

UNIVERZITET U BEOGRADU  
HEMIJSKI FAKULTET



Emilija N. Simović

**OPTIMIZACIJA PIROLIZE POLJOPRIVREDNOG  
OTPADA U CILJU DOBIJANJA BIOUGLJA**

doktorska disertacija

Beograd, 2026

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF CHEMISTRY



Emilija N. Simović

**OPTIMIZATION OF THE PYROLYSIS OF  
AGRICULTURAL WASTE IN ORDER TO OBTAIN  
BIOCHAR**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2026

Mentori:

---

dr Branimir Jovančičević  
redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

---

dr Gordana Gajica  
viši naučni saradnik  
Univerzitet u Beogradu,  
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Članovi komisije:

---

dr Vladimir Beškoski  
redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

---

dr Branimir Jovančičević  
redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

---

dr Gordana Gajica  
viši naučni saradnik  
Univerzitet u Beogradu,  
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

---

dr Vesna Antić  
redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet

---

dr Ksenija Stojanović  
redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

Datum odbrane:

## Zahvalnica

*Ova doktorska disertacija je urađena u okviru projekta „Agricultural residues and plastic waste as a sustainable source of alternative fuels and valuable chemicals” (Agriplast), broj projekta 01DS21008. Disertacija je izrađena pretežno na Hemijskom i Poljoprivrednom fakultetu Univerziteta u Beogradu, a za potrebe određenih analiza korišćena je i oprema sa Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, kao i sa Katedre za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Banjoj Luci, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina, dok su neke analize urađene u Institutu MOL. Značajni eksperimenti su urađeni na Zdravstvenom fakultetu Univerziteta u Ljubljani, Slovenija. Ovim putem se zahvaljujem svima sa ovih institucija koji su doprineli izradi ove disertacije.*

*Najveće hvala mom mentoru, dr Branimiru Jovančičeviću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na pruženoj prilici da ovu disertaciju izradim i realizujem na Katedri za primenjenu hemiju. Hvala mu na dobrom primeru koji mi je pokazao, prenesenom znanju i iskustvu, stručnim i životnim savetima, lepim rečima, podršci, radnoj i prijateljskoj atmosferi tokom svih godina, od izrade diplomskog rada pa sve do završetka doktorske disertacije.*

*Mnogo se zahvaljujem i mom drugom mentoru, dr Gordani Gajici, višem naučnom saradniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu, na podeljenom znanju, veštinama, strpljenju, konstruktivnim i poučnim razgovorima, lepoj atmosferi i lepom druženju tokom svih ovih godina.*

*Zahvalnost dugujem dr Vesni Antić, redovnom profesoru Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na pomoći tokom izrade disertacije, na pravljenju planova i pisanju radova u okviru ovog istraživanja. Hvala na izuzetnoj posvećenosti, pomoći, strpljenju i druženju.*

*Zahvaljujem se dr Janu Schwarzbaueru, redovnom profesoru Tehničkog Univerziteta Severne Rajne-Vestfalije u Ahenu (Rheinische Westfälische Technische Hochschule, RWTH) na pomoći, radu na projektu, savetima, kao i na lepom boravku u Nemačkoj.*

*Veliko hvala dr Polonci Trebše, redovnom profesoru Zdravstvenog fakulteta Univerziteta u Ljubljani, Slovenija, na pomoći, savetima, podučavanju, ali i na ulivenom samopouzdanju. Hvala na izuzetnoj posvećenosti i druženju, i saradnji na eksperimentima koji su urađeni u Ljubljani. Zahvaljujem se i dr Mojci Bavcon Kralj, redovnom profesoru Zdravstvenog fakulteta Univerziteta u Ljubljani, Slovenija, na pomoći tokom rada u Ljubljani, posvećenosti i prijatnoj atmosferi. Hvala i dr Urški Šunti na lepom druženju i pomoći tokom laboratorijskog rada u Ljubljani.*

*Zahvaljujem se i dr Mališi Antić, redovnom profesoru Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na saradnji tokom projekta iz kog je iznikla ova disertacija, na druženju, nesebničnom znanju i savetima.*

*Posebno se zahvaljujem mojoj divnoj kolegici Jeleni na zajedničkom radu, trudu, velikoj pomoći, istrajnosti. Zajedno smo provele mnogo sati u laboratorijama, učionicama i kancelarijama, kako bi naše disertacije ugledale svetlost dana. Hvala što si mi u toku izrade ove disertacije postala i dobra drugarica. Hvala Dajani na svakoj pomoći, ogromnoj podršci, i ljubavi koju mi je davala sve ove godine. Hvala i na saradnji na ovom projektu. Hvala Ivani na lepoj saradnji na projektu, podršci, savetima, lepom druženju i atmosferi. Zahvaljujem se Dejeni*

*i Sanji na velikoj pomoći pri izradi ove disertacije, vremenu i trudu koje su uložile u analize i velikoj podršci koju su mi pružale. Svima u laboratorijama 632 i 629 veliko hvala na prijatnom druženju i lepoj atmosferi.*

*Veliko hvala mojoj Mileni i mojoj Milici na ljubavi, podršci i snazi koju su mi ulivale i pružale. Hvala mojoj porodici koja je uvek bila i ostala tu za mene, tati, mami, bratu, snaji, Luki i Leni. Hvala mami i tati koji su uvek verovali u mene i bili moj vetar u leđa.*

*Beskrajno hvala mom Aleksi za svu ljubav, strpljenje, snagu, veru i podršku. Hvala ti što si najbolji i uvek uz mene.*

*Ovu disertaciju posvećujem onoj koja me je rodila i onoj koju sam rodila: mojoj mami, za svu ljubav i podršku, za svaku brigu i savet, i mojoj malenoj ćerki Magdaleni, koja je moja snaga i koja je sa mnom učestvovala u izradi ove disertacije, prvo u mom stomaku a onda u mom naručju.*

*Autor*

## **Sažetak**

### **OPTIMIZACIJA PIROLIZE POLJOPRIVREDNOG OTPADA U CILJU DOBIJANJA BIOUGLJA**

Povećana proizvodnja i neadekvatno odlaganje poljoprivrednog i plastičnog otpada dovode do ekoloških problema, koje je neophodno rešiti. Jedna od metoda je piroliza, termohemijski proces razgradnje organske materije, pri čemu nastaju biougalj, ulje i gas. Poseban značaj ima proizvodnja biouglja zbog potencijalne dalje primene u energetici i remedijaciji vode. U okviru ove disertacije izvršena je optimizacija pirolize poljoprivrednog otpada poreklom od duvana i paradajza radi dobijanja biouglja. Takođe, urađena je modifikacija dobijenog biouglja kopirolizom sa različitim vrstama polimernog otpada: polipropilenom (PP), polietilenom (PE), polistirenom (PS) i njihovom smešom. Karakterizacija dobijenih čvrstih ostataka obuhvatila je određivanje sadržaja pepela, pH vrednosti, elementarne analize, toplotne moći, specifične površine, kao i FTIR, SEM i ICP-OES analize. Rezultati termogravimetrijske i elementarne analize pokazali su da temperatura pirolize i dodatak polimera značajno utiču na sadržaj ugljenika u biougljevima. Takođe, pokazano je da kopiroliza doprinosi razvoju porozne strukture i povećanju specifične površine biougljeva, što poboljšava njihova adsorpciona svojstva. Uticaj polimera je zavisio i od tipa polimera i načina na koji se oni degraduju prilikom pirolize. Ono što je zajednički doprinos svakog tipa polimera je značajna redukcija kiseoničnih jedinjenja u biouglju. Adsorpciona ispitivanja potvrdila su značajan potencijal biougljeva za uklanjanje teških metala, pesticida i antibiotika iz zagađenih voda. Na osnovu sprovedenih ispitivanja, zaključeno je da su piroliza i kopiroliza veoma perspektivne tehnologije za održivo upravljanje poljoprivrednim i plastičnim otpadom, uz to omogućavajući proizvodnju ugljeničnih materijala sa potencijalom za primenu u različite svrhe.

Ključne reči: biougalj, piroliza, kopiroliza, poljoprivredni otpad, biomasa, polimeri, plastika

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Hemija životne sredine

## **Abstract**

### **OPTIMIZATION OF THE PYROLYSIS OF AGRICULTURAL WASTE IN ORDER TO OBTAIN BIOCHAR**

Increased production and inadequate disposal of agricultural and polymer waste lead to environmental problems that must be solved. One of the methods is pyrolysis, a thermochemical process of decomposition of organic matter, which produces biochar, oil and gas. The production of biochar is of particular importance due to its potential further application in energetics and water remediation. As part of this dissertation, the pyrolysis of agricultural waste originating from tobacco and tomatoes was optimised in order to obtain biochar. Also, modification of the obtained biochar by co-pyrolysis with different types of polymers from plastic waste was done: polypropylene (PP), polyethylene (PE), polystyrene (PS) and their mixture. The characterisation of the obtained solid residues included the determination of ash content, pH value, elemental analysis, heat capacity, specific surface area, as well as FTIR, SEM and ICP-OES analyses. The results of thermogravimetric and elemental analysis showed that the pyrolysis temperature and plastic addition significantly affect the carbon content of biochars. Also, it was shown that co-pyrolysis contributes to the development of a porous structure and increases the specific surface area of biochars, improving their adsorption properties. The impact of polymers also depended on the type of polymers and how they degrade during pyrolysis. A common effect of each type of polymer is a significant reduction in oxygen compounds in biochar. Adsorption experiments confirmed the significant potential of biochars for the removal of heavy metals, pesticides and antibiotics from polluted waters. Based on the experiments conducted, it was concluded that pyrolysis and co-pyrolysis are highly promising technologies for sustainable agricultural and plastic waste management, while enabling the production of carbon materials with potential for various applications.

Keywords: biochar, pyrolysis, co-pyrolysis, agricultural waste, biomass, plastics

Scientific field: Chemistry

Specific scientific field: Environmental chemistry

## Sadržaj:

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. UVOD .....                                                                  | 1  |
| 2. TEORIJSKI DEO.....                                                          | 3  |
| 2.1. Piroliza – definicija i opšte karakteristike.....                         | 3  |
| 2.2. Tipovi pirolize.....                                                      | 5  |
| 2.2.1. Suva piroliza .....                                                     | 7  |
| 2.2.2. Hidropiroliza .....                                                     | 8  |
| 2.3. Piroliza u organskoj geohemiji .....                                      | 10 |
| 2.4. Piroliza u tehnologiji prerade čvrstih goriva – koksovanje .....          | 14 |
| 2.5. Piroliza u hemiji životne sredine.....                                    | 15 |
| 2.6. Kopiroлиза .....                                                          | 17 |
| 2.7. Poljoprivredni otpad.....                                                 | 19 |
| 2.7.1. Otpad od duvana .....                                                   | 21 |
| 2.7.2. Otpad od paradajza .....                                                | 23 |
| 2.8. Polimerni materijali – opšte karakteristike .....                         | 25 |
| 2.8.1. Klasifikacija polimernih materijala.....                                | 26 |
| 2.9. Polimerni materijali u životnoj sredini .....                             | 28 |
| 2.10. Biouglj – definicija i opšte karakteristike .....                        | 29 |
| 2.10.1. Poređenje između biougla i uglja.....                                  | 32 |
| 3. NAŠI RADOVI.....                                                            | 35 |
| 4. EKSPERIMENTALNI DEO .....                                                   | 37 |
| 4.1. Uzorci.....                                                               | 37 |
| 4.1.1. Priprema uzoraka .....                                                  | 38 |
| 4.1.2. Karakterizacija uzoraka .....                                           | 38 |
| 4.2. Piroliza .....                                                            | 39 |
| 4.2.1 Piroliza otpadne biomase .....                                           | 39 |
| 4.2.2. Piroliza otpadne biomase sa otpadnim polimerima (kopiroлиза) .....      | 41 |
| 4.3. Fizičko-hemijska karakterizacija biougla i kopiroličkih ostataka .....    | 41 |
| 4.10. Određivanje adsorpcionih osobina biougla u tretmanu zagađenih voda ..... | 42 |
| 5. REZULTATI I DISKUSIJA .....                                                 | 45 |
| 5.1. Fizičko-hemijska karakterizacija uzoraka biomase .....                    | 45 |
| 5.2. Prinos proizvoda pirolize otpadne biomase .....                           | 48 |

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.3. Prinos proizvoda kopirolize otpadne biomase sa polimerinim otpadom .....                        | 48 |
| 5.4. Karakterizacija biouglja i čvrstih ostataka .....                                               | 50 |
| 5.4.1. Fizičko-hemijska svojstva biouglja i čvrstih ostataka .....                                   | 50 |
| 5.4.2. Elementarni sastav (C, N, S) biouglja i čvrstih ostataka.....                                 | 52 |
| 5.4.3. Sadržaj elemenata u biouglju određen ICP-OES metodom.....                                     | 54 |
| 5.4.4. Toplotna moć biouglja i čvrstih ostataka .....                                                | 56 |
| 5.4.5. Teksturne karakteristike i specifična površina biouglja i čvrstih ostataka (BET analiza)..... | 58 |
| 5.4.6. Morfologija i površinska struktura biouglja i čvrstih ostataka (SEM analiza) .....            | 59 |
| 5.4.7. Identifikacija površinskih funkcionalnih grupa (FTIR analiza) .....                           | 64 |
| 5.5. Adsorpciona svojstva biougljeva .....                                                           | 69 |
| 5.5.1. Prečišćavanje vode zagađene teškim metalima .....                                             | 69 |
| 5.5.2 Prečišćavanje vode zagađene pesticidom i antibioticima .....                                   | 74 |
| 6. ZAKLJUČCI .....                                                                                   | 79 |
| 7. LITERATURA .....                                                                                  | 82 |

## 1. UVOD

Brz rast svetske populacije, razvoj industrije i intenziviranje poljoprivredne proizvodnje doveli su do povećanog stvaranja otpada različitog porekla. Posebno se izdvajaju poljoprivredni ostaci i plastični otpad kao jedni od najvećih problema savremenog društva (*Lehmann i Joseph, 2015*). Neadekvatno upravljanje ovim vrstama otpada izaziva ozbiljne posledice po životnu sredinu. Takve posledice uključuju degradaciju zemljišta, zagađenje vazduha, kao i kontaminaciju površinskih i podzemnih voda (*Kumar i dr., 2011*). Poljoprivredna biomasa, kao što su ostaci duvana i paradajza, često ostaje na poljima nakon žetve. U mnogim slučajevima ova biomasa uklanja se spaljivanjem na otvorenom prostoru. Ovakva praksa doprinosi emisiji gasova sa efektom staklene bašte i dovodi do gubitka potencijalno korisnih resursa (*Tripathi i dr., 2015*). Sa druge strane, plastični otpad predstavlja veliki ekološki problem zbog svoje dugotrajnosti i veoma sporog razlaganja u prirodnim uslovima (*Geyer i dr., 2017*).

U skladu sa principima održivog razvoja i cirkularne ekonomije, raste potreba za efikasnijim iskorišćenjem otpadnih materijala. Cilj je njihovo pretvaranje u proizvode sa povećanom vrednošću (*Geissdoerfer i dr., 2017*). Biomasa se smatra obnovljivim i široko dostupnim resursom. Međutim, njena direktna primena kao goriva ima određena ograničenja. Ta ograničenja se pre svega odnose na veliki sadržaj vlage i nižu efikasnost sagorevanja sirove biomase (*Demirbas, 2004*). Zbog toga termohemijski procesi prerade biomase postaju sve značajniji. Posebna pažnja usmerena je na pirolizu kao efikasan način konverzije biomase (*Bridgwater, 2012*). Piroliza predstavlja proces termičkog razlaganja organske materije u odsustvu kiseonika. Tokom procesa nastaju čvrsti, tečni i gasoviti proizvodi. Glavni proizvodi pirolize su biougalj, bio-ulje i gasovi (*Mohan i dr., 2006*).

Biougalj je materijal bogat ugljenikom i poseduje veliki potencijal za različite primene. Može se koristiti kao čvrsto gorivo, dodatak zemljištu ili adsorbent za uklanjanje zagađujućih supstanci iz vode i zemljišta (*Lehmann i Joseph, 2015*). Istraživanja pokazuju da biougalj proizveden iz poljoprivredne biomase može imati toplotnu moć sličnu konvencionalnim čvrstim gorivima, kao što je drveni ugalj (*Qambrani i dr., 2017*). Pored energetske svojstava, biougalj karakteriše razvijena porozna struktura i velika specifična površina. Takođe, na njegovoj površini prisutne su i različite funkcionalne grupe (*Tan i dr., 2015*). Zahvaljujući ovim karakteristikama, biougalj može efikasno vezivati organske i neorganske zagađujuće supstance. Zbog toga se smatra pogodnim materijalom za tretman otpadnih voda i remedijaciju zemljišta (*Khan i dr., 2026*).

Kako bi se dodatno unapredila svojstva biougla, ali i rešio problem polimernog otpada, sve veću pažnju privlači kopiroliza biomase i polimera (*Ansari i dr., 2021*). Tokom kopirolize dolazi do međusobnih sinergijskih interakcija između biomase i polimernih materijala (*Jovančičević i dr., 2024*). Ove interakcije mogu značajno poboljšati fizičko-hemijske karakteristike dobijenog biougla. Polimerni materijali, zbog visokog sadržaja vodonika, mogu delovati kao donor vodonika tokom termičkog razlaganja (*Jovančičević i dr., 2024*). Na taj način dolazi do stabilizacije radikala nastalih iz biomase i smanjenja sadržaja kiseoničnih jedinjenja (*Nardella i dr., 2022*). Kao rezultat toga, dobijeni biougalj može imati povećan sadržaj ugljenika. Takođe može posedovati veću toplotnu moć i strukturu pogodniju za dalje korišćenje u različite svrhe (*Amalina i dr., 2022*).

Iako interesovanje za kopirolizu kontinuirano raste, određeni aspekti ovog procesa još uvek nisu dovoljno istraženi. Posebno se to odnosi na primenu specifičnih poljoprivrednih ostataka, kao što su stabljike duvana i paradajza. Nedovoljno je istražena i upotreba mešovito

plastičnog otpada, koji bolje predstavlja realne uslove iz životne sredine (*Chen i dr., 2019*). Popunjavanje ovih istraživačkih praznina od velikog je značaja za razvoj održivih sistema upravljanja otpadom. To se odnosi i na poljoprivredni i na polimerni otpad. Cilj ove doktorske teze jeste optimizacija uslova pirolize poljoprivrednog otpada poreklom od duvana i paradajza. Istraživanje obuhvata proizvodnju i detaljnu karakterizaciju biouglja dobijenog iz ove biomase. Takođe je izvršena modifikacija biouglja postupkom kopirolize sa različitim vrstama otpadnih polimera (polietilenom, polipropilenom, polistirenom i njihovom smešom). Analiziran je i uticaj sastava polaznih sirovina i uslova pirolize na fizičko-hemijske karakteristike dobijenih biougljeva i čvrstih ostataka nakon kopirolize. Poseban akcenat stavljen je na procenu svojstava biouglja kao čvrstog goriva i adsorbenta za uklanjanje teških metala i organskih zagađujućih supstanci poput pesticida (fungicida azoksistrobina) i antibiotika (sulfametoksazola i sulfisoksazola) iz zagađenih voda. Na ovaj način istraživanje doprinosi razvoju održivih tehnologija za iskorišćenje poljoprivrednog i polimernog otpada, kao i zaštiti zemljišta, vode i vazduha (*Ahmad i dr., 2014*).

## 2. TEORIJSKI DEO

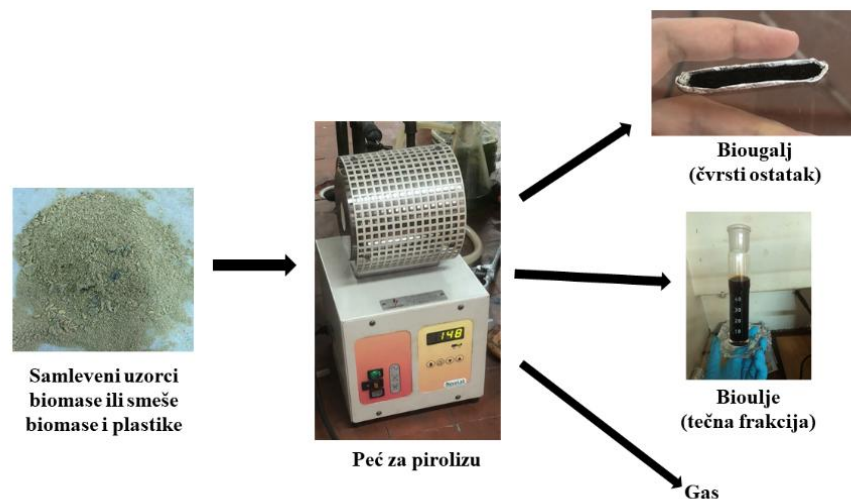
### 2.1. Piroliza – definicija i opšte karakteristike

Piroliza predstavlja proces termičkog razlaganja materijala na povišenim temperaturama u inertnoj atmosferi, odnosno u uslovima bez prisustva kiseonika (Uddin i dr., 2018). Sam naziv potiče od grčkih reči „pyro“ što znači vatra, i „lysis“, što označava razlaganje ili razdvajanje. Tokom pirolize dolazi do hemijskih i fizičkih promena polaznog materijala, pri čemu su nastale promene nepovratne (Mohan i dr., 2006). Usled zagrevanja dolazi do razgradnje složenih organskih jedinjenja na jednostavnije komponente. Kao krajnji proizvodi procesa nastaju čvrsta faza (biougalj), tečna faza (bio-ulje) i gasoviti proizvodi (Bridgwater, 2012). Proces je ilustrovan na Slici 1. Raspodela i prinos proizvoda pirolize zavise od velikog broja parametara. Najvažniji faktori su temperatura procesa, vreme zadržavanja, brzina zagrevanja, pritisak, sastav sirovine, kao i prisustvo katalizatora i protok inertnog gasa (Demirbas, 2004). Promenom ovih uslova moguće je usmeriti proces ka povećanom prinosu određenog proizvoda. Na primer, niže temperature i sporije zagrevanje pogoduju formiranju biougla, dok više temperature povećavaju prinos tečnih i gasovitih produkata (Tripathi i dr., 2015). Piroliza se danas smatra jednim od najvažnijih termohemijskih procesa za preradu biomase i organskog otpada. Proces omogućava pretvaranje biomase u proizvode sa energetsom i ekološkom vrednošću, kao što su bio-ulje, sintetički gas i biougalj (Lehmann i Joseph, 2015). Tokom procesa, složeni molekuli lignina, celuloze i hemiceluloze razlažu se na manje molekule, pri čemu nastaju različiti ugljovodonici, gasovi i čvrsti ugljeni ostaci (Yang i dr., 2007). Piroliza biomase se najčešće izvodi u temperaturnom opsegu od 300 do 650 °C, u zavisnosti od željenih proizvoda i vrste biomase (Uddin i dr., 2018).

Biougalj predstavlja čvrsti proizvod pirolize biomase i jedan je od najvažnijih proizvoda ovog procesa. Reč je o materijalu bogatom ugljenikom, sa razvijenom poroznom strukturom i velikom specifičnom površinom (Ahmad i dr., 2014). Za razliku od direktnog sagorevanja biomase, piroliza omogućava zadržavanje dela ugljenika u stabilnom obliku. Takav ugljenik može ostati vezan u zemljištu veoma dugo, čak i stotinama godina, čime se smanjuje emisija ugljen-dioksida u atmosferu (Lehmann, 2007). Zbog toga se biougalj smatra važnim materijalom u strategijama za ublažavanje klimatskih promena i skladištenje ugljenika (Afshar i Mofatteh, 2024).

