechanistic scheme, including consecutive reactions step, and two single-step reactions. Consecutive stage includes α – transition referred to cellulose polymorphic transformation (cellulose I \rightarrow cellulose II) through crystallization mechanism changing, where a more thermodynamically ordered system was obtained. It was found that transformation rate of cellulose I \rightarrow II ('cellulose regeneration') is strongly affected by presence of alkali metals and deacetylation process. Two single-step reactions show significant overlapping behaviour, which involves nucleation-controlled scission mechanism (producing levoglucosan (LG) as major fraction of volatile tar, gaseous products and abundant radicals), and hydrolytic decomposition of cellulose by catalytic cleavage of glycosidic bonds, with presence of acidic catalyst (TiO₂-catalyzed decomposition). Using one-step carbonization process, highly porous carbon fuel was synthesized. Macro-scale experiment showed that operating temperature and heating rate had most notable effects on total surface area of manufactured carbon. Maximum BET surface area (55.646 m²·g⁻¹) was reached at carbonization temperature of 800 °C, when precursor was heated at 4 °C min⁻¹, with residence time of 1 h (CAc800(1h)). Adsorption-desorption isotherm showed substantial degree of mesoporosity of CAc800(1h), with median pore radius of 3.1695 nm. Scanning electron microscopy (SEM) showed the presence of macroporosity on charred carbon surface, while FTIR analysis revealed a presence of acidic surface functional groups.

Keywords: Devolatilization; Kinetics modeling; Autocatalysis; Carbonization; Mesoporous charred carbon

Scientific field: Environmental science

Specific scientific field: Environmental protection

Skraćenice

OC - opušak cigarete

CA – celulozni acetat

FC - filter cigarete

FC-a - filteri cigareta

AU - aktivirani ugljenik

ATR - Reflektansna apsorpcija

EDV – Energije disocijacije veza

FCO-a - Filteri cigaretnih opušaka

VPU - Visoko porozni ugljenični materijal

TG - Termogravimetrija

DTG - Derivativna termogravimetrija

DTA - Diferencijalna termička analiza

DSC - Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

XRD - Rendgenska difrakcija

XRPD - Rendgenska praškovna difrakcija

FTIR - Fourierova-transformaciona infracrvena spektroskopija

SEM - Skenirajući elektronski mikroskop

SEM - EDX - Skenirajući elektronski mikroskop - energijski disperzivni X-zrak

BET - Brunauer-Emmett-Teller

TA – triacetin

CTA - celuloza triacetat

FR - Friedmanova metoda

VY - Vyazovkinova metoda

KEK - Kinetički efekat kompenzacije

ICTAC - Međunarodna konfederacija za termičku analizu i kalorimetriju

r-CAF - sirovi acetat celuloze filtera

S-BET - specifična površina određena BET metodom

BJH - Barrett-Joyner-Halenda

ICSD - Međunarodna baza podataka o kristalnoj strukturi

ICDD - Međunarodni centar za difrakciju podataka

SS - stepen supstitucije

ASTM - Američko društvo za ispitivanje i materijale

MW - molekulska masa

Di - indeks devolatilizacije ($\% \text{ min}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-3}$)

Rmax - maksimalna brzina dekompozicije ($\% \text{ min}^{-1}$)

Tin - početna temperatura devolatilizacije ($^\circ\text{C}$)

Tmax - temperatura maksimalnog gubitka mase ($^\circ\text{C}$)

$\Delta T_{1/2}$ - temperaturni interval kada trenutna brzina gubitka mase jednaka polovini Rmax ($^\circ\text{C}$)

THRI - indeks toplotne otpornosti ($^\circ\text{C}$)

T5 - temperatura na 5% gubitka mase (iz TG) ($^\circ\text{C}$)

T30 - temperatura na 30% gubitka mase (iz TG) ($^\circ\text{C}$)

k(T) - konstanta brzine dekompozicije (min^{-1})

A - pre-eksponencijalni (frekvencijski) faktor (s^{-1})

Ea - aktivaciona energija (kJ/mol)

Ea, α - aktivaciona energija pri konverziji α (kJ/mol)

A α - pre-eksponencijalni (frekvencijski) faktor pri konverziji α (s^{-1})

T α - temperatura pri konverziji α (K)

T α ,i - temperatura pri konverziji α i

1. Uvod

Velike količine zagađivača u svetu ugrožavaju život ljudi, životinja i biljaka. Najveći izvor zagađenja plastikom na planeti Zemlji nije povezan isključivo sa plastičnim kesama. Prema različitim naučnicima, opušci cigareta (OC) su najveći zagađivač [1]. Svetska zdravstvena organizacija je izvestila da duvan i povezani proizvodi predstavljaju pretnju mnogim resursima na Zemlji. Prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji, postoji mnogo zagađivača koji nanose štetu životnoj sredini tokom životnog ciklusa proizvoda od duvana. Iako se obrada i proizvodnja duvana odvijaju u određenim regionima sveta, njegova upotreba i otpad su široko rasprostranjeni širom sveta. Budući da se proizvedeni otpad može pronaći svuda, njegovo prikupljanje i odlaganje se smatraju kompleksnim problemom. Svake godine, pušači bacaju 4,5 biliona filtera cigareta (FC) na pod umesto da ih odlože u smeće ili pepeljare. Opušci cigareta predstavljaju poseban problem kada je u pitanju otpad. Više od 300 miliona cigareta se nepažljivo baci svake godine, uprkos postojanju 22.000 specijalnih pepeljara.

Procenjuje se da otpad od pušenja cigareta u svetu iznosi 340-680 miliona kg. Približno oko 2 miliona tona mastila, papira, folije, celofana i lepka koristi se za pakovanje cigareta. Neuređeno odlaganje OC predstavlja veći problem, jer nisu biorazgradivi i oslobađaju preko 7.000 toksičnih hemikalija u okolinu. Filteri koji se nalaze u opušcima cigareta sastoje se od mikroplastike koja je posebno štetna za životnu sredinu. Filteri cigareta su se prvi put pojavili pedesetih godina i uglavnom su napravljeni od celuloznog acetata (CA) koji je otporan na biodegradaciju i ostaje nedegradiran u životnoj sredini oko 18 meseci u uobičajenim uslovima. CA je visoko efikasan prirodni izvor ugljenika i može se preraditi u visokokvalitetna tečna goriva korišćenjem efikasnih termohemijskih procesa, poput pirolize. FC su prvobitno dizajnirani kao način smanjenja izloženosti raznim štetnim hemikalijama za koje su naučnici tada počeli da sumnjaju da izazivaju rak. Međutim, ubrzo je postalo očigledno da ne obavljaju svoju predviđenu ulogu kako je planirano. Iako filteri mogu blokirati veće čestice, poput katrana, oni ne sprečavaju manje čestice da prodru dublje u pluća. Štaviše, korisnici često udišu još jače i dublje, jer filteri doprinose udobnosti prilikom pušenja i smanjuju iritaciju pluća. Ipak, celulozni acetat može brzo da se razgradi, pri čemu

razgradnja može da se dogodi u roku od nekoliko meseci u idealnim uslovima, međutim, odbačenim opušcima cigareta obično treba više od deset godina da nestanu. To ih čini jednim od najvećih ekoloških problema, posebno u vreme kada je planeta zagađena plastičnim otpadom. Iako se već zna da opušci cigareta mogu kontaminirati biljke nikotinom, nedavna istraživanja pokazuju da i neiskorišćene cigarete takođe nanose štetu biljkama, a filter se najverovatnije smatra zanemarenim izvorom oštećenja [2].

S obzirom na neefikasnost konvencionalnih tehnika odlaganja, poput odlaganja na deponije i spaljivanja, koje nisu izvodljive za opuške cigareta, efikasno rešenje za upravljanje i odlaganje ovog otpada čini se neophodnim. Efikasan način odlaganja ovog otpada mogao bi smanjiti oslobađanje toksičnih hemikalija u okolinu i doneti neke koristi, poput snabdevanja energijom iz velike količine otpadnog materijala. Postoji nekoliko metoda za recikliranje i ponovnu upotrebu opušaka kako bi se obezbedio bezbedan postupak tokom njihovog životnog ciklusa. Proces pirolize je privukao mnogo pažnje zbog svoje sposobnosti da proizvede veliku količinu tečnog ulja (~ 80 tež.%) pri umerenoj temperaturi od oko 500 °C. Osim toga, veoma je fleksibilan, jer se njegovim parametrima može manipulirati kako bi se optimizovao prinos proizvoda prema afinitetima. Piroliza je termalna dezintegracija jedinjenja u kojoj nema prisustva kiseonika ili ima vrlo malo kiseonika za potpuno sagorevanje. Precizan opis pirolize je težak, posebno kada se primenjuje na biomasu. Ranija istraživanja obično povezuju pirolizu sa procesom karbonizacije, pri čemu je čvrsti ugalj osnovni sastojak.

Izraz piroliza definiše procese u kojima su ulja favorizovani proizvodi. Metoda pirolize može se podeliti na različite tipove u skladu sa konfiguracijom procesa. "Brza piroliza" podrazumeva zagrevanje materijala na bazi ugljenika brzinom zagrevanja od 100-1300 °C·s⁻¹ u periodu od 1 s do 10 s. Ovaj proces se obično primenjuje za proizvodnju bio-ulja, jer je sadržaj ulja u procesu pirolize značajno veći od proizvodnje čvrstog uglja i gasa. Kao rezultat toga, u brzom pirolizi uobičajeni su prinosi od 60-75% tečnog bio-ulja, 10-20% isparljivih gasnih jedinjenja i 15-20% biočara. Ulje koje proizvodi piroliza biomase smatra se izuzetno održivim gorivom, jer doprinosi smanjenju emisija CO₂ u atmosferu. Primarni cilj postupka brze pirolize je zagrevanje materijala na bazi ugljenika kako bi se postigla termalna

dekompozicija, skraćivanje vremena oslobađanja i olakšavanje formiranja ugljenika. Standardni oblik pirolize je spora piroliza, koja obično zahteva niski nivo zagrevanja i dug period zadržavanja.

1.1. Polazne osnove

Posmatrajući trenutno stanje u upravljanju otpadom, postavlja se pitanje koje rizike donosi otpad poput filtera cigareta (kontrolisanih biorazgradivih materijala) kako za ljude, tako i za životnu sredinu. Danas, postoje dve metode za odlaganje sakupljenih iskorišćenih filtera od cigareta i to su odlaganje na deponiju i spaljivanje, ali oba pristupa su skupa i nose visok rizik od izlaganja zagađujućim materijama koje mogu biti izuzetno opasne za životnu sredinu i ljudsko zdravlje. Iz prethodnih studija [3,4] zaključeno je da se opušci cigareta ne bi trebalo odlagati na deponije ili spaljivati, zbog visokog rizika za zdravlje, i stoga je potrebno pronaći druge načine za upravljanje ovim otpadom. S obzirom na veliku akumulaciju opušaka cigareta, neophodno je pronaći efikasan način valorizacije takvog otpada.

1.1.1. Predmet istraživanja

U naučnoj literaturi se mogu pronaći novi članci o recikliranju opušaka cigareta (kontrolisanih biorazgradivih materijala), a mnogi od njih iznose ohrabrujuće rezultate. Međutim, neki pristupi su pokazali obećavajuće rezultate u pogledu recikliranja opušaka cigareta i filtera za cigarete (FC) u pečenim opekama od gline [5] i asfalt-betona [6], kao aktivnog uglja koji se koristi kao apsorpcioni materijal [7-10], termoizolaciju [11], proizvodnju anodnih materijala [12], superkondenzatore [13,14], itd. Dodatno, opušci cigareta su našli primenu u sintezi nanostrukturnih MnOx katalizatora za smanjenje NOx, u procesima plamenog sagorevanja i tinjanja [15], kao i u sintezi modifikovanih sorbenata na bazi CaO uz pomoć sagorevanja uz prisustvo opušaka cigareta, za hvatanje CO₂ na visokim temperaturama [16]. S obzirom na tako široku upotrebu opušaka cigareta i/ili filtera cigareta u svrhu dobijanja vrednijih proizvoda kroz recikliranje, posebno mesto zauzimaju karbonizovani (ugljenični) materijali (ili " biočara ") i aktivirani ugljenici (fizički ili hemijski modifikovana površina karbonizovanih materijala), koji generalno predstavljaju čvrste

ugljenične materijale sa poroznom strukturom, koji su prošli posebnu pripremu i koji, kao rezultat toga, imaju visok stepen sposobnosti da fiksiraju i zadrže određene molekule koji dođu u kontakt sa njima. Preteča za proizvodnju aktivnog uglja predstavlja karbonizovane porozne strukture nazvane karbonizati (biočar), koje se obično dobijaju termohemijskom konverzijom u odsustvu kiseonika pri visokim temperaturama, odnosno putem pirolitičkog procesa (piroliza) [17]. Stoga, piroliza predstavlja jedan od najefikasnijih načina za recikliranje plastičnog otpada u ugljenične proizvode sa dodatom vrednošću (karbonizat/biočar), posebno za one koji sadrže celulozne derivate kao što su filteri cigareta. Ovim pristupom doprinosi se razumevanju upotrebe biočara u sanaciji opasnih zagađivača i/ili energetske svrhe. Aktivacija biočara je još jedna oblast koja se sve više koristi za uklanjanje određenih zagađivača. Međutim, proizvodnja aktiviranih ugljenika uključuje skupe i toksične hemikalije, kao i sofisticirane tehnike. Piroliza je koncept koji opisuje termički raspad organskih jedinjenja u uslovima bez prisustva kiseonika pri temperaturama u rasponu od $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18].

Proces se naziva piroliza ako:

- a) prekursor materijala prolazi kroz fazu dekompozicije i
- b) Raskidanje veza je isključivo termičkog porekla.

Termin piroliza se često koristi u literaturi za takve procese, što je prihvatljivo sve dok je primarni mehanizam razgradnje termički. Važno je napomenuti da se piroliza razlikuje od sagorevanja i prirodnog raspada upravo zbog svoje definicije. Piroliza predstavlja veoma fleksibilan proces koji se koristi u mnogim aplikacijama, direktno ili indirektno. Nažalost, ova fleksibilnost takođe dovodi do toga da se ovaj proces često proučava samo u kontekstu jednog specifičnog istraživačkog polja [19]. Piroliza je našla široku primenu u četiri glavne oblasti: proizvodnja ugljeničnih materijala, proizvodnja karbon-mikro-nano uređaja, hemijska analiza i tretman otpada. U našem radu fokus je na povezivanju prve i četvrte oblasti, ali kao alternativne opcije, u zavisnosti od kvaliteta dobijenih merenja i rezultata. Naime, u ovom doktoratu je naglasak stavljen na fizičke aspekte razmatranog procesa. Kada

je reč o fizičkim promenama (npr. faza, gustina i morfologija), teški ugljovodonici prolaze kroz jedan od dva moguća mehanizma, poznata kao krekovanje i ugljenisanje, tokom svog procesa pirolize; ovi principi su detaljno objašnjeni na drugom mestu [20]. Kada materijal postane mekan, tako da postoji tečna ili polutečna faza tokom pirolize, kaže se da materijal prolazi kroz krekovanje.

S druge strane, ugljenisanje je povezano sa relativno visokom krutošću i zaštitom ugljenične osnove u gotovo originalnoj morfologiji tokom i nakon pirolize. Ovi morfološki aspekti su od izuzetne važnosti kada je ciljni proizvod ugljenični materijal. Prekursori koji prolaze kroz krekovanje daju ugalj sa veoma ravnom površinom i uglavnom ispoljavaju mikroporoznost. Nasuprot tome, ugljenisanje dovodi do pojave mezo-, makro- i mikroporoznosti u preostalom ugljeničnom materijalu. Kada je reč o hemijskim aspektima samog procesa, serija primarnih, sekundarnih i tercijarnih reakcija može se odvijati paralelno u visoko sofisticiranim dinamičkim reakcionim sistemima [21]. Tipične primarne hemijske promene obuhvataju sledeće: 1) raskidanje C-heteroatomske veze radi generisanja slobodnih radikala, 2) molekularnu reorganizaciju, 3) termalnu polimerizaciju, 4) aromatsku kondenzaciju i 5) eliminaciju vodonika sa bočnih polimerskih lanaca. Sve ove promene su tesno povezane sa praćenjem kinetičke transformacije reakcionog sistema u željeni proizvod ili proizvode. Na primer, raskidanje veza zasnovano je na energijama disocijacije veza (EDV) specifične C-heteroatomske veze izraženih u $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ili u eV količinama, koje se mogu povezati sa energijom aktivacije (E_a) određene hemijske komponente. Iako se ove reakcije obično odvijaju u paralelnom putu, samo jedna od njih je dominantna pri određenoj temperaturi pirolize. U slučaju proizvodnje ugljeničnih materijala, proces se završava nakon koraka 5) (vidi gore). Prema tome, ceo tretman toplote može se podeliti na tri faze: prekarbonizacija (devolatilizacija/piroliza), karbonizacija i graficiranje (opciono). Faza prekarbonizacije obuhvata raskidanje C-heteroatomske veze i preuređivanje C-C veza, praćeno dehidracijom i eliminacijom mogućih halogena, pri temperaturi ispod $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, zbog njihovih nižih EDV vrednosti. U ovoj fazi dolazi do brzog gubitka mase zbog eliminacije isparljivih jedinjenja i ciklizacije (formiranja aromatske mreže) [22]. Iznad $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, veze sa većim EDV vrednostima će biti prekinute i kiseonik će biti eliminisan.

Međutim, u ovoj fazi prevladava termalna polimerizacija koja uzrokuje povezivanje aromatskih mreža međusobno, rezultirajući smanjenjem volumena i brzim gubitkom mase u čvrstom uzorku. Ova faza se naziva "karbonizacija" i odvija se na temperaturama $T \geq 800$ °C, ali može se produžiti do $T \sim 2000$ °C za neke polimere [23]. S obzirom na ove činjenice, kako fizički tako i hemijski aspekti piroliznog procesa snažno su pogođeni: a) najvišom temperaturom procesa, b) brzinom zagrevanja i c) vremenom zadržavanja na najvišoj temperaturi.

Način na koji ovi parametri utiču na sastav i mikrostrukturu piroliznih proizvoda ima ključni značaj za njihovu primenu. To je posebno važno kada želimo rešiti tehničke probleme koji se odnose na pirolizu filtera cigareta kako bismo proizveli proizvode sa dodatom vrednošću. Ti proizvodi mogu se koristiti u sintezi ugljeničnih nanomaterijala ili tretmanu otpada putem termohemijske konverzije.

1.2. Cilj istraživanja

Glavni cilj ovog istraživanja je pretvaranje korišćenih filtera cigareta u visoko porozan ugljenik (VPU) sa ekonomskom vrednošću kroz prekarbonizaciju i karbonizaciju. Prekarbonizacija je analizirana korišćenjem termalnih analitičkih tehnika kao što su termogravimetrija (TG), derivatna termogravimetrija (DTG), diferencijalna termalna analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC). Termalna svojstva početnog prekursora, koji se sastoji od mehanički odvojenih i usitnjenih vlakana celuloznog acetata (CA) iz drugih delova filtera cigareta, proučavana su pri različitim brzinama zagrevanja.

Hemijsko ispiranje i prednatapanje alkalnim rastvorima nisu primenjeni za odvajanje filtera od drugih komponenti filtera cigareta niti za uklanjanje metalnih kontaminanata. Umesto toga, istraživanja su se fokusirala na ispitivanje uticaja prisutnih metala i drugih sastojaka na fizičko-hemijska svojstva dobijenog ugljeničnog materijala.

Strukturna analiza CA-prekursora i finalnog proizvoda vršena je korišćenjem rendgenske difrakcione analize (XRD) i spektroskopije Fourierove transformacije infracrvenog zračenja (FTIR).

Tokom faze karbonizacije, koristila se tehnika skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (SEM-EDX) kako bi se pratila mikrostrukturalna promena. Poroznost proizvedenog ugljeničnog materijala ispitivana je korišćenjem Brunauer-Emmett-Teller (BET) metode, koja obuhvata analizu specifične površine i distribucije veličine pora. S teorijskog aspekta, koji je povezan sa procenom kinetike termičke dekompozicije CAC-prekurzora, primenjen je isoconversionalni (model-free) pristup [24].

Termalna dekompozicija kinetike CA-prekursora procenjena je korišćenjem izokonverzionalnog (model-free) pristupa. Ova analiza pruža uvid u ponašanje dekompozicije i kinetiku materijala, što je ključno za obradu i dalju primenu.

Istraživanje takođe koristi modelno-zasnovane pristupe kako bi se odredio precizan mehanizam reakcije procesa pirolize. Ovaj pristup omogućava sveobuhvatnu analizu hemijskih reakcija koje se odvijaju u sistemu i pruža detaljne kinetičke informacije o složenom heterogenom procesu.

Ukupno gledano, ovo istraživanje ima za cilj efikasnu konverziju filtera cigareta na bazi derivata celuloze u čvrsti ugljenični materijal visoke poroznosti, sa mogućnošću različitih praktičnih primena.

1.3. Osnovne hipoteze istraživanja

Tokom sprovođenja istraživanja postavili smo sledeće pretpostavke:

- Generalna hipoteza: Tretiranjem opušaka od cigareta se mogu dobiti materijali sa ekonomskom vrednošću

Piroliza korišćenih filtera cigareta će kroz proces prekarbonizacije i karbonizacije rezultirati pretvaranjem celuloznog acetata u visoko porozan ugljenik (VPU) sa dodatnom ekonomskom vrednošću.

Termalne analitičke tehnike kao što su termogravimetrija (TG), derivatna termogravimetrija (DTG), diferencijalna termalna analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) će omogućiti analizu prekarbonizacije i praćenje termalnih svojstava celuloznog acetata kao prekursora pri različitim brzinama zagrevanja.

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) i Fourierova transformacija infracrvene spektroskopije (FTIR) će omogućiti strukturnu analizu celuloznog acetata kao prekursora i kao finalnog ugljeničnog materijala, a upotrebom tehnike Skenirajuće elektronske mikroskopije sa Energodisperzionom analizom x zraka (SEM-EDX) pratiće se mikrostrukturne promene tokom faze karbonizacije.

Efikasna konverzija filtera cigareta na bazi celuloznog acetata u čvrsti ugljenični materijal visoke poroznosti, omogućiće različite praktične primene u području ugljeničnih materijala, karbonskih-mikro-nano uređaja i tretmanu otpada.

1.4. Zakonodavno-pravni okvir u oblasti upravljanja otpadom

1.4.1. Zakonodavstvo EU u upravljanju otpadom

Ključne direktive EU u oblasti upravljanja otpadom su sledeće:

- Direktiva 2008/89/EC o otpadu koja zamenjuje i dopunjuje Okvirnu direktivu 75/442/EEC, 2006/12/EC (Okvirna direktiva) – Cilj Direktive je uspostavljanje sistema za koordinisano upravljanje otpadom u EU sa ciljem da se ograniči proizvodnja otpada [25].

- Direktiva Saveta 99/31/EC o deponijama – Cilj Direktive je da se uvođenjem strogih tehničkih zahteva redukuju negativni efekti odlaganja otpada na okolinu, naročito na zemljište, podzemne i površinske vode, kao i na zdravlje stanovništva [26].
- Odluka Saveta o uspostavljanju kriterijuma i procedura za prihvatanje otpada na deponiji u skladu sa Direktivom 99/31/EC – Odlukom se uspostavljaju kriterijumi i procedure za prihvatanje otpada na deponijama u skladu sa zahtevima Direktive 99/31/EC [26].
- Direktiva 91/689/EEC o opasnom otpadu dopunjena Direktivom 94/31/EC – Cilj Direktive je uspostavljanje upravljanja, iskorišćenja i pravilnog odlaganja opasnog otpada [27].
- Direktiva o industrijskim emisijama (Direktiva 2010/75/EU): Ova direktiva postavlja zahteve za sprečavanje i kontrolu zagađenja koje uzrokuje industrija, uključujući termoelektrane. Propisuje standarde i tehnike za smanjenje emisija zagađujućih materija, uključujući leteći pepeo, koji proizlaze iz sagorevanja uglja. Ovi zahtevi mogu se odnositi na uslove skladištenja i korišćenja letećeg pepela [28].

Prvim akcionim planom za cirkularnu ekonomiju Zatvaranje kruga – Akcioni plan za cirkularnu ekonomiju (COM(2015) 614) [29] Evropska komisija je usvojila mere koje su se odnosile na unapređenje upravljanja otpadom: smanjenje odlaganja otpada na deponijama i povećanje pripreme za ponovnu upotrebu i reciklažu ključnih tokova otpada, kao što su komunalni otpad i ambalažni otpad, podsticanje neophodnih ulaganja u upravljanje otpadom, promocija ekonomskih podsticaja i poboljšanje šeme produžene odgovornosti proizvođača. Na osnovu ovog plana usvojen je paket direktiva za cirkularnu ekonomiju u oblasti upravljanja otpadom, kojima su pored određenih izmena propisani i novi ciljevi do 2035. godine za zemlje članice.

Evropska strategija za plastiku u cirkularnoj ekonomiji (COM/2018/028) [30], prema programu do 2030. godine, ima za cilj da se sva ambalaža od plastike reciklira. Direktiva podstiče cirkularni pristup kojim se daje prednost korišćenju održivih i netoksičnih proizvoda

koji se mogu ponovo upotrebiti u odnosu na plastične proizvode za jednokratnu upotrebu. Takođe se ovom direktivom postavljaju posebni zahtevi u smislu potpune zabrane proizvodnje i stavljanja na tržište određenih proizvoda; smanjenja nastajanja ovog otpada, razvoja sistema upravljanja plastičnim otpadom i sprečavanja zagađenja i rešavanja problema morskog otpada.

Novi akcioni plan EU o cirkularnoj ekonomiji – Za čistiju i konkurentniju Evropu (COM/2020/98) [31] iz 2020. godine postavlja ambiciozne mere kako bi se stimulisao prelazak na cirkularnu ekonomiju, odnosno razvila efikasna i konkurentna ekonomija kojom bi se obezbedilo da do 2050. godine na nivou zajednice nema emisija gasova staklene bašte. Posebna pažnja je posvećena sektorima tekstila, građevinarstva, elektronike, baterija i vozila, ambalaže, otpada od hrane i plastike. Fokus mera u upravljanju otpadom je usmeren ka potpunom izbegavanju nastajanja otpada odnosno njegovoj transformaciji u visokokvalitetne sekundarne sirovine i dobrom funkcionisanju tržišta sekundarnih sirovina. Akcioni plan takođe predlaže niz akcija za smanjenje izvoza otpada iz EU i borbu protiv ilegalnih pošiljki. Generalno, predložene aktivnosti treba da doprinesu zatvaranju životnog ciklusa proizvoda kroz povećan stepen reciklaže i ponovne upotrebe, ostvarenju koristi za privredu i zaštitu životne sredine.

1.4.2. Nacionalno zakonodavstvo u upravljanju otpadom

Zakon o upravljanju otpadom („Službeni glasnik RS“, broj 36/09, 88/10, 14/16, 95/18, 35/23) [32] Upravljanje otpadom je delatnost od opšteg interesa, a podrazumeva sprovođenje propisanih mera za postupanje sa otpadom u okviru sakupljanja, transporta, skladištenja, tretmana i odlaganja otpada, uključujući nadzor nad tim aktivnostima i brigu o postrojenjima za upravljanje otpadom posle zatvaranja. Cilj zakona je da se obezbede i osiguraju uslovi za:

- smanjenje nastajanja otpada, posebno razvojem čistijih tehnologija i racionalnim korišćenjem prirodnih bogatstava, kao i smanjenje opasnih karakteristika otpada čiji se nastanak ne može izbeći;

- ponovnu upotrebu i reciklažu otpada, izdvajanje sekundarnih sirovina iz otpada i korišćenje otpada kao energenta;
- pravilno odlaganje otpada;
- sanaciju neuređenih odlagališta otpada.

Doneti su sledeći podzakonski akti:

- Uredba o listama otpada za prekogranično kretanje, sadržini i izgledu dokumenata koji prate prekogranično kretanje otpada sa uputstvima za njihovo popunjavanje („Službeni glasnik RS“, broj 60/09) [33];
- Obrazac uz Pravilnik o izgledu i sadržini dozvole za skladištenje, tretman i odlaganje otpada („Službeni glasnik RS“, broj 96/09)[34];
- Pravilnik o izgledu i sadržini dozvole skladištenje, tretman i odlaganje otpada („Službeni glasnik RS“, broj 96/09) [34];
- Pravilnik o obrascu zahteva za izdavanje dozvole za skladištenje, tretman i odlaganje otpada, („Službeni glasnik RS“, broj 72/09) [35];
- Pravilnik o obrascu dokumenata o kretanju opasnog otpada i uputstvu za njegovo popunjavanje, („Službeni glasnik RS“, broj 72/09) [35];
- Uredba o proizvodima koji posle upotrebe postaju posebni tokovi otpada, obrascu dnevne evidencije o količini i vrsti proizvedenih i uvezenih proizvoda i godišnjeg izveštaja, načinu i rokovima dostavljanja godišnjeg izveštaja, obveznicima plaćanja naknade, kriterijumima za obračun, visinu i način obračunavanja i plaćanja naknade („Službeni glasnik RS“, broj 54/10) [36];
- Pravilnik o obrascu Dokumenta o kretanju otpada i uputstvu za njegovo popunjavanje („Službeni glasnik RS“, broj 114/13) [37];
- Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Službeni glasnik RS“, broj 56/10, 93/19, 39/21) [38];

- Pravilnik o sadržini potvrde o izuzimanju od obaveze pribavljanja dozvole za skladištenje inertnog i neopasnog otpada („Službeni glasnik RS“, broj 73/10) [39];
- Uredba o odlaganju otpada na deponije („Službeni glasnik RS“, broj 92/10) [40].
- Pravilnik o uslovima i načinu sakupljanja, transporta, skladištenja i tretmana otpada koji se koristi kao sekundarna sirovina ili za dobijanje energije („Službeni glasnik RS“, broj 98/10) [41];
- Pravilnik o utvrđivanju usklađenih iznosa naknade za zagađivanje životne sredine („Službeni glasnik RS“, br. 7/2011) [42];
- Uredba o tehničkim i drugim zahtevima za pepeo, kao građevinski materijal namenjen za upotrebu u izgradnji, rekonstrukciji, sanaciji i održavanju infrastrukturnih objekata javne namene („Službeni glasnik RS“, br. 56/2015) [43];
- Pravilnik o kriterijumima za određivanje nusproizvoda i obrascu izveštaja o nusproizvodima, načinu i rokovima za njegovo dostavljanje („Službeni glasnik RS“, br. 76/2019, 95/2022) [44];
- Pravilnik o sadržini zahteva za upis u Registar nusproizvoda i Registar otpada koji je prestao da bude otpad („Službeni glasnik RS“, br. 76/2019, 95/2022) [44];

Ostali propisi relevantni za upravljanje otpadom su:

- Zakon o zaštiti životne sredine („Službeni glasnikRS“, broj 135/04, 36/09, 72/09, 14/16, 95/18) [45];
- Zakon o strateškoj proceni uticaja na životnu sredinu („Službeni glasnikRS“, broj 135/04, 88/10) [46];
- Zakon o proceni uticaja na životnu sredinu („Službeni glasnikRS“, broj 135/04 i 36/09) [47];
- Zakon o integrisanom sprečavanju i kontroli zagađivanja životne sredine („Službeni glasnikRS“, broj 135/04, 25/15) [48];

- Zakon o zaštiti prirode („Službeni glasnik RS”, broj 36/09, 88/10, 91/10, 14/16) [49];
- Zakon o zaštiti vazduha („Službeni glasnik RS”, broj 36/09, 10/13, 26/21 – dr. zakon) [50];
- Zakon o vodama („Službeni glasnik RS”, broj 30/10, 93/12, 101/16) [51];
- Zakon o planiranju i izgradnji („Službeni glasnik RS“, broj 72/09, 81/09, 64/10, 24/2011, 121/2012, 42/2013 – odluka US, 50/2013 – odluka US, 98/2013 – odluka US, 132/2014 I 145/2014, 83/2018, 31/2019, 37/2019 – dr. zakon, 9/2020, 52/2021) [52];
- Zakon o transportu opasnog tereta („Službeni glasnik RS“, broj 88/10, 104/16 – dr. zakon) [53];
- Zakon o šumama („Službeni glasnik RS“, broj 30/10, 93/12, 89/15) [54].

Sofijska deklaracija – Zelena agenda

Potpisivanjem Sofijske deklaracije o Zelenoj agendi za Zapadni Balkan, zemlje regiona obavezale su se na niz konkretnih akcija, uključujući uvođenje takse na emisije ugljen-dioksida i tržišnih modela za podsticanje obnovljivih izvora energije, kao i postupno ukidanje subvencija za ugalj. Kako je saopštio Sekretarijat Energetske zajednice, ugovorne strane su se, takođe, dogovorile da svoje zakone usklade sa klimatskim zakonom EU, kada ga EU usvoji. Ugovorne strane Energetske zajednice – Albanija, BiH, Crna Gora, Kosovo*, Severna Makedonija i Srbija, obavezale su se da će zajedno sa EU raditi na cilju da do 2050. Godine Evropa bude klimatski-neutralan kontinent, uvođenjem stroge klimatske politike i reformom energetskog i transportnog sektora, navodi se u Sofijskoj deklaraciji.

Neke od mera su:

- Usklađivanje sa klimatskim zakonom EU nakon njegovog usvajanja čiji je cilj da EU bude klimatski neutralna do 2050;

- Definisanje energetske i klimatske ciljeve do 2030. U skladu sa pravnim okvirom Energetske zajednice i pravnom tekovinom EU, kao i razvoj i primena Nacionalnih energetske i klimatske planova sa jasnim merama za smanjenje emisija gasova sa efektom staklene bašte;
- Nastavak usklađivanja sa Sistemom za trgovanje emisijama EU (EU ETS), kao i uvođenje drugih modela za oporezivanje emisija, kako bi se promovisala dekarbonizacija u regionu;
- Analiza i revidiranje svih propisa koji podržavaju progresivnu dekarbonizaciju energetske sektora i njihova potpuna primena, pre svega kroz Energetsku zajednicu;
- Saradnja u pripremi procene socio-ekonomskog uticaja dekarbonizacije na svaku zemlju I na nivou regiona u cilju pravedne tranzicije;
- Davanje prioriteta energetske efikasnosti i njeno poboljšanje u svim sektorima;
- Povećanje udela obnovljivih izvora energije i obezbeđivanje neophodnih uslova za investiranje, u skladu sa pravnim tekovinama EU i Energetske zajednice;
- Smanjiti i postepeno ukinuti subvencije za uglj, strogo poštujući pravila državne pomoći;
- Aktivno učestvovati u inicijativi Regioni uglja u tranziciji za Zapadni Balkan [55].

Program upravljanja otpadom za period 2022-2031. Godine („Službeni glasnik RS“, broj 12/22) [56] predstavlja osnovni dokument koji obezbeđuje uslove za racionalno i održivo upravljanje otpadom na nivou Republike Srbije. Programom su utvrđeni ciljevi, mere i aktivnosti za integrisano upravljanje otpadom, ekonomski instrumenti i finansijski mehanizmi neophodni kako bi se osigurao sistem za domaća i inostrana ulaganja u dugoročno održive aktivnosti. Takođe, Program razmatra potrebe za institucionalnim jačanjem, razvojem zakonodavstva, sprovođenjem propisa na svim nivoima, edukacijom I razvijanjem javne svesti.