Piroliza ima određene sličnosti sa drugim termohemijskim procesima, kao što su karbonizacija, termoliza, suva destilacija i gasifikacija (Basu, 2013). Ipak, postoje značajne razlike u uslovima procesa i sastavu proizvoda. Gasifikacija se uglavnom odvija uz ograničeno prisustvo kiseonika ili vodene pare, dok se piroliza sprovodi bez kiseonika (Klass, 1998). Biomasa se tokom pirolize ne razlaže na isti način kao ugalj, jer sadrži veće količine kiseonika i različite organske komponente. Zbog toga proizvodi pirolize biomase sadrže značajne količine kiseoničnih jedinjenja i različitih ugljovodonika (Mohan i dr., 2006).

Gasoviti proizvodi pirolize uključuju metan, vodonik, ugljen-monoksid i ugljen-dioksid. Pored gasova, nastaju i bio-ulje i čvrsti ugljeni ostaci (Bridgwater, 2012). Dobijeni gasovi se često dodatno tretiraju ili katalitički reformišu kako bi se proizvela smeša bogata vodonikom i ugljen-monoksidom, pogodna za energetske primene (Huber i dr., 2006). Tokom zagrevanja organske materije odvija se više paralelnih i uzastopnih reakcija. One uključuju isparavanje vlage, razgradnju organskih komponenti, oslobađanje isparljivih jedinjenja i formiranje čvrstog ugljeničnog ostatka (White i dr., 2011).



Slika 1. Slikoviti prikaz pirolize, početnih sirovina i dobijenih proizvoda.

U zavisnosti od cilja procesa, uslovi pirolize mogu se prilagoditi kako bi se povećao prinos određenog proizvoda. Niže temperature i duže vreme zadržavanja uglavnom povećavaju prinos biouglja (Tripathi i dr., 2015). Sa druge strane, više temperature i brže zagrevanje pogoduju nastanku bio-ulja i gasova. Biougalj ima značajnu primenu u poljoprivredi i zaštiti životne sredine. Koristi se za poboljšanje strukture zemljišta, povećanje kapaciteta zadržavanja vode i adsorpciju organskih i neorganskih zagađujućih supstanci (Tan i dr., 2015). Posebno je značajna njegova primena u uklanjanju organskih i neorganskih jedinjenja iz kontaminiranih voda i zemljišta (Inyang i dr., 2015). Pored toga, biougalj može biti dodatno modifikovan ili aktiviran kako bi se poboljšala njegova adsorpciona i katalitička svojstva. Aktivirani biougalj koristi se kao nosač katalizatora ili kao katalizator u različitim procesima, uključujući transesterifikaciju, proizvodnju biovodonika i fermentacione procese (Xie i dr., 2014). Zahvaljujući velikoj površini i prisustvu funkcionalnih grupa, biougalj pokazuje visok potencijal za primenu u energetici i zaštiti životne sredine (Afshar i Mofatteh, 2024).

Jedan od ključnih parametara pirolize je brzina zagrevanja. Pri većim brzinama zagrevanja dolazi do intenzivnijeg formiranja isparljivih jedinjenja i većeg prinosa bio-ulja (Murata i dr., 2011). Sporije zagrevanje pogoduje sekundarnim reakcijama i povećanom formiranju čvrstog ostatka (biouglja). Na veoma visokim temperaturama dolazi do dodatnog razlaganja tečnih proizvoda i dominantnog stvaranja gasova. Takođe može doći do repolimerizacije i formiranja katrana i sedimenta (Bridgwater, 2012). Zbog toga se optimalni uslovi procesa pažljivo biraju u zavisnosti od željenog proizvoda (Parvari i dr., 2025). Brza piroliza se najčešće izvodi na temperaturama oko 500 °C, uz veoma kratko vreme zadržavanja pare, obično manje od dve sekunde (Czernik i Bridgwater, 2004). U takvim uslovima postiže se visok prinos bio-ulja, poznatog i kao pirolizno ulje. Ovo ulje predstavlja složenu smešu organskih jedinjenja i može se koristiti kao alternativno gorivo ili sirovina za hemijsku industriju. Zbog toga se proces pirolize smatra jednom od najperspektivnijih tehnologija za održivo iskorišćenje biomase i organskog otpada (Ameh i dr., 2024; Parvari i dr., 2025).

## 2.2. Tipovi pirolize

Kao što je objašnjeno u prethodnom poglavlju, piroliza predstavlja termohemijski proces razgradnje organske materije u odsustvu kiseonika ili uz veoma ograničeno prisustvo oksidacionog sredstva (Uddin i dr., 2018). Tokom procesa dolazi do razlaganja složenih organskih struktura na jednostavnije proizvode. Biomasa, plastični materijali, komunalni i industrijski otpad, kao i drugi ugljenikom bogati materijali, mogu biti podvrgnuti procesu pirolize (Mohan i dr., 2006). Pri povišenim temperaturama dolazi do prekidanja hemijskih veza, depolimerizacije i transformacije organskih komponenti. Kao rezultat procesa nastaju gasoviti, tečni i čvrsti proizvodi. Najčešći proizvodi pirolize su sintetički gas, bio-ulje i čvrsti ugljenični ostatak poznat kao biouglj (Bridgwater, 2012).

Količina i odnos nastalih proizvoda zavise od brojnih faktora. Najveći uticaj imaju temperatura procesa, brzina zagrevanja, vreme zadržavanja produkata u reaktoru, sastav sirovine i tip reaktorskog sistema (Demirbas, 2004b). Pravilnim podešavanjem uslova moguće je povećati prinos određenog proizvoda, u zavisnosti od željene primene. Zbog toga je razumevanje tipova pirolize od velikog značaja za optimizaciju procesa i razvoj održivih tehnologija prerade otpada i biomase.

Osnovna klasifikacija pirolize zasniva se na kinetici procesa, odnosno na brzini zagrevanja (Tabela 1) i vremenu zadržavanja proizvoda u zoni visokih temperatura (Basu, 2013). Na osnovu tih parametara razlikuju se spora, brza i ekspresna ili *flash* piroliza. Svaki od ovih procesa daje različitu raspodelu proizvoda i koristi se za specifične namene (Hashemi i dr., 2026).

Tabela 1. Tipovi pirolize prema brzini zagrevanja

| Tip pirolize                        | Temperatura (°C) | Dominantan proizvod |
|-------------------------------------|------------------|---------------------|
| Spora piroliza                      | 300-600          | Biouglj             |
| Brza piroliza                       | 450-650          | Bio-ulje            |
| Ekspresna ( <i>flash</i> ) piroliza | >700             | Gas                 |

Spora piroliza, poznata i kao tradicionalna piroliza, odvija se pri nižim temperaturama, najčešće između 300 i 600 °C (Antal i Grønli, 2003). Proces karakteriše mala brzina zagrevanja i dugo vreme zadržavanja materijala u reaktoru. U takvim uslovima favorizuje se formiranje čvrstog ugljeničnog ostatka, odnosno biougla. Ovaj oblik pirolize koristi se vekovima za proizvodnju drvenog uglja (Jovančičević i dr., 2024). Danas ima značajnu primenu u proizvodnji biougla za poboljšanje kvaliteta zemljišta, adsorpciju zagađujućih supstanci i skladištenje ugljenika radi smanjenja emisije gasova sa efektom staklene bašte (Lehmann i Joseph, 2015).

Brza piroliza odvija se pri nešto višim temperaturama, uglavnom u opsegu od 450 do 650 °C (Bridgwater, 2012). Za ovaj proces karakteristične su veoma velike brzine zagrevanja i kratko vreme zadržavanja gasovitih produkata. Takvi uslovi sprečavaju sekundarne reakcije razgradnje i omogućavaju kondenzaciju isparljivih jedinjenja u tečnu fazu. Zbog toga je bio-ulje glavni proizvod brze pirolize. Dobijeno bio-ulje predstavlja potencijalnu sirovinu za proizvodnju biogoriva i različitih hemikalija (Czernik i Bridgwater, 2004). Zbog rastuće potrebe za obnovljivim izvorima energije, brza piroliza se smatra jednom od najvažnijih tehnologija za konverziju biomase (Li i dr., 2026).

Ekspresna ili *flash* piroliza predstavlja najintenzivniji oblik pirolize. Proces se odvija pri temperaturama višim od 700 °C, dok se vreme zadržavanja meri u milisekundama (Demirbaş, 2009). U ovim uslovima dolazi do veoma brze razgradnje organske materije i povećanog formiranja gasovitih proizvoda. Dominantan proizvod procesa je sintetički gas bogat ugljen-monoksidom i vodonikom. Ovaj gas se može koristiti direktno kao gorivo ili kao sirovina za proizvodnju metanola, vodonika i drugih hemijskih proizvoda. Zbog visokih energetske zahteva i složenosti opreme, ovaj tip piroliza se uglavnom primenjuje u industrijskim sistemima za energetske iskorišćenje otpada (Uddin i dr., 2018).

Pored podele prema kinetici procesa, piroliza se može klasifikovati i prema načinu zagrevanja reaktora. Klasična endotermna piroliza zahteva spoljašnji izvor toplote kako bi se održala željena temperatura procesa (Mohan i dr., 2006). Nasuprot tome, autotermna piroliza koristi delimično sagorevanje dela sirovine unutar reaktora za generisanje toplote potrebne za nastavak reakcije. Ovakav pristup može smanjiti ukupnu energetske potrošnju procesa. Međutim, potrebno je pažljivo kontrolisati količinu kiseonika kako ne bi došlo do potpunog sagorevanja materijala (Chavando i dr., 2024).

Savremena istraživanja razvila su i različite modifikacije pirolize sa ciljem poboljšanja kvaliteta proizvoda i povećanja efikasnosti ovog procesa. Katalitička piroliza podrazumeva upotrebu heterogenih katalizatora, najčešće zeolita modifikovanih metalima (Carlson i dr., 2009). Prisustvo katalizatora utiče na tok reakcija i omogućava selektivnije formiranje proizvoda. Takođe dolazi do smanjenja viskoznosti i povećanja stabilnosti bio-ulja. Katalitička piroliza ima značajnu ulogu u proizvodnji kvalitetnijih biogoriva i hemijskih sirovina (Reza i dr., 2023).

Mikrotalasna piroliza predstavlja poseban pristup u kojem se materijal zagreva pomoću mikrotalasnog zračenja. Ovakvo zagrevanje omogućava ravnomerniju distribuciju toplote i bržu konverziju početnog materijala (Lam i Chase, 2012). Ova piroliza pokazala se efikasnom u tretmanu heterogenih materijala, kao što su plastični otpad, mulj i mešani komunalni otpad. Prednost procesa ogleda se u kraćem vremenu reakcije i nižoj potrošnji energije (Anuradha i Mishra, 2026).

Vakuumska piroliza se izvodi pri sniženom pritisku, čime se olakšava izdvajanje isparljivih jedinjenja i povećava prinos lakoisparljivih frakcija. Ova metoda često se koristi u reciklaži polimera i otpadnih guma. Sniženi pritisak omogućava smanjenje sekundarnih reakcija i poboljšava kvalitet tečnih proizvoda (Garcia-Perez i dr., 2006; Raza i dr., 2021).

Hidro-piroliza predstavlja proces u kojem je prisutan vodonik tokom termičke razgradnje materijala (Oh i dr., 2021). Prisustvo vodonika doprinosi stabilizaciji nastalih jedinjenja i smanjuje sadržaj heteroatoma, poput sumpora i kiseonika, u tečnim proizvodima. Na taj način dobijaju se goriva boljeg kvaliteta i većeg stepena zasićenosti ugljovodonicima (Williams i Williams, 1998).

Vrsta sirovine značajno utiče na izbor tehnologije pirolize i kvalitet dobijenih proizvoda. Biomasa bogata ligninom i celulozom koristi se uglavnom za proizvodnju biougla i bio-ulja (Yang i dr., 2007). Polimerni otpad se pirolizuje radi dobijanja goriva i monomera pogodnih za hemijsku industriju (Jovančević i dr., 2024). Piroliza komunalnog otpada postaje sve važnija zbog mogućnosti smanjenja količine otpada i istovremenog dobijanja energije (Arena, 2012). Takođe, piroliza otpadnih muljeva omogućava stabilizaciju organskog opterećenja i proizvodnju funkcionalnih adsorbenata za tretman zagađenih voda i zemljišta (Lee i dr., 2018).

Konstrukcija reaktora predstavlja još jedan važan faktor koji utiče na tok procesa i raspodelu proizvoda. Reaktori sa fiksnim slojem najčešće se koriste u sporoj pirolizi zbog

jednostavne konstrukcije i ekonomske primene (Uddin i dr., 2018). Fluidizovani sloj omogućava intenzivno mešanje čestica i veoma efikasan prenos toplote, zbog čega se dominantno koristi u brzom pirolizi (Bridgwater, 2012). Pored toga, rotacioni bubnjevi i sistemi sa recirkulacijom gasova omogućavaju bolju homogenost reakcione sredine i povećano iskorišćenje energije u industrijskim postrojenjima (Tumuluru i dr., 2021).

Takođe, prema prisustvu vodene pare, piroliza se može podeliti na suhu pirolizu i hidropirolizu (Bridgwater, 2012).

Generalno posmatano, izbor odgovarajućeg tipa pirolize zavisi od krajnjeg cilja procesa. Ukoliko je cilj proizvodnja energije i goriva, prednost imaju brza i ekspresna piroliza. Sa druge strane, ukoliko je fokus na proizvodnji biogljja i materijala za zaštitu životne sredine, pogodnija je spora piroliza (Lehmann i Joseph, 2015). Zbog svoje fleksibilnosti i mogućnosti prerade različitih vrsta otpada, piroliza se danas smatra jednom od ključnih tehnologija za razvoj cirkularne ekonomije, smanjenje emisija i održivo upravljanje resursima (Barahmand i dr., 2025; Lewandowski i Pikon, 2026).

### 2.2.1. Suva piroliza

Suva piroliza predstavlja jedan od osnovnih termohemijskih procesa razgradnje organske materije u odsustvu kiseonika ili uz njegovo veoma ograničeno prisustvo (Uddin i dr., 2018). Proces se izvodi korišćenjem suve ili prethodno osušene biomase, organskog otpada i drugih materijala bogatih ugljenikom. Za razliku od hidrotermalnih procesa, koji se odvijaju u prisustvu vode i pri povišenom pritisku, suva piroliza se uglavnom sprovodi pri atmosferskom ili blago povišenom pritisku (Bridgwater, 2012). Temperatura procesa najčešće se kreće između 300 i 700 °C, u zavisnosti od vrste sirovine i željenih proizvoda (Lee i dr., 2018). Ovaj proces ima značajnu primenu u proizvodnji biogljja, pirolitičkog ulja i gasovitih produkata (Mohan i dr., 2006). Pored industrijske primene, suva piroliza je važna i u istraživanjima transformacije organske materije i razvoju novih funkcionalnih materijala. Posebna pažnja posvećena je dobijanju biogljja zbog njegovih adsorpcionih, katalitičkih i ekoloških svojstava (Lehmann i Joseph, 2015).

Osnovna karakteristika suve pirolize jeste termička razgradnja makromolekula organske materije. Lignocelulozna biomasa uglavnom se sastoji od celuloze, hemiceluloze i lignina, koji tokom zagrevanja prolaze kroz niz hemijskih promena (Yang i dr., 2007). Povišena temperatura dovodi do raskidanja hemijskih veza i raspada složenih organskih struktura. Pri tome nastaju stabilniji molekuli, gasoviti proizvodi i čvrsti ostatak bogat ugljenikom, odnosno bioglj (Demirbas, 2004). Istovremeno se formiraju i tečne frakcije koje sadrže različita organska jedinjenja (Barahmand i dr., 2025). Hemijski sastav i fizičke karakteristike nastalih proizvoda direktno zavise od uslova procesa. Najvažniji parametri su temperatura, brzina zagrevanja, vreme zadržavanja i sastav polazne sirovine (Tripathi i dr., 2015). Promena bilo kog od ovih faktora utiče na raspodelu proizvoda i njihova svojstva. Zbog toga je optimizacija procesnih uslova ključna za dobijanje materijala sa željenim karakteristikama (Al-Rumaihi i dr., 2022).

Suva piroliza se obično odvija kroz nekoliko uzastopnih faza. U početnoj fazi dolazi do uklanjanja zaostale vlage i lako isparljivih jedinjenja iz materijala (Basu, 2013). Ova faza je važna jer sadržaj vlage može značajno uticati na efikasnost procesa i energetske potrošnje. Nakon toga sledi glavna faza razgradnje organske materije. Pri temperaturama između približno 300 i 500 °C dolazi do intenzivnog raspada celuloze, hemiceluloze i lignina, uz oslobađanje velikih količina isparljivih jedinjenja (Yang i dr., 2007).

U završnoj fazi procesa, pri višim temperaturama, dolazi do formiranja aromatičnih i kondenzovanih struktura unutar biouglja. Ovaj proces poznat je kao aromatizacija i dovodi do povećanja hemijske i termičke stabilnosti čvrstog proizvoda (*Lehmann i Joseph, 2015*). Stabilnija struktura omogućava dugotrajnu postojanost biouglja u zemljištu i povećava njegov potencijal za sekvestraciju ugljenika. Upravo zbog toga biougalj ima važnu ulogu u strategijama za ublažavanje klimatskih promena (*Afshar i Mofatteh, 2024*). Jedna od najvažnijih prednosti suve pirolize jeste mogućnost kontrole svojstava konačnog proizvoda. Povišenjem temperature procesa povećava se sadržaj elementarnog ugljenika u biouglju, dok se smanjuju atomski indeksi H/C i O/C (*Ahmad i dr., 2014*). Istovremeno dolazi do razvoja porozne strukture i povećanja specifične površine. Ove karakteristike značajno utiču na adsorpciona svojstva biouglja i njegovu sposobnost vezivanja različitih zagađujućih supstanci (*Tan i dr., 2015; Afshar i Mofatteh, 2024*).

Biougalj dobijen suvom pirolizom pokazuje veliki potencijal za primenu u zaštiti životne sredine. Koristi se za remedijaciju kontaminiranog zemljišta i vode, kao i za adsorpciju teških metala, pesticida i drugih organskih zagađujućih supstanci (*Tan i dr., 2015*). Pored toga, njegova primena u zemljištu može poboljšati zadržavanje vode, kapacitet katjonske izmene i dostupnost hranljivih materija biljkama (*Glaser i dr., 2002*). Na taj način biougalj doprinosi povećanju plodnosti zemljišta i održivoj poljoprivrednoj proizvodnji.

Sa druge strane, niže temperature pirolize favorizuju nastanak većih količina tečnih proizvoda. Ove tečne frakcije bogate su kiseoničnim organskim jedinjenjima i poznate su kao bio-ulja ili pirolitička ulja (*Czernik i Bridgwater, 2004*). Bio-ulje može imati značajnu energetska vrednost i potencijalnu primenu kao alternativno gorivo ili hemijska sirovina. Međutim, zbog velikog sadržaja kiseonika i nestabilnosti, često zahteva dodatni tretman pre upotrebe (*Parvari i dr., 2025*).

U poređenju sa drugim termohemijskim procesima, suva piroliza se smatra energetski efikasnijom kada je dostupna sirovina sa niskim sadržajem vlage (*Bridgwater, 2012*). Pošto nije potrebno dodatno zagrevanje vode, ukupna potrošnja energije procesa može biti manja. Ipak, sastav sirovine značajno utiče na tok reakcija. Prisustvo mineralnih komponenti i pepela može katalizovati sekundarne reakcije tokom pirolize, što može promeniti stepen karbonizacije i uticati na hemijsku heterogenost dobijenog biouglja (*Enders i dr., 2012*).

Sa aspekta zaštite životne sredine, suva piroliza ima važnu ulogu u konceptu cirkularne ekonomije. Ovaj proces omogućava pretvaranje poljoprivrednog, industrijskog i komunalnog otpada u korisne proizvode sa dodatnom vrednošću (*Geissdoerfer i dr., 2017*). Na taj način smanjuje se količina otpada koja završava na deponijama, dok se istovremeno proizvode energija i funkcionalni materijali. Stabilan ugljenik prisutan u biouglju može ostati vezan u zemljištu veoma dugo, čime se doprinosi sekvestraciji ugljenika i smanjenju emisije ugljen-dioksida (*Lehmann, 2007*).

Suva piroliza predstavlja kompleksan proces koji zahteva multidisciplinarni pristup. Razumevanje mehanizama termičke razgradnje, kinetike reakcija i uticaja procesnih parametara ključno je za optimizaciju procesa i razvoj materijala sa unapred definisanim svojstvima (*Basu, 2013*). Zbog toga je suva piroliza predmet intenzivnih istraživanja u oblastima hemije, energetike, zaštite životne sredine i nauke o materijalima. Njena primena u savremenim održivim tehnologijama nastavlja da raste, posebno u oblasti upravljanja otpadom, obnovljivih izvora energije i proizvodnje funkcionalnih ugljeničnih materijala (*Zaman i dr., 2017*).

## 2.2.2. Hidropiroliza

Hidropiroliza predstavlja specifičan termohemijski proces razgradnje organske materije koji se odvija u prisustvu vodonika pri povišenim temperaturama i pritiscima (*Bridgwater, 2012*). Za razliku od klasične suve pirolize, gde se proces odvija u inertoj atmosferi ili bez prisustva kiseonika, kod hidropirolize vodonik ima aktivnu ulogu u reakcijama razgradnje i transformacije organskih jedinjenja. Prisustvo vodonika značajno utiče na mehanizam reakcija, raspodelu produkata i njihova hemijska svojstva. (*Speight, 2014*).

Ovaj proces se najčešće izvodi pri temperaturama između 350 i 600 °C, dok se pritisak vodonika kreće od nekoliko do više desetina megapaskala, u zavisnosti od vrste sirovine i željenog proizvoda (*Uddin i dr., 2018*). Kao sirovine mogu se koristiti biomasa, poljoprivredni ostaci, organski otpad, ali i fosilni organski materijali. Zbog prisustva vodonika, hemijske reakcije tokom hidropirolize razlikuju se od reakcija koje se odvijaju tokom konvencionalne pirolize.

Osnovni princip hidropirolize zasniva se na istovremenoj termičkoj razgradnji organske materije i hidrogenaciji nastalih reaktivnih fragmenata (*Williams i Williams, 1998*). Tokom zagrevanja dolazi do cepanja kovalentnih veza unutar makromolekularnih struktura biomase, lignina, celuloze i drugih organskih komponenti. U klasičnoj pirolizi nastali slobodni radikali često prolaze kroz rekombinaciju i formiraju stabilne aromatične i kondenzovane strukture, što dovodi do povećanog stvaranja čvrstog ugljeničnog ostatka (*Mohan i dr., 2006*). Međutim, u hidropirolizi vodonik stabilizuje ove reaktivne fragmente i sprečava njihovu ponovnu polimerizaciju. Zahvaljujući tome, hidropiroliza favorizuje nastanak lakših i zasićenijih ugljovodonika, dok se smanjuje količina aromatičnih jedinjenja i čvrstog ostatka (*Bridgwater, 2012*). Kao rezultat procesa povećava se prinos tečnih i gasovitih produkata, dok je formiranje biougla znatno manje u poređenju sa suvom pirolizom. Ova karakteristika čini hidropirolizu posebno interesantnom za proizvodnju goriva i hemikalija visoke energetske vrednosti.

Proces hidropirolize može se posmatrati kroz nekoliko međusobno povezanih faza. U početnoj fazi dolazi do termičke dekompozicije organske materije i stvaranja reaktivnih intermedijera, uključujući slobodne radikale i manje organske fragmente (*Basu, 2013*). Nakon toga slede reakcije hidrogenacije, hidrodeoksigenacije i hidrokrakovanja, u kojima učestvuje molekularni vodonik. Ove reakcije omogućavaju uklanjanje kiseonika, azota i sumpora iz organskih jedinjenja. Završna faza obuhvata stabilizaciju proizvoda i formiranje tečne i gasovite frakcije bogate ugljovodicima (*Huber i dr., 2006*).

Jedna od najvažnijih karakteristika hidropirolize jeste poboljšanje kvaliteta tečnih proizvoda. Bio-ulja dobijena ovim procesom imaju manji sadržaj kiseonika, veću kalorijsku vrednost i bolju hemijsku stabilnost u poređenju sa uljima dobijenim klasičnom pirolizom (*Czernik i Bridgwater, 2004*). Smanjen sadržaj kiseonika posebno je značajan jer povećava energetske vrednosti goriva i smanjuje njegovu korozivnost i nestabilnost tokom skladištenja. Zbog toga se hidropiroliza često posmatra kao prelaz između konvencionalne pirolize i hidrogenacionih procesa koji se koriste u petrohemijskoj industriji (*Oh i dr., 2021; Barahmand i dr., 2025*).

Katalizatori imaju veoma važnu ulogu u procesu hidropirolize. Najčešće se koriste metalni katalizatori na bazi nikla, molibdena, kobalta ili njihovih oksida i sulfida (*Zalogin i dr., 2014*). Prisustvo katalizatora omogućava efikasnije odvijanje reakcija hidrogenacije i hidrodeoksigenacije. Takođe dolazi do povećanja selektivnosti procesa i poboljšanja kvaliteta tečnih produkata. Katalizatori mogu doprineti snižavanju radne temperature i pritiska, što smanjuje energetske potrošnje procesa (*Oh i dr., 2021; Zula i dr., 2025*).

Mineralni sastav sirovine takođe može uticati na tok reakcija tokom hidropirolize. Određene mineralne komponente prisutne u biomasi mogu delovati kao prirodni katalizatori, dok druge mogu inhibirati reakcije i smanjiti efikasnost procesa (Yang i dr., 2007; Zula i dr., 2025). Zbog toga je detaljna karakterizacija polaznog materijala veoma važna za optimizaciju procesa i kontrolu kvaliteta proizvoda.

U poređenju sa suvom pirolizom, hidropiroliza pokazuje brojne prednosti. Glavne prednosti uključuju povećan prinos tečnih i gasovitih produkata, manju količinu čvrstog ostatka i dobijanje proizvoda boljeg kvaliteta (Speight, 2014). Tečni proizvodi imaju veći sadržaj zasićenih ugljovodonika i niži stepen aromatizacije, što ih čini pogodnijim za energetske primene. Međutim, proces ima i određena ograničenja. Potreba za visokim pritiscima vodonika i složenijom opremom povećava tehničku zahtevnost i troškove procesa (Ofoe i dr., 2025).

Iz tog razloga, hidropiroliza se najčešće razmatra kao deo integrisanih sistema za preradu biomase i otpada, gde se proizvodnja i potrošnja vodonika optimizuju u okviru zatvorenog procesa (Huber i dr., 2006). Takvi sistemi mogu doprineti povećanju energetske efikasnosti i smanjenju troškova proizvodnje goriva (Barahmand i dr., 2025).

Sa aspekta zaštite životne sredine, hidropiroliza ima značajan potencijal za valorizaciju biomase i organskog otpada u visokovredna goriva i hemikalije (Bridgwater, 2012). Smanjenje sadržaja kiseonika i nečistoća u proizvodima omogućava efikasnije sagorevanje i manje emisije štetnih gasova. Na taj način proces može doprineti razvoju održivih energetskih sistema i smanjenju zavisnosti od fosilnih goriva (Oh i dr., 2021; Ungureanu i dr., 2025).

Ipak, ekološki efekti hidropirolize u velikoj meri zavise od načina proizvodnje vodonika. Ukoliko se vodonik proizvodi iz fosilnih goriva, ukupni pozitivan efekat procesa može biti smanjen zbog emisije ugljen-dioksida tokom proizvodnje vodonika (IEA, 2023). Sa druge strane, korišćenje „zelenog“ vodonika proizvedenog iz obnovljivih izvora energije može značajno unaprediti održivost procesa (Ungureanu i dr., 2025).

Sa naučnog aspekta, hidropiroliza predstavlja veoma kompleksan sistem u kojem se istovremeno odvijaju reakcije termičke razgradnje, interakcije radikala i katalitičkih transformacija (Basu, 2013; Oh i dr., 2021). Razumevanje ovih mehanizama ključno je za dalji razvoj tehnologije, optimizaciju procesnih parametara i dobijanje proizvoda sa unapred definisanim svojstvima. Zbog toga hidropiroliza ostaje predmet intenzivnih istraživanja u oblastima hemije goriva, hemijskog inženjerstva, energetike i nauke o materijalima (Yildiz i Prins, 2022).

### 2.3. Piroliza u organskoj geohemiji

Piroliza predstavlja jednu od najvažnijih analitičkih i eksperimentalnih metoda u oblasti organske geohemije. Ova metoda koristi se za proučavanje porekla, sastava, transformacije i termičke zrelosti organske materije u geološkim sistemima (Tissot i Welte, 1984). U najširem smislu, piroliza podrazumeva termičku razgradnju organske materije u odsustvu ili uz veoma ograničeno prisustvo kiseonika. Tokom procesa dolazi do cepanja makromolekularnih struktura i formiranja gasovitih, tečnih i čvrstih produkata (Baskin, 1997).

U organskoj geohemiji piroliza ima dvojaku ulogu. Sa jedne strane koristi se kao analitička tehnika za karakterizaciju organske materije u sedimentima, stenama i zemljištima. Sa druge strane, predstavlja eksperimentalni model kojim se simuliraju prirodni procesi termičke evolucije organske materije tokom geološkog vremena. Na taj način moguće je proučavati procese nastanka nafte, gasa i drugih fosilnih goriva (Tissot i Welte, 1984; Peters i dr., 2005).

Primena pirolize posebno je značajna u istraživanjima sedimentnih stena bogatih organskom materijom. To uključuje gline, laporce, ugljeve i naftne škriljce, ali i savremene sedimente, zemljišta i peloide (*Hunt, 1996*). Piroliza omogućava određivanje tipa organske materije, odnosno kerogena, kao i procenu njenog potencijala za generisanje ugljovodonika. Takođe pruža informacije o stepenu termičke zrelosti i pravcu transformacije organske materije tokom geološke evolucije (*Scheeder i dr., 2020*). Jedna od najčešće korišćenih metoda u organskoj geochemiji jeste Rock-Eval Pyrolysis (*Espitalié i dr., 1977*). Ova metoda omogućava kvantitativnu procenu sadržaja slobodnih ugljovodonika, potencijala za generisanje ugljovodonika i ukupnog organskog ugljenika u uzorku. Parametri dobijeni Rock-Eval pirolizom koriste se za procenu kvaliteta izvornih stena i njihove sposobnosti za stvaranje nafte i gasa. Pored ove metode, često se koriste i naprednije tehnike povezane sa gasnom hromatografijom i masenom spektrometrijom, koje omogućavaju detaljniju identifikaciju pirolitičkih proizvoda (*Peters i dr., 2005; Scheeder i dr., 2020*).

Supstrati koji se analiziraju pirolizom obuhvataju širok spektar organskih materijala. Najznačajniji među njima je kerogen, složena, nerastvorna i visokomolekularna organska materija prisutna u sedimentnim stenama (*Tissot i Welte, 1984*). Kerogen predstavlja osnovni prekursor nafte i prirodnog gasa. Pored kerogena, piroliza se koristi za analizu bitumena, huminskih supstanci, recentne organske materije iz zemljišta i sedimenata, kao i biopolimera poput lipida, proteina i ugljenih hidrata. Ove komponente predstavljaju osnovne gradivne jedinice organske materije u prirodnim sistemima (*Killops i Killops, 2004*).

Mineralna struktura u kojoj se organska materija nalazi ima veoma važnu ulogu tokom procesa pirolize. Prisustvo određenih minerala može katalizovati ili inhibirati pojedine reakcije termičke razgradnje (*Meyers i Ishiwatari, 1993*). Na primer, glineni minerali mogu ubrzati aromatizaciju i pucanje organskih molekula, dok karbonati i oksidi mogu uticati na stabilnost nastalih produkata. Zbog toga mineralni sastav uzorka mora biti pažljivo analiziran prilikom interpretacije rezultata (*Liu i dr., 2026*).

Uslovi pirolize u organskoj geochemiji zavise od cilja istraživanja i vrste uzorka. Temperature se najčešće kreću između 300 i 700 °C (*Baskin, 1997*). Niže temperature omogućavaju oslobađanje slabije vezanih i termički nestabilnih komponenti, dok više temperature dovode do razgradnje stabilnijih struktura i formiranja aromatičnih ugljeničnih ostataka. Pored temperature, važni parametri su brzina zagrevanja, vreme zadržavanja i sastav gasne atmosfere, koja može biti inertna, vakuumska ili reaktivna. U analitičkim metodama svi uslovi moraju biti strogo kontrolisani kako bi rezultati bili reproduktivni i međusobno uporedivi (*Tissot i Welte, 1984; Peters i dr., 2005; Scheeder i dr., 2020*).

Jedna od najvećih prednosti pirolize jeste mogućnost proučavanja organske materije koja je nerastvorna i teško dostupna drugim analitičkim metodama (*Peters i dr., 2005*). Analizom nastalih produkata moguće je indirektno dobiti informacije o molekularnoj strukturi kerogena i drugih kompleksnih organskih sistema. Piroliza zahteva relativno malu količinu uzorka i omogućava brzo dobijanje rezultata, zbog čega je veoma pogodna za skrining analize velikog broja uzoraka (*Saletnik i dr., 2024*).

Ipak, metoda ima i određena ograničenja. Proces pirolize odvija se pri mnogo višim temperaturama i tokom mnogo kraćeg vremena u odnosu na prirodne geološke procese (*Hunt, 1996*). Zbog toga pirolitički produkti ne predstavljaju direktan ekvivalent prirodno formiranih ugljovodonika, već njihove termičke analoge. Tokom pirolize mogu nastati sekundarne reakcije, kao što su rekombinacija i aromatizacija, koje dovode do stvaranja neželjenih sporednih proizvoda i otežavaju interpretaciju rezultata (*Baskin, 1997*).

Povezivanje pirolize sa prirodnim geološkim procesima predstavlja jedan od ključnih koncepata u organskoj geohemiji. Tokom sedimentacije, diageneze i katageneze organska materija prolazi kroz dugotrajne procese transformacije pod uticajem toplote, pritiska i vremena (Tissot i Welte, 1984). Piroliza se posmatra kao ubrzani model ovih procesa, jer omogućava simulaciju termičke evolucije organske materije u laboratorijskim uslovima. Na osnovu dobijenih podataka moguće je rekonstruisati termičku istoriju sedimentnih basena i proceniti potencijal za stvaranje ugljovodonika (Tissot i Welte, 1984; Peters i dr., 2005).

Tokom diageneze organska materija prolazi kroz početne transformacije, uključujući gubitak kiseonika i formiranje stabilnijih struktura (Killops i Killops, 2004). Parametri dobijeni pirolizom pri nižim temperaturama često odgovaraju ovoj ranoj fazi evolucije organske materije. U fazi katageneze dolazi do intenzivnog razlaganja kerogena i formiranja tečnih i gasovitih ugljovodonika. Ovaj proces se u laboratorijskim uslovima simulira pirolizom na višim temperaturama (Zujovic i dr., 1995). U kasnijim fazama evolucije, koje odgovaraju metagenezi, preostala organska materija transformiše se u visoko aromatične i ugljenične strukture (Peters i dr., 2005). Ove strukture imaju sličnosti sa čvrstim ugljeničnim ostacima nastalim tokom pirolize pri veoma visokim temperaturama. Na taj način piroliza omogućava bolje razumevanje dugoročnih transformacija organske materije u prirodnim sistemima (Tissot i Welte, 1984; Peters i dr., 2005).

Piroliza se koristi i za određivanje porekla organske materije, odnosno razlikovanje morskih, kontinentalnih i mešovityh izvora (Meyers, 1997). Različiti tipovi kerogena daju karakteristične pirolitičke obrasce koji se mogu povezati sa njihovim biološkim prekursorima i uslovima sedimentacije. Ove informacije omogućavaju rekonstrukciju uslova paleosredine i evolucije sedimentnih sistema (Vandenbroucke, 2006).

Savremena istraživanja sve češće kombinuju pirolizu sa drugim analitičkim metodama, uključujući stabilne izotope, biomarkere i spektroskopske tehnike (Peters i dr., 2005). Takav multidisciplinarni pristup omogućava detaljnije razumevanje organsko-geohemijskih procesa i transformacija organske materije kroz geološko vreme. Uprkos određenim ograničenjima, piroliza i dalje predstavlja nezamenljiv alat u organskoj geohemiji, jer omogućava povezivanje laboratorijskih eksperimenata sa prirodnim procesima koji se odvijaju tokom miliona godina (Parsi i dr., 2007).

Pored određivanja termičke zrelosti, piroliza ima značajnu ulogu u klasifikaciji kerogena i proceni njegovog potencijala za generisanje ugljovodonika. U organskoj geohemiji kerogen se najčešće deli na tipove I, II, III i IV, u zavisnosti od porekla organske materije i njenog hemijskog sastava (Tissot i Welte, 1984). Kerogen tipa I uglavnom potiče od algalne organske materije i karakteriše ga visok sadržaj vodonika. Ovaj tip ima najveći potencijal za generisanje nafte. Kerogen tipa II potiče iz morskih i mešovityh organskih izvora i može generisati i naftu i gas. Kerogen tipa III dominantno je kontinentalnog porekla i bogat je ligninom i celulozom, zbog čega uglavnom generiše gasovite ugljovodonike. Kerogen tipa IV predstavlja oksidovanu i izrazito degradovanu organsku materiju sa veoma malim generativnim potencijalom (Peters i dr., 2005).

Pirolitički parametri omogućavaju razlikovanje ovih tipova kerogena. Posebno su značajni atomski odnosi vodonika i ugljenika (vodonični indeks, HI) i atomski odnosi kiseonika i ugljenika (kiseonični indeks, OI), koji se dobijaju Rock-Eval analizom (Espitalié i dr., 1977). Veće vrednosti HI ukazuju na organsku materiju bogatu lipidima i većim potencijalom za stvaranje nafte, dok više vrednosti OI ukazuju na oksidovaniju organsku materiju kontinentalnog

porekla. Odnos između ovih parametara često se koristi za interpretaciju deposicionih uslova i evolucije sedimentne organske materije (*Camacho-Aristizabal i dr., 2024*).

Pored tipa organske materije, piroliza omogućava procenu termičke zrelosti sedimentnih stena. Jedan od najvažnijih parametara je Tmax, odnosno temperatura pri kojoj dolazi do maksimalnog oslobađanja ugljovodonika tokom pirolize (*Peters i Cassa, 1994*). Niže vrednosti Tmax ukazuju na nezrelu organsku materiju, dok više vrednosti ukazuju na naprednije faze katageneze i metageneze. Kombinacija Tmax parametra sa sadržajem ukupnog organskog ugljenika (TOC) omogućava detaljniju procenu potencijala izvornih stena za generisanje ugljovodonika (*Inan i dr., 2017*).

Piroliza ima važnu primenu i u proučavanju biomarkera. Biomarkeri predstavljaju molekularne fosile koji potiču od bioloških jedinjenja prisutnih u organizmima i zadržavaju informacije o poreklu organske materije i uslovima sedimentacije (*Killops i Killops, 2004*). Tokom pirolize oslobađaju se različita jedinjenja, uključujući alifatične *n*-alkane, izoprenoidne alifatične alkane, i policiklične alkane tipa sterana i terpana. Njihova raspodela može ukazivati na tip biološkog materijala, redoks uslove sedimentacije i stepen termičke transformacije organske materije (*Ogbesejana i dr., 2023*). Posebno značajna oblast primene pirolize jeste istraživanje nekonvencionalnih izvora energije, kao što su uljni škriljci i gas iz škriljaca (*Jarvie, 2012*). Pirolitičke analize koriste se za procenu kvaliteta ovih stena i njihove sposobnosti za generisanje ugljovodonika tokom eksploatacije. U savremenoj energetske industriji ovakve analize imaju veliku ekonomsku važnost, jer omogućavaju procenu isplativosti eksploatacije određenih ležišta (*Gajica i dr., 2017*).

Piroliza se danas sve više koristi i u ekološkim geohemijskim istraživanjima. Analiza organske materije u sedimentima, zemljištima i peloidima omogućava procenu stepena zagađenja i identifikaciju izvora organskih zagađujućih supstanci (*Meyers, 1997*). Pirolitički proizvodi mogu ukazivati na prisustvo petrogenih ili pirogenih zagađujućih supstanci, uključujući policiklične aromatične ugljovodonike i derivate nafte. Na taj način piroliza doprinosi praćenju antropogenog uticaja na životnu sredinu (*Gajica i dr., 2017*; *Jovančičević i dr., 2024*). Veliki značaj pirolize ogleda se i u mogućnosti simulacije geoloških procesa u laboratorijskim uslovima. Prirodno formiranje fosilnih goriva traje milionima godina i odvija se pod specifičnim uslovima temperature i pritiska (*Hunt, 1996*). Piroliza omogućava ubrzavanje ovih procesa i njihovo proučavanje u kontrolisanim eksperimentalnim uslovima. Zbog toga se metoda često koristi za modelovanje generisanja ugljovodonika i proučavanje kinetike termičke razgradnje kerogena (*Gajica i dr., 2017*).

Savremeni razvoj instrumentalnih tehnika dodatno je unapredio primenu pirolize u organskoj geohemiji. Kombinacija pirolize sa gasnom hromatografijom i masenom spektrometrijom omogućava detaljnu identifikaciju proizvoda razgradnje i precizniju interpretaciju organskih geohemijskih procesa (*Peters i dr., 2004*). Takođe, primena izotopskih analiza zajedno sa pirolizom omogućava praćenje porekla ugljenika i procenu uslova paleosredine tokom sedimentacije (*De Andarade i dr., 2026*). U poslednjim decenijama razvijeni su i modeli kinetičke simulacije pirolize, koji omogućavaju predviđanje ponašanja organske materije tokom geološke evolucije sedimentnih basena (*Burnham i Sweeney, 1989*; *De Andarade i dr., 2026*). Ovi modeli koriste eksperimentalne podatke dobijene pirolizom kako bi simulirali procese nastanka nafte i gasa kroz geološko vreme. Time piroliza postaje važan alat ne samo za laboratorijska istraživanja, već i za geološko modelovanje i procenu energetskih resursa (*Luo i dr., 2024*).

## 2.4. Piroliza u tehnologiji prerade čvrstih goriva – koksovanje

Piroliza ima dugu primenu u tehnologiji prerade čvrstih goriva, a njen najvažniji industrijski oblik predstavlja proces koksovanja (*Speight, 2012*). Koksovanje je termohemijski proces razgradnje uglja u odsustvu vazduha, pri veoma visokim temperaturama. Tokom procesa dolazi do transformacije organske materije uglja u čvrsti ugljenični proizvod poznat kao koks, uz istovremeno oslobađanje gasovitih i tečnih produkata (*Meyers, 1981*). U tehnološkom smislu, koksovanje predstavlja specifičan oblik pirolize koji je optimizovan za proizvodnju čvrstog goriva sa tačno definisanim fizičko-hemijskim svojstvima (*Schwarzbauer i Jovančičević, 2005*).

Osnovni cilj procesa jeste dobijanje metalurškog koksa. Ovaj materijal ima ključnu ulogu u radu visokih peći u metalurškoj industriji (*Nomura i Arima, 2017*). Koks se koristi kao gorivo, redukciono sredstvo i mehanička potpora za slojeve rude i dodataka u peći. Za razliku od opšte pirolize, gde se proces može usmeriti ka proizvodnji bio-ulja, gasa ili čvrstog ostatka, koksovanje je prvenstveno usmereno ka maksimalnom prinosu kvalitetnog čvrstog proizvoda (*Speight, 2012*). Zbog toga se proces odvija pod strogo kontrolisanim uslovima u pogledu temperature, vremena i sastava sirovine (*Ungureanu i dr., 2025*).

Kao sirovina za koksovanje najčešće se koriste kameni ugljevi sa izraženim koksnim svojstvima (*Meyers, 1981*). Organska komponenta uglja sastoji se od složenih aromatičnih i alifatičnih struktura koje sadrže heteroatome, poput kiseonika, azota i sumpora. Tokom zagrevanja dolazi do niza fizičkih i hemijskih promena koje zavise od petrografskog sastava uglja. Poseban značaj imaju macerali poput vitrinita, inertinita i liptinita, jer oni utiču na ponašanje uglja tokom termičke razgradnje (*Taylor i dr., 1998*). Mineralna materija prisutna u uglju takođe može uticati na tok reakcija i kvalitet dobijenog koksa (*Schwarzbauer i Jovančičević, 2005*).

Jedna od najvažnijih faza tokom koksovanja jeste plastični interval uglja. U ovom temperaturnom opsegu dolazi do omekšavanja uglja i formiranja poluplastične mase (*Nomura i Arima, 2017*). Ova faza je ključna za stvaranje kontinuirane karbonizovane strukture koja će nakon hlađenja formirati čvrst i mehanički otporan koks. Ukoliko ugalj nema dobra plastična svojstva, formirani koks može biti lomljiv i nepogodan za metaluršku primenu (*Zheng i dr., 2021*). Proces koksovanja odvija se pri veoma visokim temperaturama, najčešće između 900 i 1200 °C (*Speight, 2012*). U industrijskim uslovima zagrevanje traje više časova kako bi se obezbedila ravnomerna termička razgradnja i pravilno formiranje strukture koksa. U početnoj fazi procesa uklanja se vlaga i oslobađaju se lako isparljiva jedinjenja. Nakon toga dolazi do intenzivne pirolitičke razgradnje organske materije, pri čemu nastaju katrani, gasovi i različiti organski produkti (*Meyers, 1981; Schwarzbauer i Jovančičević, 2015*).

U završnoj fazi procesa dolazi do aromatizacije i kondenzacije ugljenične strukture. Tokom ove faze organska materija prelazi u visoko aromatičnu i karbonizovanu strukturu bogatu fiksiranim ugljenikom (*Van Krevelen, 1993*). Formirani koks karakteriše velika poroznost, visoka termička stabilnost i dobra mehanička čvrstoća. Upravo ove osobine omogućavaju njegovu primenu u visokim pećima, gde mora izdržati visoke temperature i mehaničko opterećenje (*Agrawal, 2024*).

Pored čvrstog koksa, tokom procesa nastaju i brojni nusprodukti. Najznačajniji među njima su kokсни gas, katran, amonijačna voda i aromatična organska jedinjenja (*Speight, 2012*). Ovi proizvodi imaju veliku ekonomsku vrednost i značajnu primenu u hemijskoj industriji i energetici. Kokсни gas koristi se kao gorivo za zagrevanje industrijskih postrojenja, dok se katran koristi za proizvodnju različitih hemikalija, smola i aromatičnih jedinjenja (*Ordabaeva i dr., 2025*).