Program razvoja cirkularne ekonomije 2022-2024. Godine („Službeni glasnik RS“, broj 137/22) [57] je dokument javne politike koji proističe iz drugog stuba Zelene agende koji

sadrži jedan opšti i pet posebnih ciljeva. Opšti cilj je stvaranje podsticajnog okruženja za razvoj cirkularne ekonomije u cilju podrške zelenoj tranziciji u Republici Srbiji. Programom su obuhvaćene najvažnije oblasti od značaja za cirkularnu ekonomiju: upravljanje otpadom; upravljanje vodama; obnovljivi izvori energije i energetska efikasnost; upravljanje hemikalijama; dobrovoljni instrumenti; privredna politika; inovacije i podizanje svesti. Program sadrži Akcioni plan za tri godine u kojem su definisani opšti i posebni ciljevi.

1.4.3. Otpad i upravljanje otpadom

Stvaranje otpadnih materija obuhvata one aktivnosti prilikom kojih materije dospevaju u takvo stanje da više nemaju upotrebnu vrednost, već se bacaju ili sakupljaju radi odlaganja.

Svaki materijal, uređaj, objekat, predmet koji nastaje u toku obavljanja proizvodne, uslužne ili druge delatnosti, predmeti isključeni iz upotrebe, takođe i otpadne materije koje nastaju u potrošnji i koje sa aspekta proizvođača/potrošača nisu za dalje korišćenje i moraju se odbaciti pre ili kasnije postanu otpad. Neadekvatno upravljanje otpadom predstavlja jedan od najvećih problema za zaštitu životne sredine Republike Srbije.

Upravljanje otpadom obuhvata funkcije sakupljanja, transporta, reciklaže, ponovne upotrebe tretmana i konačnog odlaganja otpada. Upravljanje otpadom vrši se na način kojim se obezbeđuje najmanji rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu, kontrolom i merama smanjenja zagađenja vode, vazduha i zemljišta, opasnosti po biljni i životinjski svet, opasnosti od nastajanja eksplozije ili požara, negativnih uticaja na predele i prirodna dobra posebnih vrednosti, nivoa buke i neprijatnih mirisa.

Dobro razvijen sistem upravljanja otpadom mora se voditi načelom hijerarhije upravljanja otpadom koje predstavlja redosled prioriteta u praksi upravljanja otpadom: sprečavanje nastanka otpada, smanjenja količine proizvedenog otpada, ponovna upotreba otpada, reciklaža, obnavljanje energije i, na kraju, odlaganje na sanitarnu deponiju. Ovom hijerarhijom utvrđeno je da je odlaganje otpada poslednji korak u upravljanju otpadom, ida se treba vršiti samo onda kada druge opcije nisu zbog određenih ograničenja moguća.

Prema mestu nastanka otpad se deli u osnovne grupe:

- Komunalni otpad- otpad iz domaćinstva, otpad koji nastaje čišćenjem javnih površina i otpad koji nastaje u manjim industrijskim, ugostiteljskim i trgovačkim radnjama i javnim ustanovama. Ovaj otpad se sakuplja u okviru redovne komunalne higijene.
- Industrijski otpad- otpad koji nastaje u proizvodnim, industrijskim i drugim pogonima pri čemu se bitno razlikuje od komunalnog otpada po količini sastavu i osobinama.

U zavisnosti od opasnih karakteristika koje utiču na zdravlje ljudi i životnu sredinu, otpad može biti:

- Opasan otpad je otpad koji po svom poreklu, sastavu ili koncentraciji opasnih materija može prouzrokovati opasnost po životnu sredinu i zdravlje ljudi i ima najmanje jednu od opasnih karakteristika: eksplozivnost, reaktivnost, zapaljivost, nadražljivost, štetnost, toksičnost, karcinogenost, korozivnost, infektivnost, mutagenost, ispušta toksične gasove u kontaktu s vodom, vazduhom ili kiselinom.
- Neopasan otpad jeste otpad koji nema karakteristike opasnog otpada.
- Inertni otpad jeste otpad koji nije podložan bilo kojim fizičkim, hemijskim ili biološkim promenama; ne rastvara se, ne sagoreva ili na drugi način fizički ili hemijski reaguje, nije biološki razgradiv ili ne utiče nepovoljno na druge materije.

Podela otpada

- Klasifikacija otpada – postupak svrstavanja otpada na jednu ili više lista prema poreklu, sastavu i daljoj nameni

Katalog otpada- zbirna lista neopasnog i opasnog otpada prema kojoj se vrši razvrstavanje otpada u 20 grupa na osnovu mesta nastanka i porekla, propisan Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Službeni glasnik Republike Srbije“, broj 56/10) [58]. Otpad se, prema Katalogu otpada, razvrstava u dvadeset grupa u zavisnosti od mesta

nastanka i porekla. Katalog otpada se koristi za klasifikaciju svih vrsta otpada, uključujući i opasan otpad i potpuno je usaglašen sa katalogom otpada EU, koji je urađen da stvori jasan sistem za klasifikaciju otpada unutar EU. Katalog stvara osnovu za sve nacionalne i međunarodne obaveze izveštavanja o otpadu kao što su obaveze vezane za dozvole za upravljanje otpadom, nacionalne baze podataka o otpadu i transport otpada. Katalog otpada se povremeno dopunjava i ažurira.

Indeks Kataloga otpada

01	Otpadi koji nastaju u istraživanjima, iskopavanjima iz rudnika ili kamenoloma, i fizičkom i hemijskom tretmanu minerala
02	Otpadi iz poljoprivrede, hortikulture, akvakulture, šumarstva, lova i ribolova, pripreme i prerade hrane
03	Otpadi od prerade drveta i proizvodnje papira, kartona, pulpe, panela i nameštaja
04	Otpadi iz kožne, krznarske i tekstilne industrije
05	Otpadi od rafinisanja nafte, prečišćavanja prirodnog gasa i pirolitičkog tretmana uglja
06	Otpadi od neorganske hemijske prerade
07	Otpadi od organske hemijske prerade
08	Otpadi od proizvodnje, formulacije, snabdevanja i upotrebe premaza (boje, lakovi i staklene glazure), lepkovi, zaptivači i štamparske boje
09	Otpadi iz fotografske industrije
10	Otpadi iz termičkih procesa
11	Otpadi od hemijskog tretmana površine i zaštite metala i drugih materijala; hidrometalurgija obojenih metala
12	Otpadi od oblikovanja i fizičke i mehaničke površinske obrade metala i plastike
13	Otpadi od ulja i ostataka tečnih goriva (osim jestivih ulja i onih u poglavljima 05, 12 i 19)
14	Otpadni organski rastvarači, sredstva za hlađenje i potisni gasovi (osim 07 i 08)

15	Otpad od ambalaže, apsorbenti, krpe za brisanje, filterski materijali i zaštitne tkanine, ako nije drugačije specificirano
16	Otpadi koji nisu drugačije specificirani u katalogu
17	Građevinski otpad i otpad od rušenja (uključujući i iskopanu zemlju sa kontaminiranih lokacija)
18	Otpadi od zdravstvene zaštite ljudi i životinja i/ili s tim povezanog istraživanja (isključujući otpad iz kuhinja i restorana koji ne dolazi od neposredne zdravstvene zaštite)
19	Otpadi iz postrojenja za obradu otpada, pogona za tretman otpadnih voda van mesta nastajanja i pripremu vode za ljudsku potrošnju i korišćenje u industriji
20	Komunalni otpadi (kućni otpad i slični komercijalni i industrijski otpadi), uključujući odvojeno sakupljene frakcije

Opasni otpadi u Katalogu otpada označeni su sa *.

1.5. Otpad od plastike sa fokusom na otpad od filtera cigareta

Od pedesetih godina prošlog veka, proizvodnja plastike prevazilazi proizvodnju skoro svih drugih materijala. Većina plastike koja se proizvodi namenjena je za jednokratnu upotrebu. Kao rezultat toga, plastična ambalaža čini oko polovine svetskog otpada od plastike. Većina tog otpada nastaje u Aziji, dok su Sjedinjene Američke Države (SAD), Japan i Evropska unija (EU) najveći proizvođači otpada od plastične ambalaže po glavi stanovnika [59].

Već postoji razvijena sposobnost za upravljanje otpadom od plastike, ali samo 9% ukupnog otpada od plastike koji je ikada proizveden se reciklira. Većina plastike završava na deponijama ili u životnoj sredini. Međutim, ako se nastave trenutni obrasci potrošnje i prakse upravljanja otpadom, predviđa se da će do 2050. godine biti prisutno oko 12 milijardi tona otpada od plastike na deponijama i u životnoj sredini. Osim toga, ukoliko proizvodnja plastike nastavi da raste sadašnjim tempom, industrija plastike bi mogla činiti 20% ukupne svetske potrošnje nafte do tog vremena. [59].

Najčešći jednokratni plastični predmeti koji se nalaze u životnoj sredini su opušci cigareta, plastične flaše za piće, plastični čepovi za flaše, omoti za hranu, plastične kese za kupovinu,

slamke, držači za mešanje, drugi tipovi plastičnih kesa i plastične posude od stiropora. Plastični otpad je prouzrokovao veliku štetu životnoj sredini na kopnu i moru. Procenjuje se da čak 12,7 miliona tona plastike završi u okeanu svake godine, gde predstavlja pretnju za živi svet. Plastika se nakuplja i razgrađuje na manje komade u okeanu i na morskom dnu, što rezultira zagađenjem plastikom koje ulazi u lanac ishrane. Velika potrošnja plastike i nepravilno odlaganje brzo pretvaraju naše okeane u najveće deponije na svetu. Ovo ozbiljno ugrožava morski život, a dugotrajna razgradnja plastike u okeanima dovodi do stvaranja mikroplastike. Mikroplastika postaje sveprisutna i ulazi u lanac ishrane, potencijalno imajući štetne posledice na živa bića koja se hrane morskim organizmima, uključujući i ljude.

U Sredozemnom moru su pronađeni ostaci plastike u stomacima malih riba, morskih ptica, kornjača i puževa. Naučnici procenjuju da ima 1.455 tona plastike u Sredozemnom moru, što se često upoređuje s "vrtlogom plastike" u okeanu. [60].

Većina filtera cigareta sastoji se od 12.000 vlakana celuloznog acetata koja se u prirodi razgrađuju od 7,5 do 14 godina. Prema saopštenju Kurmusa i Mohajeranija [61], industrijska cigareta se sastoji od različitih delova, kao što su: a) filter, napravljen od tankih vlakana celuloznog acetata (CA), dizajniran da poveća efikasnost filtriranja, zaustavljajući deo dima od udisanja. Oko 97% cigareta sadrži filtere. Vlakna CA imaju prečnik od oko 20 μm i tretiraju se titanijum-dioksidom, TiO_2 (kako bi se smanjio sjaj vlakana). Zatim se pakuju u jedinice od 15.000 vlakana uz pomoć gliceril triacetata (triacetin (TA)) kao vezujućeg sredstva, čime se stvara filter (TA se često koristi kao plastifikator za celulozne acetatne filtere; kako bi se postigla dovoljna tvrdoća, vrednosti za TA obično variraju između približno 6% i 9% ukupne težine filtera [62]);

b) omotač papira, deo papira koji se omota oko filtera i koji drži filter povezanim sa ostatkom cigarete (papir koji okružuje filter sadrži hemikalije poput natrijum acetata, kako bi održavao proces sagorevanja dok se cigareta puši, i lepkove koji drže papir zajedno);

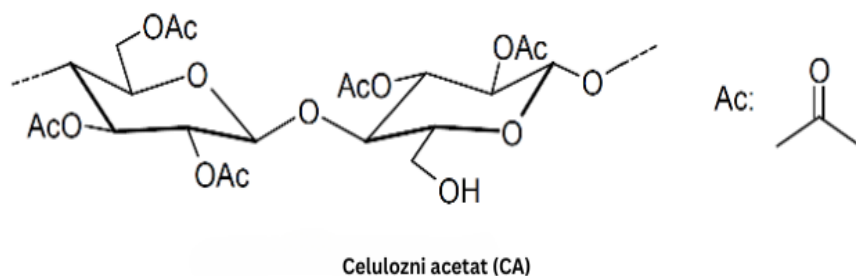
c) ventilacioni otvori na omotaču papira koji, kada nisu blokirani, pomažu da se udahnuti dim razblaži svežim vazduhom;

d) cigaretni papir koji drži duvan na svom mestu i koji ima određene hemikalije dodate kako bi se kontrolisalo vreme sagorevanja cigarete;

e) duvan, najvažniji sastojak, kojem se dodaju mnoge različite hemikalije kako bi se pojačao ukus ili učinilo pušenje prijatnijim i zadovoljavajućim;

f) aditivi, hemikalije koje se dodaju listovima duvana u fazi obrade. Na osnovu ovih definisanih komponenti cigarete, mogu se grubo razdvojiti četiri komponente opušaka cigareta: papir, pepeo, duvan (i aditivi) i filter. Prema definiciji koju su dali Poppendieck i sar. [63], opušak cigareta predstavlja “ostatak cigarete na kraju faze tinjanja nakon pušenja” Kraj faze tinjanja definiše se kada se ceo opušak cigarete zagreje na temperaturu okoline u kojoj se nalazi. Opušak cigareta uključuje sav preostali papir (papir za omatanje, omotač papira i papir za zatvaranje). Najvažniji deo opuška cigareta predstavlja filter. Taj deo opuška cigareta uglavnom je napravljen od celuloznog acetata (CA) [61].

Celulozni acetat, zbog visokog stepena acetilne supstitucije, sprečava mikroorganizme da pristupe celulozi u odbačenim cigaretama i izvrše njenu biološku razgradnju.



Slika 1. Hemijska struktura celuloznog acetata (CA) (Ac: acetatna grupa)

To je razlog zašto opušcima cigareta treba dugo vremena da se razgrade. Činjenica da se opušci cigareta ne mogu razgraditi ili imaju veoma spor proces razlaganja predstavlja jedan od najznačajnijih uzroka njihovog nakupljanja u životnoj sredini. Većina opušaka cigareta ima filter, što predstavlja poseban problem. Filteri su napravljeni od plastificirane celuloze acetata, komprimirane i obložene spoljnim slojem papira. Mnogi naučni izveštaji [64-66]

pokazuju da je celulozni acetat različit oblik celuloze, zbog svoje plastifikacije. Celuloza je biorazgradiva uz pomoć enzima celulaze, dok celulozni acetat (CA), zbog modifikacija celuloze, ima visok stepen acetatne supstitucije (oko 2,45), što povećava efikasnost filtriranja, ali istovremeno ograničava njegovu sposobnost za biološku razgradnju. Hemijske promene čine da CA nije dostupan za mikrobnu razgradnju, tako da je ovaj materijal samo fotorazgradiv. Takođe, opušci cigareta imaju nizak sadržaj azota (N), što rezultira visokim odnosom ugljenika (C) i azota (N) (C:N) od oko 200, što dodatno ograničava mikrobnu razgradnju. Bonanomi i sar. [64] su zaključili na osnovu svojih eksperimenata da azot podstiče razgradnju opušaka jedino kada se acetacija celuloze smanji ispod određenog praga supstitucije. U tim uslovima, mikroorganizmi mogu efikasno koristiti azot i pretvoriti vlakna opušaka u organski materijal.

Poseban problem predstavlja toksičnost samih cigareta. Za svaku popušenu cigaretu, pušač unosi oko 1,4-2,2 mg opasnih hemijskih jedinjenja. Naime, proizvodi od duvana i duvanski dim povezani su sa pet najozbiljnijih zdravstvenih efekata upotrebe duvana, kao što su kancer, kardiovaskularne bolesti, respiratorni problemi, reproduktivni problemi i zavisnost. Veliki broj izuzetno štetnih jedinjenja oslobađa se u okolinu putem čestica duvanskog dima (katrana) i dima koji dolazi iz aktivnog procesa pušenja. Među tim supstancama, veliku pretnju predstavlja preko pedeset jedinjenja koja su karcinogeni za ljude. Neke od hemikalija koje su pronađene su: azotni oksidi, benzen, acetaldehid, formaldehid, fenol, argon, policiklični aromatski ugljovodonici, amonijak, ugljen-monoksid, piridini i aceton [67]. Takođe treba napomenuti da duvan sadrži mnoge aditive. Ove hemikalije se koriste kako bi cigarete (i drugi duvanski proizvodi) bile privlačnije potrošačima. Neki od njih su humektanti (poput glicerola, dietilenglikola i propilen glikola, koji su mogući karcinogeni za ljude) i šećeri, koji olakšavaju i ublažavaju udahnuti dim. Pored svih navedenih hemikalija, tu je i pepeo. Nisu sve hemikalije koje se nalaze u cigaretama i koje se stvaraju u procesu sagorevanja zadržane u opušcima cigareta. Postoji broj jedinjenja koja ostaju u njima i potom isparavaju u vazduh.

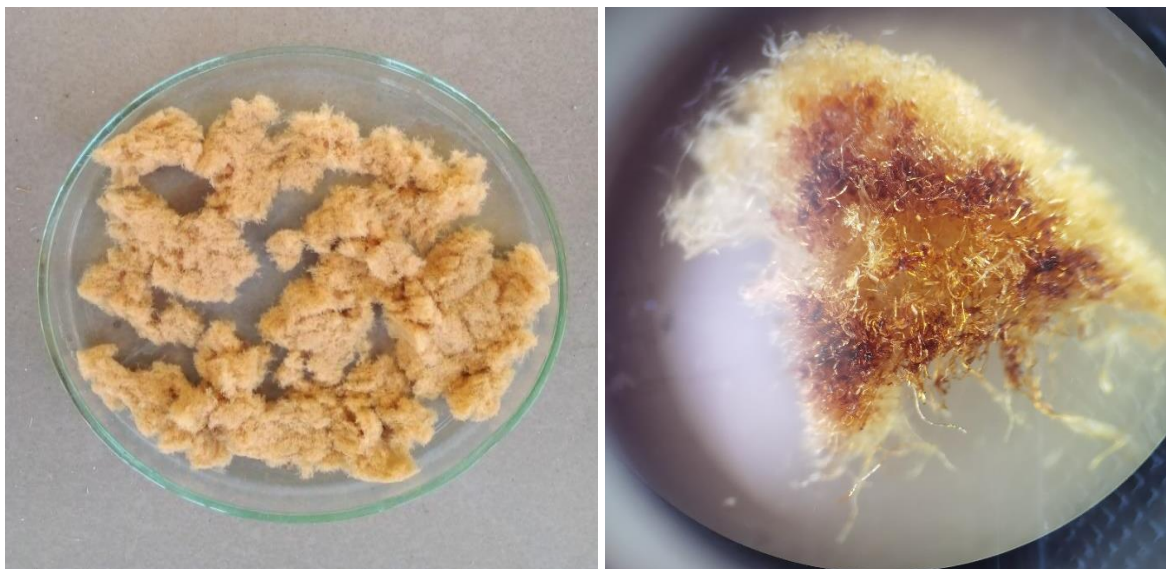
S druge strane, neka jedinjenja su previše isparljiva (supstance koje lako isparavaju ili prelaze u gasovito stanje pri normalnim uslovima temperature i pritiska) da bi se zadržala u filteru,

dok su druga zadržana, ali je vrlo malo verovatno da će biti emitovana iz opušaka jer nisu dovoljno isparljiva. Treba napomenuti da u opušcima ostaju vrlo toksični metali kao što su kadmijum (Cd), mangan (Mn), bakar (Cu) i cink (Zn) u koncentracijama do $104 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ u opušcima, a takođe se mogu pronaći živa (Hg) i arsen (As) sa koncentracijama koje su izmerene do $0,051 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i do $0,651 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ CB, redom [63]; dalje, cink (Zn) i gvožđe (Fe) takođe su pronađeni u duvanskom listu, filteru i pepelu [68].

2. Eksperimentalni deo - materijali i metode istraživanja

2.1. Sirovinski materijal i priprema uzoraka

Kao sirovi materijal za testiranje korišćeni su sakupljeni filteri cigareta istog proizvođača (istog brenda cigareta američke kompanije). Opušci su očišćeni na kartonu i prekriveni. Zatim su filteri cigareta (FC) (koji su prethodno odvojeni od papira) koji su uglavnom od celuloznog acetata (CA) mehanički odvojeni od ostatka opušaka (napomena: odvajanje filtera od pepela, preostalog duvana i papira vršeno je ručno) (svi filteri cigareta proizvedeni u SAD-u su napravljeni od celuloznog acetata (CA) koji je plastični proizvod; svaki filter se sastoji od oko 12.000 vlakana CA-a, a ta vlakna sadrže delustrant (sredstvo za matiranje materijala), titanijum-dioksid (TiO_2), kao i triacetin (TA) (glicerol triacetat) koji se dodaje vlaknu kao vezivo (plastifikator)). Treba napomenuti da filteri upijaju određene štetne supstance koje nastaju sagorevanjem duvana, pa su neke od tih supstanci sačuvane u njima. Neobavijeni filteri su korišćeni za dalje operacije. Zatim su vlakna isečena makazama na manje komade i stavljena u mlin gde su dalje samlevena. Slika 2 prikazuje vlakna celuloznog acetata (CA) iz snopa filtera cigareta koji su korišćeni u eksperimentalnim analizama.





Slika 2. CA-vlakna korišćena u eksperimentalnoj studiji, dobijena iz upotrebljenih filtera cigareta.

2.2. Analiza procesa prekarbonizacije praćena istovremenim merenjem TG-DTG-DTA i testovima termalne stabilnosti

Testovi prekarbonizacije izvršeni su istovremenom neizotermnom termogravimetrijom (TG) - derivatnom termogravimetrijom (DTG) i diferencijalnom termalnom analizom (DTA) koristeći instrument SETARAM SETSYS Evolution 1750 (7 Rue de l'Oratoire, 69300 Caluire-et-Cuire, Francuska). Kao zaštitna atmosfera korišćen je argon (Ar) visoke čistoće (99,999%; SETARAM SETSYS). Uzorci mase otprilike ~ 6 mg zagrevani su pri tri različite brzine zagrevanja, $\beta = 10 \text{ K/min}$, 20 K/min i 30 K/min , u argonskoj (Ar) atmosferi (s brzinom protoka gasa $\varphi = 20 \text{ mL min}^{-1}$), u temperaturnom opsegu od $30 \text{ }^\circ\text{C}$ do $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Argon gas je odabran jer je, pri širokom rasponu temperatura, azot manje efikasan od Ar, zbog užeg raspona optimalnih brzina zagrevanja koje se koriste (takođe, postoji sistem za detekciju koji preferira Ar zbog principa detekcije). Da bi se minimizirao kontakt uzorka s vazduhom prilikom ubacivanja, okolina rerne termogravimetrijskog analizatora i unutrašnjost rerne stalno su ispirane argonom ($\sim 80 \text{ mL min}^{-1}$). Izvršene su duple neizotermne serije merenja pri sličnim uslovima i podaci su se preklapali (uključujući kontrolno merenje za svaku

korišćenu brzinu zagrevanja, sa približno istom masom uzorka), što ukazuje na zadovoljavajuću reproduktivnost. Svako merenje je ponovljeno kako bi se minimizirala eksperimentalna greška. Eksperimentalni TGA-DTA testovi izvršeni su u skladu sa sveobuhvatnom kalibracijom i postupkom merenja koji prethodi merenju uzorka, a koji je definisan od strane proizvođača opreme, kako bi se obezbedila reproduktivnost rezultata. Kalibracioni postupak izvršen je prema uputstvima proizvođača i merenjima sa praznim korundnim posudama, radi korekcije izmerenih signala i održavanja ravnoteže mase. To su uobičajeni postupci za ovu vrstu eksperimentalne opreme, koji garantuju tačnost merenja deklarisanu od strane proizvođača opreme - SETARAM.

Osim termalne karakterizacije datog materijala, korišćena je oprema TA Q1000 DSC Tzero™ (Thermal Analysis Instruments - TA Instruments LTD, 159 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, SAD) za određivanje temperature staklastog prelaza (T_g). DSC test (Diferencijalno skenirajuće kalorimetrijsko ispitivanje) je izvršen sa uzorkom mase 3,30 mg pri brzini zagrevanja $\beta = 10$ K/min, pod argonskom (Ar) atmosferom (protok purge gasa i zaštitnog gasa bio je $\phi = 20$ mL min⁻¹) kako bi se izbegle oksidacione reakcije. DSC merenje je izvedeno u režimu dvostrukog skeniranja od +21 °C do +377 °C, gde je T_g tačka procenjena korišćenjem metode srednje tačke na krivulji, uz osetljive promene u DSC-signalu. Ovaj postupak je od velike važnosti s obzirom na to da dekompozicija i stabilizacija acetata celuloze (CA) mogu snažno uticati na njegovu upotrebljivost.

2.2.1. Indeksi performansi prekarbonizacije

Za kvantitativni opis oslobađanja isparljivih materija, izračunavan je indeks devolatilizacije (D_i) prema sledećoj formuli [69]:

$$D_i = R_{max} (T_{in}T_{max}\Delta T_{1/2}), (1)$$

R_{max} predstavlja maksimalnu brzinu dekompozicije (%/min), dok T_{in} i T_{max} predstavljaju početnu temperaturu devolatilizacije i maksimalnu temperaturu gubitka mase, redom. $\Delta T_{1/2}$ predstavlja temperaturni interval pri kojem je vrednost R/R_{max} jednaka 1/2 (tj. kada je

trenutna brzina gubitka mase jednaka polovini R_{max}). Indeks devolatilizacije (D_i) određen je na osnovu najveće brzine gubitka mase, što se smatra merom za procenu pirolizabilnosti uzoraka od interesa. Viša vrednost D_i obično ukazuje na lakši proces prekarbonizacije i bolju pirolizibilnu performansu.

Drugi kvantitativni indeks povezan s procenom razmatranog procesa predstavlja indeks otpornosti na toplotu (THRI) [70]. Indeks otpornosti na toplotu se koristi za procenu toplotne otpornosti polimera. Indeks THRI može se izračunati prema sledećoj formuli:

$$THRI = 0.49 \times [T5 + 0.6 \times (T30 - T5)], \quad (2)$$

gde su $T5$ i $T30$ definisane kao temperature pri kojima je gubitak mase 5% i 30%, i ove temperature se mogu izvući iz TG podataka. Ako vrednost THRI raste sa povećanjem β , to ukazuje da se termalna otpornost povećava sa brzinom zagrevanja.

2.2.2. Izokonverzionalna kinetička analiza procesa prekarbonizacije

Osnovna jednačina za bilo koju kinetičku studiju u kondenziranoj fazi obično se opisuje jednačinom (3):

$$d\alpha/dt = k(T) \cdot f(\alpha), \quad (3)$$

gde je $d\alpha/dt$ stopa konverzije razgradnje pri konstantnoj temperaturi, $k(T)$ je konstanta brzine razgradnje, a $f(\alpha)$ predstavlja reakcioni (kinetički) model. Step konverzije (ili konverzija) se može dobiti iz masenih odnosa pri određenoj temperaturi ili vremenu, izražena kao $\alpha = (m - m_T)/(m_0 - m_f)$, gde je m_0 početna masa, m_T masa dobijena pri procenjenoj temperaturi (ili

vremenu), a m_f krajnja masa u analiziranom trenutku. Da bi se odredila vrednost konstante brzine reakcije, k , potrebno je primeniti koncept Arhenijusove jednačine, koja računa promenu konstante brzine hemijske reakcije sa temperaturom. Koristeći jednačinu $k(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT)$, moguće je pokazati vezu između kinetičkih parametara, aktivacione energije i pre-eksponencijalnog (frekvencijskog) faktora, gde je A [s^{-1} ili min^{-1}] pre-eksponencijalni faktor, E_a aktivaciona energija (J/mol ili kJ/mol), R univerzalna gasna konstanta ($8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$), a T apsolutna temperatura (K). Kombinovanjem gornje jednačine sa jednačinom (3), stopa konverzije, data jednačinom (3), može se transformisati u jednačinu (4):

$$d\alpha/dt = A e^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha), \quad (4)$$

Gde pod uslovima eksperimenta koji nisu izotermni, zavisnost od vremena može se eliminisati uvođenjem brzine zagrevanja $\beta = dT/dt$, tako da prethodna jednačina u dinamičkim uslovima poprima sledeći oblik:

$$\beta \cdot (d\alpha/dT) = A e^{-E_a/RT} \cdot f(\alpha), \quad (5)$$

gde $\beta \cdot (d\alpha/dT) \equiv (d\alpha/dt)$ predstavlja netermogranski (dinamički) stopu dekompozicije.

Izokonverzionalne metode se široko koriste za proučavanje netermogranske dekompozicije čvrstih materijala, tako da je putem njih moguće nezavisno proceniti vrednosti aktivacione energije (E_a) u odnosu na ostale parametre koji čine kinetički triplet [E_a , A , $f(\alpha)$]. Analiza kinetike se zasniva na principu izokonverzije, uključujući metode poput diferencijalne Friedmanove (FR) izokonverzionalne metode [71] i napredne Vyazovkinove (VY) izokonverzionalne metode kao univerzalnog kinetičkog pristupa [72,73].

Friedmanova (FR) metoda se smatra najefikasnijom jer postiže tačnije rezultate u poređenju s drugim diferencijalnim metodama. Vrednosti E_a se mogu koristiti putem prilagođavanja u odnosu na $\ln(d\alpha/dt)$ vs. $1/T$, čiji nagib ravne linije određuje vrednost aktivacione energije (E_a).

Izračunavanje ove nove stope se vrši na osnovu linearnog odnosa krive generisane između podataka analize vremena (s) i stvarne temperature uzorka. Na osnovu nagiba linije, može se utvrditi stvarna stopa zagrevanja (stvarni β).

Takva metoda se primenjuje prema jednačini (6):

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln[A \cdot f(\alpha)] - E_{a,i}/T\alpha, I \quad (6)$$

gde "i" predstavlja i-tu korišćenu brzinu zagrevanja, pri određenoj konstantnoj vrednosti konverzije, tj. $\alpha = \text{konst.}$

Metoda Vyazovkin (VY) je široko preporučena integralna metoda za precizno određivanje aktivacionih energija, E_a [73]. Metoda VY predlaže tačnu, nelinearnu jednačinu zasnovanu na opštoj pretpostavci da je kinetički model reakcije nezavisan o brzini zagrevanja.

Aktivaciona energija pri određenoj konverziji, α , se dobija pronalaženjem vrednosti E_a koja minimizira navedenu jednačinu (7):

$$\sum_{i=1}^n I(E_a, \alpha, T\alpha, i) \cdot \beta_j = \min, \quad (7)$$

$$j \neq i I(E_a, \alpha, T\alpha, j) \cdot \beta_i$$

gde

$$I(E_a, \alpha, T\alpha) = \int \alpha e^{(-E_a/RT)} dT \quad (8)$$

U gornjim jednačinama, E_a , α i $T\alpha$ predstavljaju aktivacionu energiju i temperaturu pri konverziji α , koje se dobijaju iz nezavisnih eksperimentalnih merenja i , j , izvedenih pri različitim brzinama zagrevanja β . Integral se numerički računa koristeći trapezno pravilo i jednako udaljene tačke na mreži, koja se neprekidno smanjuje sve dok se ne postigne razlika u vrednostima integrala manja od 10^{-6} između uzastopnih iteracija.

Različite vrednosti aktivacione energije se zatim koriste u gornjim jednačinama, dok se aktivaciona energija za proces određuje kao vrednost $E_{a,\alpha}$ koja daje niži rezultat u Eq. (7). Za sve proračune korišćen je sofisticirani softver NETZSCH Kinetics Neo (verzija proizvoda: 2.6.0.1, 2022). Ovo je višenamenski softver koji štedi troškove i vreme i pojednostavljuje kinetičke proračune, koji se zasnivaju na prethodnom poznavanju karakteristika razlaganja razmatranog materijala. Softver omogućava kinetičku studiju korišćenjem termičkih analitičkih tehnika kao što su TG, DTG i/ili DSC. Za utvrđene izotermske metode, kako bi se procenili pre-eksponencijalni faktori kao vrednosti $\log A$ (softver ima mogućnost prevođenja podataka iz "ln" skale u "log" skalu, gde obično operiše), softver koristi model kompenzacije kinetike (MKK) [74]. Pouzdanost modelovanja pomoću softvera Kinetics Neo zavisi od tačnih i reprodukovanih podataka termičke analize, što omogućava numeričku optimizaciju istraživanog procesa i predstavlja model-free metodu (koristeći FR rezultate) koristeći nelinearnu metodu najmanjih kvadrata. Za detaljniji pregled pomenute procedure, čitaoci se upućuju na referencu [75]. U oba slučaja, model-free (izotermska) i numerička metoda optimizacije, tip reakcije se ne pretpostavlja. Svi proračuni su izvršeni u skladu sa preporukama za prikupljanje eksperimentalnih podataka termičke analize za kinetičke proračune, objavljenim od strane Međunarodne konfederacije za termičku analizu i kalorimetriju (ICTAC) [76].

2.2.3. Kinetička analiza zasnovana na modeliranju

Termogravimetrijski (TG) eksperimenti su veoma rasprostranjeni zbog izuzetne fleksibilnosti i performansi koje pružaju, kao i mogućnosti da obezbede važne karakteristične temperature dekompozicije. Takođe, tehnike termičke analize omogućavaju primenu

kinetičke analize, što vodi tačnom određivanju šeme mehanizma procesa. U slučaju višestepenih heterogenih procesa, često je teško predložiti fizički i geometrijski model koji bi odgovarao karakteru procesa tokom celog njegovog trajanja, u temperaturnom režimu koji se proučava. U makromolekularnim sistemima (gde mogu učestvovati molekuli različitih veličina), modeliranje kinetike predstavlja izazovan zadatak, pa se u tom slučaju preporučuje fizički i matematički opis celokupnog procesa kroz upotrebu različitih kinetičkih modela. Upotreba veza između kinetičkih parametara omogućava dobijanje željenih numeričkih karakteristika procesa. Bez adekvatne analize rezultata, nemoguće je dati im striktno fizičko značenje.

Kako bi se pružio uvid u fizičko značenje fenomena koji se dešavaju tokom heterogenih procesa, neophodno je imati razvijen kinetički alat koji bi pouzdano objasnio dati događaj. U tu svrhu razvijeni su razni kinetički softveri koji se mogu koristiti za postavljanje odgovarajuće reakcione šeme procesa koja odgovara stvarnim fizičko-hemijskim transformacijama sistema koji se ispituje. Jedan takav softver je Kinetics Neo software, koji implementira modelno zasnovanu kinetičku analizu omogućavajući procenu kinetičkih parametara korišćenjem najsavremenijih matematičkih proračuna, kao i traženje najverovatnijeg tipa funkcije koji opisuje stvarni proces, i za izvođenje prediktivnih proračuna. Ovaj softver takođe sadrži program za razdvajanje vrhova koji omogućava razlaganje multimodalnih krivulja na pojedinačne komponente.