Jedna od najvećih prednosti koksovanja jeste mogućnost proizvodnje koksa sa jasno definisanim svojstvima (*Nomura i Arima, 2017*). Dobijeni koks ima veliki sadržaj fiksiranog ugljenika, malu reaktivnost prema gasovima i veoma dobru mehaničku otpornost. Zbog toga je praktično nezamenljiv u klasičnoj proizvodnji gvožđa i čelika. Dodatna prednost procesa jeste mogućnost iskorišćenja svih nusprodukata, čime se povećava ukupna efikasnost korišćenja sirovine (*Brooks i dr., 2023*).

Ipak, proces koksovanja ima i određene nedostatke. Reč je o energetski veoma zahtevnom procesu koji zahteva visoke temperature i dug vremenski period zagrevanja (*Speight, 2012*). Tokom procesa dolazi do emisije ugljen-dioksida, sumpornih i azotnih jedinjenja, kao i drugih zagađujućih materija koje mogu imati negativan uticaj na životnu sredinu (*IEA, 2022*). Zbog toga savremena industrija ulaže velike napore u razvoj tehnologija za smanjenje emisija i povećanje energetske efikasnosti koksnih postrojenja.

Kvalitet koksa direktno zavisi od kvaliteta polaznog uglja. Nisu svi ugljevi pogodni za proizvodnju metalurškog koksa, zbog čega je često potrebno mešanje različitih vrsta uglja kako bi se postigla odgovarajuća plastičnost i željena svojstva finalnog proizvoda (*Taylor i dr., 1998*). Ovo povećava složenost procesa i troškove proizvodnje. Pored toga, oslanjanje na fosilna goriva predstavlja ozbiljan izazov u uslovima globalne tranzicije ka održivijim i niskougljeničnim tehnologijama (*Li i dr., 2026*).

Sa naučnog aspekta, koksovanje se može posmatrati kao ekstremni oblik pirolize, pri kojem dolazi do gotovo potpune karbonizacije organske materije (*van Krevelen, 1993*). Proces ima brojne sličnosti sa prirodnim geohemijskim procesima katageneze i metageneze. Tokom geološkog vremena organska materija u sedimentima postepeno prelazi u visoko aromatične i ugljenične strukture pod uticajem toplote i pritiska (*Tissot i Welte, 1984*). Koksovanje predstavlja ubrzani tehnološki analog ovih prirodnih procesa, ali se odvija tokom nekoliko sati umesto miliona godina (*Brooks i dr., 2023*).

Savremena istraživanja sve više povezuju koncepte pirolize i koksovanja sa principima održivog razvoja i cirkularne ekonomije (*Bridgwater, 2012*). Posebna pažnja posvećena je mogućnosti delimične zamene uglja biomasom, kao i razvoju procesa kopirolize uglja i biomase. Cilj ovih istraživanja jeste smanjenje emisija ugljen-dioksida i razvoj alternativnih karbonizacionih procesa sa manjim ekološkim otiskom. Takođe se istražuju nove tehnologije za proizvodnju ugljeničnih materijala iz obnovljivih izvora (*Ungureanu i dr., 2025; Chen i dr., 2020*). Iako predstavlja tradicionalnu industrijsku tehnologiju, koksovanje i dalje ima veliki značaj u savremenoj preradi čvrstih goriva. Njegova povezanost sa fundamentalnim principima pirolize čini ga važnim predmetom istraživanja u oblastima energetike, hemijskog inženjerstva, nauke o materijalima i organske geohemije (*Parvari i dr., 2025*).

## 2.5. Piroliza u hemiji životne sredine

Piroliza zauzima veoma značajno mesto u hemiji životne sredine, jer omogućava proučavanje, kontrolu i transformaciju organske materije i zagađujućih supstanci u različitim ekološkim sistemima (*Lehmann i Joseph, 2015*). U hemiji životne sredine piroliza se ne posmatra samo kao tehnološki proces, već i kao analitički i eksperimentalni alat za proučavanje ponašanja organskih materijala pri visokim temperaturama i ograničenom prisustvu kiseonika (*Mohan i dr., 2006*). Njena primena obuhvata tretman otpada, remedijaciju zagađenih zemljišta, proizvodnju biougla i proučavanje prirodnih termičkih procesa u životnoj sredini (*Yang i dr., 2021*).

Jedna od najvažnijih oblasti primene pirolize jeste tretman čvrstog i polučvrstog otpada. Organski deo komunalnog, industrijskog i poljoprivrednog otpada može se podvrgnuti pirolitičkoj obradi kako bi se smanjila količina otpada i dobili novi korisni proizvodi (*Bridgwater, 2012*). Tokom procesa dolazi do razgradnje složenih organskih jedinjenja na jednostavnije gasovite i tečne komponente (*Jovančičević i dr., 1992*). Čvrsti ostatak transformiše se u stabilan ugljenični materijal bogat ugljenikom, poznat kao biougalj ili biočar. Na taj način piroliza doprinosi smanjenju opterećenja deponija i smanjuje rizik od dugotrajnog zagađenja zemljišta i podzemnih voda (*Yang i dr., 2021*).

U oblasti upravljanja opasnim otpadom piroliza ima posebno važnu ulogu. Proces se koristi za tretman materijala kontaminiranih organskim zagađujućim supstancama, uključujući pesticide, policiklične aromatične ugljovodonike, polihlorovane bifenile i druge postojeće organske zagađujuće supstance (*Arena, 2012*). Visoke temperature dovode do razgradnje ovih jedinjenja i smanjenja njihove toksičnosti. Istovremeno, odsustvo kiseonika sprečava intenzivno formiranje sekundarnih oksidacionih produkata i smanjuje rizik od nastanka toksičnih gasova. U poređenju sa direktnim spaljivanjem otpada, piroliza omogućava bolju kontrolu emisija i efikasnije upravljanje nastalim produktima (*Demirbas, 2004*).

Piroliza ima važnu primenu i u remedijaciji zagađenih zemljišta i sedimenata. Termička obrada kontaminiranih materijala omogućava uklanjanje ili imobilizaciju organskih zagađujućih supstanci, dok se istovremeno menja struktura organske i mineralne faze zemljišta (*Inyang i dr., 2015*). Posebno značajna oblast jeste proizvodnja biougla, koji se koristi kao dodatak zemljištu i adsorbens za različite zagađujuće supstance. Biougalj dobijen pirolizom poseduje razvijenu poroznu strukturu, veliku specifičnu površinu i visok stepen hemijske stabilnosti (*Ahmad i dr., 2014*). Zahvaljujući tim osobinama može efikasno vezivati teške metale, pesticide i druga organska jedinjenja (*Ullah i dr., 2025*). Primena biougla u zemljištu doprinosi smanjenju biodostupnosti zagađujućih supstanci i njihove migracije kroz životnu sredinu (*Lehmann i Joseph, 2015*). Pored adsorpcionih svojstava, biougalj može poboljšati strukturu zemljišta, povećati kapacitet zadržavanja vode i unaprediti dostupnost hranljivih materija biljkama (*Glaser i dr., 2002*). Zbog toga se smatra važnim materijalom u održivoj poljoprivredi i zaštiti životne sredine (*Ullah i dr., 2025*).

Supstrati koji se podvrgavaju pirolizi u hemiji životne sredine obuhvataju veliki broj različitih materijala. To uključuje biomasu, poljoprivredni otpad, komunalni otpad, muljeve iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, kontaminirana zemljišta i sedimente (*Mohan i dr., 2006*). Hemijski sastav i mineralni sadržaj ovih materijala značajno utiču na tok pirolitičkih reakcija i svojstva nastalih produkata. Prisustvo mineralnih komponenti može imati katalitički efekat i uticati na transformaciju ili vezivanje zagađujućih supstanci tokom procesa (*Enders i dr., 2012*).

Procesni uslovi pirolize pažljivo se prilagođavaju ciljevima primene. Temperature procesa najčešće se kreću između 300 i 700 °C (*Uddin i dr., 2018*). Niže temperature koriste se kada je cilj proizvodnja biougla i očuvanje čvrste faze, dok se više temperature primenjuju za razgradnju postojećih organskih zagađujućih supstanci i povećano formiranje gasovitih produkata. Brzina zagrevanja, vreme zadržavanja i sastav gasne atmosfere direktno utiču na efikasnost razgradnje zagađujućih supstanci i stabilnost nastalog ugljeničnog ostatka (*Stojanović i dr., 2010*). Kontrolom ovih parametara moguće je optimizovati odnos između energetske potrošnje i efikasnosti procesa (*Deng i dr., 2017*).

Jedna od glavnih prednosti pirolize jeste njena velika fleksibilnost. Proces se može integrisati u različite sisteme upravljanja otpadom i remedijacije zagađenih područja

(Bridgwater, 2012). Piroliza omogućava smanjenje zapremine i toksičnosti otpada, proizvodnju korisnih materijala i energetske valorizaciju gasovitih i tečnih produkata. Gasovi i bio-ulja nastali tokom procesa mogu se koristiti kao alternativni izvori energije, čime se dodatno povećava održivost procesa (Iglini i dr., 2023). Piroliza ima značajnu ulogu i u vezivanju ugljenika. Formiranjem stabilnih ugljeničnih struktura u biouglju omogućava se dugotrajno vezivanje ugljenika u zemljištu (Lehmann, 2007). Na taj način smanjuje se količina ugljen-dioksida u atmosferi i doprinosi ublažavanju klimatskih promena. Upravo zbog toga biouglj i piroliza imaju sve veći značaj u strategijama održivog razvoja i cirkularne ekonomije (Yang i dr., 2020; Ullah i dr., 2025). Ipak, proces pirolize ima i određena ograničenja. Za izvođenje procesa potrebne su značajne količine energije, posebno pri višim temperaturama (Demirbas, 2004). Nepravilna kontrola procesnih uslova može dovesti do formiranja neželjenih proizvoda, uključujući aromatična i potencijalno toksična jedinjenja. Takođe, hemijski sastav proizvoda pirolize može značajno varirati u zavisnosti od vrste supstrata, što otežava standardizaciju procesa i primenu univerzalnih uslova pirolize (Leng i Huang, 2018).

Sa aspekta zaštite životne sredine veoma je važna kontrola emisije gasova i upravljanje čvrstim ostacima procesa. Ukoliko se emisije ne tretiraju adekvatno, mogu nastati negativni uticaji na kvalitet vazduha i okolne ekosisteme (Arena, 2012). Zbog toga savremena postrojenja za pirolizu uključuju sisteme za prečišćavanje gasova i kontrolu emisija (Siddiqua i dr., 2022). Povezanost pirolize sa prirodnim procesima u životnoj sredini predstavlja važan aspekt njenog proučavanja. Prirodni procesi, kao što su šumski požari, vulkanska aktivnost i dubinsko zagrevanje sedimenata, dovode do termičke transformacije organske materije i formiranja stabilnih ugljeničnih ostataka (Certini, 2005). Piroliza predstavlja ubrzani laboratorijski i tehnološki model ovih procesa. Zahvaljujući tome moguće je bolje razumeti ponašanje organske materije i zagađujućih supstanci u ekstremnim uslovima životne sredine (Demirbas, 2004; Yang i dr., 2020; Ullah i dr., 2025).

U savremenim istraživanjima piroliza se sve češće kombinuje sa drugim metodama, uključujući hemijsku analizu, modelovanje transporta zagađujućih supstanci i procenu ekološkog rizika (Inyang i dr., 2015). Ovakav interdisciplinarni pristup omogućava detaljnije proučavanje interakcija između organske materije, minerala i zagađujućih supstanci u različitim ekološkim sistemima. Na taj način piroliza postaje ne samo metoda tretmana otpada, već i važan istraživački alat u hemiji životne sredine (Qin i dr., 2026). Zbog svoje široke primene i mogućnosti transformacije otpada u korisne proizvode, piroliza predstavlja važan deo savremenih strategija održivog upravljanja resursima i zaštite životne sredine (Hasan i dr., 2025). Njena uloga u proizvodnji funkcionalnih ugljeničnih materijala, remedijaciji zagađenih sistema i smanjenju emisija gasova sa efektom staklene bašte nastavlja da raste u savremenim naučnim i tehnološkim istraživanjima (Yang i dr., 2020; Ullah i dr., 2025; Qin i dr., 2026).

## 2.6. Kapiroliza

Kapiroliza predstavlja termohemijski proces istovremene pirolize dva ili više različitih supstrata u odsustvu ili uz veoma ograničeno prisustvo kiseonika (Basu, 2013). Tokom ovog procesa dolazi do međusobnih interakcija između komponenti, koje značajno utiču na tok reakcija i svojstva nastalih proizvoda. Za razliku od pojedinačne pirolize, kapiroliza omogućava ostvarivanje sinergijskih efekata koji se ne mogu postići obradom svakog materijala zasebno (Mohan i dr., 2006). Upravo zbog toga kapiroliza ima sve veći značaj u oblastima hemije životne sredine, organske geohemije, energetike i prerade otpada (Lewandowski i Pikon, 2026). Osnovni

koncept kopirolize zasniva se na razlikama u hemijskom sastavu i termičkom ponašanju različitih materijala (*Bridgwater, 2012*). Svaki supstrat poseduje specifičnu termičku stabilnost, sadržaj ugljenika, vodonika i kiseonika, kao i različite reakcione mehanizme tokom zagrevanja. Kada se dva ili više materijala zajedno podvrgnu pirolizi, produkti razgradnje jednog supstrata mogu uticati na razgradnju drugog. Ove interakcije mogu biti katalitičke, hemijske ili fizičke prirode. Kao rezultat toga, raspodela čvrstih, tečnih i gasovitih produkata razlikuje se od proizvoda dobijenih pojedinačnom pirolizom svakog materijala (*Niedziński i dr., 2023; Lewandowski i Pikon, 2026*).

Kopiroliza se najčešće primenjuje mešanjem sirovina poput biomase i fosilnih goriva, kao što su ugalj, lignit i uljni škriljci (*Collot i dr., 1999*). Pored toga, veoma je značajna kopiroliza biomase i različitih vrsta otpada, uključujući plastični otpad, muljeve iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda i industrijski organski otpad (*Nardella i dr., 2022*). Biomasa uglavnom sadrži veće količine kiseonika i vodonika, dok fosilna goriva i polimeri imaju veći sadržaj ugljenika i aromatičnih struktura. Upravo ova razlika u sastavu omogućava pojavu sinergijskih efekata tokom procesa (*Saif i dr., 2025; Lewandowski i Pikon, 2026*). Jedan od najvažnijih mehanizama tokom kopirolize jeste transfer vodonika između supstrata. Tokom termičke razgradnje biomase ili polimera oslobađaju se vodonični radikali i laki ugljovodonici (*Ansari dr., 2021*). Ove vrste mogu stabilizovati reaktivne fragmente nastale razgradnjom uglja ili drugih aromatičnih materijala. Na taj način sprečava se intenzivna kondenzacija i aromatizacija produkata. Posledica toga jeste povećan prinos tečnih produkata i poboljšanje njihovog kvaliteta (*Ansari i dr., 2021*).

Prisustvo polimera tokom kopirolize biomase često dovodi do povećanja sadržaja ugljenika i odnosa H/C u tečnim proizvodima (*Williams i Williams, 1998*). Istovremeno se smanjuje sadržaj kiseonika, što poboljšava energetske vrednosti i stabilnost bio-ulja. Ovo je posebno značajno jer ulja dobijena pirolizom čiste biomase često imaju veliki sadržaj kiseonika, što ograničava njihovu direktnu primenu kao goriva (*Czernik i Bridgwater, 2004*). Mineralna materija prisutna u pojedinim supstratima takođe ima važnu ulogu tokom kopirolize. Određeni minerali mogu delovati kao prirodni katalizatori i uticati na kinetiku i selektivnost reakcija (*Yang i dr., 2007*). Na primer, alkalni i zemnoalkalni metali mogu ubrzati razgradnju organskih komponenti i promeniti raspodelu produkata. Sa druge strane, pojedine mineralne faze mogu inhibirati reakcije ili doprineti formiranju čvrstog ostatka (*Wang i dr., 2022*).

Procesni uslovi kopirolize slični su uslovima klasične pirolize, ali se često dodatno optimizuju radi postizanja izraženijih sinergijskih efekata (*Uddin i dr., 2018*). Temperature procesa najčešće se kreću između 400 i 700 °C. Brzina zagrevanja, vreme zadržavanja i odnos između supstrata imaju ključnu ulogu u određivanju toka procesa i kvaliteta proizvoda. Promenom masenog odnosa komponenti moguće je značajno uticati na količinu i sastav dobijenih gasova, bio-ulja i čvrstog ostatka (*Lee i dr., 2018; Parvari i dr., 2025*).

Sa aspekta proizvoda, kopiroliza često dovodi do povećanog prinosa tečnih frakcija i poboljšanja njihovih energetskih svojstava (*Nardella i dr., 2022*). Tečni proizvodi mogu imati veću kalorijsku vrednost i povoljniji hemijski sastav u poređenju sa produktima pojedinačne pirolize biomase. Takođe dolazi do smanjenja sadržaja kiseonika i povećanja sadržaja ugljovodonika, što doprinosi boljoj stabilnosti i kvalitetu goriva (*Jovančićević i dr., 2024; Qin i dr., 2026*).

Čvrsti ostaci dobijeni kopirolizom takođe mogu imati specifična svojstva. U zavisnosti od vrste supstrata i uslova procesa, biougalj može pokazivati povećanu poroznost, veću specifičnu površinu i izmenjen hemijski sastav (*Ahmad i dr., 2014*). Zbog toga ovakvi materijali mogu biti

pogodni za primenu kao goriva, adsorbensi ili prekursori za proizvodnju funkcionalnih ugljeničnih materijala. Posebno je značajna njihova primena u adsorpciji teških metala i organskih zagađujućih supstanci iz vode i zemljišta (Ullah i dr., 2025).

U oblasti hemije životne sredine kopiroliza ima poseban značaj jer omogućava zajednički tretman različitih tokova otpada (Arena, 2012). Kombinovanjem biomase sa plastičnim otpadom ili muljevima moguće je postići efikasniju razgradnju zagađujućih supstanci i smanjiti ukupnu toksičnost produkata. Na taj način kopiroliza doprinosi održivom upravljanju otpadom i smanjenju negativnog uticaja na životnu sredinu (Nawaz i Razzak, 2024). Pored ekološkog značaja, kopiroliza ima i važnu ulogu u energetici. Proces omogućava pretvaranje otpada i biomase u korisne energente, uključujući gasove bogate ugljen-monoksidom i vodonikom, kao i tečna goriva sa poboljšanim karakteristikama (Bridgwater, 2012). Ovakav pristup doprinosi razvoju cirkularne ekonomije i smanjenju zavisnosti od fosilnih goriva (Hasan i dr., 2025).

Kopiroliza ima značaj i u organskoj geohemiji, gde se koristi kao eksperimentalni model za proučavanje interakcija organske materije različitog porekla (Peters i dr., 2005). U prirodnim sedimentima često dolazi do mešanja morske, kontinentalne i antropogene organske materije. Njihova zajednička termička evolucija može rezultovati specifičnim geohemijskim signalima (Li i dr., 2022). Kopiroliza omogućava simulaciju ovakvih sistema u laboratorijskim uslovima i doprinosi boljem razumevanju termičke zrelosti organske materije (Lewandowski i Pikon, 2026).

Prednosti kopirolize ogledaju se u velikoj fleksibilnosti procesa i mogućnosti optimizacije proizvoda (Basu, 2013). Proces omogućava korišćenje sirovina različitog porekla i kvaliteta, čime se povećava ekološka i ekonomska održivost tehnologije. Takođe postoji mogućnost integracije kopirolize u postojeće industrijske sisteme za preradu otpada i proizvodnju energije (Hasan i dr., 2025).

Ipak, kopiroliza ima i određena ograničenja. Kompleksnost reakcija i veliki broj međusobnih interakcija između supstrata otežavaju interpretaciju rezultata i kontrolu procesa (Mohan i dr., 2006). Promene u sastavu sirovina mogu značajno uticati na kvalitet proizvoda i reproduktivnost procesa. Zbog toga je neophodno detaljno poznavanje pojedinačnih i zajedničkih reakcijskih mehanizama tokom termičke razgradnje (Li i dr., 2023).

Savremena istraživanja sve više povezuju kopirolizu sa konceptima održivog razvoja i cirkularne ekonomije (Geissdoerfer i dr., 2017). Integracijom biomase, polimera i drugih vrsta otpada moguće je efikasnije iskorišćenje resursa i smanjenje količine otpada koji završava na deponijama. Istovremeno se proizvode energenti i funkcionalni materijali sa dodatnom vrednošću (Li i dr., 2023). Zbog svoje interdisciplinarne prirode, kopiroliza predstavlja važnu vezu između hemije, geohemije, energetike, nauke o materijalima i zaštite životne sredine. Njena primena nastavlja da raste u savremenim istraživanjima koja su usmerena ka razvoju održivih tehnologija za preradu biomase i otpada (Timilsina i dr., 2024).

## 2.7. Poljoprivredni otpad

Poljoprivredni otpad obuhvata različite biljne i životinjske ostatke koji nastaju tokom poljoprivredne proizvodnje (FAO, 2021). Ovi ostaci uključuju slamu, stabljike, ljuske, ostatke žitarica, voća i povrća, kao i stajnjak i druge organske nusprodukte stočarske proizvodnje. Zbog svog porekla, poljoprivredni otpad se uglavnom svrstava u organsku biomasu. Međutim, njegov sastav je veoma heterogen i zavisi od vrste useva, klimatskih uslova i načina proizvodnje (Demirbas, 2004). Veliki deo poljoprivrednog otpada karakteriše veliki sadržaj vlage i prisustvo različitih primesa, što može otežati njegovo skladištenje, transport i preradu (Uddin i dr., 2018).

Pored toga, ovi materijali imaju relativno malu gustinu, zbog čega je njihovo sakupljanje često logistički zahtevno i ekonomski nepovoljno. Uprkos tome, poljoprivredni otpad predstavlja značajan obnovljivi resurs sa velikim potencijalom za energetske i materijalne valorizacije (Ufitikirezi i dr., 2024).

Na globalnom nivou, poljoprivredni otpad predstavlja jedan od najvećih tokova biorazgradivog otpada (FAO, 2021). Procene pokazuju da se svake godine proizvede više od pet milijardi tona ostataka useva širom sveta. Ovi ostaci uključuju stabljike i druge biljne ostatke nakon žetve kultura kao što su pšenica, kukuruz, pirinač i šećerna trska (Lal, 2005). Pored toga, ukupna količina poljoprivredne i šumske biomase procenjuje se na približno 2,8 do 3,0 milijarde tona suve mase godišnje, pri čemu značajan deo potiče upravo iz poljoprivrede (Scarlat i dr., 2010). Ovakve količine poljoprivrednog otpada predstavljaju veliki potencijalni resurs, ali istovremeno i ozbiljan izazov za upravljanje otpadom. U mnogim zemljama, posebno u regionima u razvoju, veliki deo ostataka ostaje neiskorišćen (Kumar i dr., 2011). Česta praksa jeste spaljivanje biljnih ostataka direktno na poljima nakon žetve, jer predstavlja najbrži i najjeftiniji način uklanjanja otpada. Međutim, ovakav način upravljanja ima brojne negativne posledice po životnu sredinu (Ufitikirezi i dr., 2024).