2.3. Proces karbonizacije

Parametri karbonizacije, poput temperature, brzine zagrevanja i vremena zadržavanja, imaju uticaj na konačno sintetizovano porozno ugljenični materijal. Postoji sve veći interes za razumevanje uticaja parametara karbonizacije na konačnu BET površinu dobijenog ugljenisanog ugljenika. Značajan pregledni članak o upotrebi biočara dobijenog iz celuloznih materijala u tretmanu otpadnih voda i proizvodnji energije uz uticaj glavnih faktora na prinos karbonizacije dao je Gupta i sar. [77]. Većina studija je koristila postupak promene jednog faktora po jedanput umesto istovremene promene svih faktora. Ovaj pristup ima nedostatke,

kao što su statistička analiza u smislu interakcija između različitih faktora i nedovoljna tačnost rezultata koji su dobijeni, često zahtevajući više eksperimenata. Međutim, "dizajn" eksperimenta u velikoj meri zavisi od vrste ispitivanog sirovog materijala i mogućnosti postizanja što homogenijeg uzorka za eksperimentalni rad, što je tesno povezano sa veličinom čestica izvora (tesno povezano sa toplotnom provodljivošću i efektom prenosa toplote). Međutim, u većini slučajeva se ispostavilo da temperatura karbonizacije predstavlja najuticajniji faktor na strukturu dobijenog poroznog ugljenika. U slučaju termoplastičnih polimera, pretvaranje u ugalj je ključni proces. Naime, primarni parametar koji se odnosi na smanjenje stope oslobađanja toplote predstavlja razvoj višeslojnih ugljeničnih struktura na površini fibrilarnog materijala, čime termoplastični polimeri prelaze iz nepretvarajućeg u pretvarajući materijal. U tom slučaju, visoka temperatura ima ključnu ulogu u procesu. Povišena temperatura može dovesti do topljenja polimera, što rezultira akumulacijom polimernih materijala usled ablacije (odvajanja) polimera. Ova akumulacija može se javiti kao taloženje polimernih ostataka ili formiranje slojeva/polimernih naslaga. Stoga je u ovom istraživanju izabrana jednostepena procedura visokotemperaturne karbonizacije pri niskoj brzini zagrevanja i umerenom vremenu zadržavanja (reakcije). Ovaj pristup je nov za ovu vrstu izvora za proizvodnju visoko poroznog ugljenisanog ugljenika (bez aktivacije, fizičke ili hemijske), ali se treba smatrati početnom (preliminarnom) fazom za dalja istraživanja u ovom smeru.

2.3.1. Eksperiment karbonizacije u horizontalnoj cevnoj peći

Jednostepeni proces karbonizacije (na laboratorijskom nivou) korišćen je za dobijanje ugljenog materijala iz filtera za cigarete, koji su pretežno sastavljeni od CA. Kao što je prethodno opisano, opušci cigareta su prikupljeni, a bez ikakve prethodne obrade, papiri sa filterima pažljivo su uklonjeni da bi se dobili filteri. Nakon ovih postupaka (bez ispiranja), karbonizacija je započeta. Proces karbonizacije izvršen je u nerđajućem čeličnom reaktoru fiksnog ležišta (Protherm Furnaces, model PTF 16/38/250, Turska). Otprilike 10 g početnog materijala (Slika 2) smešteno je u karbonizacioni reaktor. Tokom procesa karbonizacije, pročišćeni azot (N_2) pri protoku od $\varphi = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ korišćen je kao gas za ispiranje.

Međutim, pre zagrevanja, sistem je ispran suvim azotom tokom vremena $t = 30$ min, kako bi se uklonili svi tragovi kiseonika. Temperatura reaktora je povećavana od sobne temperature (RT) do željene radne temperature $T = 800$ °C. Kada je radna temperatura dostigla željenu vrednost, zadržavana je tokom vremena $t_{res} = 1$ h (statički uslovi). Na kraju karbonizacije, protok gasa N_2 u reaktoru održavan je tokom hlađenja sve do sobne temperature. Brzina zagrevanja je bila konstantna, a njena vrednost bila je $\beta = 4$ °C min^{-1} . U daljem tekstu, sirov materijal označen je kao r-CAF (sirovi filter celuloznog acetata), dok je karbonizovani uzorak označen kao CA800(1h).

2.4. Karakterizacija sirovog materijala i dobijenog ugljeničnog materijala

U ovom odeljku će biti prikazane instrumentalne tehnike (metode) koje su korišćene za fizičko-hemijsku karakterizaciju sirovog materijala i karbonizovanog ugljeničnog materijala dobijenog u stvarnoj eksperimentalnoj postavci. Ova karakterizacija uključuje primenu analize infracrvene spektroskopije sa Fourierovom transformacijom (FTIR), analize rendgenske praškaste difrakcije (XRPD), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) - energodisperzione rendgenske (EDX) spektroskopije i Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorije, radi izračunavanja specifične površine dobijenog ugljeničnog materijala.

2.4.1. Analiza FTIR spektroskopijom

Spektar Fourierove transformacije infracrvene (FTIR) spektroskopije uzoraka r-CAF i CA800(1h) zabeležen je u režimu apsorpcije pomoću spektrometra Nicolet™ iS™ 10 FT-IR (ThermoFisher SCIENTIFIC), opremljenog Smart iTR™ tehnikom uzorkovanja sa Atenuirajućom totalnom refleksijom (ATR). Snimanja su izvedena uopsegu talasnih brojeva od 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} , sa rezolucijom od 4 cm^{-1} i u režimu skeniranja od 20 s.

2.4.2. Analiza rendgenske difrakcije (XRD)

Uzorci r-CAF i CA800(1h) (u praškastom obliku) su karakterisani rendgenskom praškovitom difrakcijom (XRPD) na sobnoj temperaturi, koristeći Ultima IV Rigaku difraktometar, opremljen $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ zračenjem, sa naponom generatora od 40,0 kV i strujom generatora od 40,0 mA. Opseg od $5^\circ - 80^\circ 2\theta$ bio je korišćen za sve praškaste uzorke u kontinuiranom režimu skeniranja, sa korakom skeniranja od $0,02^\circ$ i brzinom skeniranja od 10° u minuti, uz korišćenje D/TeX Ultra brzog detektora. Korišćen je stakleni uzorak nosača za pripremu uzorka. Za procenu fazne kompozicije i analizu identifikacije korišćen je softver PDXL2 (Ver. 2.8.4.0). Svi dobijeni prahovi su identifikovani korišćenjem ICDD baze podataka [78] i ICSD baze podataka (<https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>). Softver paket Powder Cell [79] je korišćen za identifikaciju faza prisutnih u istraživanim uzorcima. TCH pseudo-Voigt profilna funkcija je dala najbolje prilagođavanje eksperimentalnim X- podacima o zračenju.

2.4.3. Analiza SEM-EDS

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energijskom disperzivnom rendgenskom (EDX) spektroskopijom korišćena je za morfološku i mikroelemetalnu analizu karbonizovanog uzorka (CA800(1h)). Merenja su izvršena na skenirajućem elektronskom mikroskopu JEOL JSM 6610 LV (JEOL, Akishima, Tokyo, Japan) u kombinaciji sa detektorom EDX modela X-Max Large Area Analytical Silicon Drift, povezanim sa INCAEnergy 350 Microanalysis (detekcija elemenata $Z \geq 5$, granica detekcije: ~ 0.1 mas.%, rezolucija je 126 eV). Element koji je korišćen za optimizaciju bio je nikl. Pre SEM merenja, karbonizovani uzorak je postavljen na lepljivu traku, koja je fiksirana na nosače za uzorke. Mikrografije su snimane sa različitim uvećanjima, dok su EDX mikrohemijske analize vršene na odabranim tačkama i oblastima. U slučaju plastičnih ili bioplastičnih materijala, ova grupa materijala zahteva pripremu kao nemetalnih ili materijala sa slabom električnom provodljivošću, tako da se, u tom kontekstu, zlato (Au) često koristi za pripremu merenja uzorka, zbog visoke električne provodljivosti i fine veličine zrna, što rezultira odgovarajućim slikama visoke rezolucije (h-R). Stoga je zlato (Au) premaz korišćen u eksperimentima.

2.4.4. BET analiza uzoraka

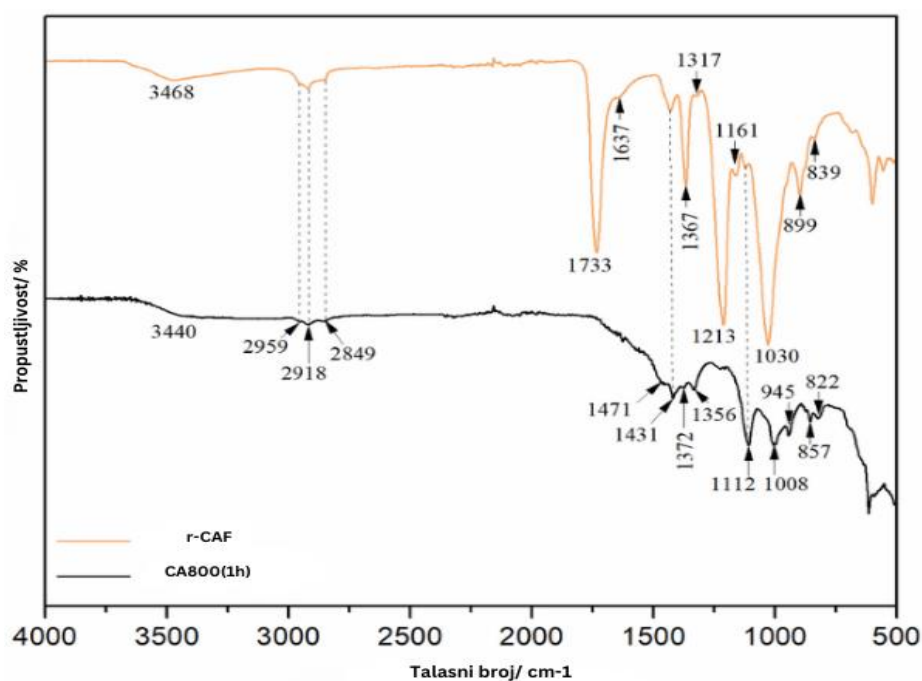
Specifična površina i raspodela veličine pora proučavane su putem izotermkih testova adsorpcije-desorpcije azota (N_2) pri niskim temperaturama, prema Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodi, koristeći porozimeter za adsorpciju gasa (Thermo Scientific Surfer Gas Adsorption Porosimeter, Thermo Fisher Scientific, SAD). Ovo je veoma korišćena metoda za merenje specifične površine proizvedenih karbona, kao u našem slučaju. Osnovna pretpostavka BET teorije je da se adsorpcija odvija kao monosloj adsorbovanih molekula na površini adsorbenta (pored toga, razvijene su i druge teorije, kao u slučaju fizisorpcije molekula sa slabom interakcijom sa adsorbentom, jer je neophodno uzeti u obzir formiranje više sloja razmatranih adsorbovanih molekula). Za izvođenje eksperimenata adsorpcije i desorpcije koristi se inertni gas, azot, koji se uzima iz boce sa azotom i uz pomoć pumpe ubacuje u uređaj. Pre prolaska uzorka kroz uređaj za sorpciju, karbonizovani uzorak se degazira u odgovarajućim stanicama za tu operaciju.

Specifična površina, označena kao S-BET, raspodela veličine pora ($dV(r)$), mezopore, uključujući spoljnu površinu (S_{meso}), i specifični mikroporni volumen (V_{mic}), za karbonizovani uzorak, određeni su na osnovu potpunih zabeleženih izoterma adsorpcije/desorpcije. Raspodela veličine pora $dV(r)$ izračunata je iz grane desorpcije isoterme primenom Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modela [80], dok su mezoporozna površina i mikroporni volumen procenjeni pomoću t-plot metode [81,82].

3. Rezultati i diskusija

3.1. FTIR rezultati prekursora i karbonizovanog uzorka

ATR-FTIR spektroskopija je primenjena na sirov (prekursor) materijal, r-CAF, kao i dobijeni karbonski materijal iz procesa karbonizacije, CA800(1h), a njihovi spektri prikazani su na Slici 3. Na svim prikazanim FTIR spektrima, odgovarajuće oznake karakterističnih vibracionih traka i položaja talasnih brojeva jasno su istaknute.



Slika 3. ATR-FTIR spektri uzoraka r-CAF (sirovi materijal) i CA800(1h) (karbonizovani uzorak)

Vrhovi u FTIR spektru r-CAF ukazuju na strukturu acetata celuloze (CA). Vrh na 3468 cm^{-1} se pripisuje vibracijama istezanja $\nu(\text{O-H})$ hidroksilnih grupa u CA. Tačnije, opseg talasnih brojeva između 3500 cm^{-1} i 3400 cm^{-1} može se pripisati istezanju OH grupa prisutnih na površini celuloze [83]. Može se primetiti da je ova oblast važna jer OH grupe pružaju informacije o formiranju matrice vodoničnih veza unutar strukture, budući da O-H grupe mogu formirati vodoničnu vezu ne samo sa C=O grupom (videti kasnije), već i sa drugim

grupama, kao što su druge O-H grupe ili –O– grupa [84]. Stoga, prisustvo FTIR vrha na 3468 cm^{-1} u uzorku r-CAF (Slika 3) može biti povezano sa intramolekulskim vodoničnim vezama [85]. Oblast između 2959 cm^{-1} - 2849 cm^{-1} odgovara asimetričnim i simetričnim istezanjima $\nu(\text{C-H})$ metilnih i metilenskih grupa u polimernim lancima celuloze, dok su savijanja $\delta(\text{C-H})$ za te grupe primećena na 1431 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} i 1317 cm^{-1} . Takođe, vrh na 1367 cm^{-1} odgovara savijanju karakterističnom za metil u acetil grupama [86]. Dalje, snažni FTIR signali na 1733 cm^{-1} su karakteristični za $\nu(\text{C=O})$ istezanja esterskih grupa [83,87]. Slab vrh na 1637 cm^{-1} ukazuje na savijanja $\delta(\text{O-H})$ hidroksilnih grupa i apsorbovane vode od strane prekursora celuloze. Pored toga, intenzivni vrhovi na 1213 cm^{-1} su pripisani istezanjima acetil esterskih grupa [88], dok je širok snažan vrh na 1030 cm^{-1} i slabi signali na 1161 cm^{-1} i 1120 cm^{-1} odgovaraju asimetričnim/simetričnim istezanjima $\nu(\text{C-O})$ vibracija ester grupa [89]. Intenziteti na talasnim brojevima 899 cm^{-1} i 839 cm^{-1} karakteristični su za vanravninsko savijanje C-O-H i β -glukozidne veze, redom. Pored toga, vibracioni vrh koji se nalazi na 603 cm^{-1} u r-CAF (na Slici 3, ovaj vrh nije označen strelicom u dalekoinfracrvenoj oblasti) pripada vibraciji istezanja -C=O u molekulu triacetina (plastifikatora) [90].

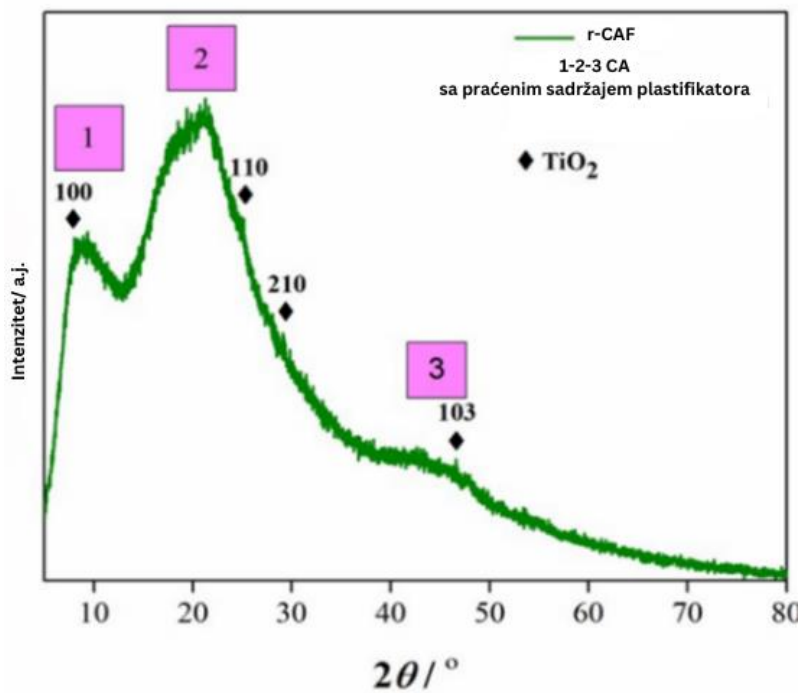
Karakteristične grupe za karbonizovani uzorak (CA800(1h)) rezultuju FTIR signalima sa promenom oblika, pozicija i manjim intenzitetom (Slika 3). U odgovarajućem spektru, usled procesa dehidracije (uklanjanja vlage), intenzitet u opsegu širokog vibracionog vrha hidroksilnih funkcionalnih grupa opada (takođe zavisi od stepena karbonizacije). Istovremeno, vrh za estersku grupu nestaje, dok intenzitet C-H i C-O vibracija opada i pomera se, što ukazuje na pucanje glikozidnog prstena i acetilne veze tokom reakcije karbonizacije [91,92]. Dodatno, pojavljuju se novi vibracioni vrhovi na pozicijama od 945 cm^{-1} , 857 cm^{-1} i 822 cm^{-1} (Slika 3), što ukazuje na formiranje nenasitnih veza i aromatičnih struktura [93]. Takođe, primetan vrh na oko 600 cm^{-1} (koji nije označen u FTIR spektru CA800(1h) (Slika 3)) može se pripisati vanravninskom savijanju C-OH mode aromatičnih jedinjenja [94].

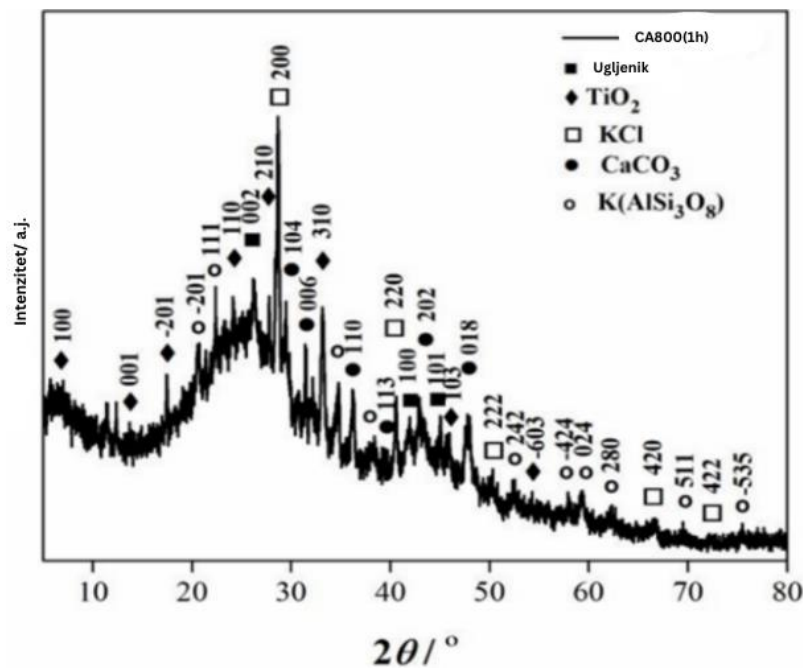
3.2. Rezultati rendgenske difrakcije (XRD)

Difraktogram rendgenske difrakcije (XRD) uzorka r-CAF prikazan je na Slici 4 a). Primećene su dve faze u obliku acetata celuloze (CA) sa prisustvom plastifikatora triacetina (TA) i titanijum-dioksida (TiO_2).

Difraktogram u celini prikazuje strukturnu sliku acetata celuloze (CA) koja može biti upoređena sa karticom PDF-00-062-1713 iz ICDD baze podataka.

Iako je CA, kao celulozni derivat, najzastupljeniji organski polimer na Zemlji, ima svoje slabosti. Zato je potrebno da se plastifikuje, jer mu je temperatura topljenja (T_t) previše blizu njegove temperature razgradnje [95].





b)

Slika 4. Difraktogrami rendgenske difrakcije (XRD) a) uzorka r-CAF, i b) uzorka CA800(1h)

Kao idealan plastifikator za mešanje sa CA kako bi postala fleksibilnija, izdržljivija i lako oblikovana u ovom kontekstu, koristi se triacetin (TA) (triacetil glicerol), koji se može koristiti za poboljšanje određenih karakteristika performansi i/ili smanjenje troškova [96]. Međutim, u aktuelnom slučaju, CA je plastificirana sa TA, koja odgovara PDF kartici-00-061-1409, ali ovde (u konkretnom slučaju koji se razmatra), ne može se utvrditi u kojem odnosu. Zbog toga nemamo izražene vrhove XRD u slici 4 a), već tri humke koje obuhvataju tri regiona: prvi pri $2\theta \approx 10^\circ$, drugi pri $2\theta \approx 20^\circ$ i treći pri $2\theta \approx 40^\circ$, što ukazuje na redosled kratkog dometa između molekula u amorfnoj fazi [95].

Nedostatak čistog kristaliničnog faznog prelaza u CA rezultat je njegove plastifikacije triacetinom (TA). Međutim, postojanje vrha pri približno $2\theta \approx 8.880^\circ$ (koji nije strogo označen na slici 4 a)) karakteristično je za polukristalnost (ovaj vrh može ukazivati na poremećaj, kada se celuloza acetiluje). Acetilne grupe mogu povećati međufibrilarno rastojanje i razbiti mikrofibrilarnu strukturu. Položaj ovog vrha ukazuje na generaciju poremećaja, što potvrđuje acetilacija celuloze [97]. Rezultati prikazuju širok halogeni vrh, oko $2\theta \approx 20^\circ$, poznat kao Van der Vals ili amorfna regija, koja je karakteristična za sve

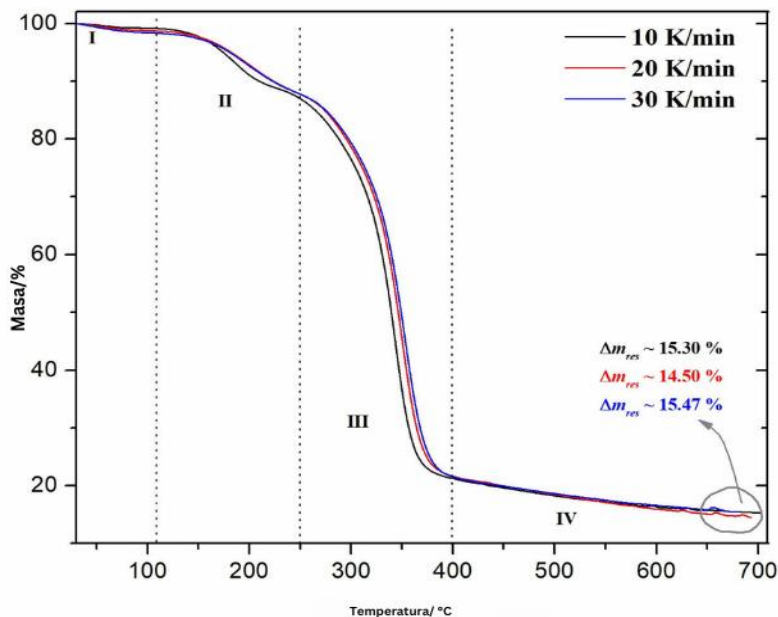
organske polimere. Povećanjem sadržaja plastifikatora, međumolekularna vodonična veza CA se prekida, a zatim interaguje sa CA. To je verovatno razlog zašto umesto izraženih vrhova u slici 4 a), možemo videti amorfne humke koje su najviše pogođene efektom plastifikacije. Takođe, intermolekularne sile između lanaca polimera, zatim prostor koji zauzima glavni lanac i bočni lanci, kretanje bočnih lanaca i gustina takođe ne smeju se zanemariti [98]. U tom pogledu, plastifikator dramatično menja vodonično vezivanje polimernog mrežnog sistema i utiče na odgovarajuću humku (slika 4 a)). Neke vrhove sa blago izraženim intenzitetima koji se nalaze oko $2\theta = 7.587^\circ$, 24.979° , 28.334° i 46.525° odnose se na ravni (100), (110) (210) i (103), respektivno (slika 4 a)), koji pripadaju TiO_2 (titanijum-dioksid; ICSD br. 657748), čije prisustvo se očekuje u razmatranom uzorku r-CaF.

Difraktogram rendgenske difrakcije ugljenizovanog uzorka (CA800(1h)) ukazuje na višefaznu kompoziciju, što je prikazano na slici 4 b). Svi uski vrhovi visokog intenziteta pripadaju TiO_2 , KCl (kalijum-hlorid) (ICSD br. 154214), CaCO_3 (kalcijum-karbonat) (ICSD br. 158258) i $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ (ortoklaz - aluminijum-kalijum trisilikat) (ICSD br. 90141), dok širi, slabi difrakcijski vrhovi ukazuju na prisustvo grafitnog ugljenika (ICSD br. 617290). Ovi opsežni vrhovi ukazuju na malu veličinu zrna, nepotpun oblik zrna i takođe ukazuju na slabo kristalnu strukturu [99]. Stoga se može smatrati da je formirana turbostatička grafiška struktura [100-102]. S obzirom da je kristalna struktura prvobitno poremećena učešćem plastifikatora, slaba kristalna struktura formirana je kao posledica intenziviranja procesa ugljenizacije. Sve prisutne ravni koje se javljaju kao rezultat ugljenizacije uzorka r-CAF i koje su povezane sa formiranjem ugljenika (slika 4 b)) karakteristične su za ugljenizovana CF vlakna [103].

3.3. Termalna stabilnost r-CAF i kinetička analiza pred-karbonizacijske faze (modeliranje kinetike devolatilizacije/pirolize) – Eksperimenti na laboratorijskom nivou

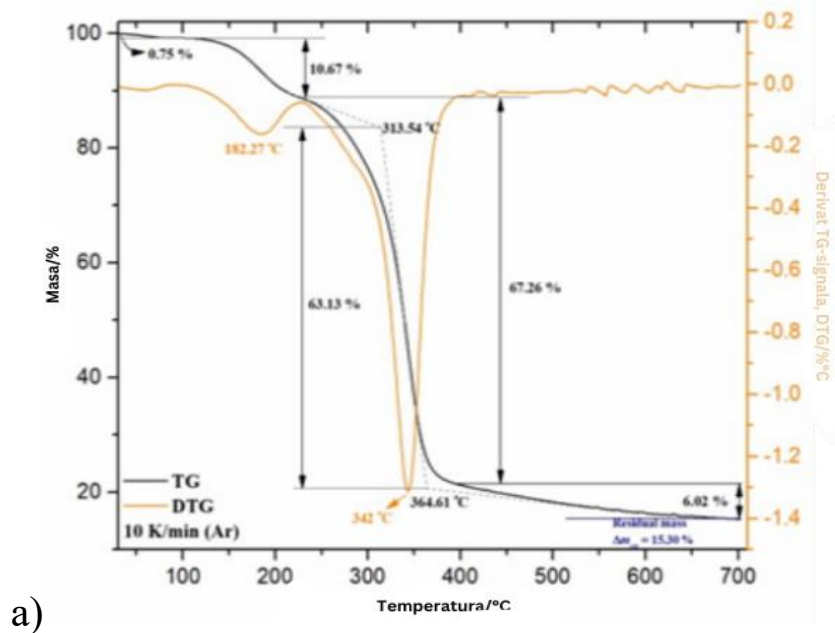
3.3.1. Rezultati TG-DTG-DTA analize

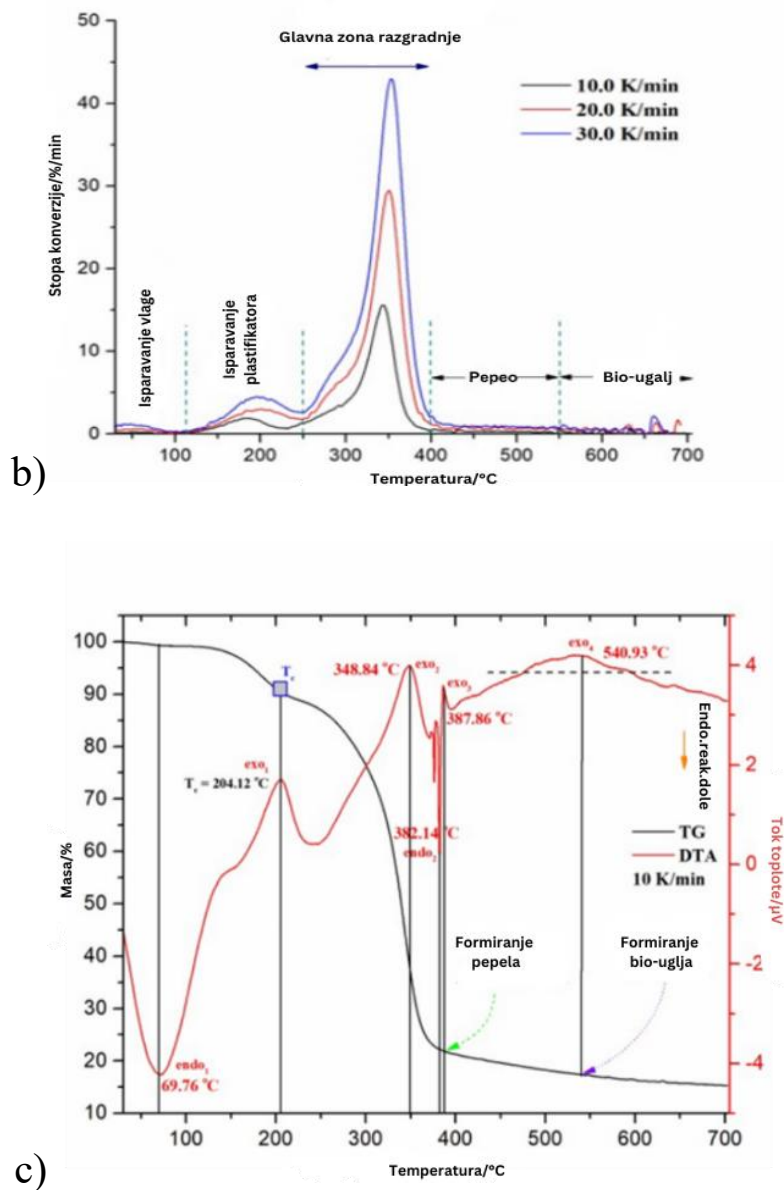
Termičke analize su sprovedene kako bi se definisale promene tokom termičke dekompozicije prekursora na osnovu CA (r-CAF). Simultane TG-DTG krive za devolatilizaciju uzorka r-CAF pri brzini zagrevanja od 10 K/min u atmosferi argona (Ar) prikazane su na Slici 6a (krive TG pri različitim brzinama zagrevanja ($\beta = 10, 20$ i 30 K/min) sa označenim glavnim fazama procesa i odgovarajućim vrednostima preostale mase (Δm_{res}) prikazane su na Slici 5.



Slika 5. TG-krive pri različitim brzinama zagrevanja ($\beta = 10, 20$ i 30 K/min) u atmosferi argona (Ar), za proces devolatilizacije uzorka r-CAcF (oznake glavnih faza procesa ("I - IV") i odgovarajuće vrednosti preostale mase (Δm_{res}) takođe su prikazane). Može se videti na Slici 6 a da postoji mali gubitak mase uzorka od približno $\sim 0,75\%$ sa blagim nagibom na krivoj

DTG ispod 100 °C, što se može pripisati isparavanju vlage (desorpciji) sa površine uzorka. Nakon toga, dolazi do značajnog gubitka mase (~ 10,67%) koji se manifestuje kao vrh na DTG krivoj na 182,27 °C (Slika 6 a), a ova faza reakcije se pripisuje termičkoj dekompoziciji plastifikatora koji je prisutan u proizvodnji filtera [95]. U trećoj fazi reakcije, dolazi do najvećeg gubitka mase uzorka od približno ~ 63,13%, što predstavlja glavnu fazu dekompozicije. Ova faza je karakterisana vrhom na DTG krivoj koji se nalazi na temperaturi od 342 °C, a koji se pripisuje termičkoj dekompoziciji (pirolizi) acetata celuloze (CA) [104]. Drugim rečima, može se pretpostaviti da je početna temperatura dekompozicije CA 313,54 °C, a temperatura maksimalne brzine gubitka mase je 364,61 °C, pri čemu je gubitak mase između njih oko 67,26% (Slika 6 a). U četvrtoj fazi reakcije, gubitak mase uzorka je oko 6,02%, a preostala masa je oko 15,30% na 700 °C (Slika 6 a) Trenutna faza je karakterisana procesima formiranja pepela i formiranja ugljeničnog ostatka (biočara). Sve navedene faze termohemijske konverzije proučavanog materijala jasno su obeležene na odgovarajućim krivama konverzije (apsolutne), u zavisnosti od temperature procesa pri različitim brzinama zagrevanja, koje su prikazane na Slici 6 b.





Slika 6. Termičke osobine uzorka r-CAF praćene u atmosferi argona (Ar): a) Simultane TG-DTG krive pri brzini zagrevanja od 10 K/min, sa označenim karakterističnim temperaturama i gubicima mase uzorka u datim fazama procesa (takođe je označena i preostala masa), b) Krive konverzije (apsolutne) (%/min) pri različitim brzinama zagrevanja ($\beta = 10, 20$ i 30 K/min) sa označenim fazama reakcije tokom termohemijske konverzije, i c) Simultane TG-DTA krive pri brzini zagrevanja od 10 K/min, sa označenim termičkim efektima tokom procesa termohemijske konverzije (takođe su označene temperature tačaka provere reakcije).

Na osnovu položaja vrhova na krivama konverzije (Slika 6 b)), čini se da pirolitički korak povezan sa termičkom dekompozicijom plastifikatora pokazuje određenu zavisnost od brzine zagrevanja. S druge strane, vrhovi konverzije koji se nalaze unutar glavne zone dekompozicije pokazuju umerenu zavisnost od brzine zagrevanja. Pomeranja maksimalnih temperatura vrhova su u odgovarajućem redosledu sa povećanjem brzine zagrevanja (gde se takođe povećava brzina reakcije) u temperaturnom opsegu između 300 °C i 400 °C, gde može doći do deacetilacione reakcije [105]. Proces karbonizacije se odvija pri višim temperaturama iznad približno ~ 550 °C i veoma zavisi od reakcija degradacije CA-a. Vrednosti preostale mase (Δm_{res}) u poslednjoj fazi pokazuju manju varijaciju pri promeni brzine zagrevanja (Slika 5). Prema izveštaju koji su predstavili Polarz i sar. [106] za transformaciju filtera cigareta u ugljenični materijal putem pirolize koji ukazuje: "dehidratacija i uklanjanje sirćetne kiseline uzrokuje gubitak mase od oko 65%, vrednost koja se dobro slaže sa očekivanom relativnom količinom H₂O i sirćetne kiseline koja se uklanja iz uzorka koji se razmatra". Naši rezultati (Slika 6 a)) se dobro slažu sa ovim izveštajem. Dalje, povećanjem temperature iznad 600 °C sve do samog kraja procesa, prinos ugljenika je oko 10-15%, kada materijal podleže pirolitičkom procesu [106]. Slično, naši rezultati Slika 5 a i Slika 6 potvrđuju ova saznanja.

Pored toga, ovo ponašanje je potvrđeno i od strane Koochaki i sar. [107], gde je gubitak mase primećen do 250 °C povezan sa isparavanjem slobodne vode (koja se vezuje za površinu sirovog materijala) i dodatnog plastifikatora (Slika 6 b)), a zatim gubitak mase koji obuhvata temperaturni opseg između 250 °C i 400 °C, koji se može povezati sa dekompozicijom hemi-ćelijskih komponenti sirovog materijala. Konačno, poslednji deo, gde dolazi do sporog gubitka mase povećanjem temperature do 700 °C (Slika 6 a) i b)), pripada pucanju C-C veza, što je sporiji korak.

Uporedna analiza fizičko-hemijskih fenomena dobijenih iz TG (termogravimetrija) i DTA (diferencijalna termička analiza) zapisa, koji su tesno povezani sa termičkom dekompozicijom r-CAF, može pružiti detaljnije informacije o termičkim efektima koji se javljaju. Ovo je važno s obzirom na termičke osobine kako plastifikatora, tako i CA-a koji se nalazi u filterima cigareta. Odgovarajuće simultane krive TG-DTA za proces pirolize

(devolatilizacije) uzorka r-CAF pri $\beta = 10$ K/min prikazane su na Slici 6 c). Iz prikazanog DTA skeniranja, može se primetiti da postoje i egzotermični i endotermični efekti tokom dekompozicije r-CAF. Naime, širi endotermički vrh (endo1) smešten na 69.76 °C (Slika 6 c)) pripada desorpciji vode (H_2O) iz polisaharidne strukture. Sa povećanjem temperature, na poziciji $T \sim 204.12$ °C, pojavljuje se egzotermični događaj (exo1) (Slika 6 c)), što se može pripisati kristalizaciji CA-a (označeno kao T_c u Slici 6 c)) [108,109]. Ovaj događaj ukazuje da deo materijala može biti kristalizovan pod odgovarajućim uslovima, što je jasan pokazatelj promene stepena supstitucije (SS) [109].

Naime, stepen supstitucije polimera predstavlja (prosečan) broj pridruženih supstituenata po baznoj jedinici (u slučaju kondenzacionih polimera) ili po monomernoj jedinici (u slučaju adicijskih polimera). Ovaj termin se obično koristi u hemiji celuloze, gde svaka anhidroglukoza (β -glukopiranoza) jedinica ima tri reaktivne (hidroksilne) grupe. SS može varirati od nule (sama celuloza) do tri (potpuno supstituisana celuloza). U slučaju CA-a, SS je prosečan broj acetil grupa pridruženih po anhidroglukoznoj jedinici. U ukupnoj perspektivi, moguće je prisustvo osam anhidroglukoznih jedinica (AJ) CA-a. Dakle, u našem istraživanom filteru (r-CAF) imamo posla sa tipičnim derivatom celuloze, gde dolazi do supstitucije hidroksilnih grupa celuloze drugim funkcionalnim grupama (acetatom). Precizno određivanje SS za naš uzorak će biti prikazano u narednom pododeljku koji se odnosi na procenu temperature staklastog prelaza (T_g). Treba napomenuti da se posmatrani egzotermički događaj odvija u opsegu temperatura gde dolazi do isparavanja plastifikatora. Naime, plastifikator je inkorporiran u amorfne delove polimera, dok struktura i veličina svakog kristalnog dela ostaju nepromenjeni [95]. Očekuje se da plastifikator smanji T_g , smanji modul, čvrstoću, tvrdoću, gustinu, itd. To je hemijsko jedinjenje niske molekulske mase koje se specifično interaguje sa polimerima i razdvaja ih kako bi povećalo slobodan volumen u sistemu. Dodati plastifikator smanjuje vezivanje polimer-polimer i pruža veću molekularnu pokretljivost za makromolekule [95].

Povećanjem temperature primećuje se drugi široki egzotermni događaj (exo2) koji se javlja otprilike na $348,84$ °C, što ukazuje na sekundarnu kristalizacijsku strukturu i ponovno povezivanje vodonikovih veza. To je u skladu s XRD analizom koja je pokazala postojanje

međumolekulskih vodonikovih veza. Oblik tog vrha zavisi od mere modifikacije strukture CA-a i interakcije acetilnih skupina sa CA-om putem dipolnih interakcija i vodonikovih veza. Te polarne interakcije mogu uticati na vrednost Tg. FTIR spektar uzorka r-CAF takođe ukazuje na prisustvo slabih OH grupa s vodonikovim vezama, koje mogu prolaziti kroz strukturne promene unutar-lančanih vodonikovih veza. Energije vodonikovih veza imaju ulogu u opaženim molekularnim preuređenjima i mogu se raspravljati unutar kinetičke analize.

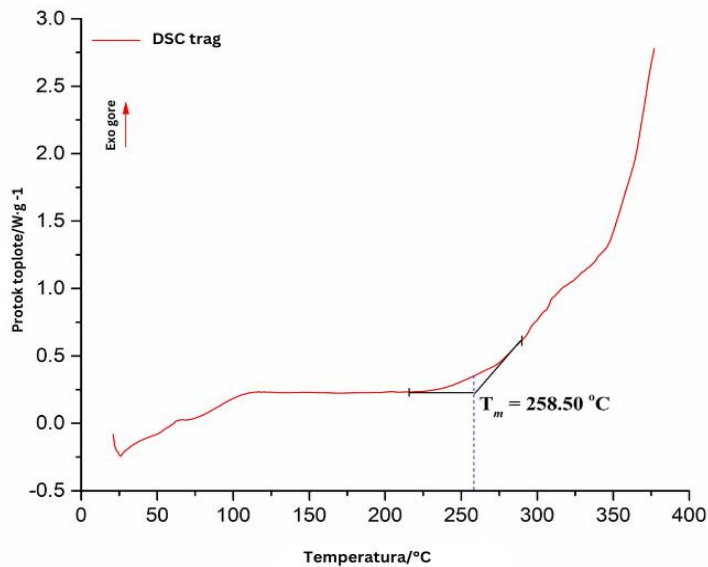
Na 382,14°C javlja se oštar i uzak vrh DTA (endo2), koji ukazuje na endotermni događaj topljenja acetiliranog uzorka. U tom trenutku dolazimo do važne tačke raskršća, gde je očigledno da se topljenje materijala poklapa s procesom njegove dekompozicije. Reakcije koje ukazuju na ove fenomene odvijaju se u užem temperaturnom opsegu, ali to uglavnom zavisi od stvarnog postojanja SS-a. Prema tim rezultatima, realizacija konkurentne fuzije kristaliziranog materijala i dekompozicije derivata celuloze može se dogoditi.

Na temperaturnom položaju od otprilike 387,86°C, odmah nakon prethodne transformacije, pojavljuje se egzotermni događaj (exo3), koji se može pripisati formiranju pepela. U ovoj fazi akumulira se odgovarajuća količina metala i anorganskih frakcija koje ostaju u korišćenim filterima cigareta u obliku pepela ili "kontaminanata" metala. Alkalni i alkalnozemeljski metali se akumuliraju u obliku karbonata i hlorida, a takođe je prisutan i termički stabilan TiO₂, što je identifikovano analizom XRD-a. Poslednja faza karakteriše širi egzotermni efekat koji se javlja otprilike na 540,93°C (kao exo4), gde se formira biougalj. Prisustvo navedenih metala, posebno TiO₂, može imati katalitički efekat na oblikovanje krajnjeg čvrstog proizvoda i uticati na morfologiju i površinske osobine sintetizovanih ugljovodika putem karbonizacije.

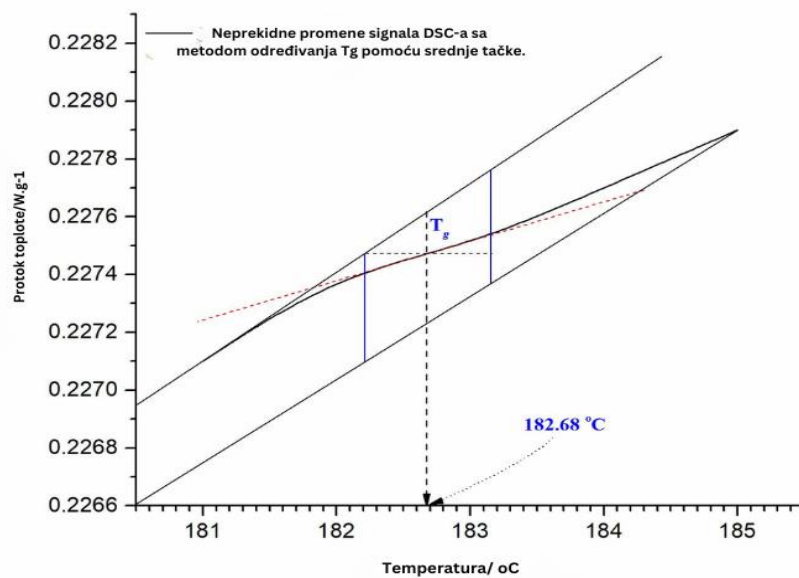
3.3.2. Određivanje temperature staklastog prelaza (Tg) pomoću DSC tehnike

DSC test uzorka r-CAF korišćen je radi određivanja temperature staklastog prelaza (Tg) metodom srednje tačke, na osnovu detektiranih promena osetljivog DSC signala opisanih u 2.2. Slika 7 prikazuje DSC trag uzorka r-CAF pri brzini zagrevanja od 10 K/min, merenoj u

rasponu temperature $\Delta T = +21 \text{ }^{\circ}\text{C} - +377 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Iz snimljenog DSC krivulje određena je temperatura topljenja (T_m) primenom pristupa tangenti preseka. Za ispitivani uzorak dobijena je vrednost T_m od $258,50 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Procenjena vrednost T_m neznatno se razlikuje od raspona temperature topljenja za komercijalni CA s udelom acetilacije od otprilike 40% i plastificiran s triacetatom glicerola ($\sim 230 \text{ }^{\circ}\text{C} - 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$) [96]. Precizno određivanje vrednosti T_m iz DTA merenja je teže uzeti u obzir prethodno navedenu raspravu, dok se T_m i T_g vrednosti najčešće određuju pomoću DSC tehnike, koja nije tako precizna kada se upoređi s, na primer, DMA (dinamičko mehanička analiza) tehnikom. Međutim, iz prezentovanog DSC eksperimentalnog ispitivanja, vidljiva T_g tačka nije mogla biti detektovana (Slika 7). Kao posledica toga, CA ima uski temperaturni prozor između svoje T_g vrednosti i vrednosti temperature razgradnje. Položaj temperature na kojem će se pojaviti T_g zavisi od vrste i koncentracije plastifikatora. Primenom postupka opisanog u pododeljku 2.2, prikazan je povećani deo DSC traga u kojem se detektiraju održive promene osetljivog DSC signala na Slici 8. Postupak određivanja T_g prema opisanom načinu prikazan je šematski na istoj slici. Na temelju trenutnog istraživanja, određena je T_g i iznosi $T_g = 182,68 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Slika 8). Procenjena vrednost staklaste tranzicione temperature (T_g) odgovara acetatu celuloze (CA) sa stepenom supstitucije jednakim 2,8 ($SS = 2,8$), pa se može pretpostaviti da imamo celulozu triacetat (CTA), gde je otprilike 92% hidrosilnih grupa acetilirano [111]. Ovaj rezultat može biti potvrđen rezultatima prethodno prikazane XRD analize (vidi gore). T_g je važan za tumačenje pojma mešljivosti između komponenti (CTA i TA). Oštar prelaz T_g u jednoj tački nije bio posmatran u našem slučaju, što je karakteristično za mešljive smese, već za T_g oba sastojka. U stvarnom slučaju, dolazi do proširenja prelaza T_g , što je karakteristično za heterogeno raspršivanje komponenti u smesi. U suprotnom, delimična mešljivost (ograničenog karaktera) može se isključiti u ovoj fazi istraživanja. Treba napomenuti da T_g vrednost za $SS = 2,5$ iznosi $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [95], dok u našem slučaju T_g vrednost iznosi $182,68 \text{ }^{\circ}\text{C}$, što je smanjeno za $7,32 \text{ }^{\circ}\text{C}$ povećanjem stepena supstitucije do 2,8. Osim toga, smanjenje vrednosti T_g zahteva veću količinu plastifikatora ($\sim 30 - 40\%$ mas.) koja bi se uključila u formulaciju CA [95,112].



Slika 7. DSC kriva uzorka r-CAF pri brzini zagrevanja $\beta = 10 \text{ K/min}$, merena u temperaturnom opsegu od $\Delta T = +21^{\circ}\text{C} - +377^{\circ}\text{C}$. Označena je pozicija tačke topljenja (T_m) ($T_m = 258.50^{\circ}\text{C}$).



Slika 8. Postupak određivanja temperature staklastog prelaza (T_g) za uzorak r-CAF.

3.3.3. Termalna stabilnost i indeksi devolatilizacije

U Tabeli 1 su navedene vrednosti indeksa D_i i indeksa otpornosti na toplotu (THRI) pri različitim brzinama zagrevanja ($\beta = 10, 20$ i 30 K/min) u vezi sa fazom prekarbonizacije uzorka r-CAF, dobijene na laboratorijskim merenjima. Odgovarajuće količine povezane sa D_i se odnose na glavnu zonu dekompozicije koja je označena na krivama apsolutne konverzije (Slika 6 b), dok su odgovarajuće količine povezane sa THRI izvedene iz TG-kriva (Slika 5).

Iz rezultata prikazanih u Tabeli 1 može se primetiti da se sa povećanjem brzine zagrevanja i T_{in} i $\Delta T_{1/2}$ pomeraju ka višim vrednostima, što ih stavlja u viši temperaturni opseg. Sa povećanjem brzine zagrevanja, vrednost D_i postaje veća, što olakšava otpuštanje isparljivih komponenti. Stoga, D_i raste sa povećanjem brzine zagrevanja, što ukazuje da veća brzina zagrevanja pospešuje otpuštanje isparljivih komponenti. Ovo se očekuje u temperaturnom opsegu gde se pojavljuje endotermički pik endo2 (Slika 6 c)), s obzirom na to da je ta devolatilizaciona reakcija endotermički proces, dok je formiranje biočara egzotermički proces (Slika 6 c)).

Tabela 1: Indeksi devolatilizacije (D_i) i indeksi otpornosti na toplotu (THRI) pri različitim brzinama zagrevanja ($\beta = 10, 20$ i 30 K/min) u vezi sa glavnom zonom termalne dekompozicije uzorka r-CAF; Takođe su uključene vrednosti R_{max} , T_{in} , $\Delta T_{1/2}$, T_5 i T_{30} .

β (K/min)	R_{max} (%/min) ^a	T_{in} (°C) ^a	$\Delta T_{1/2}$ (°C) ^a	D_i (%·min ⁻¹ ·C ⁻³)	T_5 (°C)	T_{30} (°C)	T_{HRI} (°C)
10	15.5	226.52	37.58	5.324×10^{-6}	172.62	315.77	126.67
20	29.6	245.62	39.70	8.673×10^{-6}	179.99	322.17	130.00
30	43.0	249.46	43.00	1.136×10^{-5}	181.94	325.14	131.25

Određeno iz krivulja apsolutne stope konverzije (Slika 5b).

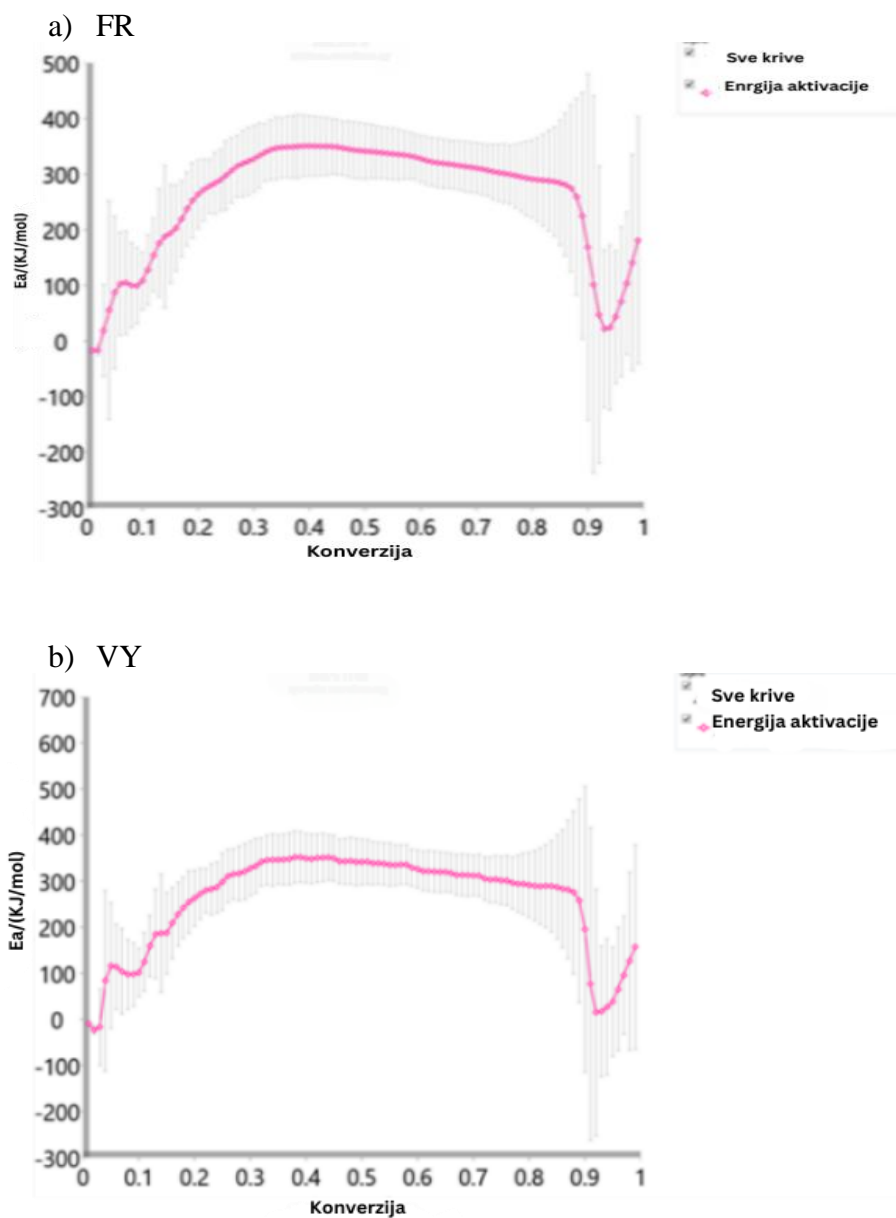
Naime, veća brzina zagrevanja smanjuje vreme zadržavanja uzorka na nižoj temperaturi i povećava vreme zadržavanja na višoj temperaturi, skladno tome. Stoga, sa stanovišta ravnoteže reakcije, povećanje brzine zagrevanja pogoduje inhibiciji kondenzacijske reakcije i promovisanju devolatilizacijske reakcije (takođe, sa povećanjem brzine zagrevanja, maksimalna brzina dekompozicije, R_{max} , se ubrzava i pomera ka višim temperaturama (Tabela 1, Slika 6 b)), što je uglavnom uzrokovano termalnim histerezis efektom; sistem se lakše dekomponuje na višim temperaturama, pa vrednosti R_{max} i D_i rastu (Tabela 1)). Dodatno, termalna stabilnost uzorka r-CAF određena je TG metodom, kroz određivanje veličina T5, T30 i THRI, redom. Obe vrednosti, T5 i T30, rastu sa povećanjem brzine zagrevanja, ali ove vrednosti jako zavise od stepena supstitucije (SS). Naime, temperature dekompozicije T5 (Tabela 1) su manje od onih povezanih sa prekursor uzorkom sa nižim vrednostima SS [113].

Utvrđeno je da je temperatura početka dekompozicije za uzorak celuloze triacetata sa SS = 2,92 252 °C [114], tako da možemo videti da su vrednosti T_{in} navedene u Tabeli 1 veoma bliske pomenutoj vrednosti i stoga se visoko cene za naš uzorak, sa SS ~ 2,8. To je tesno povezano sa kristalnošću. Dakle, sa povećanjem SS, kristalnost se smanjuje [115]. U tom smislu, smanjenje kristalnosti za naš uzorak (Slika 4 a)) (ponašanje polukristalnosti) ukazuje na smanjenje hidroksilnih grupa (što je naznačeno smanjenom intenzitetom FTIR trake smeštene na ~ 3468 cm^{-1} , označeno kao "slaba vodonična veza" (Slika 3)), što dovodi do manje organizacije lanaca, smanjenja intermolekularnih interakcija putem vodonične veze i samim tim do smanjenja kristalnosti. Sve ovo je potvrđeno ranijim rezultatima korišćenjem FTIR i XRD analiza. Pomenute činjenice takođe se odražavaju u vrednostima indeksa otpornosti na toplotu (THRI) (Tabela 1). Na osnovu aktuelne diskusije, acetilne grupe smanjuju intenzitet formiranja vodoničnih veza i zbog toga su potrebne niže temperature (Tabela 1) za početak događaja staklene tranzicione temperature - T_g .

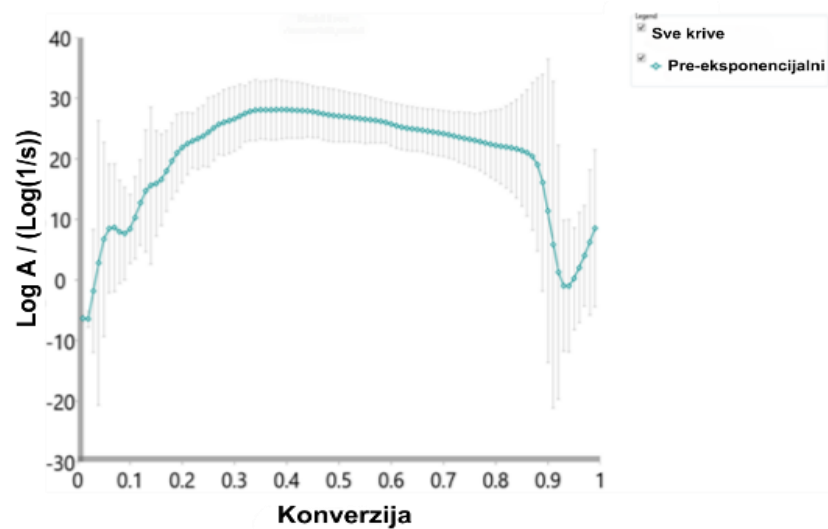
3.3.4. Kinetička analiza procesa devolatilizacije

3.3.4.1. "Model free" rezultati

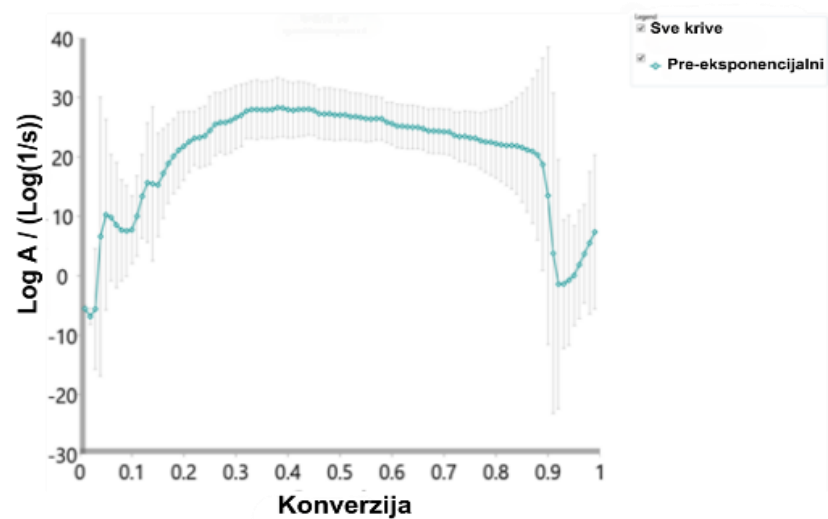
Slike 9 a) - b) i c) - d) prikazuju izokonverzacijsku zavisnost aktivacionih energija (E_a) i logaritma pre-ekspotencijalnih faktora ($\log A$), redom, za proces pirolize uzoraka r-CAF, dobijene diferencijalnom Friedmanovom (FR) i Vjazovkinovom (VY) "model free" (izokonverzacijskom) metodom.



c) FR



d) VY



Slika 9. Izokonverzijska zavisnost aktivacionih energija (E_a) i logaritma pre-eksponencijalnih faktora ($\log A$) korišćenjem Friedmanove (FR) a) i c) i Vjazovkinove (VY) b) i d) "Model free" (izokonverzijske) metode, redom, za proces pirolize (devolatilizacije) r-CAF uzorka.

Svi prikazani grafikoni izotermske analize/modela slobodne energije (Slika 9 a) - d)) koji se odnose na ponašanje vrednosti E_a i $\log A$ tokom pirolize, pokazuju veoma kompleksnu kinetiku kako konverzija napreduje. Analizom prikazanih grafikona za obe korišćene metode, uočava se postojanje više zona reakcije u kojima kinetički parametri pokazuju promene sa konverzijom (α). Ove promene mogu se sumirati kroz sledeće važne tačke:

a) Pri veoma niskim vrednostima konverzije ($\alpha = 0,01 - 0,02$; $\Delta T = 76,66 \text{ }^\circ\text{C} - 133,77 \text{ }^\circ\text{C}$), primećene su izuzetno niske negativne vrednosti E_a i $\log A$ (Slika 7 a) - d)). Ovo ponašanje nije neuobičajeno, s obzirom da se vezujuća vlaga na površini brzo oslobađa i gotovo da ne postoji stvarna energetska barijera. To proizilazi iz važnih činjenica: prvi endotermni događaj vidljiv na krivuljama DTA (Slika 6 c)) i DSC (Slika 7) odgovara desorpciji vode. Ovaj događaj se javlja na različitim temperaturama u zavisnosti od stepena supstitucije (SS) uzorka. Varijanca vrednosti vrha desorpcije kod polimera može se objasniti različitim sposobnostima zadržavanja vode i interakcijom polimera-voda. Rezultati jasno pokazuju da uzorak sa visokim SS ima nisku vrednost temperature desorpcije (iz Slike 6 c) iznosi $69,76 \text{ }^\circ\text{C}$, dok je iz Slika 7 čak $27 \text{ }^\circ\text{C}$). Acetilacijom se OH grupa zamenjuje acetatnim grupama, čime se sprečava jaka interakcija hidroksilnih grupa prisutnih u CA lancu putem vodoničnih veza. Na taj način, preostala vlaga izgleda da je izolovana i brzo napušta sistem, bez postojanja energetske barijere koja bi je usporavala. Za čistu celulozu, ove interakcije bi bile izuzetno intenzivne.

b) Sa povećanjem konverzije i temperature ($\alpha = 0,03 - 0,08$; $\Delta T = 147,46 \text{ }^\circ\text{C} - 185,20 \text{ }^\circ\text{C}$), ulazimo u zonu reakcije u kojoj se odvija dekompozicija plastifikatora. U ovom opsegu konverzije, vrednost E_a (kada se koristi FR metoda (Slika 7a)) (slična situacija važi i za VY metodu) povećava se od $18,685 \text{ kJ/mol}$ do $100,054 \text{ kJ/mol}$, dok je za plastifikator TA (triacetin) aktivaciona energija za njegovo isparavanje izmerena kao $65,12 \text{ kJ/mol}$ [116]. Treba napomenuti da izlaganje TA u prisustvu metala može dovesti do značajnih promena u ograničavajućim koracima gasne dekompozicije TA, pretvarajući ih u autokatalitički scenario, dok istovremeno smanjuje nominalnu aktivacionu energiju i menja visinu barijere. TA sadrži esterske grupe koje su manje reaktivne od hidroksilnih grupa, što smanjuje njihovu interakciju sa amorfnom površinom na nivo sličan disperziji.

c) Povećanjem temperature i vrednosti konverzije ($\Delta T = 189,31 \text{ }^\circ\text{C} - 250,66 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 0,09 - 0,15$), ulazi se u zonu reakcije dobijanja piroliznih produkata iz termičke dekompozicije TA, koja se intenzivno odvija u gasnoj fazi. U ovom slučaju, aktivaciona energija se povećava od 99,311 kJ/mol do 193,66 kJ/mol. Mogući reakcioni put koji uključuje dekompoziciju TA strukture je dekompozicija triacetina eliminacijom sirćetne kiseline [117]. Energija potrebna za ovaj proces iznosi 192,9 kJ/mol [117], što je u skladu sa našim rezultatima (Slika 9a). Prema ovom reakcionom mehanizmu, sirćetna kiselina može biti eliminisana iz TA, formirajući prop-1-en-1,3-diil diacetat (napomena: ovo jedinjenje može postojati u dva stereoisomera - cis i trans). Međutim, ovaj međuprodukt može dalje reagovati putem unutrašnje reorganizacije prop-1-en-1,3-diil diacetata u 2-formil-3-oksobutil acetat, sa vrednošću E_a od 202,09 kJ/mol [117], što u našem slučaju odgovara E_a vrednosti od 202,702 kJ/mol pri $\alpha = 0,16$ ($\sim 254,61 \text{ }^\circ\text{C}$). Takođe je moguće da nastali međuprodukt dekomponuje u sirćetnu anhidridu i akrolein (akrolein je poznati zagađivač vazduha) [118], sa nešto većom aktivacionom energijom (210,04 kJ/mol) [117], gde za naše podatke, vrednost E_a iznosi 219,265 kJ/mol pri $\alpha = 0,17$ ($\sim 261,16 \text{ }^\circ\text{C}$).

d) Sledeća zona reakcije obuhvata termičku dekompoziciju celuloznog triacetata (CTA) (približno od $\alpha \sim 0,16$ do $\alpha \sim 0,37$ u temperaturnom opsegu $\Delta T \sim 254,61 \text{ }^\circ\text{C} - 319,25 \text{ }^\circ\text{C}$) sa povećanjem aktivacione energije (E_a) sa približno 202,702/219,265 kJ/mol do 349,922 kJ/mol (Slika 6a). Budući da acetatne grupe mogu učiniti celulozu stabilnijom, za njihovo uklanjanje sa skeleta celuloze potrebno je veće energetske ulaganje, što dovodi do povećanja aktivacione energije u ovoj regiji. Za razliku od celuloze, kod CTA prisustvo acetatnih supstituenata može značajno uticati na tok dekompozicije blokiranjem formiranja 1-6 glukozanskih veza. Utvrđeno je da se sa porastom vrednosti SS aktivaciona energija postepeno povećava, zahtevajući veći energetske unos za pokretanje procesa deacetilacije [119]. Najverovatnije je da će prva acetatna grupa koja se ukloni sa određene prstenaste jedinice biti ona vezana za pozicije C2 ili C3. Ako eliminacija prve acetatne grupe bude praćena eliminacijom one vezane za poziciju C6, formiraće se periferni olefinski veznik na poziciji 5,6, koji, budući da se nalazi van prstena, neće nužno dovoditi do njegove

nestabilnosti. U ovoj fazi možemo pretpostaviti da se eliminacija acetatnih grupa odvija bez disintegracije prstenaste jedinice.

e) Sledeća, nešto šira zona reakcije promene E_a sa konverzijom (α) obuhvata opseg α između 0,38 i 0,87 ($\Delta T = 320,51 \text{ }^\circ\text{C} - 363,07 \text{ }^\circ\text{C}$), gde postoji postepeno smanjenje vrednosti aktivacione energije, sa $E_a = 350,603 \text{ kJ/mol}$ do $E_a = 274,857 \text{ kJ/mol}$ (Slika 5a). Ova faza verovatno uključuje termički indukovane reakcije na segmentu skeletnog lanca putem procesa prekida lanca.

U početnoj fazi ovog procesa, primećuje se formiranje katrana kao dominantnog produkta. Ovaj proces može uključivati gubitak acetatnih supstituenata (prethodna faza), što rezultira nekom vrstom nenaseljavanja (detaselaža) na molekuli, što je neophodan prekursor za proces prekida lanca u CTA.

U tom slučaju, najverovatnije je da prekid β (1 \rightarrow 4) glikozidne veze (glikozidni prekid) [120] između dva prstena daje 1,2-nenaseljene vrste koje mogu reagovati sa molekulima fenilhidrazina (formiranim unutar katranske frakcije) [121]. U ovom slučaju, najverovatnije se očekuje formiranje stabilnog produkta, putem pomeranja dvostruke veze i anhidro-prstenastog zatvaranja.

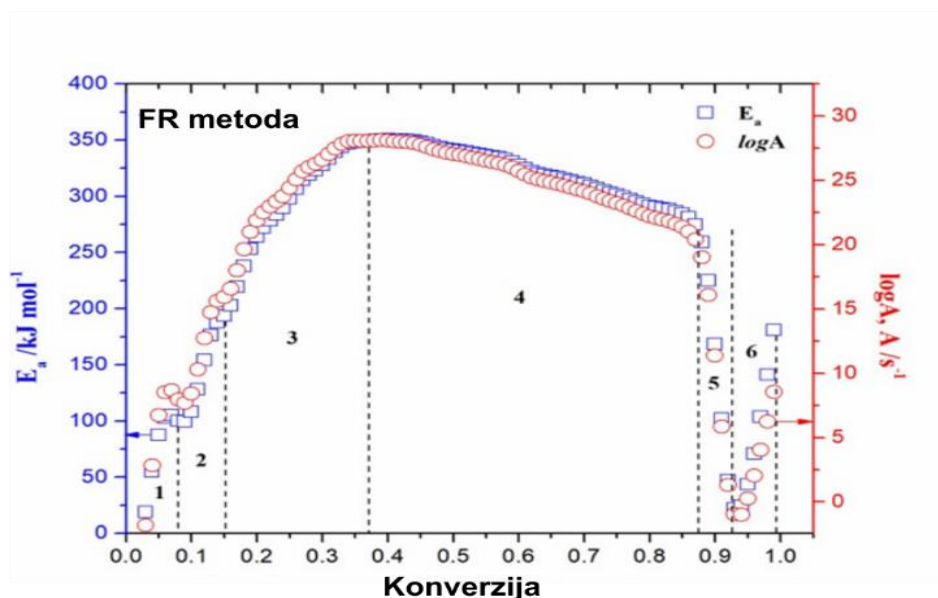
f) Sa daljim intenziviranjem procesa, u opsegu konverzije $\alpha = 0,88 - 0,93$ i $\Delta T = 364,29 \text{ }^\circ\text{C} - 401,22 \text{ }^\circ\text{C}$, dolazi do naglog pada vrednosti aktivacione energije, od približno $E_a = 259,279 \text{ kJ/mol}$ do $E_a = 21,664 \text{ kJ/mol}$ (Slika 7a). U ovoj fazi dolazi do formiranja karbonskog ostatka. Naime, u ovoj zoni reakcije, hemijski fragment koji nastaje procesom prekida glikozidne veze verovatno je vrsta u oksidovanom obliku kao pirilijum ($\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$), gde dominira dekarbonilaciona reakcija (oslobađanje CO gasa) [122]. Ove transformacije verovatno se odvijaju iznad $360 \text{ }^\circ\text{C}$ i označavaju završnu fazu ekstenzivnog gubitka mase u procesu dekompozicije (Slika 6).

g) Na samom kraju procesa dekompozicije iznad $\alpha = 0,93$ ($T > 402 \text{ }^\circ\text{C}$) dolazi do povećanja vrednosti aktivacione energije (od $E_a = 24,245 \text{ kJ/mol}$ do $E_a = 180,950 \text{ kJ/mol}$ (pri $\alpha = 0,99$)). Razlog za ovakvo ponašanje leži u činjenici da se odvija sekundarna dekompozicija katranskog materijala, što takođe značajno doprinosi formiranju ostatka. Možemo

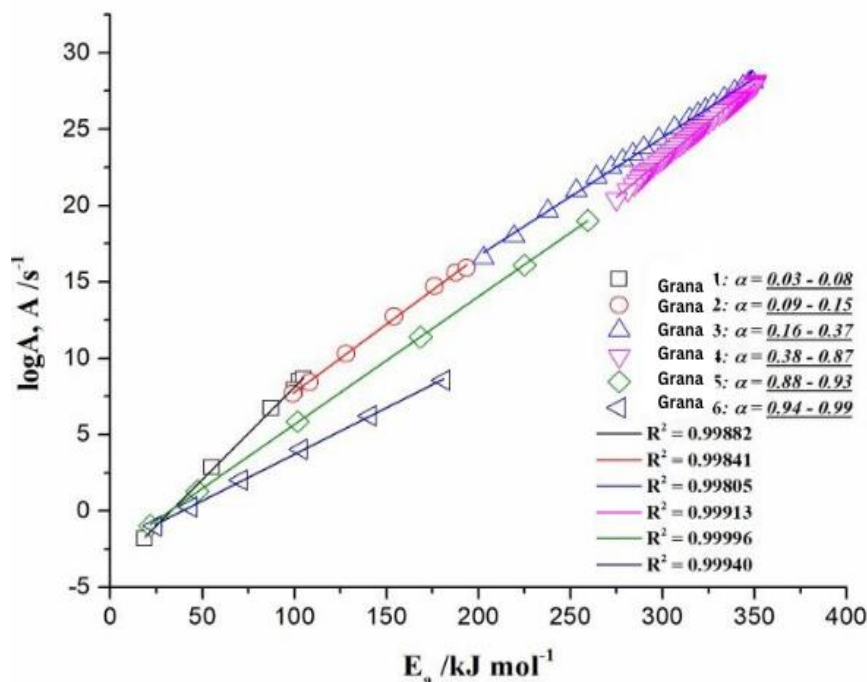
pretpostaviti da je kiseonik prisutan u kondenzacionim vrstama, pa čvrsti ostaci imaju karakteristike negrafitnog materijala. To se jasno može videti iz analize XRD prikazane na Slici 3b za karbonizovan uzorak, s obzirom na pojavu ravni (002), (100) i (101).