Spaljivanje poljoprivrednog otpada doprinosi emisiji ugljen-dioksida, metana, azotovih oksida i suspendovanih čestica u atmosferu (Gadde i dr., 2009). Posebno su problematične fine PM<sub>2,5</sub> čestice koje mogu imati ozbiljne posledice po zdravlje ljudi i kvalitet vazduha. Pored toga, spaljivanje smanjuje sadržaj organske materije u zemljištu i negativno utiče na mikrobiološku aktivnost tla. Time se smanjuje plodnost zemljišta i otežava prirodno kruženje hranljivih materija (Arunrat i dr., 2024).

U Srbiji ne postoje potpuno precizne statistike koje se odnose isključivo na poljoprivredni otpad, jer se mnogi ostaci ne klasifikuju formalno kao otpad u zakonskom smislu (RZS, 2023). Ipak, procene ukazuju da se godišnje generiše oko 13 miliona tona poljoprivredne biomase, uključujući ostatke useva, drveni otpad i stajnjak iz stočarske proizvodnje (RZS, 2023). Ove količine predstavljaju značajan potencijal za proizvodnju energije i drugih proizvoda sa povećanom vrednošću. Pored poljoprivrednih ostataka, dodatni problem predstavlja i otpad od hrane. Procene pokazuju da se u Srbiji godišnje odbaci približno 25 hiljada tona hrane, što dodatno opterećuje sisteme upravljanja organskim otpadom (UNEP, 2021). Zbog toga raste potreba za razvojem održivih sistema za sakupljanje i preradu organske biomase.

Zvanični podaci Zavoda za statistiku Srbije pokazuju da sektor poljoprivrede, šumarstva i ribarstva učestvuje u ukupnom generisanju otpada, ali u manjoj meri u odnosu na industriju i rudarstvo. Razlog za to jeste činjenica da se veliki deo poljoprivrednih ostataka koristi direktno na farmama ili ostaje van formalnih tokova upravljanja otpadom (RZS, 2023). Poljoprivredni otpad predstavlja ekološki i društveni problem iz više razloga. Jedan od najvažnijih problema jeste zagađenje vazduha nastalo spaljivanjem biljnih ostataka nakon žetve (Gadde i dr., 2009). Ovaj proces oslobađa velike količine gasova sa efektom staklene bašte i doprinosi klimatskim promenama. Takođe, povišava se koncentracija suspendovanih čestica u vazduhu i negativno utiče na zdravlje stanovništva (Ufitikirezi i dr., 2024).

Drugi značajan problem odnosi se na gubitak nutrijenata iz zemljišta. Kada se biljni ostaci uklanjaju ili spaljuju, hranljive materije koje su biljke akumulirale tokom rasta ne vraćaju se u zemljište (Lal, 2005). Dugoročno, ovakav pristup može dovesti do smanjenja plodnosti zemljišta i degradacije poljoprivrednih površina (Tawfeeq i dr., 2025).

Poljoprivredni otpad može doprineti i zagađenju voda. Neadekvatno skladištenje stajnjaka i organskog otpada omogućava ispiranje azota, fosfora i organskih jedinjenja u

vodotokove tokom padavina (Arena, 2012). Ovo može izazvati eutrofikaciju reka i jezera, odnosno prekomeran razvoj algi i sniženje koncentracije kiseonika u vodi. Posledično dolazi do poremećaja akvatičnih ekosistema i smanjenja kvaliteta vode (Juncal i dr., 2023). Pored ekoloških problema, postoje i značajni logistički i ekonomski izazovi. Poljoprivredni ostaci su rasuti na velikim površinama i često imaju veliki sadržaj vlage i malu gustinu. Zbog toga je njihovo sakupljanje, skladištenje i transport veoma zahtevno bez odgovarajuće infrastrukture i ulaganja u opremu (Scarlat i dr., 2010).

U praksi se poljoprivredni otpad najčešće tretira na nekoliko načina. Spaljivanje na parcelama i dalje je veoma rasprostranjeno, posebno u delovima Azije i Afrike (Kumar i dr., 2011). U nekim slučajevima otpad se odlaže zajedno sa komunalnim otpadom ili na posebne deponije. Deo biljnih ostataka se zaorava u zemljište radi povećanja sadržaja organske materije i poboljšanja strukture tla. Takođe, određena količina otpada koristi se kao stočna hrana ili gorivo za domaćinstva (Odlare i dr., 2011).

Iako se često posmatra kao problem, poljoprivredni otpad predstavlja veoma značajan resurs. Jedna od najvažnijih oblasti njegove valorizacije jeste proizvodnja energije (Demirbas, 2004). Biomasa se može koristiti za direktno sagorevanje, proizvodnju biogasa anaerobnom digestijom ili za termohemijske procese kao što su gasifikacija i piroliza. Kompostiranje i vraćanje biljnih ostataka u zemljište predstavljaju još jedan važan način iskorišćenja poljoprivrednog otpada (Bernal i dr., 2009). Ovim procesima omogućava se kruženje hranljivih materija i poboljšanje sadržaja organske materije u zemljištu. Na taj način unapređuje se struktura tla, povećava kapacitet zadržavanja vode i smanjuje potreba za mineralnim đubrivima (Lhaj i dr., 2024).

Poljoprivredni ostaci mogu se koristiti i za proizvodnju različitih materijala. Biomasa se prerađuje u brikete i pelete za grejanje, kao i u sirovine za građevinsku industriju i proizvodnju biokompozita (Saini i dr., 2015). Pored toga, biohemijski procesi, uključujući fermentaciju, omogućavaju proizvodnju bioetanol, biogoriva i drugih vrednih hemikalija iz poljoprivrednih ostataka (Gupta i dr., 2012).

Savremeni pristupi upravljanju poljoprivrednim otpadom zasnivaju se na principima cirkularne ekonomije i održivog razvoja (Geissdoerfer i dr., 2017). Cilj ovih strategija jeste pretvaranje otpada u korisne proizvode i maksimalno iskorišćenje resursa. Na taj način smanjuje se količina otpada, ograničava negativan uticaj na životnu sredinu i povećava energetska i ekonomska održivost poljoprivredne proizvodnje (Caldeira i dr., 2020).

### 2.7.1. Otpad od duvana

Vrste duvana *Nicotiana tabacum* i *Nicotiana rustica* predstavljaju jedne od najznačajnijih industrijskih biljaka u svetu i gaje se prvenstveno zbog listova koji se koriste u duvanskoj industriji (FAO, 2021). Proces proizvodnje duvana obuhvata setvu, uzgoj, berbu, sušenje i dalju preradu listova. Tokom svih ovih faza nastaju velike količine poljoprivrednog otpada, koji uključuje delove biljke koji nemaju komercijalnu vrednost, kao i nusprodukte nastale tokom sakupljanja i prerade biljnog materijala (Lu i dr., 2019).

Otpad od duvana predstavlja organski materijal sa specifičnim hemijskim sastavom i izraženom biološkom aktivnošću. Zbog toga može predstavljati i ekološki problem i potencijalni resurs, u zavisnosti od načina upravljanja (Banožić i dr., 2020). Za razliku od mnogih drugih poljoprivrednih ostataka, otpad od duvana sadrži značajne količine alkaloida i fenolnih jedinjenja, što utiče na njegovu razgradnju i potencijalnu primenu (Banožić i dr., 2020). Duvan

se danas gaji u više od 120 zemalja sveta, a globalna proizvodnja suvog lista meri se milionima tona godišnje (FAO, 2021). Najveći proizvođači su Kina, Brazil, Indija, Indonezija, Zimbabve i Sjedinjene Američke države. Međutim, samo deo ukupne biomase biljke koristi se u industrijskoj preradi. Komercijalnu vrednost uglavnom imaju listovi, dok stabljike, koren, bočni izdanci i listovi slabijeg kvaliteta ostaju neiskorišćeni (Banožić i dr., 2020).

Procene pokazuju da više od 50% ukupne biomase duvana završava kao poljoprivredni otpad (Chen i dr., 2014). Najveće količine otpada nastaju nakon završetka berbe, tokom sušenja i sortiranja listova. Ovaj otpad se generiše u relativno kratkom vremenskom periodu i često je koncentrisan u regionima intenzivne proizvodnje duvana. Zbog toga može predstavljati lokalni problem u upravljanju organskim ostacima i zaštiti životne sredine (Leal i dr., 2023).

U Srbiji duvan ima dugu tradiciju gajenja, posebno u regionima juga i jugoistoka zemlje, uključujući područja Leskovca, Vranja i Surdulice, kao i u pojedinim delovima Vojvodine. Proizvodnja je uglavnom organizovana kroz saradnju poljoprivrednih proizvođača i duvanske industrije. Primarna obrada biljke, uključujući sušenje, fermentaciju i sortiranje, često se obavlja direktno na gazdinstvima ili u manjim lokalnim pogonima (RZS, 2023). Otpad od duvana u domaćim uslovima najčešće uključuje stabljike i koren biljke nakon berbe, bočne izdanke uklonjene tokom vegetacije, listove koji ne zadovoljavaju kvalitetne kriterijume, kao i prašinu i sitne biljne fragmente nastale tokom sušenja i transporta. U najvećem broju slučajeva ovaj otpad se ostavlja na njivama, spaljuje ili nekontrolisano odlaže u blizini parcela i sušara. Organizovani sistemi za sakupljanje i preradu otpada od duvana uglavnom nisu razvijeni, čime se gubi mogućnost njegovog iskorišćenja kao korisnog resursa (Leal i dr., 2023).

Hemijski sastav otpada od duvana razlikuje se od mnogih drugih poljoprivrednih ostataka. Ovaj materijal sadrži visok udeo organske materije i značajne količine lignoceluloznih komponenti, uključujući celulozu, hemicelulozu i lignin (Yang i dr., 2007). Pored toga, prisutna su fenolna jedinjenja, organske kiseline i različiti mineralni elementi, kao što su kalijum, kalcijum, magnezijum i azot. Posebno značajna komponenta jeste nikotin, koji predstavlja dominantni alkaloid u biljci duvana (Banožić i dr., 2020).

Neadekvatno upravljanje otpadom od duvana može imati više negativnih posledica po životnu sredinu. Spaljivanje biljnih ostataka na poljima dovodi do emisije ugljen-dioksida, ugljen-monoksida, azotnih oksida i suspendovanih čestica (Gadde i dr., 2009). Ove emisije doprinose zagađenju vazduha i klimatskim promenama. Pored toga, nekontrolisano raspadanje otpada može izazvati ispiranje nikotina i drugih organskih jedinjenja u zemljište i podzemne vode. Prisustvo nikotina zahteva poseban oprez pri upravljanju ovim otpadom. Nikotin je biološki aktivno i potencijalno toksično jedinjenje, naročito pri višim koncentracijama (Manthos i dr., 2025). Zbog toga otpad od duvana nije pogodan za direktnu primenu u ishrani životinja ili nekontrolisano unošenje u zemljište. Ukoliko se nepravilno skladišti ili odlaže, nikotin i druga rastvorljiva organska jedinjenja mogu dospeti u zemljište i vodotokove (Beutel i dr., 2021).

Veliki sadržaj lignina čini otpad od duvana relativno otpornim na brzu biološku razgradnju (Demirbas, 2004). Međutim, upravo ove karakteristike čine ga pogodnim za termohemijske procese, kao što su piroliza i kopiroлиза. Lignocelulozna struktura omogućava formiranje biougla sa razvijenom poroznom strukturom i visokim sadržajem ugljenika. Zbog toga otpad od duvana predstavlja interesantnu sirovinu za proizvodnju funkcionalnih ugljeničnih materijala (Amalina i dr., 2022).

Ostaci biljke duvana mogu pokazivati i alelopatski efekat. Alelopatija podrazumeva sposobnost biljke da putem hemijskih jedinjenja utiče na rast i razvoj drugih biljaka (Rice, 1984). Zbog prisustva nikotina i drugih bioaktivnih jedinjenja, ostaci duvana mogu negativno uticati na

klijanje i razvoj narednih useva ukoliko se nekontrolisano unose u zemljište. Ovo dodatno naglašava potrebu za planskim i kontrolisanim upravljanjem ovom vrstom otpada (*Beutel i dr., 2021*).

U praksi se otpad od duvana najčešće ostavlja na parcelama nakon završetka proizvodnog ciklusa ili se spaljuje radi brzog uklanjanja biomase (*Chen i dr., 2014*). U pojedinim slučajevima koristi se kao organsko đubrivo, ali često bez prethodne stabilizacije ili obrade. Deo otpada završava na improvizovanim odlagalištima u blizini sušara i skladišta. Ovakvi pristupi uglavnom rešavaju problem kratkoročno i ne uzimaju u obzir dugoročne ekološke i ekonomske posledice (*Amalina i dr., 2022*).

Savremeni koncepti održive poljoprivrede i hemije životne sredine sve više posmatraju otpad od duvana kao potencijalnu sirovinu za različite procese valorizacije (*Lehmann i Joseph, 2015*). Jedan od mogućih pristupa jeste kontrolisano kompostiranje, pri čemu je neophodno prethodno smanjiti sadržaj nikotina i drugih toksičnih jedinjenja. Na taj način moguće je dobiti stabilizovan organski materijal koji može doprineti poboljšanju kvaliteta zemljišta (*Abdellah i dr., 2025*). Posebno perspektivna metoda jeste termohemijska prerada, naročito piroliza (*Mohan i dr., 2006*). Tokom pirolize dolazi do razgradnje toksičnih organskih jedinjenja i formiranja biougla bogatog ugljenikom. Biouglj dobijen iz otpada od duvana pokazuje razvijenu poroznu strukturu, veliku specifičnu površinu i dobra adsorpciona svojstva. Zbog toga se može koristiti za adsorpciju teških metala i organskih zagađujućih supstanci iz vode i zemljišta (*Ahmad i dr., 2014*). Otpad od duvana može se koristiti i u procesima kopirolize sa drugim vrstama biomase ili plastičnog otpada (*Nardella i dr., 2022*). Tokom ovih procesa dolazi do sinergijskih efekata koji mogu poboljšati kvalitet bio-ulja, gasovitih produkata i biougla. Kopiroliza omogućava efikasnije iskorišćenje otpada različitog porekla i doprinosi razvoju održivih tehnologija upravljanja biomasom (*Nawaz i Razzak, 2024*).

U hemiji životne sredine otpad od duvana predstavlja interesantan materijal zbog prisustva biološki aktivnih jedinjenja i složene lignocelulozne strukture. Njegovom pravilnom obradom smanjuje se opterećenje zemljišta i vazduha, a ujedno se eliminiše potreba za spaljivanjem poljoprivrednih ostataka i uspešno se zatvara ciklus organske materije (*Lehmann i Joseph, 2015*). Na taj način otpad od duvana prestaje da bude samo neželjeni proizvod intenzivne poljoprivredne proizvodnje i postaje važan deo integrisanih sistema za upravljanje biomasom i proizvodnju materijala sa dodatom vrednošću (*Manthos i Tsigkou, 2025*).

### 2.7.2. Otpad od paradajza

Otpad od paradajza predstavlja značajan deo organskog poljoprivredno-prehrambenog otpada koji nastaje tokom proizvodnje, prerade i potrošnje jedne od najrasprostranjenijih povrtarskih kultura na svetu (*FAO, 2021*). Paradajz (*Solanum lycopersicum*) ima veoma važnu ulogu u ljudskoj ishrani, prehrambenoj industriji i međunarodnoj trgovini. Zbog velikih količina proizvedenog paradajza, tokom različitih faza proizvodnog lanca nastaju značajne količine otpada, koje mogu predstavljati ozbiljan ekološki i logistički problem ukoliko se njima ne upravlja na adekvatan način (*Kumar i dr., 2011*).

Paradajz spada među najviše gajene povrtarske kulture na globalnom nivou. Godišnja svetska proizvodnja prelazi 180 miliona tona, a najveći proizvođači su Kina, Indija, Turska, Sjedinjene Američke države, Italija i Egipat (*FAO, 2021*). Tokom uzgoja, skladištenja, transporta i prerade paradajza dolazi do stvaranja velikih količina organskih ostataka. Procene

pokazuju da se između 20 i 30% ukupne mase paradajza pretvara u otpad, u zavisnosti od načina proizvodnje i organizacije prerade (*Caldeira i dr., 2020*).

Otpad od paradajza obuhvata različite vrste organskih ostataka. U poljoprivrednoj proizvodnji to uključuje stabljike, listove i neubrane ili oštećene plodove koji ostaju na parcelama nakon berbe. U prehrambenoj industriji najznačajniji deo otpada čine ljuske, semenke i pulpa nastali tokom proizvodnje sokova, koncentrata, kečapa i drugih proizvoda od paradajza (*Lu i dr., 2019*). Pored toga, značajne količine otpada nastaju tokom distribucije i potrošnje, kada dolazi do kvarenja ili odbacivanja plodova koji nisu iskorišćeni. U industrijskoj preradi paradajza, naročito tokom proizvodnje koncentrata i soka, čvrsti ostaci mogu činiti između 5 i 10% mase svežeg ploda. Iako ovaj procenat deluje relativno mali, u apsolutnim količinama predstavlja stotine hiljada tona organskog otpada godišnje na globalnom nivou. Na problem dodatno utiče činjenica da je prerada paradajza sezonska, zbog čega se velike količine otpada generišu u kratkom vremenskom periodu i na ograničenim lokacijama (*Lu i dr., 2019*).

U Srbiji paradajz ima značajnu ulogu u poljoprivrednoj proizvodnji, kako za svežu potrošnju, tako i za industrijsku preradu. Proizvodnja je naročito razvijena u Vojvodini i u centralnim delovima zemlje. Iako ne postoje precizni podaci koji izdvajaju otpad od paradajza kao poseban tok otpada, i jasno je da on predstavlja značajan deo ukupnog organskog poljoprivrednog i prehrambenog otpada u zemlji (*RZS, 2023*).

U domaćim uslovima otpad od paradajza se najčešće ostavlja na njivama nakon berbe ili odlaze u blizini prerađivačkih pogona. Deo otpada završava u komunalnom otpadu bez prethodnog odvajanja, dok se manji deo koristi kao stočna hrana ili za kompostiranje (*RZS, 2023*). Nedostatak infrastrukture za organizovano sakupljanje i preradu organskog otpada dovodi do toga da se veliki deo ovog biološki vrednog materijala ne iskorišćava na adekvatan način. Hemijski sastav otpada od paradajza čini ga veoma interesantnim sa aspekta biološke i termohemijske prerade. Ovaj otpad sadrži velike količine ugljenih hidrata, uključujući celulozu, hemicelulozu i pektine (*Sagar i dr., 2018*). Pored toga, prisutni su proteini, slobodne aminokiseline i značajne količine lipida, naročito u semenkama paradajza. Otpad je bogat i bioaktivnim jedinjenjima, kao što su likopen,  $\beta$ -karoten, fenolna jedinjenja i flavonoidi. Takođe sadrži važne mineralne elemente, uključujući kalijum, kalcijum, magnezijum i gvožđe (*Bajon i dr., 2026*).

Posebnu karakteristiku otpada od paradajza predstavlja veoma veliki sadržaj vlage, koji često prelazi 80% (*Caldeira i dr., 2020*). Zbog toga je skladištenje i transport ovog otpada veoma otežano. Visoki sadržaj vlage ubrzava mikrobiološku razgradnju, razvoj neprijatnih mirisa i stvaranje procednih voda. Sa druge strane, upravo ove osobine čine otpad od paradajza pogodnim za biološke procese prerade, kao što su kompostiranje i anaerobna digestija (*Bajon i dr., 2026*).

Neadekvatno upravljanje otpadom od paradajza može imati brojne negativne posledice po životnu sredinu. Nekontrolisano odlaganje i raspadanje otpada dovodi do emisije metana i ugljen-dioksida, koji predstavljaju značajne gasove sa efektom staklene bašte (*Tawfeeq i dr., 2025*). Tokom razgradnje dolazi i do oslobađanja rastvorljivih organskih jedinjenja koja mogu dospeti u zemljište i podzemne vode. Ovo može izazvati povećanje biološke potrošnje kiseonika u površinskim vodama i poremetiti funkcionisanje akvatičnih ekosistema (*Chen i dr., 2026*). Sezonsko nagomilavanje otpada od paradajza u agroindustrijskim zonama može izazvati dodatne sanitarne i ekološke probleme. Pojava neprijatnih mirisa, razvoj insekata i ubrzana fermentacija organske materije predstavljaju značajan problem u područjima gde ne postoje organizovani

sistemi za tretman otpada (*Kumar i dr., 2011*). Zbog toga je od velikog značaja razvoj održivih sistema upravljanja ovim tokom otpada.

U praksi se otpad od paradajza najčešće tretira kroz nekoliko formalnih i neformalnih tokova. Jedan deo se zaorava ili ostavlja na parcelama nakon završetka proizvodnog ciklusa. Ovakav pristup može imati pozitivan efekat ukoliko se pravilno kontroliše, jer doprinosi vraćanju organske materije u zemljište (*Bernal i dr., 2009*). Međutim, nekontrolisano raspadanje može dovesti do neujednačenog razlaganja i lokalnih problema sa zagađenjem. Značajan deo otpada završava na deponijama zajedno sa komunalnim otpadom, gde dolazi do anaerobne razgradnje i emisije metana (*Tawfeeq i dr., 2025*). Deo otpada se privremeno skladišti u blizini prerađivačkih pogona bez adekvatnog tretmana, dok se manji deo koristi u stočarstvu. Međutim, zbog brzog kvarenja i visokog sadržaja vlage, mogućnosti za ovakvu primenu su ograničene (*Chen i dr., 2026*).

Savremeni koncepti održivog razvoja i cirkularne ekonomije prepoznaju otpad od paradajza kao značajan bioresurs (*Geissdoerfer i dr., 2017*). Jedan od najvažnijih pravaca valorizacije jeste biološka prerada, uključujući kompostiranje i anaerobnu digestiju. Kompostiranjem se dobija stabilan organski materijal koji može poboljšati strukturu i plodnost zemljišta, dok anaerobna digestija omogućava proizvodnju biogasa kao obnovljivog izvora energije (*Sagar i dr., 2018*). Digestat nastao tokom procesa može se koristiti kao organsko đubrivo. Otpad od paradajza može se koristiti i u termohemijskim procesima, uključujući pirolizu i kopirolizu (*Mohan i dr., 2006*). Tokom pirolize nastaju bio-ulje, sintetički gas i biougalj. Biougalj dobijen iz ovih materijala pokazuje potencijal za primenu u remedijaciji zemljišta i adsorpciji zagađujućih supstanci (*Ahmad i dr., 2014*). Kopiroliza sa drugim vrstama biomase ili plastičnog otpada može dodatno poboljšati kvalitet nastalih produkata i povećati energetske efikasnost procesa (*Nawaz i Razzak, 2024*).

Posebno značajan pravac valorizacije otpada od paradajza jeste ekstrakcija bioaktivnih jedinjenja. Likopen,  $\beta$ -karoten i fenolne komponente imaju veliku primenu u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji (*Lu i dr., 2019*). Na taj način otpad od paradajza postaje izvor sirovina visoke dodatne vrednosti, umesto da predstavlja samo problem upravljanja otpadom (*Bajon i dr., 2026*).