Prikazani su sveukupni stadijumi termičke dekompozicije uzorka r-CAF na slici 9a, kroz evoluciju $E_a/\log A$ - konverzije na simultani način, koristeći Friedmanov (FR) model bez korišćenja kinetičkih parametara. Na Slici 10 a je isključen korak odstranjivanja vode. Slika 8 b prikazuje odnos između kinetičkih parametara ($\log A$ i E_a) u odnosu na kinetički efekat kompenzacije (KEK) [123]. Može se primetiti na Slici 8 b da postoji formiranje KEK "petlje", koja obuhvata opisane stadijume dekompozicije, osim stadijuma navedenog pod stavkom a) (koji je zanemaren u ovom analitičkom pristupu).

a)



b)



Slika 10. a) Grafički prikaz stadijuma termičke dekompozicije uzorka r-CAF kroz evoluciju vrednosti $E_a/\log A$ dobijenih FR metodom, prema stavkama (videti gore): b) ("1"), c) ("2"), d) ("3"), e) ("4"), f) ("5") i g) ("6"); b) Kinetički efekat kompenzacije (KEK) "petlja" formirana varijacijom kinetičkih parametara tokom termičke dekompozicije uzorka r-CAF (odgovarajući KEK "grane" su naznačene zajedno sa vrednostima R^2).

Dobijene tačke na pravim linijama ukazuju na prisustvo KEK, ali sa različitim stepenom linearne korelacije (vrednost R^2) između $\log A$ i E_a vrednosti (Slika 10 b). Naime, za grane 4, 5 i 6 postoji snažna kompenzacija između kinetičkih parametara ($R^2 > 0.999$), dok za grane 1, 2 i 3 postoji slaba kompenzacija ($R^2 < 0.999$). Najviša korelacija dobijena je za granu 5, koja je povezana sa formiranjem karbonizovanog ostataka (ugaljivanje). Da bi se objasnila snažna kompenzacija, posebno vezana za stadijume formiranja biočara (grane 5 i 6 na Slici 10 b), moramo poći od pretpostavke prisustva metalnog katalizatora u kontaktu sa površinom ugljeničnog materijala. Naime, sa povećanjem temperature, lokacije sa visokom barijerom

za reakciju mogu postati aktivne. Kao rezultat, pri nižim temperaturama brzina procesa je tada uticana od strane lokacija sa nižim energetskim barijerama za reakciju. Dalje, pri višim temperaturama brzina procesa je uticana i od strane lokacija sa visokim i niskim energetskim barijerama, što dovodi do istovremenog povećanja broja lokacija (veći $\log A$) i barijere reakcije, jer i visoko i niskoenergetske lokacije doprinose brzini procesa (veći E_a). Verovatno postoje dve vrste lokacija, jedna koja uključuje metalni katalizator + biočar, i druga, koja uključuje samo biočar (bez metalnog entiteta).

Distribucija aktivnih lokacija sa različitim energijama zavisi od interakcije metala/biočara. Stoga, postojanje snažne kompenzacije proizlazi iz specifičnog slučaja, odnosno katalitički proizvedenog biočara. S druge strane, postojanje slabe kompenzacije ne znači da nema KEK, već znači da postoji varijacija molekularnog poređenja. Ovo je povezano sa sličnim posmatranjem nazvanim entalpijsko-entropijska kompenzacija [124], koja povezuje smanjenje entalpije (eksotermične promene) sa čvršćim vezivanjem, a samim tim i sa manjom entropijom (slobodom kretanja). U tom kontekstu, vrednosti termodinamičkih parametara (promena standardne aktivacione entalpije, ΔH_o , promena standardne aktivacione entropije, ΔS_o , i promena standardne Gibsove slobodne energije, ΔG_o) su izračunate korišćenjem Eyringovih jednačina [125] na sledeći način:

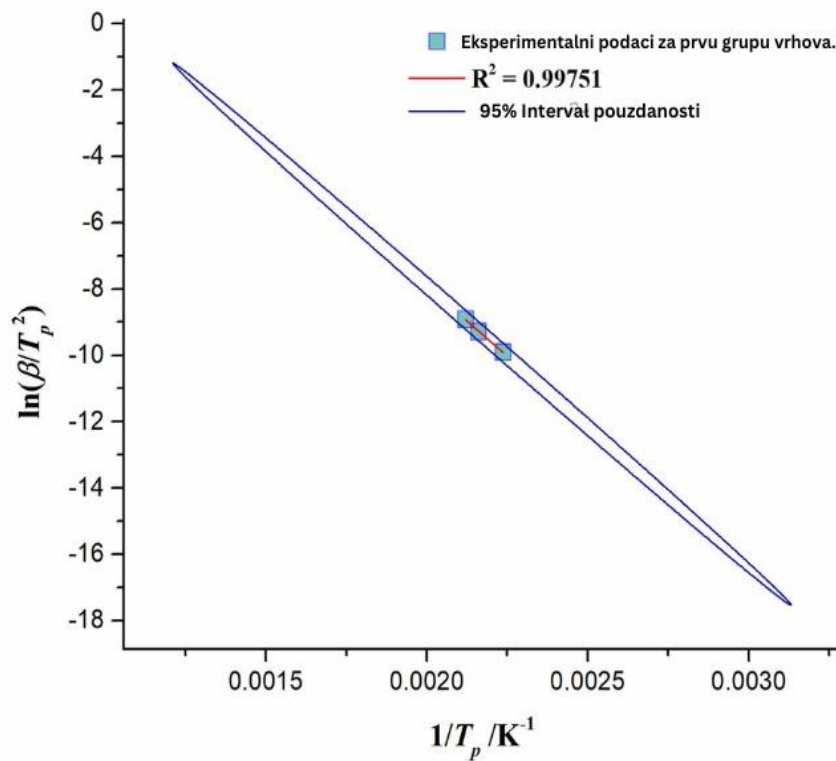
$$\Delta H_o = E_a - RT_{max}, \quad (9)$$

$$\Delta G_o = E_a + RT_{max} \cdot \ln (k_B \cdot T_{max}), \quad (10)$$

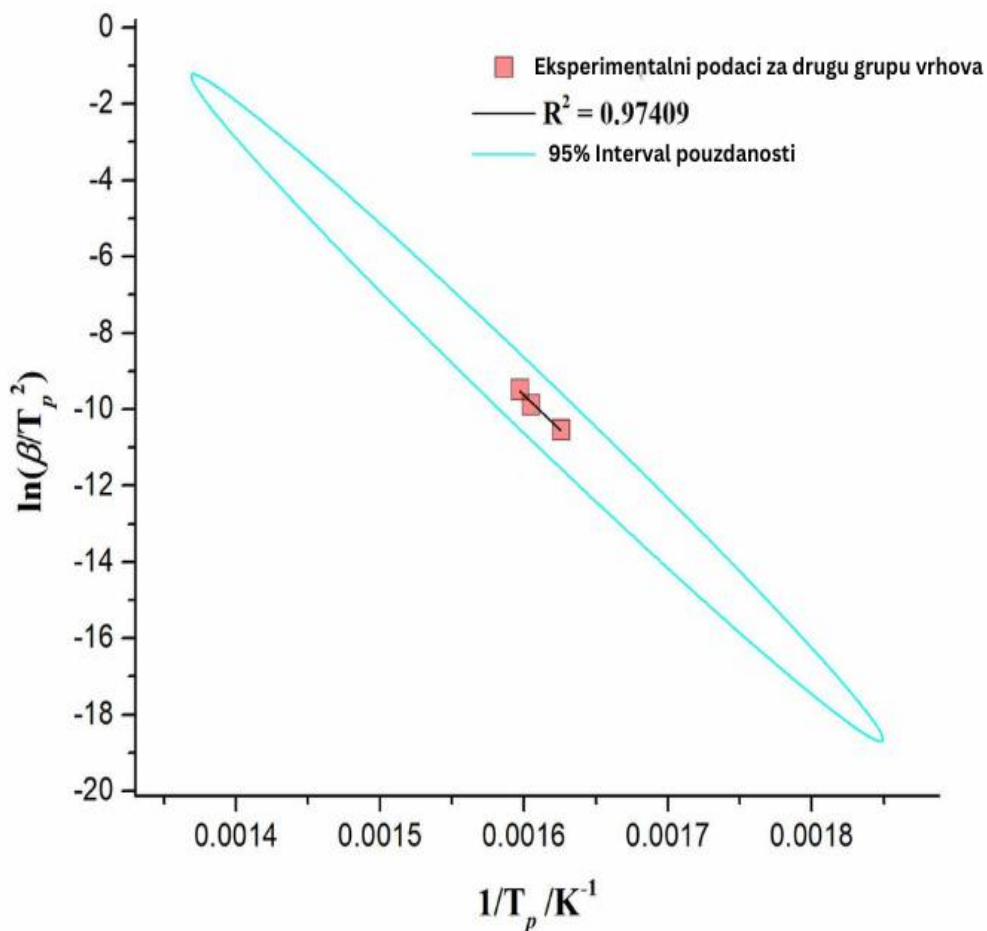
$$\Delta S_o = \Delta H_o - \Delta G_o, \quad (11)$$

gde je T_{max} maksimalna temperatura razlaganja (K), k_B je Boltzmanova konstanta ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), h je Planckova konstanta ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$). Vrednosti T_{max} se određuju na osnovu apsolutnih krivih konverzije (Slika 5 b)) za prvu grupu vrhova i drugu grupu vrhova, redom. Aktivaciona energija (E_a) i pre-eksponencijalni faktor (A) se

izračunavaju metodom Kissingerovih dijagrama (ASTM E 2890) [126]. Kissingerovi dijagrami konstruisani pri različitim brzinama zagrevanja za prvu grupu vrhova i drugu grupu vrhova (Slika 6 b)) prikazani su na Slikama 11 i 12, redom.



Slika 11. Kissingerov grafik za proces termičke dekompozicije uzorka r-CAF pri različitim brzinama zagrevanja ($\beta = 10, 20$ i 30 K/min), uključujući prvu grupu vrhova na Slici 4b) (Vrednosti kinetičkih parametara: $E_a = 70.69 \pm 0.30 \text{ kJ mol}^{-1}$; $A = 1.27 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$).



Slika 12. Kissingerov grafikon za proces termičke dekompozicije uzorka r-CAF pri različitim brzinama zagrevanja ($\beta = 10, 20$ i 30 K/min), uključujući drugu grupu vrhova na Slici 6b) (Vrednosti kinetičkih parametara: $E_a = 300.34 \pm 4.14$ kJ mol⁻¹; $A = 4.98 \times 10^{23}$ s⁻¹).

Tabela 2 navodi vrednosti T_{max} , ΔH_o , ΔG_o i ΔS_o koje su procenjene za prvu i drugu grupu vrhova koji se nalaze na Slici 6 b), uzimajući u obzir proces termalne dekompozicije uz različite brzine zagrevanja ($\beta = 10, 20$ i 30 K/min). Za izračunavanje termodinamičkih parametara, vrednosti E_a i A su preuzete iz Kissingerove metode (ove vrednosti su takođe prikazane u natpisima Slika 11 i 12).

Tabela 2. Vrednosti T_{max} , ΔH^o , ΔG^o i ΔS^o koje se odnose na prvu i drugu grupu vrhova pri različitim brzinama zagrevanja (Slika 6 b)).

1 st Grupa vrhova				
β (K/min)	T_{max} (°C)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
10	174.03(447.18) ^a	66.97	129.46	-139.74
20	189.87(463.02) ^a	66.84	131.67	-140.03
30	198.48(471.63) ^a	66.77	132.88	-140.18
Srednja vrednost	187.46(460.61)^a	66.86	131.34	-139.98
2 nd Grupa vrhova				
β (K/min)	T_{max} (°C)	ΔH^o (kJ mol ⁻¹)	ΔG^o (kJ mol ⁻¹)	ΔS^o (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
10	342.00(615.15) ^a	295.23	175.63	+194.41
20	350.00(623.15) ^a	295.16	174.08	+194.30
30	353.00(626.15) ^a	295.13	173.50	+194.26
Srednja vrednost	348.33(621.48)^a	295.17	174.40	+194.32

^a Vrednosti u zagradama (...), izražene u Kelvinima.

^b 1st grupa vrhova: $E_a = 70.69 \pm 0.30$ kJ mol⁻¹; $A = 1.27 \times 10^6$ s⁻¹.

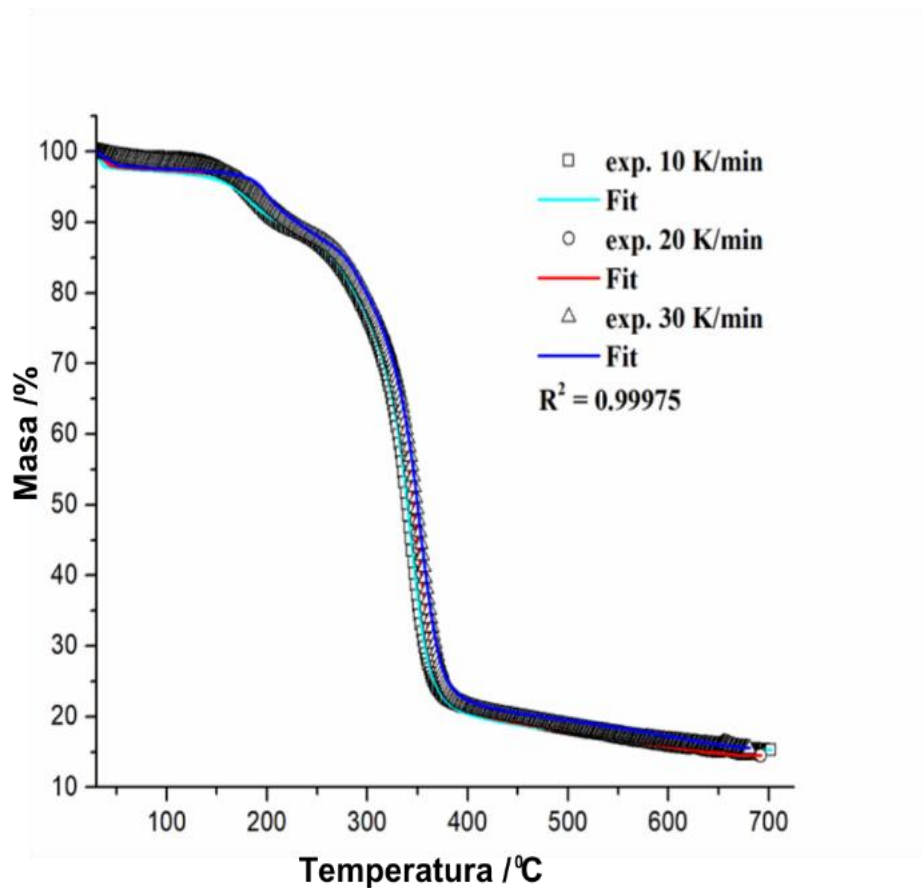
^c 2nd grupa vrhova: $E_a = 300.34 \pm 4.14$ kJ mol⁻¹; $A = 4.98 \times 10^{23}$ s⁻¹.

Iz rezultata prikazanih u Tabeli 2 može se primetiti značajna razlika u vrednostima ΔH^o između dve reakcione zone. S obzirom na to da ΔH^o predstavlja ukupnu količinu apsorbovane toplote između reaktanata i aktiviranog kompleksa, pozitivne vrednosti u oba slučaja ukazuju da je potrebno apsorbovati spoljnu energiju kako bi se ovi reaktanti podigli na svoje prelazno stanje. Međutim, za drugu grupu vrhova, ova potreba je mnogo veća. Inače, vrednost ΔH^o zavisi od sastava finalnih proizvoda dobijenih u odgovarajućim reakcionim zonama tokom pirolize uzorka r-CAF. To se može povezati sa razbijanjem prethodnih i

stvaranjem novih hemijskih veza. Na primer, energija disocijacije potrebna za razbijanje sekundarne C-C veze u reaktantu iznosi 355 kJ/mol [127], tako da su ove potrebe veće količine energije karakteristične za reakcije u drugoj reakcionoj zoni (druga grupa vrhova), kao što je pomenuto u prethodnoj diskusiji. Poštujući njihovu reaktivnost, prva zona (reakcije povezane sa prvom grupom vrhova) je značajno reaktivnija u odnosu na drugu. U oba slučaja, pozitivne i veće vrednosti ΔG_0 ukazuju da su sve reakcije na prelaznom stanju nespontane (Tabela 2). Količina ΔS_0 opisuje stepen nereda sistema, povezan sa formiranjem aktiviranog kompleksa.

U razmatranim slučajevima postoje negativni i pozitivni znaci promene standardne aktivacione entropije. U prvom slučaju, visoke negativne vrednosti entropije ukazuju na više uređen sistem u odnosu na drugi (Tabela 2), formirajući aktivirani kompleks sa više organizovane strukture u poređenju sa početnim jedinjenjem (manja vrednost ΔS_0 ukazuje na razvijeniji kompleks i formiranje više uređene strukture) [128]. Polazeći od početnog jedinjenja, vrednosti ΔS_0 koje se odnose na transformacije koje se odvijaju unutar prve grupe vrhova su negativne pri svim β vrednostima, što ukazuje da je struktura aktiviranog kompleksa iz prekursora više organizovana. Uzimajući u obzir ceo proces pirolize, postoje i negativne i pozitivne vrednosti ΔS_0 , što ukazuje da termalna dekompozicija r-CAF odražava izraženu kinetičku/termodinamičku kompleksnost. Za detaljniju analizu celokupnog mehanizma reakcije termalne dekompozicije r-CAF, upotreba modelno-zasnovane (fitiranje modela) kinetičke analize (ovaj pristup nema nedostatke koji se mogu primetiti pri korišćenju modelno-nezavisnih metoda (nepoznavanje kinetičke modelne funkcije pružiće nam informacije o pojedinačnim reakcionim koracima koji se odvijaju u kompleksnoj šemi pirolize).

Konačno, izvršen je postupak numeričke optimizacije procesa devolatilizacije na osnovu analize “model free” (Friedman (FR)). Slika 13 prikazuje poređenje eksperimentalnih i numerički optimizovanih TG-krivih pri različitim brzinama zagrevanja (10, 20 i 30 K/min) za proces termalne dekompozicije uzorka r-CAF.



Slika 13. prikazuje razliku između eksperimentalnih podataka (označenih simbolima) i numerički optimiziranih TG-krivulja (označenih punim linijama) za termičku dekompoziciju uzorka r-CAF. Numerička optimizacija je provedena koristeći kinetičke parametre dobijene iz model-free (Friedmanove) analize. Koeficijent kvaliteta prilagođavanja ($R^2 = 0.99975$) takođe je prikazan, što ukazuje na vrlo dobro slaganje između eksperimentalnih podataka i optimiziranih krivulja na grafiku.

Dobijeni rezultati (Slika 13) pokazuju da postoji dobro slaganje između eksperimentalnih i izračunatih TG-krivulja putem numeričke optimizacije korištenjem podataka iz model-free (Friedmanovog) pristupa (Slika 9 a) i c)). Ti rezultati potvrđuju visoku tačnost i pouzdanost dobijenih kinetičkih parametara korištenjem izokonzervacijske (model-free) analize. Kinetički parametri dobijeni ovim pristupom mogu se koristiti kao početni parametri za

pretraživanje najoptimalnijih reakcijskih modela koji realistično opisuju pojedinačne korake reakcije u složenoj pirolitičkoj šemi ispitivanog materijala (r-CAF).

3.3.4.2. Rezultati zasnovani na fitovanim kinetičkim modelima

Za rešavanje direktnog kinetičkog problema koristi se NETZSCH Kinetics Neo softver za pronalaženje mehanističke šeme koja realistično opisuje fizičko-hemijske transformacije sistema pod visokim temperaturama, na osnovu termoanalitičkih podataka. Softverski paket uključuje sledeće alate: "Model free" analiza (za rešavanje inverznog kinetičkog problema), razne metode zasnovane na ASTM standardima za procenu kinetičkih (Arrhenusovih) parametara, za pronalaženje najverovatnijeg statističkog tipa funkcije (Tabela 3) koja opisuje razmatrani proces (analiza zasnovana na modelu), program za razdvajanje vrhova radi dekompozicije višemodalnih krivulja na zasebne komponente (svaki vrh se može analizirati pojedinačno, a parametri vrhova kao što su oblik (Frazer-Suzuki, Gauss, Cauchy, Laplace itd.), položaj vrha (temperatura), visina, širina i površina mogu biti takođe prikazani), kao i za obavljanje prediktivnih izračunavanja. U okviru analize zasnovane na modelu, softver je sposoban da prikaže pojedinačne korake koji se dešavaju tokom kompleksne heterogene transformacije u temperaturnim segmentima gde se javljaju, kao i raspodelu koncentracije odgovarajućih hemijskih vrsta uključenih u reakciju. Da bi se dobile detaljnije informacije o kinetičkom mehanizmu pirolize uzorka r-CAF, koristila se metoda zasnovana na modelu (fitiranje modela). Korišćenjem multivarijantne nelinearne regresione metode (MVarNLRM) putem optimizacije reakcionih modela (Tabela 3) predložena je najbolja mehanistička šema za istraživani proces.

Tabela 3. Kinetičke funkcije modela (u diferencijalnom obliku analitičkih kinetičkih funkcija, $f(\alpha)$) korišćene u trenutnom radu, za računarski postupak u analizi zasnovanoj na modelu (prilagođavanje modela).

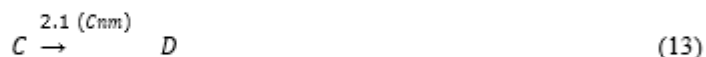
Model	Simbol	$f(\alpha)$
Reakcija kontrolisana faznom granicom (sušavajući disk, 1D)	R1/F0	$(1 - \alpha)^0$
Reakcija kontrolisana faznom granicom (sušavajući prostor, 2D)	R2	$2 \cdot (1 - \alpha)^{1/2}$
Reakcija kontrolisana faznom granicom (zapremina koja se smanjuje, 3D)	R3	$3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$
Slučajna nukleacija, zakon unimolekularne dekompozicije, hemijska reakcija prvog reda	F1	$(1 - \alpha)$
Hemijska reakcija drugog reda	F2	$(1 - \alpha)^2$
Hemijska reakcija reda n (n≠1)	F _n	$(1 - \alpha)^n$
Dvodimenzionalni rast jezgara (Avramijeva jednačina)	A2	$2 \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Trodimenzionalni rast jezgara (Avramijeva jednačina)	A3	$3 \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
n-dimenzionalna nukleacija (Avrami-Erofejeva jednačina)	A _n	$n \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$
Difuzija u jednoj dimenziji, Parabolični zakon	D1	$1/2\alpha$
Dvodimenzionalna difuzija, Valensi-jeva jednačina	D2	$1/[-\ln(1 - \alpha)]$
Trodimenzionalna difuzija, Valensi-jeva jednačina	D3	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3} / [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
Trodimenzionalna difuzija, Ginstling-Brounsteinova jednačina	D4	$(3/2)[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$
Prout-Tompkinsova jednačina	B1	$(1 - \alpha) \cdot \alpha$
Proširena Prout-Tompkinsova jednačina	B _n a	$(1 - \alpha)^n \cdot \alpha^n$
Prva reakcija reda sa autokatalizom	C1	$(1 + k_{cat} \cdot \alpha)(1 - \alpha)$
Reakcija reda n sa autokatalizom	C _n	$(1 + k_{cat} \cdot \alpha)(1 - \alpha)^n$
Reakcija reda n i stepena m sa autokatalizom	C _n m	$(1 - \alpha)^n \cdot \alpha^m$
Proširena Šestak-Bergenova (SB) jednačina	SB _n m _g	$(1 - \alpha)^n \cdot \alpha^m \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^g$
Kamal-Sourourova jednačina	KS	$(k_1 + k_2 \cdot \alpha^n)(1 - \alpha)^n$
Nakamurina kristalizacija	N _k (A _n + H-L)	$f(\alpha) \cdot K(T), f(\alpha) = n \cdot (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$, analitička zavisnost konstante brzine K(T), Hoffman-Lauritzenova (H-L) jednačina

Nakamurina kristalizacija $Nk (An + H-L)$ koristi se analitička zavisnost konstante brzine $K(T)$ prema Hoffman-Lauritzenovoj (H-L) teoriji (non-Arrhenius)

Šestak-Bergenova kristalizacija (SBC/SC) (SB + H-L) $f(\alpha) \cdot K(T), f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \cdot \alpha^m \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^q$, gde se koristi analitička zavisnost konstante brzine $K(T)$ prema Hoffman-Lauritzenovoj (H-L) teoriji

koristi se teorija (non-Arrhenius)

Na osnovu postupka pretraživanja u modelno zasnovanom pristupu, dobijena je najbolje statistički izvedena mehanistička šema, zajedno sa kinetičkim parametrima i doprinosom pojedinačnih koraka, kroz sledeću šemu koja je označena kao q, model, sa reakcionim funkcijama: An (n-dimenzionalna nukleacija (Avrami-Erofejev)), Cnm (n-ti red i m-ta potencija sa autokatalizom), Nk ($An + H-L$) (Nakamurina kristalizacija), $R3$ (reakcija pod kontrolom fazne granice (kontrahirajući volumen, 3D)) (Tabela 3). Predložena procesna šema sadrži dva pojedinačna reakciona koraka i jedan konsekutivni reakcioni korak, prikazani kako sledi:



gde su A, C i E reaktanti, F je međuproizvod, dok B, D i G predstavljaju krajnje proizvode. Niz jednačina navedenih gore ne mora pratiti redosled promena duž cele TG-krive, idući s leve na desnu stranu (Slika 9), strogo, već vrši prilagođavanje u skladu sa odgovarajućim temperaturnim segmentima reakcije. U narednim odeljcima ćemo razmotriti svaku fazu reakcije, ali prema redosledu njihovog pojavljivanja u odgovarajućim temperaturnim intervalima tokom pirolitičkog procesa. Tabela 3 navodi izračunate vrednosti kinetičkih parametara, kinetičkih eksponenata, redova reakcije i doprinosa svakog reakcionog koraka (Jednačine (12) - (14)) celokupnom pirolitičkom procesu uzorka r-CAF, koristeći MVarNLRM na dobijenim termoanalitičkim podacima.

Tabela 4. Rezultati kinetike zasnovane na modelu (fitiranje modela) za pirolitički proces uzorka r-CAF.

Model šeme, (q:, kod modela)	
A—B	
C—D	
E—F—G	
Koraci reakcije modela	
A → B	
C → D	
E → F	
F → G	
Korak: A → B	
Tip reakcije: A_n	
Aktivaciona energija (kJ mol ⁻¹)	335.470
Log(PreExp) (s ⁻¹)	27.079
Dimenzija , n	0.339

Doprinos	0.548
<hr/>	
Korak : C → D	
Tip reakcije : Cnm	
<hr/>	
Aktivaciona energija (kJ mol⁻¹)	265.076
Log(PreExp), A (s ⁻¹)	20.278
Red reakcije, n	13.969
Log(AutocatPreExp)	4.877
Autokatalitička moć, m	4.908
Doprinos	0.311
<hr/>	
Korak: E → F	
Tip reakcije: Nakamura	
<hr/>	
<i>K_G</i> (×1000) (K ²)	-58.613
Log(PreExp), A (s ⁻¹)	-1.233
Dimenzija, n	0.404
Tačka topljenja, <i>T_m</i> (°C)	258.500
Temperatura stakla, <i>T_g</i> (°C) ^a	10.000
<i>U</i> * (kJ mol ⁻¹)	6.300
Doprinos	0.073
<hr/>	
Korak: F → G	
Tip reakcije: R3	
<hr/>	
Aktivaciona energija (kJ mol⁻¹)	101.876
Log(PreExp), A (s ⁻¹)	9.214
Doprinos	0.068

T_g (staklena prelažna temperatura) određena kao "druga" staklena prelažna temperatura u uslovima podloženim podhladnjivanju.

- a) Konsekutivni reakcijski koraci koji se odvijaju preko jednačine (14) uključuju pirolitičku fazu r-CAF u temperaturnom rasponu od otprilike ΔT ~ 30 °C - 260 °C, pri čemu je reakcijski korak 3.1 opisan kinetikom Nakamura kristalizacije, s jednačinom koncentracije u obliku:

$$dtd(e \rightarrow f) n-1 = A \cdot n \cdot e^{(-\ln(e) \cdot n(T - (T-30)))} \cdot e^{-2T(T-T) \cdot U^* \cdot KG(T+Tm)} \quad (15)$$

gde je A pre-eksponencijalni faktor, n je Avramijev parametar dimenzije, U* je aktivaciona energija segmentalnog skoka (aktivaciona energija neophodna za difuziju makromolekula do kristalne faze u stanju topljenja) (ovaj parametar ima univerzalnu vrednost od 6.300 kJ/mol), $(T_g - 30) = T_\infty$ predstavlja hipotetičku temperaturu ispod koje molekularni lanac prestaje sa kretanjem, što se obično definiše kao $(T_g - 30)$ (K) (uzeto 30 K ispod temperature staklastog prelaza, T_g), KG je parametar nukleacije (u funkciji površinske slobodne energije; predstavlja aktivacionu energiju nukleacije za kristal sa kritičnom veličinom), koji je povezan sa preklopnom i bočnom površinskom energijom. U drugom eksponentnom članu sa desne strane jednačine (15) postoje oznake koje treba objasniti, kao što je $\Delta T = T_m - T$ što predstavlja podhlađivanje, dok je $f = 2T/(T + T_m)$ korekcionni faktor [129].

Nk (Nakamura) model reakcije sadrži kombinaciju Avramijevog modela nukleacije unutar Arhenijusovog ponašanja i ne-Arhenijusovog ponašanja koje se izražava kroz Lauritzen-Hoffman (L-H) teoriju nukleacije. Budući da jednačina (15) ima dva eksponentna člana, očigledno je da je zavisnost temperature rasta brzine nukleacije ne-Arhenijusovska. Predloženi kinetički model može se izraziti u opštoj jednačini brzinske reakcije, putem konverzije (α), kako sledi:

$$d\alpha/(n-1)dt = An(1-\alpha)\ln(1-\alpha)e^{(-R(T-T_g))}/(U^*K_Ge^{(-T\cdot\Delta T\cdot f)}), \quad (16)$$

gde je ovaj model približno definisan za temperaturni opseg između T_∞ i T_m . Ne-Arhenijusov pristup zasnovan na Hoffman-Lauritzen teoriji funkcioniše u celom opsegu kristalizacije, gde temperatura-zavisna konstanta brzine $K(T)$ može uključivati konstantu brzine u obliku $K(T) = A\exp(-E_a/RT)$, koja sledi Arhenijusov pristup, čak i sa negativnim vrednostima aktivacione energije ($E_a < 0$) (važi u malom temperaturnom opsegu, ispod temperature topljenja).

Ako posmatramo eksperimentalni opseg zagrevanja ispitivanog uzorka, koji je približno između 30 °C i 260 °C, i uzimajući u obzir rezultate “model free” analize, gore navedeni model obuhvata desorpciju vode, početno isparavanje plastifikatora, formiranje produkata

razgradnje plastifikatora kao i deacetilaciju. U tom slučaju, kinetički parametri dobijeni “model free” analizom, ali koji se odnose na stvarnu interpretaciju predloženog kinetičkog modela u razmatranom temperaturnom opsegu, trebaju se smatrati približnim, kao i parametri koji se odnose na Arrhenijusov pristup, jer je on ograničen na mali temperaturni opseg neposredno ispod temperature topljenja (kao da posmatramo taj deo procesa pod izotermnim uslovima). Stoga, Nk parametri navedeni u Tabeli 4 za reakcioni korak $E \rightarrow F$ mogu se smatrati onima koji imaju sopstvene efektivne vrednosti, nezavisno od onih dobijenih “model free” analizom.

U trenutnoj fazi procesa, pri razmatranju reakcionog koraka $E \rightarrow F$ kod plastificiranog CA-a, pretpostavlja se postojanje dvofaznog sistema, odnosno faze bogate CTA-om i faze bogate plastifikatorom. Volumenski udeli odvojenih faza mogu snažno zavisiti od sadržaja plastifikatora u CA sistemu. Budući da CA predstavlja polupriznati polimer, ima veliku dužinu upornosti. Stoga je moguće da postoji specifična fluktuacija koncentracije koja može biti povezana sa glavnim celuloznim lancem, pri čemu se plastifikator izbacuje iz lokalizovane CA bogate domene, na primer, snop celuloznih lanaca, a zatim raspršuje u drugu lokalizovanu domenu, zbog ponašanja glavnog lanca. Konačan rezultat može biti povezan sa stepenom izbacivanja plastifikatora. Naime, ako je plastificirani CA delimično mešiv sistem, tada će faza biti ili faza bogata CTA-om ili faza bogata plastifikatorom. Prethodno smo isključili tu mogućnost na osnovu rezultata, pretpostavljajući heterogenu disperziju komponenti. S obzirom na višu vrednost SS (~ 2.8), može se pretpostaviti da prisutna količina plastifikatora značajno poboljšava segmentnu pokretljivost, olakšava kristalnu perfekciju i formiranje novih kristala, što pogoduje procesu kristalizacije. Stoga se u pomenutom temperaturnom opsegu može očekivati razvoj kristalnosti u termički tretiranom CTA indukovanom plastifikatorom.