U hemiji životne sredine otpad od paradajza predstavlja modelni primer organskog otpada sa velikim potencijalom za integraciju u održive sisteme upravljanja resursima. Njegova pravilna valorizacija može doprineti smanjenju količine otpada na deponijama, redukciji emisija gasova sa efektom staklene bašte i zatvaranju ciklusa hranljivih materija (*Lehmann i Joseph, 2015*). Takođe može doprineti razvoju lokalnih bioekonomskih sistema zasnovanih na obnovljivim resursima. Zbog toga se otpad od paradajza danas ne posmatra samo kao nepoželjni proizvod poljoprivrede i prehrambene industrije, već kao važna komponenta savremenih strategija održivog upravljanja organskim otpadom i razvoja cirkularne ekonomije (*Nawaz i Razzak, 2024*).

## **2.8. Polimerni materijali – opšte karakteristike**

Plastični materijali čine jednu od najvažnijih kategorija inženjerskih i potrošačkih materijala u savremenoj industriji i društvu, koji se koriste zbog njihove prilagodljivosti, niske gustine, dobre hemijske otpornosti i jednostavnosti obrade. Termin „plastika“ obuhvata širok spektar organskih polimera koji se mogu oblikovati u konačne proizvode pod uticajem toplote i pritiska (*Rogošić, 2022*). Hemijska suština ovih materijala leži u makromolekulima građenim od

ponavljajućih jedinica monomera, čije se strukture i interakcije direktno odražavaju na fizička i mehanička svojstva polimera (*Gnatowski i Kijo-Kleckowska, 2025*).

### 2.8.1. Klasifikacija polimernih materijala

Najčešće se podela polimernih materijala pravi na osnovu ponašanja pri povišenim temperaturama, pri čemu se izdvajaju termoplastični (termoplasti) i termoreaktivni (termostabilni) polimeri (*Pilapitiya i dr., 2024*). Termoplastični materijali omekšavaju pri zagrevanju i mogu se više puta preraditi i oblikovati, što ih čini pogodnim za recikliranje i višekratnu upotrebu; primeri uključuju polietilen visoke gustine (eng. High-Density Polyethylene, HDPE), polietilen niske gustine (eng. Low-Density Polyethylene, LDPE), polipropilen (eng. Polypropylene, PP), polistiren (eng. Polystyrene, PS), i polietilen tereftalat (eng. Polyethylene Terephthalate, PET; *Kumar i dr., 2018*). Termostabilni materijali formiraju stabilne umrežene strukture koje se nakon očvršćavanja ne mogu ponovo pretopiti, što ih čini otpornijim, ali manje pogodnim za recikliranje (*Yao i dr., 2025*). Poliolefinski polimeri kao što su polietilen (PE) i polipropilen spadaju među najzastupljenije vrste polimera u upotrebi zbog njihove jednostavne strukture i pogodnosti za širok spektar primena (*Pravilnik o klasifikaciji otpada, 2024*). S druge strane polistiren, predstavlja aromatični polimer koji se često koristi u posudama za jednokratnu upotrebu i izolacionim materijalima (*Pravilnik o klasifikaciji otpada, 2024*). Ove osnovne vrste polimera imaju različita svojstva i ponašanje, što je ključno i za planiranje njihovog upravljanja otpadom.

Polimeri se odlikuju niskom gustinom, dobrom mehaničkom izdržljivošću i otpornošću na hemijske agense, što omogućava široku primenu u ambalaži, automobilske industriji, medicinskim uređajima i potrošačkim proizvodima (*Rogošić, 2022*). Ova prilagodljivost proističe iz mogućnosti modifikacije molekulskih lanaca, uključivanja aditiva, punila i plastifikatora. Tako ove supstance mogu značajno menjati fizička svojstva materijala i prilagoditi ih za specifične primene (*Pilapitiya i Ratnayake, 2024*).

Međutim, polimeri su dizajnirani da budu stabilna. Upravo zbog svoje hemijske i biološke postojanosti, većina konvencionalnih polimernih materijala se ne razgrađuje lako u prirodi (*Ghosh i dr., 2013; Koshti i dr., 2018*). U životnoj sredini, polimeri podložu sporim procesima degradacije pod uticajem UV zračenja, oksidacije i mikrobiološke aktivnosti, pri čemu se uglavnom fragmentišu na manje čestice, formirajući mikroplastiku (*Yousafzai i dr., 2025*). Ovaj proces može biti ubrzan dodavanjem biodegradabilnih aditiva, ali i dalje ne dovodi do potpunog biološkog razlaganja bez posebnih uslova (*Ghosh i dr., 2013; Koshti i dr., 2018*).

Polimerni materijali su postali sveprisutni u životnoj sredini, od urbanih naselja do udaljenih okeanskih ekosistema, što predstavlja jedan od najznačajnijih antropogenih uticaja poslednjih decenija (*Gnatowski i Kijo-Kleckowska, 2025*). Neadekvatno odlaganje polimera dovodi do akumulacije u tlu, vodi i atmosferi, pri čemu mikroplastika može transportovati zagađujuće supstance, apsorbovati toksine i ući u lanac ishrane (*Yousafzai i dr., 2025*). Posebno su fragmenti mikroplastike polipropilena među najzastupljenijima u vodenim sistemima zbog njihove široke upotrebe i otpornosti na degradaciju (*Huang i dr., 2021*). Pored toga, kontaminacija polimerima utiče i na fizičko-hemijske karakteristike tla i sedimenta, utičući na strukturu pora, vazdušnost i distribuciju organskih materija. Ovo stvara trostruki izazov (ekološki, toksikološki i socioekonomski) jer polimeri utiču na biodiverzitet, zdravlje ljudi i troškove upravljanja otpadom (*Kumar i dr., 2025; Kundu, 2026*).

Savremeni izazovi u vezi sa polimernim otpadom podstiču razvoj strategija koje obuhvataju mehaničko, hemijsko i termohemijsko recikliranje (*Ryu i dr., 2020*). Mehaničko recikliranje podrazumeva fizičko prerađivanje polimernog otpada u nove proizvode, ali je često ograničeno degradacijom materijala i heterogenošću otpada. Hemijska reciklaža uključuje razlaganje polimera do monomera ili drugih hemijskih sirovina, dok termohemijske metode poput pirolize omogućavaju konverziju u gasovite i tečne supstance, posebno za materijale koji se teško recikliraju konvencionalno (*Ryu i dr., 2020*).

U zakonskim okvirima upravljanja otpadom, polimerni materijali se klasifikuju prema tipu polimera, uključujući PE, PP i PS kao dominantne vrste, kako bi se omogućilo efikasnije sortiranje i recikliranje (*Pravilnik o klasifikaciji otpada, 2024*). Upravljanje polimernim materijalima u sklopu cirkularne ekonomije podrazumeva prelazak sa linearnog modela „proizvod-upotreba-otpad“ na sistem koji maksimizira ponovno korišćenje materijala, smanjuje potrošnju energije i emisije, uz podsticaj razvoja novih materijala, uključujući biopolimere i kompozite sa poboljšanom degradacijom (*Melchor-Martínez i dr., 2022*).

## 2.9. Polimerni materijali u životnoj sredini

Polimerni materijali predstavljaju jedne od najznačajnijih savremenih zagađujućih supstanci u životnoj sredini, čije je prisustvo danas registrovano u gotovo svim ekosistemima, uključujući kopnene, akvatične i atmosferske sredine (Andrady, 2011; Geyer i dr., 2017). Njihova masovna proizvodnja i široka primena, u kombinaciji sa visokom hemijskom i biološkom postojanošću, doveli su do akumulacije velikih količina plastičnog otpada, koji se u prirodi zadržava tokom dugog vremenskog perioda (Slika 2). Za razliku od mnogih klasičnih zagađujućih supstanci, polimeri ne podležu brzom razlaganju, već predstavlja dugoročan izvor fizičkog i hemijskog opterećenja životne sredine (Sheriff i dr., 2025).

Sa aspekta hemije životne sredine, polimeri se više ne posmatraju isključivo kao inertan materijal, već kao aktivna komponenta ekosistema koja učestvuje u nizu fizičkih, hemijskih i bioloških procesa (Rillig i dr., 2017). Njihovo ponašanje u prirodi zavisi od tipa polimera, molekulske strukture, prisustva aditiva, kao i od spoljašnjih faktora kao što su UV zračenje, temperatura, vlažnost i mikrobiološka aktivnost (Andrady, 2017).

Polimerni materijali dospevaju u životnu sredinu prvenstveno kao posledica neadekvatnog upravljanja otpadom, industrijskih aktivnosti, poljoprivredne proizvodnje i potrošnje proizvoda za jednokratnu upotrebu (Geyer i dr., 2017). Značajne količine polimera unose se u prirodu putem komunalnih deponija, otpadnih voda i površinskog spiranja, dok atmosferski transport omogućava disperziju sitnih polimernih čestica na velike udaljenosti (Allen i dr., 2019).



Slika 2. Slikoviti prikaz podele i uticaja polimernog otpada u životnoj sredini.

Jednom kada dospeju u životnu sredinu, polimeri se raspodeljuje između različitih ekosistema. Rečni sistemi predstavljaju ključnu vezu između kopnenih i morskih sredina, dok se u zemljištu polimeri akumuliraju kroz poljoprivredne aktivnosti, primenu folija i unošenje organskih đubriva kontaminiranih mikroplastikom (Bläsing i Amelung, 2018). Iako se polimerni materijali često opisuju kao nerazgradivi, u prirodnim uslovima oni prolaze kroz procese fizičke i hemijske degradacije, koji dovode do fragmentacije, ali ne i do potpune mineralizacije (Andrady, 2011). Pod uticajem UV zračenja, oksidacije i mehaničkog kidanja, makroplastični predmeti se vremenom usitnjavaju, formirajući mikroplastiku i nanoplastiku (Gewert i dr., 2015).

Mikroplastika, definisana kao polimerne čestice manje od 5 mm, danas se smatra dominantnom zagađujućom supstancom životne sredine (Thompson i dr., 2004). Njena mala

veličina omogućava lako širenje i interakciju sa biološkim sistemima, čime se značajno povećava potencijalni ekološki i toksikološki rizik (*Wright i Kelly, 2017*).

Jedna od ključnih karakteristika polimernih materijala u životnoj sredini jeste njihova sposobnost adsorpcije različitih zagađujućih supstanci. Hidrofobna priroda većine polimera pogoduje vezivanju organskih zagađujućih supstanci, uključujući pesticide, policiklične aromatične ugljovodonike i industrijske hemikalije (*Teuten i dr., 2009*). Pored toga, mikroplastika može vezivati i teške metale, što dodatno otežava njihovu distribuciju i sudbinu u životnoj sredini (*Brennecke i dr., 2016*). Na ovaj način polimeri deluju kao sekundarni nosač zagađujućih supstanci, omogućavajući njihov transport i potencijalno povećavajući njihovu biodostupnost. Ovakav mehanizam ima poseban značaj u vodenim medijumima, ali i u zemljištima, gde mikroplastika može uticati na migraciju zagađujućih supstanci kroz profil tla (*Rillig i dr., 2017*).

Prisustvo polimera u zemljištu može uticati na njegovu strukturu, poroznost i vodni režim, kao i na aktivnost mikroorganizama i biljaka (*Rillig i dr., 2019*). Mikroplastika može menjati fizička svojstva tla i uticati na stabilnost agregata, čime se indirektno utiče na biogeohemijske procese (*Huang i dr., 2021*).

U vodenim ekosistemima, polimeri predstavljaju višestruki štetni faktor za organizme. Veći fragmenti mogu izazvati mehanička oštećenja, dok se mikroplastika može uneti ingestijom, pri čemu se akumulira u digestivnom sistemu i tkivima organizama (*Wright i dr., 2013*). Ovi procesi imaju potencijalne posledice po stabilnost ekosistema.

Savremena istraživanja ukazuju na to da polimeri predstavljaju novu, antropogenu komponentu globalnog ciklusa ugljenika (*Sharma i dr., 2023; Yao i dr., 2025; Yousafzai i dr., 2025*). Kao materijal poreklom iz fosilnih izvora, polimeri se akumuliraju u sedimentima i zemljištima, gde mogu biti očuvani tokom dugih vremenskih perioda. Ovakva akumulacija otvara pitanja o dugoročnim geohemijskim efektima prisustva polimera u prirodnim sistemima i njenom potencijalnom učešću u sedimentacionim procesima (*Zalasiewicz i dr., 2016; Sul i dr., 2026*).

Rastuće prisustvo polimera u životnoj sredini zahteva razvoj integrisanih strategija koje obuhvataju prevenciju nastanka otpada, unapređenje recikliranja i razvoj alternativnih tehnologija tretmana (*Hopewell i dr., 2009*). Termohemijski procesi, kao što su piroliza i kopiroliza, sve više se razmatraju kao održiva rešenja za polimere koji se ne mogu efikasno reciklirati mehaničkim putem, čime se smanjuje njen negativan uticaj na životnu sredinu i doprinosi konceptu cirkularne ekonomije (*Al-Salem i dr., 2017*).

Polimerni materijali u životnoj sredini predstavljaju složen i dugotrajan problem koji zahteva multidisciplinarni pristup. Njihova postojanost, sposobnost interakcije sa zagađujućim supstancama i široka rasprostranjenost čine ih jednim od ključnih izazova savremene hemije životne sredine i organske geohemije. Razumevanje ponašanja polimera u prirodnim sistemima predstavlja osnovu za razvoj održivih strategija upravljanja i zaštite životne sredine (*Lamichhane i dr., 2022*).

## **2.10. Biougalj – definicija i opšte karakteristike**

Biougalj predstavlja čvrsti materijal bogat ugljenikom (Slika 3). Dobija se termohemijskom konverzijom biomase u uslovima ograničenog ili potpunog odsustva kiseonika (*Lehmann i Joseph, 2015*). Najčešće nastaje procesom pirolize, ali se može dobiti i gasifikacijom ili hidrotermalnom karbonizacijom. Izbor procesa zavisi od vrste biomase, željenih karakteristika

proizvoda i njegove krajnje primene (*Amalina i dr., 2022*). U savremenoj nauci biougalj se ne posmatra samo kao čvrsti ostatak termičke obrade biomase. On se sve više definiše kao funkcionalni materijal sa značajnom primenom u zaštiti životne sredine, poljoprivredi i remedijaciji zagađenih sredina (*Ahmad i dr., 2014*). Njegova posebna vrednost ogleda se u sposobnosti da poboljša kvalitet zemljišta, veže ugljenik u stabilnom obliku i adsorbuje različite zagađujuće supstance (*Varkolu i dr., 2025*).



Slika 3. Biougalj dobijen pirolizom otpadne biomase.

Prema definiciji Međunarodne inicijative za biougalj (eng. International Biochar Initiative, IBI), biougalj predstavlja čvrsti materijal bogat ugljenikom, dobijen konverzijom biomase, koji se koristi za poboljšanje kvaliteta zemljišta i zaštitu životne sredine (*IBI, 2015*). Ova definicija jasno ističe njegovu namensku primenu. Na taj način biougalj se razlikuje od drvenog uglja, koji se uglavnom koristi kao gorivo. Takođe se razlikuje od čađi i aktivnog uglja, koji imaju drugačiji način nastanka i drugačiju industrijsku primenu (*Amalina i dr., 2022*; *Varkolu i dr., 2025*).

Koncept biougla je povezan je sa proučavanjem zemljišta poznatih kao „crna zemlja“ u Amazoniji. Ova zemljišta odlikuju se velikim sadržajem stabilne organske materije i dugotrajnom plodnošću (*Glaser i dr., 2002*). Smatra se da su nastala antropogenim unošenjem ugljeničnih materijala, pepela, ostataka biomase i organskog otpada. Ova saznanja podstakla su savremena istraživanja biougla kao sredstva za poboljšanje zemljišta i dugoročno skladištenje ugljenika (*Gross i dr., 2025*).

Interesovanje za biougalj posebno je poraslo početkom 21. veka. Razlog za to je sve veća potreba za ublažavanjem klimatskih promena i smanjenjem emisija ugljen-dioksida (*Lehmann i dr., 2006*). Biougalj se danas posmatra kao jedan od mogućih alata za postizanje negativnih emisija ugljenika. To znači da omogućava uklanjanje ugljenika iz brzog biološkog ciklusa i njegovo dugotrajno vezivanje u zemljištu (*Lv i dr., 2026*).

Jedna od najvažnijih osobina biougla jeste raznovrsnost sirovina koje se mogu koristiti za njegovu proizvodnju. Kao polazni materijal mogu se koristiti drvena biomasa, šumski otpad, poljoprivredni ostaci, slama, ljuške, stabljike, kore, stajnjak i različiti organski otpadi iz prehrambene industrije (*Antal i Grønli, 2003*). Ova raznovrsnost čini biougalj posebno

značajnim u konceptu cirkularne ekonomije, jer omogućava pretvaranje otpada u proizvod sa dodatom vrednošću (*Awogbemi i Von Kallon, 2023*).

Svojstva biouglja u velikoj meri zavise od vrste biomase. Biomasa bogata ligninom, kao što su drvo i određeni biljni ostaci, obično daje biougalj sa većim sadržajem aromatičnog ugljenika i većom stabilnošću (*Keiluweit i dr., 2010*). Sa druge strane, biomasa bogata mineralnim materijama može dati biougalj sa većim sadržajem pepela i izraženijim alkalnim svojstvima. Zbog toga se biougalj dobijen iz različitih sirovina može značajno razlikovati po pH vrednosti, poroznosti, sadržaju ugljenika i adsorpcionom kapacitetu (*Đukanović i dr., 2025*).

Najčešći proces za proizvodnju biouglja jeste spora piroliza. Ona se uglavnom odvija na temperaturama između 300 i 700 °C, uz ograničeno prisustvo kiseonika i relativno dugo vreme zadržavanja materijala u reaktoru (*Lehmann i Joseph, 2015*). Tokom pirolize dolazi do razlaganja celuloze, hemiceluloze i lignina. Isparljive komponente prelaze u gasovitu i tečnu fazu, dok čvrsti ugljenični ostatak postepeno poprima strukturu biouglja (*Đukanović i dr., 2025*). Temperatura pirolize ima presudan uticaj na svojstva biouglja. Pri nižim temperaturama dobija se materijal sa većim sadržajem funkcionalnih grupa i većom hemijskom reaktivnošću (*Spokas, 2010*). Takav biougalj može biti pogodniji za vezivanje hranljivih materija i interakciju sa zemljištem. Pri višim temperaturama dolazi do intenzivnije aromatizacije i formiranja stabilnijih ugljeničnih struktura. Takav materijal je manje reaktivan, ali je otporniji na mikrobiološku razgradnju (*Ighalo i dr., 2025*).

Struktura biouglja obično je porozna i heterogena. Tokom pirolize, isparavanjem isparljivih jedinjenja nastaju pore različitih dimenzija (*Downie i dr., 2009*). Ove pore povećavaju specifičnu površinu materijala i omogućavaju interakciju sa vodom, gasovima, jonima metala i organskim molekulima. Zbog toga je poroznost jedna od ključnih osobina koja određuje primenu biouglja kao adsorbensa (*Leng i dr., 2021*).

Hemijski sastav biouglja karakteriše veliki sadržaj organskog ugljenika. U poređenju sa početnom biomasom, biougalj ima manji sadržaj kiseonika i vodonika (*Keiluweit i dr., 2010*). Tokom pirolize dolazi do dehidracije, dekarboksilacije, dehidrogenacije i aromatizacije. Kao posledica ovih procesa nastaju kondenzovane aromatične strukture koje su stabilne u prirodnim uslovima (*Leng i dr., 2021*). Površina biouglja sadrži različite funkcionalne grupe. Među njima su karboksilne, fenolne, hidroksilne i karbonilne grupe (*Cheng i dr., 2006*). Njihov broj i raspored zavise od temperature pirolize, vrste biomase i vremena starenja biouglja u životnoj sredini. Ove grupe omogućavaju vezivanje jona metala, interakciju sa organskim zagađujućim supstancama i razmenu hranljivih materija u zemljištu (*Dong i dr., 2024*).

Biougalj ima značajnu ulogu u poboljšanju fizičkih osobina zemljišta. Zbog svoje porozne strukture može povećati kapacitet zemljišta za zadržavanje vode (*Glaser i dr., 2002*). Takođe, može poboljšati aeraciju, strukturu agregata i dostupnost hranljivih materija. Njegova primena može biti posebno korisna u degradiranim, peskovitim ili kiselim zemljištima, gde doprinosi povećanju plodnosti i stabilnosti zemljišnog sistema (*Singh i dr., 2023*). Jedna od najvažnijih karakteristika biouglja jeste njegova stabilnost. Zbog visokog stepena aromatičnosti, biougalj može opstati u zemljištu stotinama, pa čak i hiljadama godina (*Lehmann i dr., 2006*). Ova osobina ga razlikuje od većine prirodne organske materije, koja se znatno brže razgrađuje. Upravo zbog toga biougalj ima veliki potencijal za dugoročnu sekvstraciju ugljenika (*Lv i dr., 2026*).

Stabilnost biouglja nije uvek ista. Ona zavisi od temperature proizvodnje, vrste sirovine i uslova sredine u kojoj se primenjuje (*Spokas, 2010*). Biougalj proizveden na višim temperaturama obično je stabilniji, jer sadrži veći udeo kondenzovanih aromatičnih struktura.

Biougalj proizveden na nižim temperaturama može biti reaktivniji, ali se brže menja u zemljištu (Ojewumi i dr., 2026).

U hemiji životne sredine, biougalj se posmatra kao multifunkcionalni materijal. On može istovremeno doprineti poboljšanju kvaliteta zemljišta, smanjenju zagađenja i ublažavanju klimatskih promena (Beesley i dr., 2011). Njegova sposobnost da vezuje teške metale, pesticide, farmaceutske ostatke i druge organske zagađujuće supstance čini ga veoma važnim za remedijaciju kontaminiranih voda i zemljišta (Singh i dr., 2025). Adsorpciona sposobnost biougla zavisi od više faktora. Ključnu ulogu imaju specifična površina, poroznost, pH vrednost, prisustvo funkcionalnih grupa i mineralni sastav (Ahmad i dr., 2014).

Mehanizmi vezivanja zagađujućih supstanci mogu uključivati jonsku izmenu, kompleksiranje, taloženje, hidrofobne interakcije i fizičku adsorpciju u porama. Zbog toga biougalj može pokazivati različitu efikasnost prema različitim grupama jedinjenja (Singh i dr., 2025).

Biougalj ima i značajnu ulogu u ciklusu hranljivih materija. Može vezati azot, fosfor, kalijum i druge elemente (Lehmann i Joseph, 2015). Na taj način može doprineti efikasnijoj upotrebi đubriva i smanjenju zagađenja voda nutrijentima. Ipak, efekat biougla zavisi od njegovog sastava i osobina zemljišta, pa je neophodno prilagoditi njegovu primenu konkretnim uslovima. Biougalj se može posmatrati i kao veza između prirodnih i antropogenih ugljeničnih materijala. U prirodi slični materijali nastaju tokom požara i predstavljaju deo takozvanog crnog ugljenika (Schmidt i Noack, 2000). Međutim, za razliku od prirodno nastalog crnog ugljenika, biougalj se proizvodi u kontrolisanim uslovima. Zbog toga je moguće prilagoditi njegova svojstva određenoj nameni (Oni i dr., 2019).

U savremenim istraživanjima sve više pažnje posvećuje se i modifikaciji biougla. Površina biougla može se aktivirati fizičkim, hemijskim ili biološkim postupcima kako bi se povećala njegova specifična površina i adsorpcioni kapacitet (Fakhar i dr., 2025; Alves i dr., 2026). Modifikovani biougalj može se koristiti za tretman otpadnih voda, uklanjanje teških metala, organskih jedinjenja i poboljšanje svojstava zemljišta (Wang i dr., 2019). Biougalj, dakle, predstavlja jedinstven materijal koji objedinjuje više funkcija. On može predstavljati depo za skladištenje ugljenika, adsorbens, dodatak zemljištu i potencijalni katalitički materijal. Njegova struktura, hemijski sastav i stabilnost čine ga posebno važnim u kontekstu održive poljoprivrede, zaštite životne sredine i cirkularne ekonomije (Shoudho i dr., 2024). Zbog toga je biougalj danas predmet intenzivnih interdisciplinarnih istraživanja. Njegova primena povezuje hemiju, geochemiju, agronomiju, energetiku, nauku o materijalima i ekologiju. Razumevanje njegovih osnovnih karakteristika predstavlja osnovu za dalji razvoj tehnologija koje koriste biomasu i organski otpad kao vredne resurse, a ne kao problem životne sredine (Alao i dr., 2024).

#### 2.10.1. Poređenje između biougla i uglja

Biougalj i ugalj predstavljaju čvrste materijale bogate ugljenikom, ali se značajno razlikuju po poreklu, načinu nastanka, hemijskoj strukturi i ulozi u životnoj sredini (Lehmann i Joseph, 2015). Na prvi pogled ova dva materijala mogu delovati slično zbog tamne boje, aromatične strukture i prisustva pora. Ipak, njihove fundamentalne razlike povezane su sa genezom, starošću ugljenika, reaktivnošću i ekološkim značajem (Jovančević i dr., 2024).

Biougalj nastaje kontrolisanom termohemijskom obradom biomase, najčešće procesom pirolize. Ugalj, sa druge strane, predstavlja fosilno gorivo koje je nastajalo tokom miliona godina

geološke evolucije organske materije (Tissot i Welte, 1984). Ova razlika u poreklu ima veliki uticaj na fizičko-hemijske karakteristike oba materijala i na njihov odnos prema ciklusu ugljenika u prirodi (Hagemann i dr., 2018). Biougalj se proizvodi zagrevanjem biomase u uslovima ograničenog ili potpunog odsustva kiseonika. Kao sirovine koriste se drvena biomasa, poljoprivredni ostaci, šumski otpad, stajnjak i drugi organski materijali. Zbog toga se biougalj smatra obnovljivim ugljениčnim materijalom (Patel i Panwar, 2023). Jedna od najvažnijih osobina biouglja jeste njegovo biogeno poreklo. Ugljenik prisutan u biouglju potiče iz atmosferskog ugljen-dioksida koji su biljke prethodno usvojile fotosintezom tokom relativno kratkog vremenskog perioda (Lehmann i dr., 2006). Na taj način biougalj predstavlja deo savremenog ciklusa ugljenika i može doprineti njegovom dugoročnom skladištenju u zemljištu (Patel i Panwar, 2023).

Ugalj nastaje potpuno drugačijim procesom. Reč je o fosilnom materijalu formiranom tokom dugotrajnih geoloških procesa poznatih kao ugljenisanje (Tissot i Welte, 1984). Tokom ovih procesa biljna materija prolazi kroz humifikaciju, diagenezu i katagenezu pod uticajem povišenog pritiska i temperature u sedimentnim sredinama. Ove transformacije dovode do progresivne aromatizacije i povećanja sadržaja ugljenika (Vu i dr., 2013). U zavisnosti od stepena transformacije razlikuju se lignit, mrki ugalj, kameni ugalj i antracit (Speight, 2005). Lignit predstavlja najmlađi i najmanje transformisan tip uglja, dok antracit ima najveći sadržaj ugljenika i najizraženiju aromatičnost. Povećanjem stepena ugljenisanja smanjuje se sadržaj isparljivih materija i raste kalorijska vrednost uglja (Bielowicz, 2020).

Biougalj i ugalj imaju određene strukturne sličnosti. Oba materijala karakteriše visok sadržaj aromatičnog ugljenika i prisustvo kondenzovanih ugljениčnih struktura. Međutim, stepen kondenzacije aromatičnih prstenova i hemijska heterogenost značajno se razlikuju (Lehmann i Joseph, 2015). Biougalj proizveden pri nižim temperaturama zadržava veliki broj funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik. Među njima su karboksilne, fenolne i hidroksilne grupe (Cheng i dr., 2006). Ove funkcionalne grupe povećavaju hemijsku reaktivnost biouglja i omogućavaju interakcije sa jonima metala, vodom i organskim molekulima u životnoj sredini (Alves i dr., 2026).

Sa povećanjem temperature pirolize dolazi do povećanja aromatičnosti biouglja i smanjenja odnosa H/C i O/C (Keiluweit i dr., 2010). Ipak, čak i tada biougalj zadržava veću površinsku heterogenost i više funkcionalnih grupa nego fosilni ugalj. Zbog toga je hemijski aktivniji i pogodniji za adsorpciju zagađujućih supstanci i hranljivih materija (Alves i dr., 2026).

Ugalj, naročito kameni ugalj i antracit, karakteriše veoma kondenzovana aromatična struktura sa malim brojem funkcionalnih grupa (Speight, 2005). Zbog toga je hemijski inertniji, ali istovremeno poseduje veću energetska vrednost. Veliki sadržaj ugljenika čini ga pogodnim za sagorevanje, pa samim tim i proizvodnju energije (Jovančičević i dr., 2024).

Jedna od najvažnijih razlika između biouglja i uglja odnosi se na njihovu poroznu strukturu. Biougalj ima veoma razvijenu poroznost i veliku specifičnu površinu (Downie i dr., 2009). Pore se formiraju tokom pirolize usled izdvajanja isparljivih komponenti iz biomase. Dodatno, deo porozne strukture potiče iz same anatomske građe biljnih tkiva (Pang i dr., 2023). Ova razvijena poroznost omogućava biouglju da adsorbuje vodu, hranjive materije i različite zagađujuće supstance. Zbog toga se biougalj koristi kao adsorbens i dodatak zemljištu u hemiji životne sredine i poljoprivredi (Ahmad i dr., 2014). Mikro- i mezopore omogućavaju veliku kontaktnu površinu između biouglja i okolne sredine. Ugalj takođe poseduje poroznu strukturu, ali su njegove pore često manje dostupne i manje funkcionalne za interakciju sa okruženjem (Spokas, 2010). Poroznost uglja rezultat je dugotrajnih geoloških procesa, a ne direktne termičke

razgradnje biomase. Zbog toga ugalj nema isti kapacitet adsorpcije vode i hranljivih materija kao biougalj (*García-Prats i dr., 2024*).

Biougalj i ugalj dele još jednu važnu osobinu, a to je relativna stabilnost u odnosu na svežu organsku materiju, ali su vremenske skale njihove stabilnosti u životnoj sredini značajno različite. Biougalj može opstati u zemljištu stotinama do hiljadama godina (*Lehmann i dr., 2006*). Njegova stabilnost dovoljna je da doprinese dugotrajnoj sekvestraciji ugljenika, ali i dalje omogućava određene interakcije sa mikroorganizmima i hemijskim procesima u zemljištu (*García-Prats i dr., 2024*). Ugalj je praktično inertan na vremenskim okvirima značajnim za ljudsku civilizaciju. Međutim, njegovim sagorevanjem oslobađa se ugljenik koji je bio vezan m

ilionima godina, čime se povećava koncentracija ugljen-dioksida u atmosferi (*Tawfeeq i dr., 2025*).

Zbog toga se ugalj smatra jednim od glavnih izvora antropogenih emisija gasova sa efektom staklene bašte. Tradicionalna primena uglja povezana je i sa metalurškim procesima. Visoka kalorijska vrednost i sadržaj ugljenika čine ga važnim fosilnim gorivom (*Speight, 2005*). Međutim, njegovo sagorevanje dovodi do emisija ugljen-dioksida, sumpor-dioksida, azotnih oksida i teških metala. Ove emisije imaju ozbiljne posledice po kvalitet vazduha, klimatske promene i zdravlje ljudi (*Munawer, 2018*).

Dok se ugalj primarno proizvodi kako bi se koristio kao čvrsto gorivo, proizvodnja biouglja ima drugačiji cilj. Njegova primarna uloga jeste poboljšanje kvaliteta zemljišta i zaštita životne sredine (*Lehmann i Joseph, 2015*). Primena biouglja može povećati kapacitet zemljišta za zadržavanje vode, smanjiti ispiranje hranljivih materija i povećati plodnost zemljišta. Takođe može adsorbovati teške metale i organske zagađujuće supstance, čime doprinosi remedijaciji kontaminiranih sredina (*Mendioroz i dr., 2025*).

U hemiji životne sredine biougalj se često poredi sa prirodnim crnim ugljenikom nastalim tokom šumskih požara (*Glaser i dr., 2002*). Ovi materijali imaju određene strukturne sličnosti, jer oba sadrže aromatične ugljenične strukture nastale termičkom transformacijom biomase. Međutim, biougalj se proizvodi u kontrolisanim uslovima, što omogućava podešavanje njegovih svojstava prema željenoj nameni (*Keiluweit i dr., 2010*).

U organskoj geohemiji ugalj predstavlja krajnji proizvod dugotrajne transformacije organske materije kroz geološko vreme (*Tissot i Welte, 1984*). Poređenje biouglja i uglja omogućava bolje razumevanje procesa aromatizacije, karbonizacije i stabilizacije ugljenika u prirodi. Biougalj se može posmatrati kao ubrzani model određenih geohemijskih procesa koji se u prirodi odvijaju tokom miliona godina (*Petersen i dr., 2023*).

Biougalj predstavlja svojevrsni most između savremenih biogenih materijala i fosilnih ugljeničnih struktura. On pokazuje kako kontrolisana termička konverzija biomase može dovesti do formiranja stabilnih ugljeničnih materijala sa specifičnim funkcionalnim karakteristikama (*Saldarriaga i Lopez, 2025*). Iako biougalj i ugalj imaju određene strukturne i hemijske sličnosti, njihove razlike su fundamentalne. Biougalj je obnovljiv materijal sa značajnim potencijalom u zaštiti životne sredine i sekvestraciji ugljenika, dok je ugalj neobnovljiv fosilni resurs povezan sa velikim emisijama gasova sa efektom staklene bašte (*Lehmann i Joseph, 2015*). Razumevanje sličnosti i razlika između ova dva materijala veoma je važno za razvoj održivih strategija upravljanja ugljenikom. Takođe predstavlja osnovu za definisanje značaja biouglja u savremenim istraživanjima u oblasti hemije životne sredine, geohemije, energetike i cirkularne ekonomije (*Yadav i Sharma, 2023*).

### 3. NAŠI RADOVI

Istraživanje u okviru ove doktorske disertacije fokusira se na iskorišćenje poljoprivrednog i polimernog otpada kroz procese pirolize i kopirolize, sa ciljem proizvodnje biouglja kao održivog materijala sa različitom primenom: kao gorivo i adsorbens. Poljoprivredni ostaci, poput stabljika duvana i paradajza, koji se obično spaljuju ili odbacuju kao otpad, korišćeni su kao izvor biomase. Sa druge strane, konstantni porast količine polimernog otpada predstavlja veliki ekološki problem, pa su uobičajeni otpadni polimeri (polietilen, polipropilen, polistiren, i njihove smeše) dodat otpadnoj biomasi kako bi se istražili sinergijski efekti tokom kopirolize.

Prvi deo istraživanja obuhvatao je proizvodnju biouglja iz poljoprivredne biomase putem spore pirolize na 400 i 500 °C. Temperature su određene na osnovu termičkog ponašanja biomase i njenog degradiranja. Karakterizacija dobijenog biouglja je obuhvatala ispitivanje sadržaja vlage, neorganskog ostatka, pH vrednosti, toplotne moći, specifične površine, mikroskopsku analizu, zatim ispitivanje sadržaja određenih elemenata, i na kraju ispitivanje prisutnih funkcionalnih grupa. Na osnovu dobijenih rezultata je zaključeno da je biougalj veoma perspektivan materijal koji ima veliku specifičnu površinu, funkcionalne grupe koje se dalje mogu modifikovati ili koristiti za vezivanje drugih supstanci, kao i da biougalj sadrži elemente koji mogu doprineti poboljšanju zemljišta. Jedan od glavnih zaključaka je da biougalj ima toplotnu moć koja ga klasifikuje u čvrsta goriva poput drveta, uglja ili koksa.

Drugi deo istraživanja proširuje ovaj koncept uvođenjem kopirolize otpadne biomase duvana i paradajza sa polimernim otpadom, i to na temperaturi od 500 °C. Ova temperatura je određena na osnovu termičkog ponašanja biomase i polimernih materijala. Rezultati termogravimetrijske analize biomase i literaturni podaci o termičkom razlaganju polimera pokazali da se na 500 °C obe sirovine termički degraduju u visokom procentu. Čvrsti ostatak dobijen kopirolizom je ispitivan kao i biougalj dobijen pirolizom biomase. Ispitivanje toplotne moći, specifične površine i prisustva funkcionalnih grupa pokazalo je značajni napredak kod čvrstih kopirolitičkih ostataka u odnosu na biougalj. Toplotna moć je u nekim slučajevima bila značajno viša, ili slična, što se podudara sa vrednostima za čvrsta goriva poput drveta ili uglja. Specifična površina je u određenim uzorcima bila veća, što otvara mogućnosti za korišćenje ostataka kao adsorbensa. Kiseonične grupe koje su bile prisutne u biouglju su redukovane dodatkom polimera, čime kopirolitički ostatak dobija na kvalitetu i mogućoj daljoj primeni.

Biougalj i čvrsti kopirolitički ostaci mogu imati više primena, posebno zahvaljujući rezultatima koji su dobijeni ispitivanjem toplotne moći i specifične površine. Vrednosti toplotne moći se kreću u opsegu vrednosti koje poseduju drvo, ugalj, koks, pa čak i neki mrki ugljevi. Specifična površina se razlikuje u zavisnosti od polaznih sirovina i njihove prirode, ali su vrednosti visoke u većini slučajeva, što omogućava korišćenje biouglja i ostataka kao adsorbensa u prečišćavanju zagađenih voda. Zahvaljujući velikoj specifičnoj površini, razvijenim porama, kao i funkcionalnim grupama prisutnim na površini biouglja, različite supstance se mogu vezati za njega. Određeni molekuli se mogu fizički vezati ili zakačiti za pore biouglja, dok se neke druge supstance mogu vezati hemijskim vezama sa funkcionalnim grupama. Kako se različite funkcionalne grupe nalaze na površini biouglja, sa njima mogu interagovati i polarne i nepolarne supstance. Veze između biouglja i drugih supstanci mogu biti polarne, nepolarne, elektrostatičke, u zavisnosti od same prirode određene supstance ili potrebe eksperimenta. Takođe, biougalj se može modifikovati i koristiti za vezivanje ciljanih jedinjenja, odnosno funkcionalnih grupa.

Poseban deo ovih istraživanja posvećen je ispitivanju adsorpcionih svojstava biougljeva dobijenih pirolizom duvana i paradajza. Ispitivana je mogućnost uklanjanja odabranih metala i drugih elemenata, fungicida azoksistrobina i antibiotika sulfametoksazola i sulfisoksazola iz vodenih rastvora. Pri ispitivanju uklanjanja neorganskih zagađujućih supstanci, eksperimenti su sprovedeni u slatkoj i slanoj vodi, pri različitim početnim koncentracijama i vremenima kontakta od 30, 45 i 60 minuta. Rezultati su pokazali visoku efikasnost uklanjanja većine ispitivanih supstanci, pri čemu je u velikom broju slučajeva ona prelazila 90%, dok je za pojedine zagađujuće supstance postignuto potpuno uklanjanje. Kod neorganskih supstanci, utvrđeno je da salinitet nije značajno umanjio efikasnost uklanjanja većine elemenata, kao i da se visoka efikasnost može postići već nakon 30 minuta kontakta. Ispitivanja adsorpcije organskih zagađujućih supstanci pokazala su da oba biouglja poseduju značajan potencijal za uklanjanje pesticida i antibiotika iz vode. Razlike u adsorpcionom ponašanju ispitivanih materijala mogu se povezati sa njihovom specifičnom površinom, poroznošću, prisutnim funkcionalnim grupama i fizičko-hemijskim svojstvima zagađujućih supstanci.

Uopšteno, ovo istraživanje pokazuje da su piroliza i kopiroliza efikasne strategije za transformaciju otpada u ugljenične materijale sa dodatom vrednošću. Proizvedeni biouglj i čvrsti kopirolitički ostaci pokazuju dvostruku funkcionalnost, kao čvrsta goriva i kao adsorbensi, što podržava njihovu primenu u proizvodnji energije i zaštiti životne sredine. Štaviše, integracija tokova biomase i polimernog otpada je u skladu sa principima cirkularne ekonomije, nudeći održivi put za upravljanje otpadom i oporavak resursa. Takođe, dobijeni rezultati ukazuju na značajne sinergijske efekte između biomase i polimernih materijala.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

### 4.1. Uzorci

Uzorci biomase (duvana i paradajza) korišćeni u ovom istraživanju sastojali su se od biljnih ostataka, odnosno stabljika i listova, koji nakon berbe nemaju značajnu dalju primenu u prehrambenoj industriji ili drugim granama poljoprivrede. Ovakvi ostaci predstavljaju tipičan poljoprivredni otpad koji se često ostavlja na parcelama ili spaljuje nakon završetka proizvodnog ciklusa. Stoga su odabrani kao potencijalna sirovina za termohemijsku preradu i ciljano dobijanje biouglja.

Uzorci duvana i paradajza sakupljeni su tokom jeseni 2022. godine na području Srbije i Bosne i Hercegovine. Stabljike duvana prikupljene su u regionu Semberije, u blizini grada Bijeljine (Bosna i Hercegovina). U istraživanju je korišćen duvan tipa Virdžinija, koji predstavlja jednu od najzastupljenijih sorti u industrijskoj proizvodnji duvana. Tokom uzorkovanja stabljike su odsečene nekoliko centimetara iznad površine zemljišta, kako bi se dobio reprezentativan biljni materijal bez većeg prisustva zemljišta i korenovog sistema.

Stabljike paradajza, sorte Optima F1, sakupljene su nakon završetka berbe plodova u plasteničkoj proizvodnji u okolini Pirota, u Srbiji. Biljke su uklonjene iz zemljišta zajedno sa korenovim sistemom, nakon čega je korenje odvojeno od stabljika. Na taj način dobijen je homogeni uzorak biljne biomase pogodan za dalju pripremu i termohemijsku obradu.

Odabrani biljni materijali predstavljaju lignoceluloznu biomasu bogatu celulozom, hemicelulozom i ligninom, što ih čini pogodnim za procese pirolize i kopirrolize (*Lehmann i Joseph, 2015*). Pored toga, ovakvi poljoprivredni ostaci dostupni su u velikim količinama nakon završetka vegetacione sezone, zbog čega imaju značajan potencijal za valorizaciju u okviru koncepta cirkularne ekonomije i održivog upravljanja otpadom.

Polimerni otpad korišćen u ovom istraživanju obuhvatio je komunalni polimerni otpad iz svakodnevne upotrebe. Otpad je prikupljena iz različitih tokova komunalnog otpada, uključujući ambalažu za piće i hranu, i posude za deterdžente. Kao polimerna sirovina korišćeni su polimerni materijali na bazi polietilena visoke gustine (HDPE), polipropilena (PP), i polistirena (PS), koji spadaju među najzastupljenije vrste otpada u komunalnom toku (*Rogošić, 2022*). Nakon prikupljanja, uzorci su identifikovani i razvrstani na osnovu reciklažnih oznaka i kodova sa ambalaže. Potom su sortirani prema tipu polimera i mehanički usitnjavani, i pripremljeni su reprezentativni uzorci pojedinačnih polmera kao i njihovih smeša. Reprezentativna smeša, označena kao PsMix, dobijena je mešanjem pojedinačnih komponenti u definisanim masenim odnosima. Pripremljena polimerna smeša imala je cilj da simulira realne tokove plastičnog otpada iz svakodnevnog života, gde potpuno razdvajanje pojedinačnih vrsta polimera često nije moguće ili nije ekonomski isplativo (*Ryu i dr., 2020*). Na taj način istraživanje je usmereno ka uslovima koji realnije odgovaraju praksi u sistemima upravljanja otpadom.

Polietilen i polipropilen izabrani su zbog njihove veoma široke primene u ambalažnoj industriji, domaćinstvima i potrošačkim proizvodima. Ovi polimeri imaju visok sadržaj ugljenika i vodonika, zbog čega mogu imati značajan uticaj na tok termohemijskih reakcija tokom kopirrolize (*Al-Salem i dr., 2017*). Polistiren je uključen zbog svoje aromatične strukture i česte prisutnosti u ambalažnom otpadu i proizvodima za jednokratnu upotrebu.

Kombinovanje biomase i polimernog otpada omogućava proučavanje potencijalnih sinergijskih efekata tokom kopirrolize. Prisustvo polimera može doprineti povećanju sadržaja ugljenika i vodonika u proizvodima, kao i poboljšanju energetskih i strukturnih svojstava dobijenog biouglja (*Williams i Williams, 1998*). Zbog toga odabrani uzorci predstavljaju

pogodan modelni sistem za istraživanje mogućnosti zajedničkog iskorišćenja poljoprivrednog i polimernog otpada.

#### *4.1.1. Priprema uzoraka*

Stabljike i listovi biomase su isečeni makazama na manje komade, prosečne dužine 10 cm. Nakon sakupljanja, stabljike su ostavljene da se suše na vazduhu 30 dana. Posle sušenja na vazduhu, uzorci stabljika duvana i paradajza su samleveni u blenderu do sitnih delova (Slika 4). Uzorci su zatim prosejani tako da su dobijene čestice veličine 2-5 mm koje su korišćene u eksperimentima.

Sakupljeni uzorci polimera (HDPE, u daljem tekstu PE, PP i PS) su, nakon pranja i sušenja i usitnjeni u blenderu na čestice veličine od 0-2 mm pogodnih za pirolizu. Smeša PsMiks je pripremljena je mešanjem sve tri vrste polimera u jednakim masenim udelima.

Pre izvođenja pirolize, smeše biomase i polimera pripremane su u staklenim čašama i dodatno usitnjavane u blenderu radi postizanja što homogenijeg materijala. Veličina čestica biomase i polimera kretala se između 0 i 2 mm, u zavisnosti od vrste polimera i karakteristika materijala. Za pripremu uzoraka korišćene su čaše zapremine 250 cm<sup>3</sup> kako bi se omogućilo ravnomerno i homogeno mešanje biomase i polimera pre termičke obrade.

#### *4.1.2. Karakterizacija uzoraka*

Uzorci biomase duvana i paradajza su okarakterisani pre pirolize, kako bi se procenilo da li uzorci ispunjavaju potrebne karakteristike za planiranu pirolizu, i kako bi se procenio njihov uticaj na karakteristike dobijenog biouglja. Karakterizacija uzoraka biomase obuhvatala je određivanje sadržaja neorganskog ostatka (pepela), sadržaja celuloze, hemiceluloze i lignina, određivanje toplotne vrednosti, elementarnog sastava (sadržaj C, H, N, S), termogravimetrijsku analizu i mikroskopsku analizu (morfologija površine i poroznost). Uzorci biomase su karakterisani primenom istih analitičkih tehnika kao i uzorci biouglja/čvrstog ostatka, pri čemu su primenjene metodologije detaljno prikazane u narednim poglavljju. S obzirom da su polimeri poput PE, PP, i PS među najzastupljenijim materijalima, njihove karakteristike su preuzete iz literature ili utvrđene na osnovu sakupljene i korišćene ambalažama.