Korak reakcije $E \rightarrow F$ opisan u jednačini (14) može se pripisati izofaznim prelazima celuloze koji se dešavaju ispod temperature termičkog raspadanja [130]. Ovi prelazi zavise od procenjenih vrednosti temperature staklastog prelaza (T_g). U ovom slučaju, pronađene su dve vrednosti za T_g : $T_g = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tabela 4) i $T_g = 182.68 \text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 8). Eksperimentalno potvrđena vrednost za T_g je $T_g = 182.68 \text{ }^\circ\text{C}$. Druga vrednost $T_g = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ je teorijski određena

jer se nalazi van datog eksperimentalnog opsega. Linearni amorfni polimeri sa jednostavnom strukturom obično imaju jednu temperaturu staklastog prelaza, ali polimeri sa složenom strukturom, poput derivata celuloze, mogu imati višestruke izofazne prelaze.

U ovom slučaju, pojava "druge" Tg na mnogo nižoj temperaturi ($T_g = 10\text{ }^\circ\text{C}$) ukazuje na snažan efekat plastifikacije triacetina (TA) na celulozu triacetat (CTA). Povećanjem sadržaja plastifikatora, vrednosti Tg se mogu drastično sniziti [131,132]. Dobijen je odnos $T_g/T_m = 0.71$, što je karakteristično za derivate celuloze. Primarna temperatura staklastog prelaza (T_{g1}) za uzorak r-CAF određena je kao $T_g = 182.68\text{ }^\circ\text{C}$. Za čistu celulozu, ova temperatura stakla se kreće u opsegu od $217\text{ }^\circ\text{C}$ do $227\text{ }^\circ\text{C}$ [133]. Za celulozu, ovo se odnosi na primarnu α_1 tranziciju stakla [134].

"Druga" Tg (T_{g2}) odgovara SS (~ 2.8), uz čak +40 wt.% TA [95]. U situaciji sa značajnim povećanjem količine plastifikatora, verovatnoća pojave α -tranzicije (α -relaksacije) je izuzetno visoka, pomera se ka nižim temperaturama [95]. Stoga se razmatrani korak E \rightarrow F može pripisati prelazu staklo-guma uzorka i povezan je sa pokretima faze bogate CTA u delimično mešovitom sistemu (tako da delimično mešoviti sistem nije isključen, jer postoje dve Tg vrednosti (TA (wt.%) $\geq 40\%$)). Pojava Tg na niskoj temperaturi za plastifikovani uzorak CA ($T_g \sim 10\text{ }^\circ\text{C}$) je dokaz fenomena α -tranzicije, koji može suzbiti β -tranziciju [96]. Razmatrajući parametre u Tabeli 3 za Nk model, postoji negativna vrednost KG, što dovodi do povećanja drugog eksponencijalnog člana u jednačini (16) (nukleacijski član), (nukleacijska kontrola tokom transformacije), pri čemu dimenzioni parametar Avramijevog rasta $n = 0.404$ ukazuje na jednodimenzionalni rast jezgara kontrolisanih difuzijom (primarna kristalizacija). Ovaj događaj može se desiti na temperaturi do $T \approx 150\text{ }^\circ\text{C}$, gde prisustvo plastifikatora može ubrzati dinamiku kristalizacije CTA (nukleacija CTA je pod uticajem prisustva plastifikatora koji deluje kao "razređivač" za smešu CTA-TA). Treba napomenuti da je nukleacija početni korak u ovom procesu, u kojem se kristalne strukture počinju formirati unutar polimerske matrice. To je ključni korak u procesu kristalizacije jer određuje broj i veličinu kristalnih domena koje će se formirati. Kristalni domeni su regioni unutar materijala koji su sastavljeni od redovno raspoređenih, organizovanih molekula. Broj i veličina ovih domena mogu odrediti osobine datog materijala. Kada je nukleacija korak koji

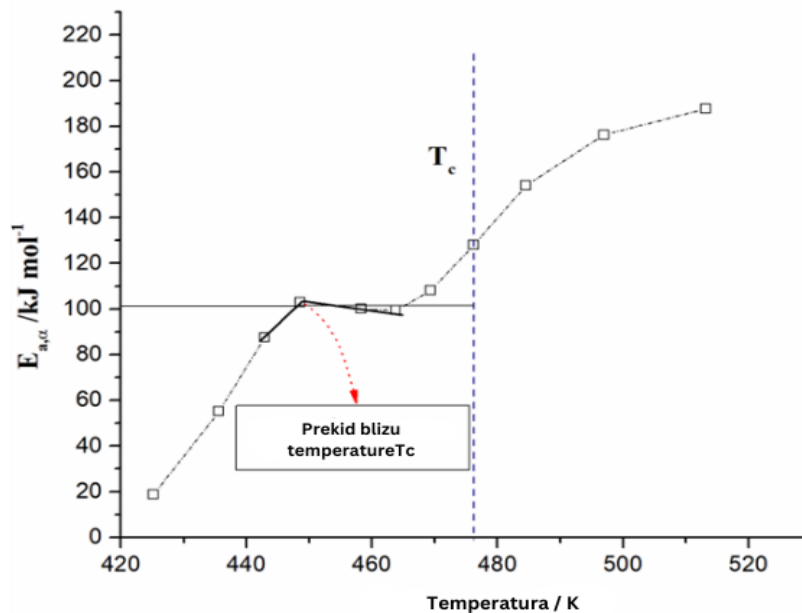
određuje brzinu reakcije, očekuje se negativna vrednost aktivacione energije (Tabela 4). To je zato što je brzina nukleacije osetljiva na podhlađivanje (razlika između temperature polimera i njegove temperature kristalizacije), dok je aktivaciona energija za nukleaciju obično niža od one za rast.

Osim toga, tokom procesa rasta sferulita, prisustvo metalnih čestica u uzorku r-CAF može delovati kao jezgro nukleacije za CTA i stvarati kristalne interfejse, što smanjuje veličinu jezgara sferulita i ubrzava proces kristalizacije CTA. Negativna i velika vrednost parametra nukleacije (KG) (Tabela 4) podržava prisustvo metalnih čestica, koje smanjuju energiju potrebnu za stvaranje nove kristalne površine i ubrzavaju brzinu kristalizacije CTA. Međutim, ako je količina metala prisutna u uzorku r-CAF velika, tada se čestice lako mogu agregirati (agregirati se zajedno), čime se smanjuje broj jezgara nukleacije i novih kristalnih površina, što može imati određeno inhibirajuće dejstvo na proces kristalizacije. S druge strane, $\log A$ ima negativnu vrednost ($= -1.233$), što daje negativan znak na celokupnoj desnoj strani jednačine (15) (i takođe jednačine (16)), pa ova količina može kontrolisati temperaturnu zavisnost brzine nukleacije u vezi sa strukturnom dinamikom. U tom kontekstu, ukupna brzina kristalizacije se smanjuje sa temperaturom, pa se kako temperatura napreduje, koncentracija "kristalizovanog" proizvoda (intermedijarni "F" (jednačina (14))) može smanjiti. Stoga je ova negativna vrednost u skladu sa anti-Arenijanovim ponašanjem koje se posmatra kod topljениčke kristalizacije, tj. brzina kristalizacije se smanjuje sa povećanjem temperature [135]. Stoga je zavisnost E_a - konverzija dobijena "model free" metodama izo-konverzije (Slika 9a) i b)) bliska izračunatim podacima za sledeći korak reakcije ($F \rightarrow G$ (Tabela 4)), ali postoji neka razlika za korak $E \rightarrow F$, koja je povezana sa dodatnim mehanizmom koji nije uzet u obzir u Lauritzen-Hofmanovoj (L-H) teoriji (ovaj dodatni mehanizam predstavlja n-dimenzionalni Avramijev model nukleacije i rasta (A_n)). Kada se razmatra korak $E \rightarrow F$, doprinos ovog koraka ukupnom procesu pirolize uzorka r-CAF je 7,3% (Tabela 4).

b) U konsektivnom nizu, sledeća reakcija se odvija kao korak 3.2 (Jednačina (14)), gde se opisuje reakcija koja je kontrolisana faznom granicom. Može se prikazati putem koncentracione jednačine u sledećem obliku:

$$d(f \rightarrow g) / dt = 2Ea \quad (17)$$

Ovaj model predstavlja promenu u mehanizmu kristalizacije koja zavisi od temperature, objašnjavajući prelazak od manje uređene faze (često nazvane α' -prelaz) u uređenu kristalnu fazu (često nazvanu α -prelaz). Prva faza se formira pri nižim temperaturama ($T_c < 204.12$ °C), dok se druga faza formira pri višim temperaturama ($T_c > 204.12$ °C). S obzirom na to da promena brzine kristalizacije obično ide u korak s promenom u mehanizmu kristalizacije, u ovom slučaju se može primetiti atipično usporenje rasta kristala prilikom ovog prelaza. Konkretno, zavisnost $E_{a,\alpha} - T$ koja je izračunata pomoću modela slobodnog pristupa (FR) (Slika 9) pokazuje prekid blizu kritične temperature (T_c), što ukazuje na pretpostavku o promeni mehanizma kristalizacije vrlo blizu T_c . Promena $E_{a,\alpha}(T)$ je moguća samo kada se parametar n (Tabela 4) zameni kao prilagodljivi parametar koji zavisi od temperature ($n(T)$). Samo u tom slučaju kombinacija An i L-H modela je validna za fizičko-hemijski opis prethodno razmatranog koraka reakcije ($E \rightarrow F$).



Slika 14. Zavisnost $E_{a,\alpha}(T)$ određena model-free (FR) analizom izvučena za uski temperaturni opseg oko T_c .

Prelazak koji opisuje prethodno analiziranu reakciju korak ($E \rightarrow F$) uključuje transformacijukristalita celuloze i (koji se opisuju modelom $Nk (An + L-H)$ (jednačina (15)) (sporija kristalizacija (uticaj linearnog rasta L-H) sa manje uređenim kristalitima)) u stabilniju formu, celulozu II, koja ima više uređenu strukturu (formiranje uređenih kristalita) [136], a to se opisuje reakcionim modelom izraženim kroz jednačinu (17). Ovaj proces se brzo odvija na površini čvrstog proizvoda. Reakcija je kontrolisana napredovanjem reakcione površine prema centru. Kako se reaktant (u ovom slučaju "intermedijarni proizvod" F (jednačina (14))) transformiše, zapremina kristala mora rasti brzinom proporcionalnom brzini faze granice, podignutom na snagu dimenzionalnosti rasta kristala ($n = 3$ (jednačina (17)), trodimenzionalni oblik). U ovom slučaju, dimenzionalnost kristalita celuloze verovatno se povećava u cilindrične karakteristike, što ukazuje na promenu veličine čestica reaktanta i to će promeniti stopu reakcije transformacije.

Na povećanje brzine transformacije celuloze I u celulozu II može snažno uticati prisustvo alkalnih metala [137] i proces deacetilacije. Ovaj korak karakteriše aktivaciona energija od 101.876 kJ/mol (Tabela 4) (ova vrednost dobijena analizom zasnovanom na modelu označena je na Slici 10 horizontalnom čvrstom linijom). Kada se uzme u obzir korak $F \rightarrow G$, doprinos ovog koraka celokupnom procesu pirolize uzorka r-CAF iznosi 6.8% (Tabela 4). Potvrda ovih transformacija prikazana je rezultatima u Tabeli 4, gde su dobijene negativne vrednosti aktivacione entropije, što ukazuje na mnogo organizovaniju strukturu koja se formira. U tom kontekstu, reakcioni put koji opisuje jednačina (14) predstavlja sintezu celuloznog alomorfa (celuloza II), gde glavnu intralancu H-vezu predstavlja H-veza sa pozicijom $O6-H\cdots O2$ [138]. Glavna pokretačka sila u aktuelnom slučaju predstavlja entropija, gde, ako obratimo pažnju na rezultate prikazane u Tabeli 4, visoko negativne vrednosti ΔS_0 (za temperature između 447.18 K i 471.63 K) utiču na smanjenje vrednosti ΔH_0 , jer što je temperatura veća, veći će biti proizvod $T \cdot \Delta S_0$.

c) Jednostruki put reakcije opisan jednakostima (12) (korak 1.1) karakteriše n -dimenzionalni model nukleacije (Avrami-Erofejev (Tabela 3)), kroz jednačinu koncentracije u obliku:

$$d(a \rightarrow b) = A n a [-\ln(a)] n \exp(-E_a/RT) \quad (18)$$

koja se odvija u temperaturnom rasponu od otprilike $\Delta T \sim 260 \text{ }^\circ\text{C} - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, sa kinetičkim parametrima vrednostima $E_a = 335.470 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\log A = 27.079$ i parametrom dimenzionalnosti $n = 0.339$ (Tabela 4).

Uočeni korak reakcije odvija se u visokoj temperaturnoj oblasti, gde se takođe odvija i početak paralelnog koraka reakcije 2.1 (Jed. (13)) koji se takođe odvija u ovoj oblasti. Ovi koraci verovatno pokazuju delimično preklapanje. Korak reakcije opisan mehanizmom putem Jednačine (18) može se pripisati glavnoj dekompozicionoj fazi, gde dolazi do pucanja važnih veza u strukturi CA. U navedenom temperaturnom opsegu, odvija se glavna dekompozicija celuloze, gde imamo najveći gubitak mase uzorka [139] (Slika 6). Model An ukazuje na "ubrzavajući" tip modela poput nukleacije koji se odnosi na mehanizam cepanja. Ovaj mehanizam uključuje cepanje lanca i isparavanje fragmenata kako bi se dobili gasoviti proizvodi. Dobijena aktivaciona energija (za korak reakcije opisan Jed. (18)) od $335.470 \text{ kJ mol}^{-1}$ dobijena je (Tabela 4) i odgovara proizvodnji levoglukoze (LG) ($\sim 327.47 \text{ kJ mol}^{-1}$ apsorpcije toplote) prema optimalnom putu [140]. Mehanizam uključuje prenos vodonikovog atoma iz hidroksilne grupe C6-OH na glikozidnu vezu u celobiozi, pri čemu se glikozidna veza kooperativno cepa. Istovremeno, $O\cdot$ se povezuje sa C1 da bi proizveo LG. Treba napomenuti da cepanje glikozidnih veza može dovesti do monofunkcionalnih i difunkcionalnih radikala. Ovaj stadijum proizvodi H_2O i CO_2 gas raspadanjem [141], dok struktura celuloze sadrži obilne $-HCOH$ fragmente, čije pucanje može generisati mnogo radikala poput $\cdot H$, $\cdot CO$ ili $\cdot CH$ i $\cdot OH$, koji mogu dalje reagovati i formirati gasovite proizvode. Analizirani korak predstavlja formiranje glavnog dela isparljive smole (LG, 1,6-anhidroglukoze). Dodatno, transglikozilacija može formirati celobiozan i celotrioza sa značajno nižim prinosom u odnosu na LG [142]. Spojevi koji sadrže dva ili više piranoznih prstena su komponente neparno-isparljive smole. Dobijeni kinetički parametri za korak 1.1 dobro se slažu sa rezultatima analize nezavisne od modela (Slike 9 i 10 a)), ali ovaj segment reakcije je najsporiji, pa se visoke vrednosti kinetičkih parametara (Tabela 4) mogu objasniti i akumulacijom jezgara u celulozi. S obzirom da se brzina pirolize povećava sa povećanjem

površine interfejsa između faze polimera celuloze i faze proizvoda, čak i nekoliko jezgara većih veličina može uzrokovati zaostajanje brzine pirolize. Doprinos ovog koraka celokupnom procesu pirolize uzorka r-CAF iznosi 54.8% (Tabela 4).

- d) Sledeći jednostruki reakcioni put opisan Jed. (13) (korak 2.1) karakteriše mehanizam n-tog reda i m-tog stepena sa autokatalizom (Tabela 3) koji se odvija u temperaturnom opsegu od otprilike $\Delta T \sim 300 \text{ }^\circ\text{C} - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ i može se prikazati koncentracionom jednačinom u obliku:

$$d(c \rightarrow d) = Acn[1 + AutocatPreExp \cdot dm]exp(-Ea) / (RT) \quad (19)$$

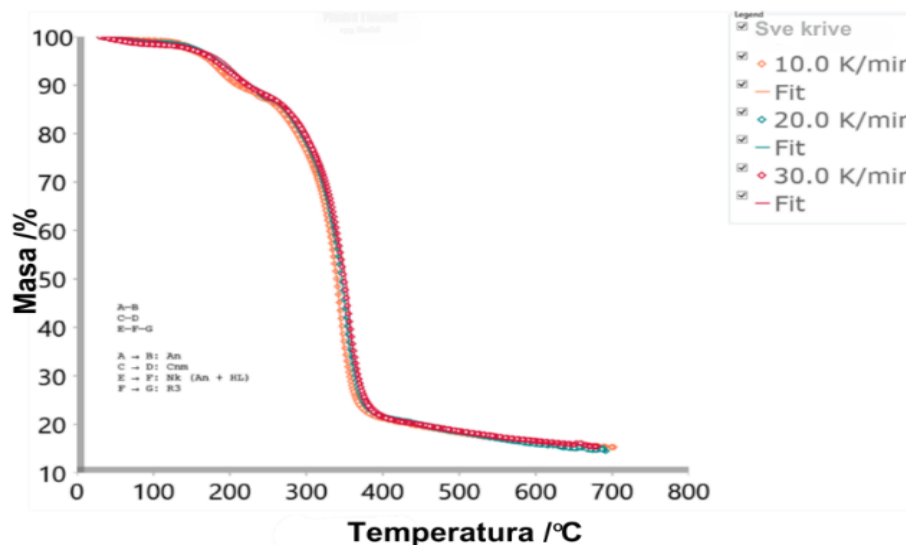
sa kinetičkim parametrima $Ea = 265.076 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\log A = 20.278$, reda reakcije $n = 13.969$, $\log(A)Autocat. = 4.877$ i eksponentom autokatalitičke snage $m = 4.908$ (Tabela 4). Ova reakcija se preklapa sa prethodno analiziranom, gde se egzotermični vrh (exo2, Slika 4 c)) na $348.84 \text{ }^\circ\text{C}$ može povezati sa nasumičnom disocijacijom veza u celuloznim lancima duž osovine vlakna - 1,4- β -glikozidnih veza. Dalje, veoma važna činjenica koju treba naglasiti je sledeća: katalitička reakcija $C \rightarrow D$ predstavlja hidrolitičku razgradnju celuloze kroz katalitičko cepanje glikozidnih veza, jer su glikozidne veze u molekulima celuloze veoma osetljive na kiselinski katalizovanu hidrolizu [143]. Naime, stepen ove osetljivosti varira u skladu sa pristupačnošću (amorfna ili kristalinska regija), vrstom kiseline i koncentracijom, kao i temperaturom. U našem slučaju, proces je karakterisan veoma visokim redom reakcije (~ 13.969 , što se odnosi na veliki broj reaktivnih centara u lancima), kao i većom vrednošću eksponenta autokatalitičke snage ($m \sim 4.908$), što je direktno povezano sa obilnom proizvodnjom produkata reakcije.

U ovom slučaju, katalizator kiselinske reakcije predstavlja prisustvo titanijum-dioksida (TiO_2) (videti rezultate iznad) u reakcionom sistemu, koji deluje kao katalizator za konverziju biomase koji je otporan na vodu [144]. Uticaj temperature i vlage (prisustvo tragova vodene pare) na katalizovanu dekompoziciju celuloznih derivata uz prisustvo TiO_2 može imati veliki

uticaj. Naime, više temperature, posebno uz visok udeo H_2O , će pojačati dekompoziciju [145]. Kao posledica ovog katalitičkog procesa, može se proizvesti mnoštvo vrednih jedinjenja [146]. Međutim, ovaj korak se širi do kraja celokupnog procesa pirolize (u visokotemperaturnom području), koji uključuje formiranje aromatičnih jedinjenja (proizvodnju biočara). Aromatizacija isparljivih jedinjenja se inicira na temperaturi od oko $T \sim 380 \text{ }^\circ\text{C}$, ali kao važna činjenica koju treba naglasiti, strukturna rekonstrukcija reagovalog sistema može se desiti na temperaturi oko $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (Slika 6 c)), formirajući obilne hemijske funkcionalnosti $C=O$ ili $(O)C-O$ (Slika 2) u biočaru [147]. Povećanje temperature iznad $T \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ dovodi do stabilne faze formiranog ugljena. Dobijeni rezultati se dobro slažu sa rezultatima dobijenim model-free analizom (Slike 9 i 10 a)), u blizini kraja razmatranog procesa (oko konverzije $\alpha \sim 0.90$).

Takođe treba napomenuti da je primenjena modelna analiza koja koristi pristup nelinearne regresije za termičku dekompoziciju uzorka r-CAF, i uzimajući u obzir da se procesi topljenja (videti vrednost T_m u Tabeli 4) i dekompozicije delimično preklapaju, predložena modelna šema kodirana kao q: (sa reakcionim koracima i kinetičkim modelima predstavljenim preko jednačina (12) - (14)) veoma uspešno opisuje kompletnu kinetiku pirolize ispitnog početnog materijala (prekursora). Validnost predloženog modela može se videti na Slici 10, gde je prikazano poređenje između eksperimentalnih i simuliranih (izračunatih) TG-krivih za uspostavljenu mehanističku šemu (jednačine (12) - (14)).

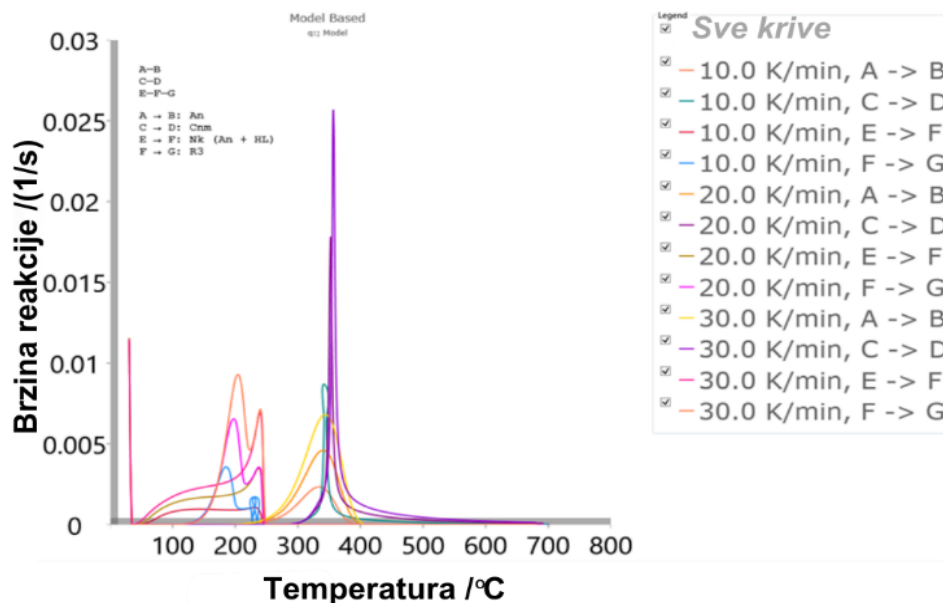
Iz dobijenih rezultata (Slika 15) može se videti da postoji visoka pouzdanost i preciznost optimizovanih vrednosti pirolize r-CAF-a, izvučenih iz modelne analize (fitovanja modela), kroz predloženu q: modelnu šemu (visoka vrednost R^2 (kvaliteta prilagođavanja)). Pored trenutne analize, Slika 16 a) prikazuje apsolutne brzine reakcija ($u \text{ s}^{-1}$) pojedinačnih koraka u funkciji temperature pirolize ($T \text{ u } ^\circ\text{C}$), gde je takođe naznačeno pojavljivanje svakog pojedinačnog koraka u skladu sa datom brzinom zagrevanja.



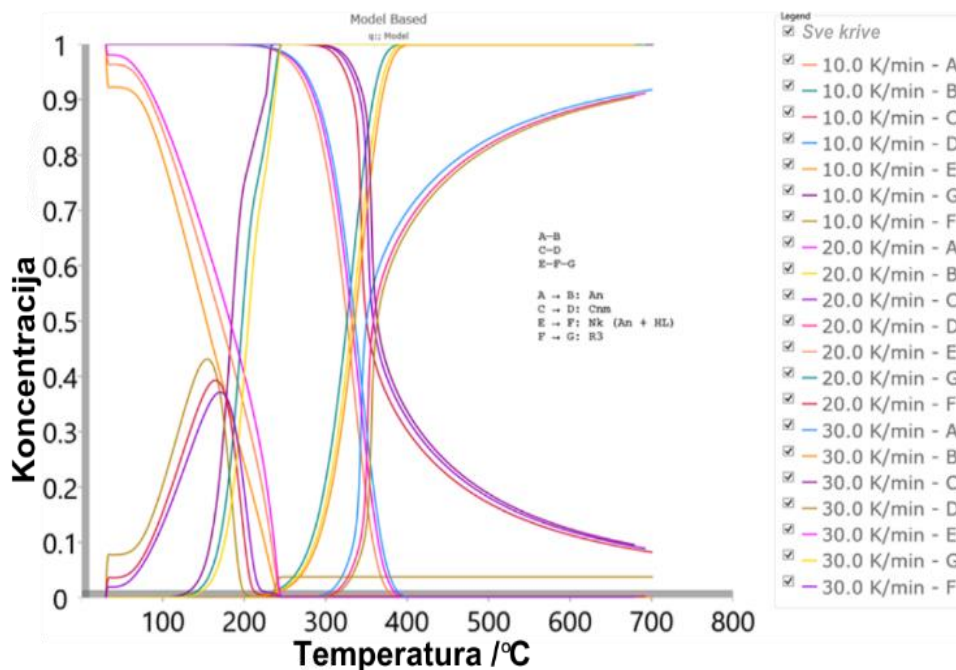
Slika 15. Eksperimentalni (o-bojene oznake) i simulirani (o-bojene pune linije) proces pirolize r-CAF-a, uzimajući u obzir q: modelnu šemu (jednačine (12) - (14)). Kvalitet prilagođavanja modela $R^2 = 0,99987$.

Može se primetiti da raspodela brzina reakcija vrsta koje se javljaju tokom procesa pirolize uzorka r-CAF-a (Slika 16 a)) potpuno odgovara diskutovanim fazama procesa, gde dvodelni vrh koji se proteže do temperature od otprilike 245/250 °C odgovara uzastopnim reakcijama opisanim jednačinom (14), što se i očekuje. S druge strane, dve jednostepene reakcije (jednačine (12) i (13)) pokazuju snažno preklapajuće ponašanje, posebno u užem opsegu temperatura između 350 °C i 400 °C. Treba napomenuti da reakcija $C \rightarrow D$ pri svim brzinama zagrevanja značajno doprinosi formiranju čvrstog (ugljeničnog) ostataka, posebno pri visokoj brzini zagrevanja, npr. 30 K/min. Za usmeravanje procesa ka formiranju biočara, preporučuju se više temperature (intenzivirane preko visoke vrednosti brzine zagrevanja), dok se za visokoprosnu proizvodnju katranskih proizvoda ovde preporučuju niže i/ili srednje temperature. Modifikacija korišćenih brzina zagrevanja je neophodna, imajući u vidu da je reakcija $A \rightarrow B$ najsporija pri primeni brzine zagrevanja od 10 K/min (niže zagrevanje uzorka). Potvrda ispravnosti i fizički izvodljivog mehanizma pirolize ispitivanog uzorka r-CAF jasno se vidi iz rezultata prikazanih na Slici 16 b). Raspodela normalizovanih koncentracija reakcionih vrsta u pirolitičkom sistemu pri svakoj brzini zagrevanja kao funkciji temperature pokazuje ispravnost (dokazuje realistički pristup) predloženog mehanističkog modela za termohemijsku konverziju filtera od celuloznih derivata.

a)



b)



Slika 16. a) Brzina reakcije (apsolutna) (1/s) u odnosu na temperaturu (°C) za pojedinačne reakcione korake unutar q: modela, za svaku od korišćenih brzina zagrevanja procesa pirolize r-CAF-a, b) Evolucija koncentracije (normalizovane) reakcionih vrsta u odnosu na temperaturu pirolize, gde raspodela koncentracija odgovara svakom reakcionom koraku u q: modelu, za svaku od korišćenih brzina zagrevanja.

3.4. Rezultati faze karbonizacije – Makroskopski (Large skale) eksperimenti

Ova sekcija obuhvata rezultate dobijene iz sinteze ugljeničnog materijala putem jednostavnog procesa karbonizacije, uključujući istraživanje morfologije i hemijskog sastava uzorka CA800(1h) korišćenjem SEM-EDX analize, kao i analizu poroznosti (BET) dobijenog materijala.

3.4.1. Rezultati karakterizacije uzorka SEM-EDX analizom

Morfološka struktura sintetizovanog karbonskog materijala CA800(1h) analizirana je SEM-om. SEM slike uzorka CA800(1h) sa različitim uvećanjima prikazane su na Slici 16 a) ($\times 100$), b) ($\times 180$) i c) ($\times 200$). Kao što se može videti sa priloženih SEM slika (Slika 16), morfologija dobijenog karbonskog materijala analizirana SEM-om snažno zavisi od prirode prekursora karbonskog materijala. Ugljenik proizveden iz prekursora na bazi celuloze pokazuje kompaktnu strukturu (Slika 17 a)). Postoje tipične monolitne strukture ugljenika sa veoma razvijenom poroznošću i mnogo velikih pora (Slika 17 b)), što potvrđuje uspešnu karbonizaciju vlakana prekursora. Očigledno je da sintetizovani materijal sadrži veći broj pora većih dimenzija, ali i manje pore.

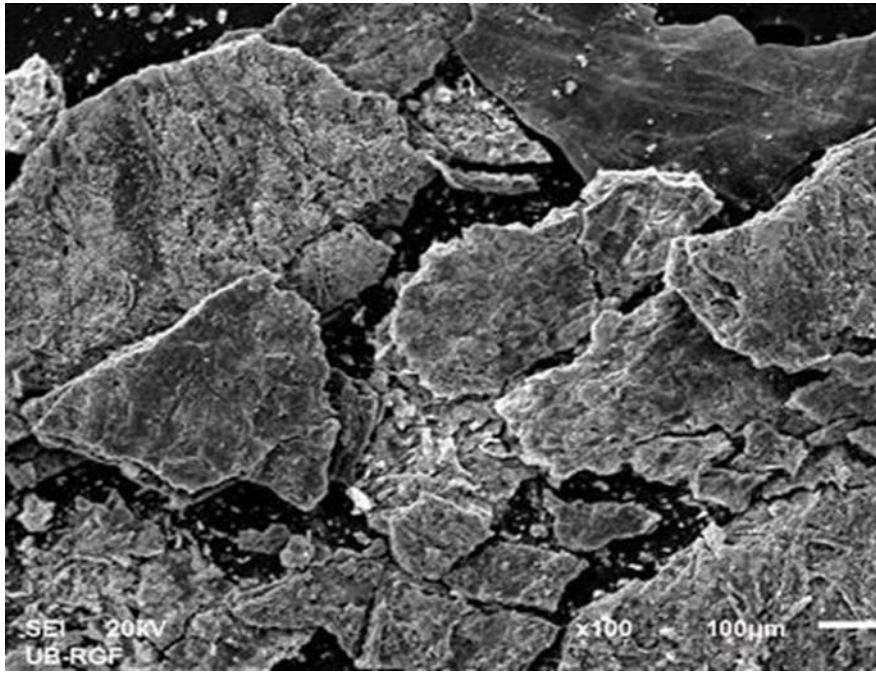
Stoga, dobijeni ugljenik deluje porozno, sa mnogo makropora, i može se smatrati dobrim uzorkom za BET analizu, čiji će rezultati biti prikazani kasnije. Sa druge strane, na uzorku CA800(1h) (Slika 17) mogu se videti bele granule koje potiču od kalcijumovih kristala (ovo se bolje vidi iz glatkije morfološke teksture, prikazane SEM slikom na Slici 17 a)). Naime, kalcijum (Ca) se topi na $842\text{ }^{\circ}\text{C}$, što je iznad temperature karbonizacije koja je primenjena.

Međutim, sa druge strane, kalcijum (Ca) će isparavati sa značajnom brzinom sve dok temperatura ne dostigne $T \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri višim temperaturama postoji rizik od kontaminacije kalcijum-oksikom (CaO), ali to se može izbeći ako se temperatura dobro kontroliše ispod $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Budući da je temperatura karbonizacije bila $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ u našem slučaju, to je sprečeno. Pored toga, kalijum (K) ima nisku tačku topljenja ($\sim 63.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) i potvrđena hemijska forma K u karbonizovanom uzorku predstavlja KCl (vidi Sliku 3 b)). Za KCl, tačka topljenja je $770\text{ }^{\circ}\text{C}$, i pri uključivanju više temperature, povećava se zasićeni pritisak pare, kao i stopa gubitka

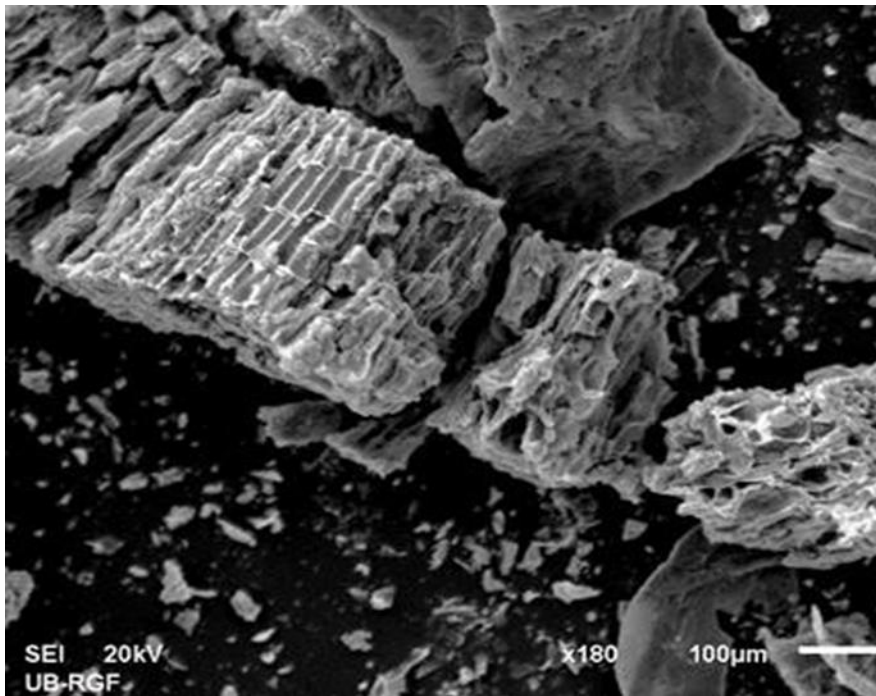
mase, što uzrokuje otpornost transporta unutar poroznog medijuma [148]. Ovo može formirati neku vrstu kalijumovog premaza (koji može postati tečan) na vlaknima i tako sprečava reakciju vlakana međusobno, održavajući vlaknastu strukturu i ometajući razvoj pora (gornji levi niz na Slici 17 c)).

Dalje, primenom karbonizacije pri visokim temperaturama od 800 °C za vlakna prekursora na bazi celuloze (Slika 2), dobijen je ugljenični materijal sa poroznošću nalik saću (Slika 17 c)). Postoje otvori između skeleta oko svakog saća, ali dominiraju veća cilindrična ispupčenja. Stoga, SEM slika sa većim uvećanjem (Slika 17 c)) uspešno prikazuje prisustvo makropora i porozne strukture na površini sintetisanog ugljenika (uzorak CA800(1h)). Treba napomenuti da u prisustvu titanijum (IV)-oksida (TiO_2), TiO_2 može uticati na prividno smanjenje veličine čestica, zbog parcijalne depolimerizacije celuloze jer u prisustvu TiO_2 , glikozidne veze polimera se razbijaju u kiselom sredstvu, a rezultujuća hidroliza može biti katalizovana metalnim jonima (vidi diskusiju iznetu ranije).

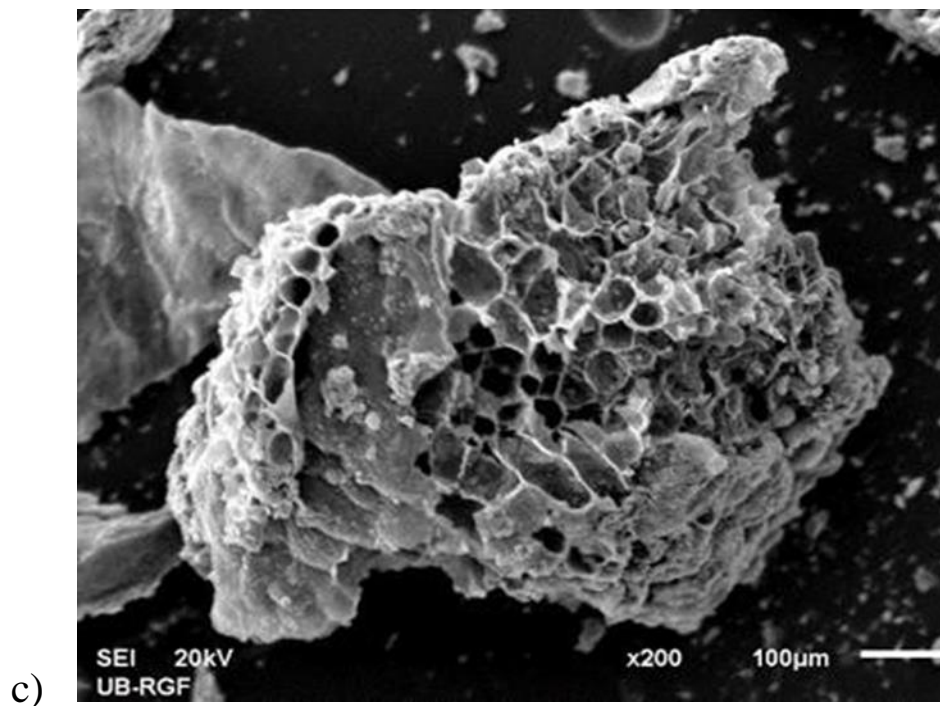
Pored toga, temperatura karbonizacije i brzina zagrevanja igraju veoma važnu ulogu u morfologiji površine. Prijavljeno je [105, 149] da kada su filteri za cigarete karbonizovani na 800 °C tokom 7 sati pri vrlo sporoj brzini zagrevanja od $\beta = 1$ °C/min i kada su karbonizovani na 800 °C tokom 9 sati pri većoj brzini zagrevanja od $\beta = 3$ °C/min, pokazuju različitu morfologiju, što proizilazi iz dva različita radna uslova. Čini se da duže vreme boravka rezultira delimičnim uništavanjem površinskih pora i može generisati veću specifičnu površinu. Imajući u vidu istu radnu temperaturu i u našem slučaju veću brzinu zagrevanja i mnogo kraće vreme boravka, u poređenju sa pomenutim slučajevima, ovde se može očekivati razvoj velike poroznosti na račun velike specifične površine.



a)



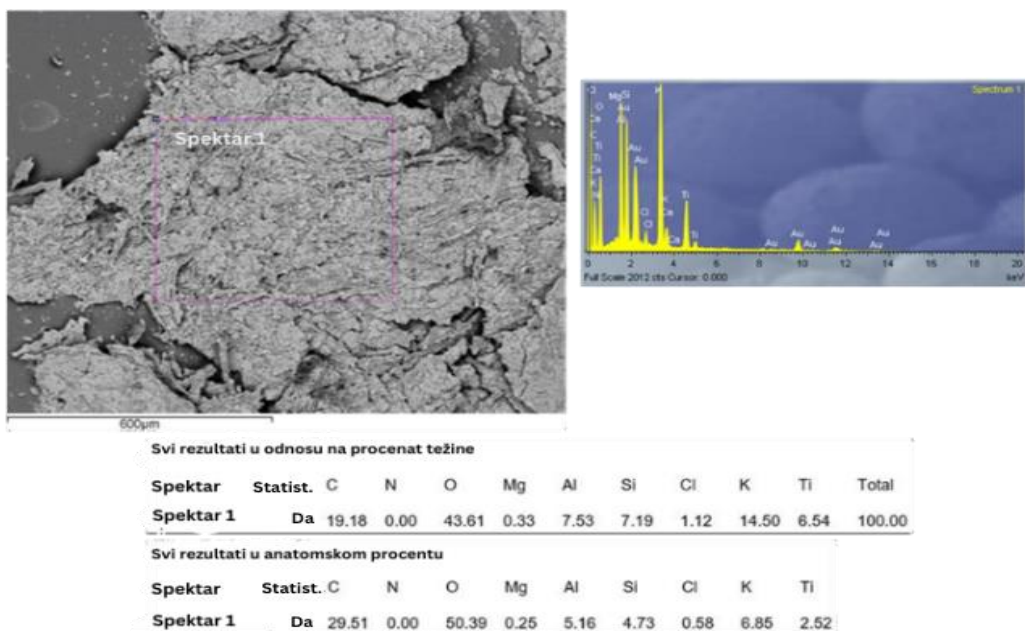
b)



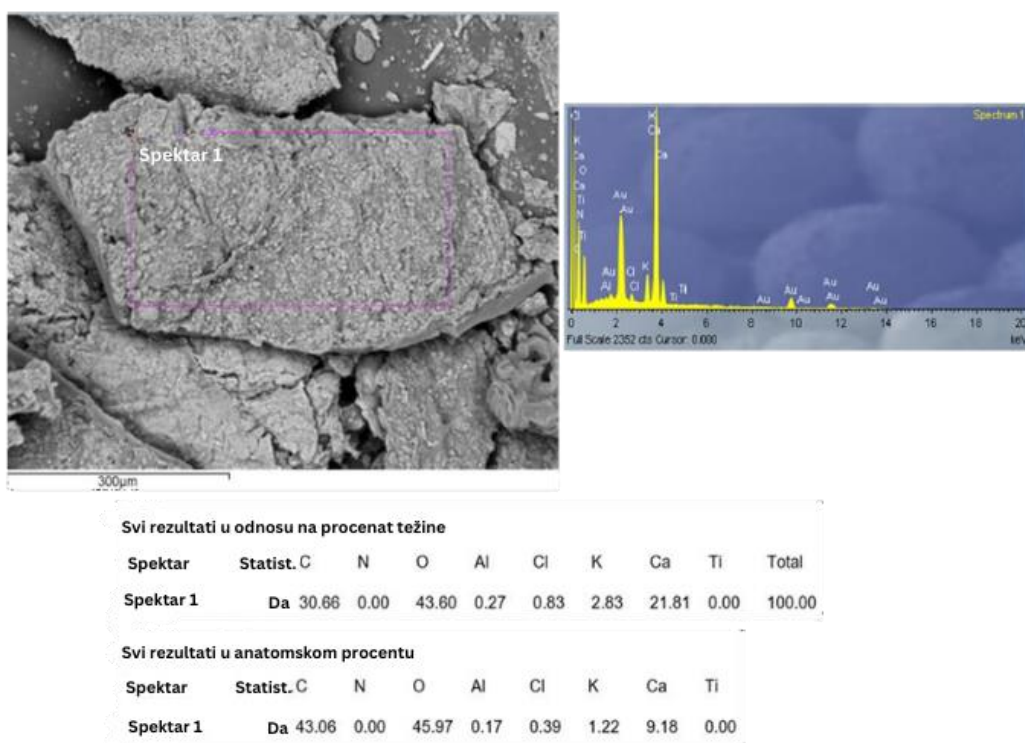
Slika 17. Prikazane su SEM slike uzorka CA800(1h) sa različitim uvećanjima: a) $\times 100$, b) $\times 180$, and c) $\times 200$.

Za dalju analizu pripremljenog ugljenog materijala (CA800(1h)), korišćena je EDX analiza. Slika 18 a) i b) prikazuju dva EDX spektra koji su vezani za različite odabrane regione na SEM slikama, region 1 (a)) i region 2 (b)), redom. Oba spektra daju procenat po težini (%) i atomski procenat (%) elemenata prikazanih na slici.

a)



b)



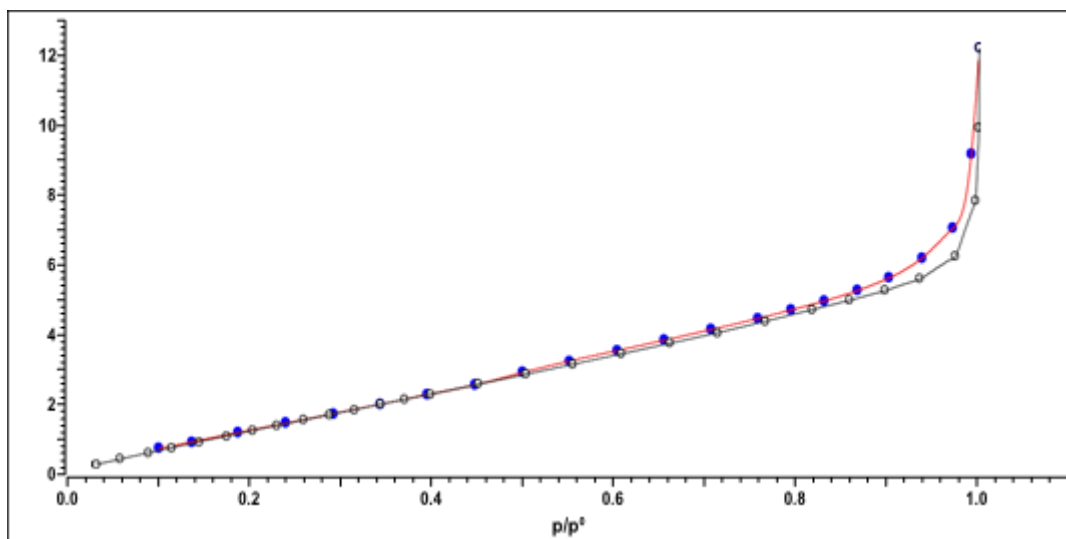
Slika 18. SEM mikrografije i EDX analiza za a) CA800(1h) za region 1 sa SEM slike, i b) CA800(1h) za region 2 sa SEM slike, redom.

Može se primetiti sa Slike 18 a) i b) da postoji varijacija hemijskog sastava u vezi sa izolovanim regionima na SEM mikrofografijama. Na osnovu ovih rezultata, jasno je da konačni porozni materijal sadrži više od 30% (mas. %) elementarnog ugljenika (C) i prilično visok sadržaj kiseonika, preko 40% (mas. %) (Slika 18 a) i b)). Međutim, može se primetiti postojanje čestica kalijuma i kalcijuma, kao i prisustvo titanijuma, aluminijuma i silicijuma kao težih čestica iz pepela. Budući da je u našem slučaju $C/O = 0,94$, odnosno $C/O < 1$, to ukazuje na to da je sintetizovani materijal na bazi ugljenika (CA800(1h)) bogat kiseonikom. Dobijeni ugljenik i dalje sadrži visok nivo kalijuma i hlorida u oblasti pepela (Slika 18). Kalijum (K) može ubrzati dekompoziciju kroz pozitivno katalitičko sprezanje sa organskim jedinjenjima koja sadrže kiseonik tokom formiranja biočara r-CAF-a. S druge strane, on može poboljšati termalnu stabilnost čvrstog ostatka putem zaštite od organskih vrsta koje ne sadrže kiseonik tokom faze sagorevanja biočara r-CAF-a.

Takođe, postoji veći sadržaj kalcijuma (Ca) (Slika 18 b)) i prisustvo magnezijuma (Mg) u pepelu (Slika 18 a)), što može pozitivno doprineti da kompleksnost njihovog pepela bude svetlijeg boje. Slično tome, kalijum (K) može ubrzati stvaranje pukotina povećavajući njihovu stopu, dok prisustvo azota (u sintetizovanom uzorku, N nije bio prisutan (Slika 18)) može uzrokovati inhibiciju. Dakle, celovitost pepela CA800(1h) tendira da se poboljša povećanjem sadržaja kalijuma i da se oslabi sadržajem hlorida (međutim, sadržaj hlorida je manji od sadržaja kalijuma (Slika 18 a) i b))). Dodatno, povećan sadržaj K i Ca može imati pozitivan katalitički efekat, na primer, na Budoar reakciju (u vezi sa gasifikacijom), čime se poboljšava materijal na bazi ugljenika koji je proizveden. Treba napomenuti da dobijene vrednosti na Slici 18 ne doprinose samo ugljeniku dobijenom iz filtera cigareta, već i potiču od supstanci iz dima cigareta koje su zadržane u CA filteru. Metali koji su detektovani mogu poticati od aditiva koji se redovno dodaju duvanu koji ostaje u opušcima, dok je K takođe prisutan i obično se dodaje u obliku kalijum sorbata u duvanu, dok prisustvo Ti (pripisano TiO_2) predstavlja još jedan aditiv u duvanskoj industriji za cigarete [150].

3.4.2. Rezultati BET analize i ispitivanje poroznosti

BET (Brunauer-Emmett-Teller) analiza se često koristi za merenje specifične površine ugljeničnih materijala. Izoterma koju smo dobili za uzorak CA800(1h) prikazana je na Slici 18.

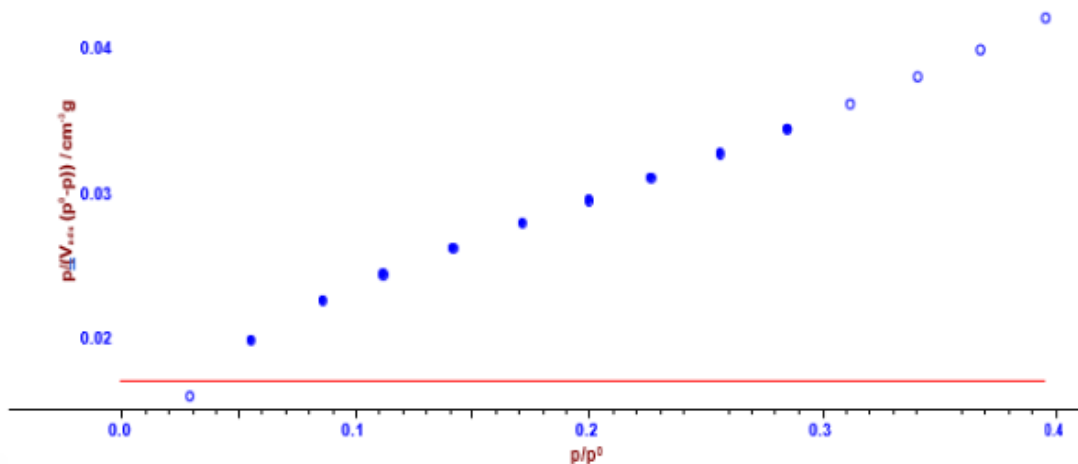


Slika 19. Izoterma CA800(1h) (krivulja adsorpcije (prazni crni krugovi) - desorpcije (plavi puni krugovi)) pri 77 K (N₂).

Dobijena izoterma se može svrstati kao tip IV sa prisustvom petlje adsorpcionog histeretizisa prema IUPAC klasifikaciji, što ukazuje na prisustvo mezopora, sa značajnim učešćem makropora [151]. To je vidljivo sa Slike 19, iznenadnim povećanjem količine adsorbovanog azota u izotermini kada $p/p_0 \rightarrow 1$. Čini se da otvori na površini nisu blokirani pri temperaturi karbonizacije od 800 °C, usled postojanja međuprodukta koji se često stvara pri višim temperaturama, što rezultira smanjenjem BET površine. Ovo potvrđuje činjenicu da je radna temperatura od 800 °C verovatno dovoljno visoka da razloži i ispari međuprodukt, koji se može formirati kondenzacijom molekula veće molekulske mase na površini ugljenog materijala pri nižim temperaturama. Osim toga, nema odstupanja između grana adsorpcije i

desorpcije pri niskim (i nižim) relativnim pritiscima (grafici se poklapaju), što znači da značajno suženje pora ne postoji. Petlja histerezisa koja se pojavljuje na Slici 19 pripada tipu H1 petlje ($p/p_0 > 0,8$) (sa većim mezoporama, > 4 nm) koja se javlja u materijalima koji pokazuju usko područje uniformnih mezopora [152], gde je uska petlja jasan znak odložene kondenzacije na grani adsorpcije. H1 histereza takođe se javlja u mrežama pora nalik flaši za mastilo, gde je širina raspodele veličine grla slična širini raspodele veličine pore/šupljine [152]. Osim toga, petlja histerezisa koja se javlja na Slici 19 je tipičan primer kapilarne kondenzacije koja je odložena, zbog postojanja nestabilnog adsorpcionog fluida na grani adsorpcije, dok se isparavanje odvija kroz ravnotežu iz otvorenog pora [153]. Stvarna histereza se uglavnom nalazi u uređenim mezoporoznim materijalima, sa uniformnim cilindričnim porama ili uređenim trodimenzionalnim poroznim mrežama [154].

Rezultati analize površine korišćenjem BET metode sa dvoparametarskom linijom (Slika 20) uzorka CA800(1h), dobijenog jednostepenim karbonizacijom uzorka r-CAF, sumirani su u Tabeli 5. Data tabela sadrži informacije o zapremini monosloja, količini monosloja, konstanti C-(BET) (toplota adsorpcije) i površini.



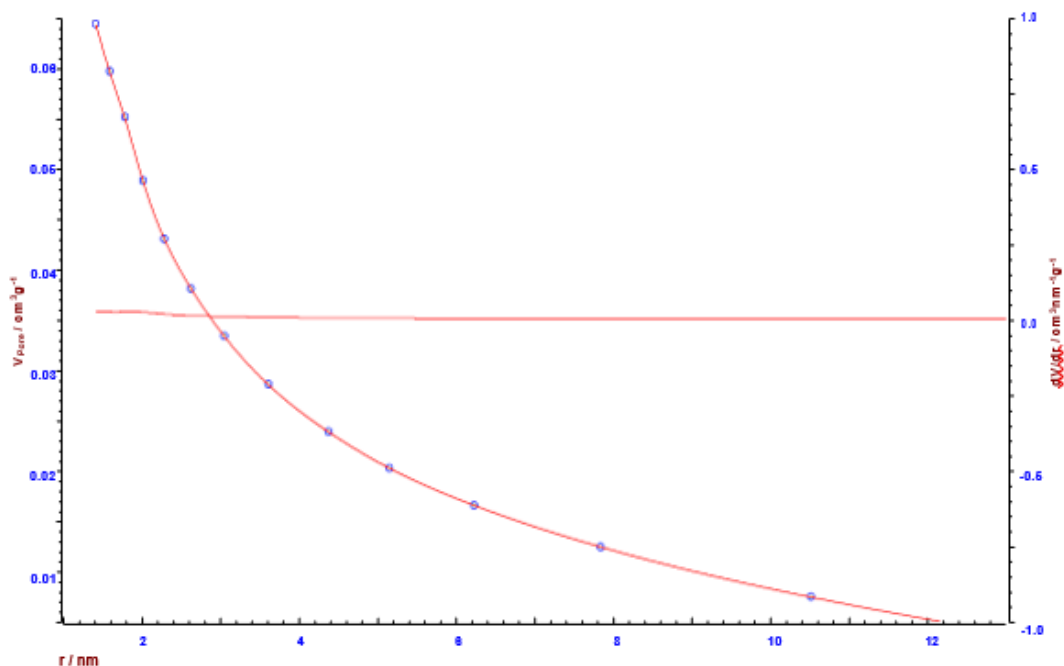
Slika 20. Grafički prikaz BET metode sa dvoparametarskom linijom za CA800(1h), gde je linearna regresija sprovedena u opsegu p/p_0 od 0,05 do 0,3 (plavi ispunjeni krugovi) ($R^2 = 0,99762$).

Tabela 5. Fizičko-hemijske karakteristike sintetizovanog ugljeničnog materijala (CA800(1h)) dobijene analizom BET metodom.

Parametar	Vrednost
Volumen monosloja ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	12.784 ± 0.266
Količina monosloja (mmol g^{-1})	0.570 ± 0.012
C-(BET) konstanta	4.563
Površina ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	55.646 ± 1.156

Pozitivna BET (C) konstanta ukazuje na pozitivan presečak na prikazanom grafiku (Slika 20), što je važeće za opseg koji je korišćen u BET jednačini (vrednost C ukazuje na umerenu interakciju između čvrstog adsorbenta i adsorbata). Veliki monoslojni volumen (Tabela 5) ukazuje na prisustvo mezoporoznog materijala, dok je suprotno tipično za mikroporozne materijale kada je mali monoslojni volumen. Dobijena površina od $55.646 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ rezultat je značajnog povećanja doprinosa pora većih dimenzija.

Slika 21 prikazuje grafike raspodele veličina pora (dV/dr) i zapremine pora (V) dobijene Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modelom, na osnovu proračuna izrađenih na grani desorpcije od $p/p_0 = 0.3$ do $p/p_0 = 0.95$.



Slika 21. Distribucija pora (dV/dr : —○— (desna osovina y)) i zapremina pora (— (leva osovina y)) za uzorak CA800(1h), dobijene pomoću Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modela.

Tabela 6. Prikazuje vrednosti medijane radijusa pora (nm), maksimalnog radijusa pora (nm), kumulativne zapremine pora ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), kumulativne površine pora ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) i klasifikaciju pora sa njihovim procentualnim udelom, za uzorak CA800(1h), korišćenjem BJH modela.

CAc800(1h) karakteristike pora prema BJH modelu	
Medijan radijusa pora (nm)	3.1695
Maksimalni radijus pora (nm)	1.4191
Kumulativna zapremina pora ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.0644
Kumulativna površina pora ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	42.6680
Klasifikacija pora V_{pore} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) (Slika. 15)	V_{pore} (%)

Od 0 [nm] do 50 [nm] klasifikovano je kao mezoporozni materijal prema klasama pora.

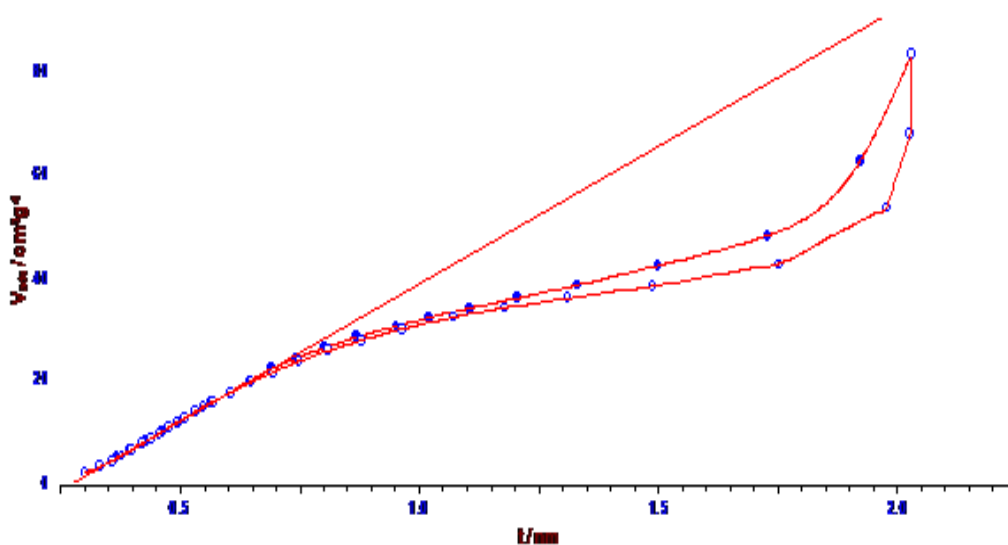
Zapremina pora od 0 [nm] do 50 [nm]: $0.0374 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Procenat zapremine pora: 58.1%

Iz Tabele 6 može se videti da medijalni prečnik pora iznosi 3,1695 nm, što ukazuje na prisustvo mezoporoznog materijala, dok prečnik pora (maksimalni) od 1,4191 nm može sugerisati prisustvo 1358 mikropora. Primarno mezoporozni materijali mogu se sastojati od oksida, poput TiO_2 i SiO_2 , ili kombinacija metalnih oksida, ali mezoporozni ugljenični materijal može biti sintetisan [155]. Najčešće se koristi micelarni rastvor i izrastanje oksidnih zidova oko micela, pri čemu se mogu koristiti neke od anorganskih soli poput metalnih hloridnih soli (npr. KCl) [156]. U prisustvu struktura štapićastih micela tokom mehanizma viskoznog kristala, u prisustvu silicijuma (ili sličnih silicijumovih jedinjenja) (Slika 4 b)), može se formirati heksagonalni strukturni uzorak, pri čemu se bilo koji tečni oblik plastifikatora pri visokim temperaturama uklanja, tako da samo mezoporozne strukture sa metalnim otiscima ostaju (Slike 20 i 21). Kumulativna površina pora iznosi $42,6680 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sa mezoporoznom klasom pora u rasponu do 50 nm, gde se javlja zapremina pora od $0,0374 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, i visok doprinos zapremine mezopora od 58,1% (Tabela 5).

Za određivanje mikroporoznog volumena i spoljašnje površine, korišćena je metoda t-plot (Lippens i de Boer). Na osnovu konstruisanog t-plota (Slika 22) (za linearnu regresiju u t opsegu od 0,3 nm do 0,6 nm), mikroporozni volumen se može pronaći iz preseka ekstrapolirane prve linearnog regiona t-plota i y-ose, a spoljašnja površina (površina od mezoporoznih i makroporoznih pora i stvarna spoljašnja površina) može se odrediti kao nagib drugog linearnog regiona. Određeni mikroporozni volumen ima negativnu vrednost i iznosi $-0,023 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, što znači regresiju u mikroporoznosti, dok je površina mezopora iznosila $82,244 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. S obzirom na dobijene vrednosti, metoda t-plot je veoma osetljiva na greške u prostoru za slobodan prostor/void i greške u pritisku zasićenja, mnogo više nego u slučaju BET jednačine (Tabela 5). S druge strane, veoma mali negativni presek (mikroporozni volumen; vidi linije iznad), može se tumačiti kao nula, kao i odsustvo mikropora. Proizvedeni CA800(1h) se može opisati kao visoko mezoporozni ugljenični materijal obogaćen titanom, dobijen iz filtera za cigarete CA, putem jednostavnog procesa karbonizacije bez hemijske i/ili fizičke aktivacije. Režim sporog piroliza r-CAF, vođen složenom kinetikom (mehanizam) šeme omogućava dobijanje glavne komponente katrana

(levoglukoza - LG) putem modela nukleacije, oslobađajući dalje gasne proizvode poput CO i CO₂ (H₂O). Kao posledica ovih reakcija, fragmentacija može generisati furane i seriju oksigenata putem dehidratacije (videti prethodne diskusije). Uključenjem kiselog katalizatora, korak autokataliza, koji se odvija u raspadanju r-CAF putem kiseline-katalizovane hidrolize, može dovesti do stvaranja šećera i drugih vrednih bio-proizvoda. S druge strane, proces karbonizacije doveo je do proizvodnje visoko mezoporoznog ugljenika bogatog titanom i kiseonikom (s kiselinim karakteristikama).



Slika 22. Metoda t-plot (Lippens i de Boer) za procenu zapremine mikropora i površine spoljašnjeg područja, za uzorak CA800(1h) ($R^2 = 0.99868$).

Naši rezultati prikazani u ovom radu slični su rezultatima dobijenim za proces pirolize korišćenih filtera za cigarete putem mikrotalasnog asistiranog grejanja, što se tiče reakcionih puteva (ali nisu identični) [156]. Radi poređenja, Tabela 7 prikazuje BET površinu (SBET) i mediani prečnik pora P (nm) prema BJH modelu (PBJH), za proizvedeni biočar pomoću mikrotalasne asistirane pirolize nekorišćenih filtera za cigarete (FC-1), nekorišćenih filtera za cigarete tretiranih metanolom (FC-2), korišćenih filtera za cigarete (KFC-1) i korišćenih

filtera za cigarete tretiranih metanolom (KFC-2), i prikazuje karakteristike poroznosti za naš sintetizovani materijal (CA800(1h)).

Tabela 7. Površine i medialni prečnik pora biočara, proizvedenog pirolizom putem mikrotalasnog asistiranog grejanja i biočara proizvedenog u ovom radu prema predloženom postupku.

Uzorak	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	P_{BJH} (nm)	Referenca
UCF-1	379.89	3.57	
UCF-2	322.40	3.96	
CF-1	376.29	2.45	[122]
CF-2	376.84	2.67	
CA800(1h)	55.65	3.17	

Razlika u rezultatima prikazanim u Tabeli 7 ukazuje da mikrotalasna asistirana piroliza pokazuje mnogo veću BET površinu biočara u odnosu na biočar dobijenu iz reaktora sa fiksnim ležištem (ovaj rad). Međutim, u našem slučaju, razvijanje prečnika pora ima pozitivniji trend u poređenju sa FC-1 i FC-2, i čak je uporedivo sa vrednostima za KFC-1 i KFC-2 (Tabela 7). Razlike mogu nastati usled pretretmana sirovina i primenjenih radnih parametara tokom termohemijske konverzije. To snažno utiče na morfološki izgled same proizvedenog biočara, od mnogo grublje i manje nepravilne agregirane strukture biočara [157] do kompaktnije strukture biočara, sa dobro razvijenom poroznošću i mnogo većim porama (postojanje spajanja pora usled otpuštanja isparljivih organskih komponenti (VOC), i topljenje soli izaziva povećanje otvora i smanjenje površine biočara, $\sim 55,65 m^2 \cdot g^{-1}$) (u ovom radu). Na osnovu fizičko-hemijskih karakteristika sintetizovanog čvrstog materijala, može se zaključiti da bi CA800(1h) mogao imati višestruke primene, kao što su đubrivo za zemljište, katalizator za gasifikacijske reakcije, kao i za tretman otpadnih voda (međutim,

prisustvo teških metala poput Al i Ti ukazuje na to da se sintetisani ugljenik treba koristiti pažljivo i sa oprezom u sistemima za tretman vode) [158]. Za buduće perspektivne radove, naš dobijen ugljениčni materijal može se dodatno obogatiti azotom (azot-dopirani ugljenik) putem nekih izvora azota, što bi služilo kao efikasan sistem adsorpcije za hvatanje CO₂ (hvatanje CO₂ bi se postiglo putem vodoničnih veza između vodonikovih atoma (iz CH (ova hemijska funkcionalnost već postoji u sintetizovanom materijalu) i NH, na primer) na površini ugljenika i molekula CO₂), uzimajući u obzir niži Si/Al odnos za naš dobijeni ugljenik (ispod jedinice (Si/Al ~ 0,91)).

4. Zaključak

- Korišćeni filteri od upotrebljenih cigareta, koji su pretežno sastavljeni od celuloznog acetata (CA), pokazali su se kao potencijalni materijal za proizvodnju vrednih bio-proizvoda, posebno visoko poroznog karbonizovanog ugljenika, putem pirolize. U ovom radu je predložen postupak za recikliranje filtera cigareta koji omogućava održivu upotrebu otpada i pomaže čišćenju naše životne sredine. Predstavljena studija je podeljena na dve faze koje su detaljno proučile prekarbonizaciju (stadijum devolatilizacije) putem mikroskalnih eksperimenata termičke dekompozicije prekursora (r-CAF), koristeći različite tehnike termičke analize (simultana TG-DTG-DTA i DSC tehnika), i stadijum karbonizacije (ugaljenje) koji je sproveden u reaktoru sa fiksnim slojem (makro-skalni eksperiment) za proizvodnju poroznog ugljeničnog materijala. Ovaj stadijum je izvršen putem jednostavnog postupka karbonizacije pri temperaturi od 800 °C, sa vremenom zadržavanja od 1 h, i brzinom zagrevanja od 4 °C/min (CA800(1h)). Fizičko-hemijska karakterizacija sirovine i karbonizovanog uzorka izvršena je korišćenjem različitih instrumentalnih analitičkih tehnika, dok je poroznost dobijenog ugljenika određena BET metodom.
- Istražena je termička stabilnost prekursora (r-CAF) pod neizotermnim uslovima, kao i sveobuhvatna kinetička analiza. Za kinetičko modeliranje pirolitičkog procesa r-CAF korišćeni su modeli bez zavisnosti o konverziji (izotermne) i modeli sa zavisnošću o konverziji (model-fitting pristup). Rezultati kinetičke analize su pokazali veoma interesantne pojave koje se javljaju tokom termohemijske konverzije r-CAF, a navedene su u sledećim bitnim tačkama:
- Pretpostavljeno je da acetilne grupe plastifikatora (triacetin (TA)) interaguju sa CA putem dipolnih interakcija i vodonikovih veza. Uticaj ovih polarizirajućih interakcija može uticati na položaj temperature staklastog prelaza (T_g) za r-CAF. Međutim, identifikacija slabih H-vezanih OH grupa se javlja samo na temperaturama od 100–200 °C, potvrđujući prisustvo hidrofilnih supstanci koje mogu da utiču na poroznost ugljenika koji se proizvodi tokom pirolize r-CAF.

- Na osnovu analize kinetičkih parametara, piroliza r-CAF se odvija u nekoliko faza, uključujući i intenzivnu fazu degradacije CA koja se odvija na temperaturama od 250–400 °C. Ova faza je obeležena prisustvom različitih stadijuma smanjenja veličine i stvaranja malih molekula kao rezultat termičkog razlaganja acetatnih grupa.
- Dobijeni rezultati su potvrdili da je konverzija CA do ugljeničnog materijala moguća. Porozni ugljenični materijali koji su dobijeni iz r-CAF postižu maksimalnu specifičnu površinu od 266,4 m²/g, srednji prečnik pora od 3,72 nm, i ukupan obim pora od 0,37 cm³/g. Prema svim dobijenim rezultatima, mogu se formirati sferni porozni ugljenični materijali sa visokim stepenom međusobne povezanosti i raspodelom veličine pora, što omogućava njihovu primenu u različitim tehnološkim oblastima, kao što su adsorpcija, kataliza, i elektrohemija.
- Ovaj rad pruža sveobuhvatno razumevanje termičke dekompozicije CA, kao i karakterizaciju ugljeničnih materijala dobijenih pirolizom. Primena upotrebe r-CAF kao prekursora za dobijanje poroznih ugljeničnih materijala ima potencijal za ekološki prihvatljivu proizvodnju i održivu upotrebu resursa.
- Ovaj rad otvara vrata za dalje istraživanje i primenu filtera od upotrebljenih cigareta u proizvodnji poroznih ugljeničnih materijala. Njihova potencijalna primena u različitim industrijskim granama može biti od izuzetnog značaja, nudeći održivo rešenje za upravljanje otpadom i zaštitu životne sredine.

5. Literatura

- [1] Kumar R, Verma A, Shome A, Sinha R, Sinha S, Kumar Jha P, Kumar R, Kumar P, et al. Impacts of plastic pollution on ecosystem services, sustainable development goals, and need to focus on circular economy and policy interventions. *Sustainability* 2021;13:9963. <https://doi.org/10.3390/su13179963>.
- [2] Green DS, Boots B, Da Silva Carvalho J, Starkey T. Cigarette butts have adverse effects on initial growth of perennial ryegrass (gramineae: *Lolium perenne* L.) and white clover (leguminosae: *Trifolium repens* L.). *Ecotox. Environ. Saf.* 2019;182:109418. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109418>.
- [3] Torkashvand J, Godini K, Norouzi S, Gholami M, Yeganeh M, Farzadkia M. Effect of cigarette butt on concentration of heavy metals in landfill leachate: Health and ecological risk assessment. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 2021;19(1):483-490. doi: 10.1007/s40201-021-00621-0.
- [4] Marinello S, Lolli F, Gamberini R, Rimini B. A second life for cigarette butts? A review of recycling solutions. *J. Hazard. Mater.* 2020;384:121245. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121245.
- [5] Kurmus H, Mohajerani A. Recycling of cigarette butts in fired clay bricks: A new laboratory investigation. *Materials* 2020;13(3):790. <https://doi.org/10.3390/ma13030790>.
- [6] Rahman MT, Mohajerani A, Giustozzi F, Possible recycling of cigarette butts as fiber modifier in bitumen for asphalt concrete. *Materials* 2020;13(3):734. doi: 10.3390/ma13030734.
- [7] Maderuelo-Sanz R, Escobar VG, Meneses-Rodríguez JM. Potential use of cigarette filters as sound porous absorber. *Appl. Acoust.* 2018;129: 86-91. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2017.07.011>.
- [8] Zhang X, Yu M, Li Y, Cheng F, Liu Y, Gao M, Liu G, et al. Effectiveness of discarded cigarette butts derived carbonaceous adsorbent for heavy metals removal from water. *Microchem. J.* 2021;168:106474. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106474>.
- [9] Ranjkes Z, Mousavi FS, Nasouri K. Structural engineering of activated carbon fibers derived from cigarette butts for fast oily materials adsorption. *Environ. Water Eng.* 2023;9(1):15-28. <https://doi.org/10.22034/jewe.2022.321575.1702>.

- [10] Medellín-Castillo NA, Ocampo-Pérez R, Forgiionny A, Labrada-Delgado GJ, Zárategu-Guzmán AI, Cruz-Briano SA, Flores-Ramírez R. Insights into equilibrium and adsorption rate of phenol on activated carbon pellets derived from cigarette butts. *Processes* 2021;9:934. <https://doi.org/10.3390/pr9060934>.
- [11] Rahman MT, Mohajerani A. Thermal conductivity and environmental aspects of cigarette butt modified asphalt. *Case Stud. Const. Mater.* 2021;15:e00569. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00569>.
- [12] Yu C, Hou H, Liu X, Han L, Yao Y, Dai Z, Li D, The recovery of the waste cigarette butts for N-doped carbon anode in lithium ion battery. *Front. Mater.* 2018;5:63. doi: 10.3389/fmats.2018.00063.
- [13] Li L, Jia C, Zhu X, Zhang S, Utilization of cigarette butt waste as functional carbon precursor for supercapacitors and adsorbents. *J. Clean. Prod.* 2020;256:120326. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120326>.
- [14] Gómez-Urbano JL, Moreno-Fernández G, Granados-Moreno M, Rojo T, Carriazo D. Nanostructured carbon composites from cigarette filter wastes and graphene oxide suitable as electrodes for 3.4 V supercapacitors. *Batter. Supercaps.* 2021;4(11):1749-1756. <https://doi.org/10.1002/batt.202100134>.
- [15] Zhou Z, Liu X, Li C, Yang Y, Xu J, Xu M. Flaming combustion and smoldering of active impregnated cigarette butts: A novel method for synthesis of nanostructured MnOx catalysts for NOx reduction. *Fuel* 2020;277:118230. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118230>.
- [16] Li H, Sun J, Jiang Q, Xia H, Cheng S, Zhou Z, Nie X, Zhao C. Facile, time-saving cigarette butt-assisted combustion synthesis of modified CaO-based sorbents for high-temperature CO₂ capture. *Fuel* 2023;337:126868. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126868>.
- [17] Jaya MAT, Harun, WMHFW, Ahmad MA. Influence of pyrolysis temperature and heating rate in the fabrication of carbon membrane: A review. *J. Appl. Sci.* 2014;14(13):1359-1364. doi:10.3923/jas.2014.1359.1364.
- [18] Wang J, Wang S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *J. Clean. Prod.* 2019;227:1002-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>.
- [19] Mattevi C, Kim H, Chhowalla M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.* 2011;21:3324-3334. <https://doi.org/10.1039/C0JM02126A>.
- [20] Sharma S. Glassy carbon: A promising materials for micro- and nanomanufacturing. *Materials* 2018;11(10):1857; <https://doi.org/10.3390/ma11101857>.

- [21] Lewis IC, Chemistry of carbonization. Carbon 1982;20(6):519-529. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(82\)90089-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(82)90089-6).
- [22] Ōtani S, Yamada K, Koitabashi T, Yokoyama A. On the raw materials of MP carbon fiber. Carbon 1966;4(3):425-432. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(66\)90055-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(66)90055-8).
- [23] Jenkins GM, Jenkins A, Kawamura K. Polymeric Carbons: Carbon Fibre, Glass and Char. Cambridge University Press, 1976, ISBN 0608140848, 9780608140841, pp. 1-109.
- [24] Ferreira GM, da Silva Herdi D, da Silveira KC, Gonçalves MC, de Andrade MC. Evaluation of thermal degradation kinetics of hybrid cellulose acetate membranes using isoconversional methods. Vetor, Rio Grande 2022;32(1):52-61.
- [25] Direktiva 2008/89/EC o otpadu koja zamenjuje i dopunjuje Okvirnu direktivu 75/442/EEC, 2006/12/EC (Okvirna direktiva).
- [26] Direktiva Saveta 99/31/EC o deponijama.
- [27] Direktiva 91/689/EEC o opasnom otpadu dopunjena Direktivom 94/31/EC.
- [28] Direktiva o industrijskim emisijama (Direktiva 2010/75/EU).
- [29] Prvi akcioni plan za cirkularnu ekonomiju Zatvaranje kruga – Akcioni plan za cirkularnu ekonomiju (COM (2015) 614).
- [30] Evropska strategija za plastiku u cirkularnoj ekonomiji (COM/2018/028).
- [31] Novi akcioni plan EU o cirkularnoj ekonomiji – Za čistiju i konkurentniju Evropu (COM/2020/98).
- [32] Zakon o upravljanju otpadom („Službeni glasnik RS“, broj 36/09, 88/10, 14/16, 95/18, 35/23).
- [33] Uredba o listama otpada za prekogranično kretanje, sadržini i izgledu dokumenata koji prate prekogranično kretanje otpada sa uputstvima za njihovo popunjavanje („Službeni glasnik RS“, broj 60/09).
- [34] Pravilnik o izgledu i sadržini dozvole skladištenje, tretman i odlaganje otpada („Službeni glasnik RS“, broj 96/09).
- [35] Pravilnik o obrascu dokumenata o kretanju opasnog otpada i uputstvu za njegovo popunjavanje, („Službeni glasnik RS“, broj 72/09).
- [36] Uredba o proizvodima koji posle upotrebe postaju posebni tokovi otpada, obrascu dnevne evidencije o količini i vrsti proizvedenih i uvezenih proizvoda i godišnjeg izveštaja, načinu i rokovima dostavljanja godišnjeg izveštaja, obveznicima plaćanja naknade,

kriterijumima za obračun, visinu i način obračunavanja i plaćanja naknade („Službeni glasnik RS“, broj 54/10).

[37] Pravilnik o obrascu Dokumenta o kretanju otpada i uputstvu za njegovo popunjavanje („Službeni glasnik RS“, broj 114/13).

[38] Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Službeni glasnik RS“, broj 56/10, 93/19, 39/21).

[39] Pravilnik o sadržini potvrde o izuzimanju od obaveze pribavljanja dozvole za skladištenje inertnog i neopasnog otpada („Službeni glasnik RS“, broj 73/10).

[40] Uredba o odlaganju otpada na deponije („Službeni glasnik RS“, broj 92/10).

[41] Pravilnik o uslovima i načinu sakupljanja, transporta, skladištenja i tretmana otpada koji se koristi kao sekundarna sirovina ili za dobijanje energije („Službeni glasnik RS“, broj 98/10).

[42] Pravilnik o utvrđivanju usklađenih iznosa naknade za zagađivanje životne sredine („Službeni glasnik RS“, br. 7/2011).

[43] Uredba o tehničkim i drugim zahtevima za pepeo, kao građevinski materijal namenjen za upotrebu u izgradnji, rekonstrukciji, sanaciji i održavanju infrastrukturnih objekata javne namene („Službeni glasnik RS“, br. 56/2015).

[44] Pravilnik o kriterijumima za određivanje nusproizvoda i obrascu izveštaja o nusproizvodima, načinu i rokovima za njegovo dostavljanje („Službeni glasnik RS“, br. 76/2019, 95/2022).

[45] Zakon o zaštiti životne sredine („Službeni glasnik RS“, broj 135/04, 36/09, 72/09, 14/16, 95/18).

[46] Zakon o strateškoj proceni uticaja na životnu sredinu („Službeni glasnik RS“, broj 135/04, 88/10).

[47] Zakon o proceni uticaja na životnu sredinu („Službeni glasnik RS“, broj 135/04 i 36/09).

[48] Zakon o integrisanom sprečavanju i kontroli zagađivanja životne sredine („Službeni glasnik RS“, broj 135/04, 25/15).

[49] Zakon o zaštiti prirode („Službeni glasnik RS“, broj 36/09, 88/10, 91/10, 14/16).

[50] Zakon o zaštiti vazduha („Službeni glasnik RS“, broj 36/09, 10/13, 26/21 – dr. zakon).

[51] Zakon o vodama („Službeni glasnik RS“, broj 30/10, 93/12, 101/16).

- [52] Zakon o planiranju i izgradnji („Službeni glasnik RS“, broj 72/09, 81/09, 64/10, 24/2011, 121/2012, 42/2013 – odluka US, 50/2013 – odluka US, 98/2013 – odluka US, 132/2014 I 145/2014, 83/2018, 31/2019, 37/2019 – dr. zakon, 9/2020, 52/2021).
- [53] Zakon o transportu opasnog tereta („Službeni glasnik RS“, broj 88/10, 104/16 – dr. zakon).
- [54] Zakon o šumama („Službeni glasnik RS“, broj 30/10, 93/12, 89/15).
- [55] Sofijska deklaracija o Zelenoj agendi za Zapadni Balkan, https://www.mei.gov.rs/upload/documents/eu_dokumenta/2020/deklaracija-iz-sofije-o-zelenoj-agendi-za-zapadni-balkan-srp.pdf
- [56] Program upravljanja otpadom za period 2022-2031. Godine („Službeni glasnik RS“, broj 12/22).
- [57] Program razvoja cirkularne ekonomije 2022-2024. Godine („Službeni glasnik RS“, broj 137/22).
- [58] Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju I klasifikaciji otpada („Službeni glasnik Republike Srbije“, broj 56/10).
- [59] UNEP, Single Use Plastics: A Roadmap for Sustainability, 2018, Rev. Ed., pp. vi; p. 6.
- [60] Liu M, Lu S, Chen Y, Cao C, Bigalke M, He D, Analytical Methods for Microplastics in Environments: Current Advances and Challenges, In: Microplastics in Terrestrial Environments - Emerging Contaminants and Major Challenges, He D, Luo Y (Eds.), Part of the book series: The Handbook of Environmental Chemistry (HEC, Volume 95), Springer Nature Switzerland AG, ISBN 978-3-030-56270-0, 2020, pp. 3-24.
- [61] Kurmus H, Mohajerani A. The toxicity and valorization options of cigarette butts. *Waste Manag.* 2020;104:104-118. doi: 10.1016/j.wasman.2020.01.011.
- [62] Finster P, Hollweg J, Seehofer F. Determination of Triacetin in Cigarette Filters by Pulsed Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy - Bestimmung von Triacetin in Zigarettensfiltern mit Hilfe der gepulsten Kernresonanzspektroskopie. *Beiträge zur Tabak. Int.* 1986;13(5):255-264. DOI: <https://doi.org/10.2478/cttr-2013-0575>.
- [63] Poppendieck DG, Khurshid SS, Emmerich SJ. Measuring Airborne Emissions from Cigarette Butts: Literature Review and Experimental Plan; NIST IR 8147; National Institute of Standards and Technology, 2016, p. NIST IR 8147.
- [64] Bonanomi G, Maisto G, De Marco A, Cesarano G, Zotti M, Mazzei P, Libralato G, Staropoli A, et al. The fate of cigarette butts in different environments: Decay rate, chemical

changes and ecotoxicity revealed by a 5-years decomposition experiment. *Environ. Pollut.* 2020;261:114108. doi: 10.1016/j.envpol.2020.114108.

[65] Araújo MCB, Costa M.F. A critical review of the issue of cigarette butt pollution in coastal environments. *Environ. Res.* 2019;172:137-149. doi: 10.1016/j.envres.2019.02.005.

[66] Bao C. Cellulose acetate/plasticizer systems: Structure, morphology and dynamics. *Polymers*. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015, English, NNT:2015LYO10049. <https://theses.hal.science/tel-01186696>.

[67] Slaughter E, Gersberg RM, Watanabe K, Rudolph J, Stransky C, Novotny TE. Toxicity of cigarette butts, and their chemical components, to marine and freshwater fish. *Tob. Control* 2011;20(Suppl. 1): i25-i29. doi:10.1136/tc.2010.040170.

[68] Dahlawi S, Abdulrahman Al Mulla A, Saifullah, Salama K, Labib OA, Tawfiq Aljassim M, et al. Assessment of different heavy metals in cigarette filler and ash from multiple brands retailed in Saudi Arabia. *J. King Saud Univ. – Sci.* 2021;33(6):101521. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101521>.

[69] Meng H, Wang S, Chen L, Wu Z, Zhao J. Thermal behavior and the evolution of char structure during co-pyrolysis of platanus wood blends with different rank coals from northern China. *Fuel* 2015; 158:602-611. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.023>.

[70] Hafiezal MRM, Khalina A, Zurina ZA, Azaman MDM, Hanafee ZM. Thermal and flammability characteristics of blended *Jatropha* bio-epoxy as matrix in carbon fiber-reinforced polymer. *J. Compos. Sci.* 2019;3:6. doi:10.3390/jcs3010006.

[71] Friedman HL. Kinetic of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1964; 6:183-195. doi:10.1002/polc.5070060121.

[72] Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. *J. Comput. Chem.* 1997; 18:393-402. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096987X\(199702\)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P).

[73] Mianowski A, Sciazko M, Radko T. Vyazovkin's isoconversional method as a universal approach. *Thermochim. Acta* 2021;696:178822. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178822>.

[74] Wang X, Wang Y, Guo J, Zhao Y, Wang X, Zhang X, Chen Z. Behaviors and non-isothermal kinetics of *Chlorella pyrenoidosa* fodder pyrolysis by a modified kinetic compensation effects and a parallel two-step reaction model. *Biomass Conver. Bioref.* 2022 (Published 27 April 2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02723-7>.

- [75] What is model free Numerical Optimization method? NETZSCH Kinetics Neo software. Kinetics NeoTeam. NETZSCH Website: <https://kinetics.netzsch.com/en/f-a-q/what-is-model-free-numerical-optimization-method>.
- [76] Vyazovkin S, Chrissafis K, Di Lorenzo ML, Koga N, Pijolat M, Roduit B, Sbirrazzuoli N, Suñol JJ. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochim. Acta* 2014;590:1-23. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>.
- [77] Gupta M, Savla N, Pandit C, Pandit S, Gupta PK, Pant M, et al. Use of biomass-derived biochar in wastewater treatment and power production: A promising solution for a sustainable environment. *Sci. Total Environ.* 2022;825:153892. [.https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153892](https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153892).
- [78] PDF-2, Release 2023, International Crystallographical Database (ICDD), N.S. 12 Campus Blvd, PA 19073, USA, Editor. 2012: USA, 2023.
- [79] Kraus W, Nolze G. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 1996;29: 301-303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>.
- [80] Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 1951;73(1):373-380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- [81] Lippens BC, Linsen BG, de Boer JH. Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. *J. Catal.* 1964;3(1):32-37. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90089-2).
- [82] Lippens BC, de Boer JH. Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *J. Catal.* 1965;4(3):319-323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6).
- [83] Glugoski LP, de Jesus Cubas P, & Fujiwara ST. Reactive Black 5 dye degradation using filters of smuggled cigarette modified with Fe³⁺. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017;24:6143-6150. DOI 10.1007/s11356-016-6820-0.
- [84] Guo Y, Wu P. Investigation of the hydrogen-bond structure of cellulose diacetate by two-dimensional infrared correlation spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* 2008;74:509-513. doi:10.1016/j.carbpol.2008.04.005.
- [85] Marchessault RH, Liang CY. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. III. Mercerized cellulose. *J. Polym. Sci.* 1960;43(141):71-84. <https://doi.org/10.1002/pol.1960.1204314107>.

- [86] Homem NC, Amorim MTP. Synthesis of cellulose acetate using as raw material textile wastes. *Mater.Today Proceed.* 2020;31(Supp. 2):S315-S317. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.494>.
- [87] Lyu Y, Asoh T-A, Uyama H. Fabrication of inorganic oxide fiber using a cigarette filter as a template. *ACSOmega* 2021;6(23):15374-15381. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01750>.
- [88] Arroyo FD, Castro-Guerrero CF, León-Silva U. Thin films of cellulose acetate nanofibers from cigarettebutt waste. *Prog. Rubber Plast. Recyc.Technol.*2020;36(1):3-17.<https://doi.org/10.1177/1477760619895024>.
- [89] Sharma A, Sharma V. Forensic analysis of cigarette filter using non-destructive ATR-FTIR spectroscopyand chemometric methods. *Foren. Chem.* 2023;32:100465. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2023.100465>.
- [90] Manríquez-Ramírez ME, Elizalde I, Ramírez-López R, Trejo-Valdez M, Estrada-Flores M. Acetylation ofglycerol using MgO-CaO catalysts with different CaO loadings. *React. Kinet. Mechan. Cat.* 2020;130:417-431.<https://doi.org/10.1007/s11144-020-01774-z>.
- [91] Page MI. Mechanism and Catalysis in the Hydrolysis of some Acetals and Esters. Ph.D Thesis, Thessubmitted for the Degree of Doctor of Philosphy, Chemistry Departments, University of Glasgow, Scotland,United Kingdom, April 1970, 1970, pp. 1-359.
- [92] Chen D, Cen K, Zhuang X, Gan Z, Zhou J, Zhang Y, Zhang H. Insight into biomass pyrolysis mechanismbased on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reactionpathways, and characterization ofgas,biochar and bio-oil.*Comb.Flame* 2022;242:112142<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112142>.
- [93] Dumanlı AG, Windle AH. Carbon fibres from cellulosic precursors: A review. *J. Mater. Sci.* 2012;47:4236-4250. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6081-8>.
- [94] Tatzber M, Stemmer M, Spiegel H, Katzlberger C, Haberhauer G, Mentler A, Gerzabek MH. FTIRspectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced NaOH, Na₄P₂O₇, andNa₂CO₃ extraction procedures. *J. Plant Nutrit. Soil Sci.* 2007;170:522-529. DOI:10.1002/jpln.200622082.
- [95] Bao CY. Cellulose acetate/plasticizer systems: structure, morphology and dynamics. *Polymers. UniversitéClaude Bernard - Lyon I*, 2015. English, NNT: 2015LYO10049. Available at: <https://theses.hal.science/tel-01186696>.

- [96] Erdmann R, Kabasci S, Heim H-P. Thermal properties of plasticized cellulose acetate and its β -relaxation phenomenon. *Polymers* 2021;13(9):1356. <https://doi.org/10.3390/polym13091356>.
- [97] Wan Daud WR, Djuned FM. Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation. *Carbohydr. Polym.* 2015;132:252-260. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.06.011.
- [98] Nilsson R, Olsson M, Westman G, Matic A, Larsson A. Screening of hydrogen bonds in modified cellulose acetates with alkyl chain substitutions. *Carbohydr. Polym.* 2022;285:119188. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119188>.
- [99] Alabadi A, Razzaque S, Yang Y, Chen S, Tan B. Highly porous activated carbon materials from carbonized biomass with high CO₂ capturing capacity. *Chem. Eng. J.* 2015;281:606-612. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.032>.
- [100] Athinarayanan J, Subbarayan Periasamy V, Alshatwi AA. Phoenix dactylifera lignocellulosic biomass as precursor for nanostructure fabrication using integrated process. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;134:1179-1186. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.134.
- [101] Jurkiewicz K, Pawlyta M, Burian A. Structure of carbon materials explored by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes. *J. Carbon Res.* 2018;4(4):68. <https://doi.org/10.3390/c4040068>.
- [102] Ruz P, Banerjee S, Pandey M, Sudarsan V, Sastry PU, Kshirsagar RJ. Structural evolution of turbostratic carbon: Implications in H₂ storage. *Solid State Sci.* 2016;62:105-111. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.10.017>.
- [103] Wu Y-F, Hsiao Y-C, Ou Y-J, Kubendhiran S, Huang C-Y, Yougbaré S, Lin L-Y. Synthesis of cigarette filter-derived activated carbon using various activating agents for flexible capacitive supercapacitors. *J. Energy Storage* 2022;54:105379. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105379>.
- [104] Yousef S, Eimontas J, Striūgas N, Praspaliauskas M, Abdelnaby MA. Pyrolysis kinetic behaviour, TG-FTIR, and GC/MS analysis of cigarette butts and their components. *Biomass Conv. Bioref.* 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02698-5>.
- [105] De Fenzo A, Giordano M, Sansone L. A clean process for obtaining high-quality cellulose acetate from cigarette butts. *Materials* 2020;13:4710. doi:10.3390/ma13214710.
- [106] Polarz S, Smarsly B, Schattka JH. Hierarchical porous carbon structures from cellulose acetate fibers. *Chem. Mater.* 2002;14(7):2940-2945. DOI: 10.1021/cm011271r.

- [107] Koochaki CB, Khajavi R, Rashidi A, Mansouri N, Yazdanshenas ME. The effect of pre-swelling on the characteristics of obtained activated carbon from cigarette butts fibers. *Biomass Conv. Bioref.* 2020;10(2):227-236. DOI:10.1007/s13399-019-00429-x.
- [108] Barud HS, de Araújo Júnior AM, Santos DB, de Assunção RMN, Meireles CS, Cerqueira DA, et al. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose. *Thermochim. Acta* 2008;471:61-69. doi:10.1016/j.tca.2008.02.009.
- [109] Hatakeyama T, Hatakeyama H. Thermal Properties of Cellulose and its Derivatives – Chapter 3, In: *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*. Part of the book series: *Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry (HTTC, Vol. 4)*, Springer, Kluwer Academic Publishers, 2004, pp. 39-130.
- [110] Watanabe A, Morita S, Ozaki Y. Study on temperature-dependent changes in hydrogen bonds in cellulose I β by infrared spectroscopy with perturbation-correlation moving-window two-dimensional correlation spectroscopy. *Biomacromolecules* 2006;7(11):3164-3170. <https://doi.org/10.1021/bm0603591>.
- [111] Leguy J. Periodate oxidation of cellulose for internal plasticization and materials design. *Material Chemistry, Université Grenoble Alpes*, 2018. English, NNT : 2018GREAV010, p. 20.
- [112] Fordyce CR, Meyer IWA. Plasticizers for cellulose acetate and cellulose acetate butyrate. *Ind. Eng. Chem.* 1940;32(8):1053-1060. <https://doi.org/10.1021/ie50368a009>.
- [113] Wolfs J, Meier MAR. A more sustainable synthesis approach for cellulose acetate using the DBU/CO₂ switchable solvent system. *Green Chem.* 2021;23:4410-4420. DOI: 10.1039/d1gc01508g.
- [114] Kamide K, Saito M. Thermal analysis of cellulose acetate solids with total degrees of substitution of 0.49, 1.75, 2.46, and 2.92. *Polym. J.* 1985;17:919-928. <https://doi.org/10.1295/polymj.17.919>.
- [115] de Freitas RRM, Senna AM, Botaro VR. Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physicochemical properties of cellulose acetate. *Ind. Crops Prod.* 2017;109:452-458. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.062>.
- [116] Tatavarti AS, Dollimore D, Alexander KS. A thermogravimetric analysis of non-polymeric pharmaceutical plasticizers: Kinetic analysis, method validation, and thermal stability evaluation. *AAPS PharmSci.* 2002;4(4):231-242. doi: 10.1208/ps040445.

- [117] Laino T, Tuma C, Moor P, Martin E, Stolz S, Curioni A. Mechanisms of propylene glycol and triacetinpyrolysis. *J. Phys. Chem. A* 2012;116:4602-4609. <https://doi.org/10.1021/jp300997d>.
- [118] Vreeke S, Peyton DH, Strongin RM. Triacetin enhances levels of acrolein, formaldehyde hemiacetals, and acetaldehyde in electronic cigarette aerosols. *ACS Omega* 2018;3:7165-7170. DOI: 10.1021/acsomega.8b00842.
- [119] Morgado DL, Frollini E. Thermal decomposition of mercerized linter cellulose and its acetates obtained from a homogeneous reaction. *Polímeros* 2011;21(2) 111-117. DOI: 10.1590/S0104-14282011005000025.
- [120] Sousa M, Brás AR, Veiga HIM, Ferreira FC, de Pinho MN, et al. Dynamical characterization of a celluloseacetate polysaccharide. *J. Phys. Chem. B* 2010;114:10939-10953. <https://doi.org/10.1021/jp101665h>.
- [121] Scotney A. The thermal degradation of cellulose triacetate - I. The reaction products. *Eur. Polym. J.* 1972;8(1):163-174. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90092-4](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90092-4).
- [122] Scotney A. The thermal degradation of cellulose triacetate - II. The carbonaceous residue. *Eur. Polym. J.* 1972;8(1):175-183. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90093-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90093-6).
- [123] Yang R, Lu X, Gu X. Pyrolysis kinetics of a lignin-modified cellulose composite film. *ACS Omega* 2021;6:35584-35592. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05289>.
- [124] Janković B, Manić N, Popović M, Cvetković S, Dželetović Ž, Stojiljković D. Kinetic and thermodynamic compensation phenomena in C3 and C4 energy crops pyrolysis: Implications on reaction mechanisms and product distributions. *Ind. Crops Prod.* 2023;194:116275. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116275>.
- [125] Wang W, Luo G, Zhao Y, Tang Y, Wang K, Li X, Xu Y. Kinetic and thermodynamic analyses of co-pyrolysis of pine wood and polyethylene plastic based on Fraser-Suzuki deconvolution procedure. *Fuel* 2022;322:124200. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124200>.
- [126] Kissinger HE. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1956;57:217-221. doi: 10.6028/jres.057.026.
- [127] Palmay P, Puente C, Barzallo D, Bruno JC. Determination of the thermodynamic parameters of the pyrolysis process of post-consumption thermoplastics by non-isothermal thermogravimetric analysis. *Polymers* 2021;13:4379. <https://doi.org/10.3390/polym13244379>.

- [128] Gupta S, Mondal P. Catalytic pyrolysis of pine needles with nickel doped gamma-alumina: Reaction kinetics, mechanism, thermodynamics and products analysis. *J. Cleaner Prod.* 2021;286:124930. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124930>.
- [129] Khoshkava V, Ghasemi H, Kamal MR. Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on isothermal crystallization kinetics of polypropylene. *Thermochim. Acta* 2015;608:30-39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.04.007>.
- [130] Ioelovich M. *Cellulose: Nanostructured Natural Polymer*. LAP LAMBERT Academic Publishing, ISBN-13:978-36591743772014, 2014.
- [131] Boyer RF. *Transition and Relaxation in Polymers*. Wiley & Sons, New York, 1967.
- [132] van Krevelen DW, te Nijenhuis K. *Properties of Polymers. Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Elsevier B.V., Amsterdam, London, New York, 1st Ed., 1972, pp. 129-189.
- [133] Nordin S, Nyren J, Back E. Note on molten cellulose produced in a laser beam. *Svensk Papperstidn.* 1973;76(16):609-610.
- [134] Alfthan E, de Ruvo A, Brown W. Glass transition temperatures of oligosaccharides. *Polymer* 1973;14(7):[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90127-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90127-4).
- [135] [101] Stanford VL, McCulley CM, Vyazovkin S. Isoconversional kinetics of nonisothermal crystallization of salts from solutions. *J. Phys. Chem. B* 2016;120(25):5703-5709. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03860>.
- [136] Duchemin BJC, Newman RH, Staiger MP. Phase transformations in microcrystalline cellulose due to partial dissolution. *Cellulose* 2007;14(4):311-320. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9121-4>.
- [137] Dinand E, Vignon M, Chanzy H, Heux L, Mercerization of primary wall cellulose and its implication for the conversion of cellulose I → cellulose II. *Cellulose* 2002;9:7-18. <https://doi.org/10.1023/A:1015877021688>.
- [138] Zuber M, Zia KM, Bhatti IA, Ali Z, Arshad MU, Saif MJ. Modification of cellulosic fibers by UV-irradiation. Part II: Aftertreatments effects. *Int. J. Biol. Macromol.* 2012;51:743-748. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.07.001>.
- [139] Parthasarathy P, K. Narayanan S, Arockiam L. Study on kinetic parameters of different biomass samples using thermo-gravimetric analysis. *Biomass & Bioenergy* 2013;58:58-66. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.08.004>.

- [140] Wang Q, Song H, Pan S, Dong N, Wang X, Sun S. Initial pyrolysis mechanism and product formation of cellulose: An Experimental and Density functional theory (DFT) study. *Sci. Rep.* 2020;10:3626. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60095-2>.
- [141] Mettler MS, Mushrif SH, Paulsen AD, Javadekar AD, Vlachos DG, Dauenhauer PJ. Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: Conversion of cellulose to furans and small oxygenates. *Energy Environ. Sci.* 2012;5(1):5414-5424. <https://doi.org/10.1039/C1EE02743C>.
- [142] Mamleev V, Bourbigot S, Le Bras M, Yvon J. The facts and hypotheses relating to the phenomenological model of cellulose pyrolysis - Interdependence of the steps. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2009;84:1-17. doi:10.1016/j.jaap.2008.10.014.
- [143] Jian Y, Meng Y, Li H. Selectivity control of C-O bond cleavage for catalytic biomass valorization. *Front. Energy Res.* 2022;9:827680. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.827680>.
- [144] Sudarsanam P, Li H, Sagar TV. TiO₂-based water-tolerant acid catalysis for biomass-based fuels and chemicals. *ACS Catal.* 2020;10(16):9555-9584.
- [145] Puls J, Wilson SA, Höltner D. Degradation of cellulose acetate-based materials: A review. *J. Polym. Environ.* 2011;19:152-165. DOI 10.1007/s10924-010-0258-0.
- [146] Cabiac A, Guillon E, Chambon F, Pinel C, Rataboul F, Essayem N. Cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage in aqueous phase by catalytic and non catalytic transformations. *Appl. Catal. A General* 2011;402(1-2):1-10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.029>.
- [147] Zhang C, Chao L, Zhang Z, Zhang L, Li Q, Fan H, et al. Pyrolysis of cellulose: Evolution of functionalities and structure of bio-char versus temperature. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021;135:110416. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110416>.
- [148] Li X, He F, Su X, Behrendt F, Gao Z, Wang H. Evaporation rate of potassium chloride in combustion of herbaceous biomass and its calculation. *Fuel* 2019;257:116021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116021>.
- [149] László K, Bóta A, Nagy LG. Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors. *Carbon* 2000;38(14):1965-1976. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00038-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00038-5).
- [150] Fowles J, Bates M. The chemical Constituents in Cigarettes and Cigarette Smoke: Priorities for Harm Reduction. New Zealand Ministry of Health, Epidemiology and Toxicology Group ESR: Kenepuru Science Centre, Porirua, New Zealand, 2000.
- [151] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 1938;60:309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.

- [152] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015;87(9-10):1051-1069. DOI:10.1515/pac-2014-1117.
- [153] Landers J, Gor GY, Neimark AV. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 2013;437:3-32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.01.007>.
- [154] Cychosz KA, Thommes M. Progress in the physisorption characterization of nanoporous gas storage materials. *Engineering* 2018;4:559-566. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.06.001>.
- [155] Johansson EM. Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica. Linköping Studies in Science and Technology Licentiate Thesis No. 1451, Nanostructured Materials Division, Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping University SE-581 83, Linköpings Universitet, Sweden, 2010, pp. 3-4.
- [156] Wang W, Wang M, Huang J, Li X, Cai L, Sheldon QS, et al. High efficiency pyrolysis of used cigarette filters for ester-rich bio-oil through microwave-assisted heating. *J. Cleaner Prod.* 2020;257:120596. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120596>.
- [157] Conte P, Bertani R, Sgarbossa P, Bambina P, Schmidt H-P, Raga R, Lo Papa G, et al. Recent developments in understanding biochar's Physical-Chemistry. *Agronomy* 2021;11:615. <https://doi.org/10.3390/agronomy11040615>.



Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani-a **Bojana Božilović**

broj ugovora sa datumom potpisivanja: **broj: 2601 od 19. 10. 2020. god.**

Izjavljujem


da je doktorska disertacija pod naslovom

Sinteza, karakterizacija i primena ugljeničnih materijala dobijenih od opušaka cigareta

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, 12. 07. 2023. god.


Bojana (Zoran) Božilović



Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Bojana Božilović

Broj ugovora sa datumom potpisivanja: broj: 2601 od 19. 10. 2020. god.

Studijski program Zaštita životne sredine

Naslov rada

Sinteza, karakterizacija i primena ugljeničnih materijala dobijenih od opušaka cigareta

Mentor 1. dr Hadi Waisi, viši naučni saradnik

Hadi Waisi

Mentor 2. dr Vladimir Dodevski, viši naučni saradnik

Vladimir Dodevski

izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la Univerzitetnoj biblioteci Univerziteta „Union-Nikola Tesla“ u Beogradu.

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

Ovi lični podaci mogu se objaviti u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta „Union- Nikola Tesla“ u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu, 12. 07. 2023. god.

Bojana (Zoran) Božilović
Bojana (Zoran) Božilović



Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku Univerzitet „Union-Nikola Tesla“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Sinteza, karakterizacija i primena ugljeničnih materijala dobijenih od opušaka cigareta

koja je moje autorsko delo.

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

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

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, 12. 07. 2023. god.

Bojana (Zoran) Božilović
Bojana (Zoran) Božilović

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