Slika 4. Uzorci biomase duvana i paradajza korišćeni za pirolizu (krupni i usitnjeni uzorci).

Sadržaj celuloze, hemiceluloze i lignina u uzorcima biomase određen je gravimetrijskom metodom zasnovanom na njihovoj različitoj rastvorljivosti u odgovarajućim rastvaračima. Ekstraktivne materije određene su tretiranjem 1 g biomase (B) sa 60 ml acetona HPLC (eng. High-Performance Liquid Chromatography) čistoće, na temperaturi od 90 °C tokom 2 h. Nakon sušenja na 110 °C do konstantne mase (E), sadržaj ekstraktivnih materija izračunat je prema jednačini:

$$m_{\text{ekstraktivne}} = B - E$$

Sadržaj hemiceluloze određen je alkalnim tretmanom biomase oslobođene ekstraktivnih materija (E), korišćenjem 150 ml rastvora NaOH koncentracije 0,5 mol/dm<sup>3</sup> na temperaturi od 80 °C tokom 3,5 h. Nakon ispiranja dejonizovanom vodom i sušenja na 110 °C do konstantne mase (H), sadržaj hemiceluloze izračunat je prema jednačini:

$$m_{\text{hemiceluloza}} = E - H$$

Sadržaj lignina određen je tretiranjem biomase bez ekstraktivnih materija (E) sa 30 ml koncentrovane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98,99 %), tokom 24 h na sobnoj temperaturi, nakon čega je usledilo zagrevanje na 100 °C tokom 1 h. Čvrsti ostatak je filtriran, ispiran dejonizovanom vodom do uklanjanja sulfatnih jona i sušen na 110 °C do konstantne mase (L), koja je uzeta kao masa ligninske frakcije. Sadržaj celuloze (C) izračunat je na osnovu razlike između početne mase biomase i zbira masa ekstraktivnih materija, hemiceluloze i lignina, prema jednačini:

$$m_{\text{celuloza}} = 1 \text{ g} - ((B - E) + (E - H) + L)$$

Termogravimetrijska analiza (TGA) je urađena korišćenjem termogravimetrijskog analizatora TA Instruments SDT Q600, gde je cilj bio odrediti termičku stabilnost uzoraka. Temperaturni opseg ove analize je bio 30-700 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min. Ova analiza je sprovedena u dinamičkoj atmosferi vazduha ili azota, a protok gasa je bio 100 cm<sup>3</sup>/min, pri čemu je masa uzoraka bila oko 10 mg.

## 4.2. Piroliza

### 4.2.1 Piroliza otpadne biomase

Osušeni i usitnjeni uzorci otpadne biomase korišćeni su za dalje eksperimente pirolize. Proces pirolize sproveden je na temperaturama od 400 i 500 °C, u trajanju od 30 minuta. Brzina zagrevanja bila je 100 °C/min. Piroliza je izvođena u inertnoj atmosferi, uz konstantan protok azota čistoće 99,99%. Protok azota tokom svih eksperimenata iznosio je 150 cm<sup>3</sup>/min. Prisustvo inertnog gasa sprečava sagorevanje uzoraka pomoću kiseonika tokom zagrevanja (*Li i dr., 2025*). Za izvođenje eksperimenata korišćene su dve laboratorijske peći: MTF 10/15/130 Carbolite (Slika 5) i Nabertherm Kompakt Rohrofen RD 30/200/11 (Slika 6).



Slika 5. Peć za pirolizu MTF 10/15/130, Carbolite, UK.

Glavna razlika između korištenih peći odnosila se na količinu uzorka koja je mogla biti tretirana u jednom eksperimentu. U Carbolite peći bilo je moguće pirolizovati približno 1 g uzorka po ponavljanju, dok je u Nabertherm peći kapacitet bio znatno veći i iznosio je do 10 g uzorka u jednom ciklusu pirolize. Kako bi se dobila dovoljna količina čvrstog ostatka za dalje analize, eksperimenti su ponavljani više puta pod istim uslovima. Prilikom korišćenja Carbolite peći, piroliza svakog uzorka ponovljena je približno 20 puta. Sa druge strane, u Nabertherm peći bilo je potrebno manje ponavljanja, uglavnom između 2 i 4, zbog većeg kapaciteta peći i mogućnosti obrade veće mase biomase. Pirolizom su dobijeni čvrsti, tečni i gasoviti produkti, odnosno biougalj, bio-ulje i gas. Prinosi proizvoda pirolize su izračunati u odnosu na početnu masu sirovine. Čvrsti i tečni proizvodi su mereni, pa su u odnosu na početnu masu izračunati prinosi u procentima. Prinos gasovite frakcije je izračunat tako što se od 100 % oduzimao prinos čvrste i tečne frakcije.



Slika 6. Peć za pirolizu Nabertherm, Kompakt Rohrfen RD, 30/200/11.

Bio-ulje nastalo tokom pirolize, sakupljano je u acetonu čistoće. Dobijeni biouglj bio je dispergovan u acetonu, a zatim filtriran i ispiran pre daljih analiza. Ispiranje je sprovedeno kako bi se uklonili ostaci bio-ulja i drugih kondenzovanih organskih jedinjenja sa površine biougla. Nakon ispiranja acetonom, uzorci biougla ostavljeni su kratko vreme na vazduhu radi sušenja. Osušeni biouglj zatim je sakupljen u staklene čaše i pokriven staklom do izvođenja daljih analiza (*Isailović i dr., 2025*).

#### *4.2.2. Piroliza otpadne biomase sa otpadnim polimerima (kopiroliza)*

Eksperimenati kopirolize biomase i plastičnog otpada izvodili su se na temperaturi od 500 °C, odabranoj kao optimalnoj za obe vrste sirovina. Uzorci su prethodno odmereni u aluminijumskim posudama, a zatim podvrgnuti pirolizi u Nabertherm peći tokom 30 minuta, uz brzinu zagrevanja od 100 °C/min i protok azota od 150 cm<sup>3</sup>/min. Ova peć je korišćena zbog većeg kapaciteta reakcionog prostora, što je omogućilo obradu oko 10 g po eksperimentu, i obezbedilo dobijanje dovoljne količine čvrstog ostatka za dalju karakterizaciju analize.

Biomasa duvana i paradajza mešana je sa pojedinačnim polimerima: polietilenom visoke gustine (PE), polipropilenom (PP), polistirenom (PS), kao i sa njihovom trokponentnom smešom označenom kao PsMiks. Pojedinačni plastični materijali i njihova smeša, dodavani su pojedinačnim vrstama biomase u različitim masenim odnosima, odnosno u masenim udelima od 10% i 50% (odnosno u masenim odnosima biomasa:polimer 90:10 i 50:50). Na taj način omogućeno je ispitivanje uticaja vrste i količine polimera na tok kopirolize i karakteristike dobijenih proizvoda.

Proizvodi kopirolize su čvrsti kopirolitički ostatak, ulje i gas. Nakon završene kopirolize, dobijeni čvrsti ostatak, pažljivo je sakupljen iz aluminijumskih posuda i prebačen u staklene čaše. Uzorci su zatim izmereni i isprani acetonom HPLC čistoće radi uklanjanja ostataka ulja i drugih kondenzovanih organskih jedinjenja prisutnih na površini čvrstog ostatka. Nakon ispiranja, čvrsti kopirolitički ostatak je ostavljen da se osuši na vazduhu. Osušeni uzorci ostataka su potom korišćeni za dalju fizičko-hemijsku analize i karakterizaciju.

### **4.3. Fizičko-hemijska karakterizacija biougla i kopirolitičkih ostataka**

Fizičko-hemijska karakterizacija dobijenih uzoraka biougla obuhvatala je veliki broj analiza koje su prethodno primenjene i za karakterizaciju polazne biomase. Analize su uključivale određivanje sadržaja vlage, neorganskog ostatka (pepela), merenje pH vrednosti, elementarnu analizu (C, H, N i S), određivanje toplotne moći, specifične površine i raspodele veličine pora, mikroskopsku analizu, identifikaciju funkcionalnih grupa, kao i određivanje sadržaja određenih elemenata. Sve analize sprovedene su standardnim metodama u laboratorijskim uslovima.

Sadržaj vlage određivan je gravimetrijski, sušenja uzoraka do konstantne mase prema standard ASTM D2216. Uzorci su sušeni u sušnici na temperaturi od 105 °C tokom 3 sata, a potom ohlađeni i izmereni. Postupak sušenja (u ciklusima po 2 sata) i hlađenja ponavljan je do postizanja konstantne masa.

Sadržaj neorganskog ostatka (pepela) određivan je žarenjem uzoraka do konstante masa na 750 °C u peći, prema standardima ASTM E1755 i ASTM D1102. Uzorci su žareni u u

predhodno ustaljenim porcelanskim tiglovima. Početni ciklus je trajao 3 sata, a naredni po 2 sata, do konstatne mase.

Za određivanje pH vrednosti, približno 0,2 g svakog uzorka biouglja i ostatka iz kopirolize suspendovano je u 30 ml destilovane vode. Suspenzije su povremeno mešane tokom 72 sata. Nakon toga uzorci su filtrirani kroz filter papir, a pH vrednost bistrog filtrata izmerena je pH-metrom, u skladu sa standardom prema ASTM D4972.

Elementarna analiza je sprovedena korišćenjem CHNS/O analizatora elemenata (Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Nemačka). Ova analitička metoda zasniva se na termičkoj razgradnji uzorka u kontrolisanim uslovima, pri čemu dolazi do konverzije elemenata prisutnih u uzorku u jednostavna gasovita jedinjenja pogodna za kvantitativno određivanje. Rezultati elementarne analize izražavaju se kao maseni udeli pojedinačnih elemenata (%).

Toplotna moć uzorka je određena korišćenjem instrumenta IKA C400 standardnom metodom prema standardu SRPS CEN/TS 16023:2014. Merenje se zasniva na sagorevanju uzorka u kalorimetrijskoj bombi, odnosno hermetički zatvorenoj posudi otpornoj na visok pritisak, u atmosferi kiseonika. Tokom sagorevanja dolazi do oksidacije gorivih komponenti uzorka, pri čemu se oslobođena toplotna energija prenosi na kalorimetrijski sistem. Promena temperature, koja nastaje kao posledica oslobađanja toplote, registruje se pomoću temperaturnih senzora visoke osetljivosti.

Brunauer-Emet-Telero (BET) analiza je korišćena za merenje specifične površine uzoraka pomoću instrumenta “3P INSTRUMENTS Surface Area and Pore Size Analyzer”, model Sync 110A. Uzorci su degasirani na 200 °C tokom 2 sata u atmosferi azota (*Li i dr., 2023*).

Morfologija površina dobijenih uzoraka biouglja/čvrstih ostataka analizirana je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije sa emisijom polja (eng. Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM). Fino spraseni uzorci su raspoređeni u aluminijumske držače i pozlaćeni tehnikom raspršivanja do debljine od oko 5 nm (uređaj BAL-TEC SCD 005). Snimanje je sprovedeno na mikroskopu JEOL JSM-6460LV, pri radnoj udaljenosti od oko 14 mm i ubrzavajućem naponu od 20 kV.

Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom (eng. Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) snimljeni su korišćenjem spektrometra IRAffinity<sup>1</sup> (Shimadzu, Japan). Spektri su prikupljeni u spektralnom opsegu od 4000-400 cm<sup>-1</sup>, sa rezolucijom od 4 cm<sup>-1</sup>. Uzorci su predhodno usitnjeni i pomešani sa kalijum-bromidom, a zatim presovani u tablete za analizu (*Pasieczna-Patkowska i dr., 2025*).

Elementarni sastav je određen primenom indukovano spregnute plazme sa optičkom emisijom spektroskopijom (eng. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-OES), na instrumentu Spectroblue TI ICP-OES i prema metodi EPA M 200.7, dok je za pripremu uzoraka korišćena metoda EPA M 3052/ISO 2598-1.

#### **4.10. Određivanje adsorpcionih osobina biouglja u tretmanu zagađenih voda**

U okviru ekperimenta koji su za cilj imali određivanje adsorpcionih osobina biouglja, voda je zagađena teškim metalima i organskim jedinjenjima kao što su pesticid (azoksistrobin) i antibiotici (sulfametoksazol i sulfisoksazol). Navedena jedinjenja su odabrana da budu model-supstance za procenu adsorpcionog kapaciteta biouglja s obzirom da predstavljaju uobičajne

zagađujuće supstance u vodenim sredinama. Destilovana voda i standardi zagađujućih supstanci su korišćeni za pravljenje uzoraka zagađene vode. Za eksperimente sa vodom zagađenom teškim metalima je korišćen biougalj dobijen pirolizom paradajza na 400 °C. Kod voda zagađenih pesticidom i antibioticima, korišćeni su biougljevi dobijeni pirolizom duvana i paradajza na 400 °C.

Za pravljenje uzorka vode zagađene teškim metalima, korišćen je standard teških metala Multi-Element Plasma Standard Solution 4 (Specpure™, Thermo Scientific Chemicals). Rastvori su napravljeni u tri različite koncentracije: 20 mg/dm<sup>3</sup>, 15 mg/ dm<sup>3</sup> i 10 mg/ dm<sup>3</sup>. Eksperimenti za procenu adsorpcije sprovedeni su mešanjem 5 cm<sup>3</sup> svakog uzorka zagađene vode i 0,250 g biouglja. Kod ovih eksperimenata, procena adsorpcije je sprovedena u slatkoj (normalnoj) i slanoj vodi, kako bi se ispitalo da li salinitet utiče na adsorpcioni kapacitet biouglja. Slana voda je napravljena rastvaranjem 3,5 g NaCl u 100 g destilovane vode, kako bi se postigao prosečan salinitet mora koji je ~ 3,50% (*Mihanović i dr., 2021*). Uzorcima zagađene vode je dodat biougalj paradajza i ova suspenzija je mešana u toku 30, 45 i 60 minuta. Svako mešanje u određenom vremenskom intervalu je urađeno posebno. Nakon isteka vremena, suspenzije su procedene i filtrati su dalje analizirani. Koncentracije elemenata u vodenim uzorcima određene su ICP-OES metodom, primenom instrumenta Thermo Scientific i CAP 6500 Duo, nakon odgovarajuće pripreme uzoraka (*Ilić i dr., 2020*).

Adsorpcioni kapacitet biouglja od duvana i paradajza (dobijeni pirolizom na 400 °C) u uzorcima vode zagađene pesticidom (azoksistrobinom) i antibioticima (sulfametoksazolom, sulfisoksazolom) dobijen je tako što su uzorci analizirani tečnom hromatografijom visokih performansi (HPLC).

Za eksperimente sa antibioticima kao zagađujućim supstancama korišćeni su standardi sulfametoksazola i sulfisoksazola. Korišćenje ovih lekova je široko rasprostranjeno, pa se često nalaze u otpadnim vodama kao zagađujuće supstance. Kao reprezentativan pesticid korišćen je fungicid azoksistrobin, koji se koristi kod uzgajanja jagoda, gde se koriste folije radi lakšeg odvajanja od zemlje i ubiranja plodova. Ostaci fungicida lako zaostaju na folijama, koje se vremenom razgrađuju, odakle spiranjem lako despava u površinske i podzemne vode.

Uzorci zagađenih voda su analizirani pre i posle mešanja sa uzorcima biouglja (Slika 7). Radi poređenja efikasnosti dobijenih biougljeva, eksperimenti su paralelno rađeni i sa komercijalno dostupnim biougljem koji se koristi kao dodatak zemljištu, i sa aktivnim ugljem. Za procenu adsorpcione moći pomenutih biougljeva, napravljeni su vodeni rastvori standarda pesticida i antibiotika u koncentraciji od 20 mg/dm<sup>3</sup>, u normalnim sudovima od 250 cm<sup>3</sup>. Po 30 cm<sup>3</sup> rastvora je prebačeno u tri čaše (tri probe), za svaki od eksperimenata. U cilju ispitivanja potrebne količine biouglja kao adsorpcionog sredstva, komercijalno dostupni biougalj je dodat svakom od uzoraka zagađenih voda u masenim koncentracijama od 1; 2,5; 5 i 10%. Na osnovu dobijenih rezultata, zaključeno je da je maseni udeo od 5% predstavlja optimalnu količinu biouglja, pa je za dalje eksperimente korišćena ova vrednost, odnosno masa od 1,5 g biouglja od duvana i paradajza. Rastvori su mešani pomoću magnetne mešalice. Nakon 30, 45, i 60 minuta, uziman je po 1 cm<sup>3</sup> rastvora. Da bi se dobili bistri uzorci, svaki cm<sup>3</sup> rastvora je proceden kroz PTFE (eng. polytetrafluoroethylene) filter u vijalu. Dobijeni uzorci su analizirani primenom HPLC metode na instrument Agilent 1100 Series sa DAD detektorom. Za razdvajanje je korišćena kolona Ascentis™ Express C<sub>18</sub> (150,0 mm × 4,6 mm, 5 µm, Sigma-Aldrich), uz mobilnu fazu acetonitril/voda u zapreminskom odnosu 70:30 (v/v), pri brzini protoka od 1,00 cm<sup>3</sup>/min. Signali su snimljeni na talasnoj dužini od 210 nm (*Marczewska i dr., 2020*).



Slika 7. Uzorci zagađene vode pomešani sa biougljem kao adsorbensom.

## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. Fizičko-hemijska karakterizacija uzoraka biomase

Pre procesa pirolize izvršena je karakterizacija uzoraka biomase, sa ciljem da se utvrde njihove fizičko-hemijske osobine i odrede optimalni uslovi za dalje ispitivanje. U Tabeli 2 prikazani su sadržaji pepela, ekstraktivnih materija, kao i glavnih strukturnih komponenti (hemiceluloze, celuloze i lignina).

Sadržaj neorganskog ostatka (pepela) je bio nizak, varirajući od 4.66% kod uzorka duvana, do 7.67% kod uzorka paradajza. Niži sadržaj pepela u biomasi duvana u poređenju sa biomasom paradajza može se pripisati razlikama u mineralnom sastavu i sposobnosti biljnih vrsta da usvajaju i akumuliraju neorganske elemente (*Vasillev i dr., 2010*). U svim analiziranim uzorcima uočen je veliki udeo hemiceluloze, celuloze i lignina, pri čemu dominira hemiceluloza, zatim celuloza, dok je lignin zastupljen u nešto manjoj meri. Ovakav sastav ukazuje na to da je biomasa pogodna za proizvodnju materijala bogatih ugljenikom. Nizak sadržaj ekstraktivnih materija (3.33-5.53%) potvrđuje da je ispitivana biomasa bogata teškim i velikim molekulima, organskim jedinjenjima bogatim ugljenikom, koji se ne mogu rastvoriti u acetonu.

Tabela 2. Hemijski sastav (%) uzoraka biomase

| Uzorak   | Neorganski ostatak (pepeo) | Ekstraktivne materije | Hemiceluloza | Celuloza | Lignin |
|----------|----------------------------|-----------------------|--------------|----------|--------|
| Duvan    | 4,66                       | 5,53                  | 40,00        | 28,90    | 25,57  |
| Paradajz | 7,67                       | 3,33                  | 49,57        | 29,58    | 17,52  |

Prema literaturnim podacima, ove komponente se razlažu u različitim temperaturnim intervalima: hemiceluloza na nižim temperaturama (220-315 °C), celuloza u srednjem opsegu (315-400 °C), dok se lignin razlaže u znatno širem temperaturnom rasponu (150-900 °C; *Goyal i dr., 2008*). Za razliku od celuloze i hemiceluloze, razgradnja lignina je složeniji proces. Takođe, poznato je da veći sadržaj lignina doprinosi većem prinosu biougla, dok veći udeo celuloze i hemiceluloze favorizuje formiranje tečne frakcije (*Yu i dr., 2025*). Na osnovu dobijenih rezultata, utvrđeno je da duvan ima veći sadržaj lignina, pa se može očekivati veći prinos biougla iz otpada duvana.

U Tabeli 3 su prikazani rezultati elementarne analize i toplotne moći. Ovi rezultati su u skladu sa sadržajem celuloze, hemiceluloze i lignina. Rezultati su pokazali da uzorci imaju najveći sadržaj ugljenika (40,44-45,68%), zatim vodonika, sumpora i azota.

Tabela 3. Elementarni sastav i toplotna moć uzoraka biomase

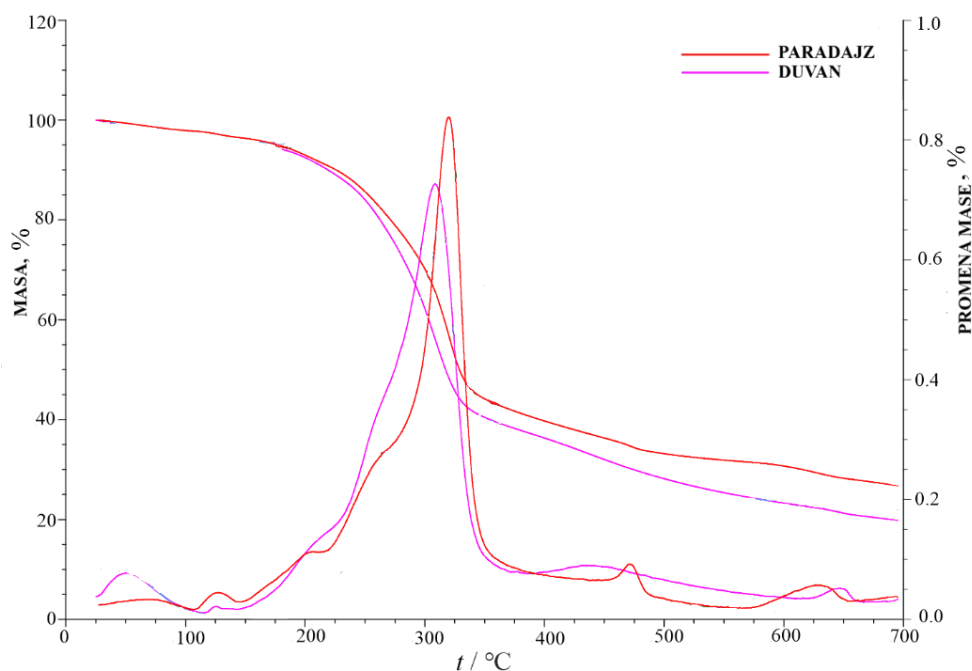
| Uzorak   | C (%) | H (%) | N (%) | S (%) | Toplotna moć (MJ/kg) |
|----------|-------|-------|-------|-------|----------------------|
| Duvan    | 44,41 | 6,19  | 1,03  | 6,60  | 17,14                |
| Paradajz | 40,44 | 6,09  | 2,01  | 0,00  | 18,68                |

Termogravimetrijska analiza (TGA) je važna za ispitivanje biomase i razumevanje pirolize. Biomasa se pri visokim temperaturama, u inertoj atmosferi, pretvara u biouglj. TGA je korišćena za određivanje optimalne temperature razlaganja tokom proces pirolize (Calin i dr., 2024). TGA i diferencijal TGA (dTGA) krive za duvan i paradajz prikazane su na Slici 8, dok su karakteristične temperature date u Tabeli 4.

Tabela 4. Rezultati termogravimetrijske analize biomase duvana i paradajza

| Uzorak   | Gubitak na 120 °C (%) | $t_{maks}$ / °C | Ostatak na 400 °C (%) | Ostatak na 700 °C (%) |
|----------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| Duvan    | 4,22                  | 309             | 37,60                 | 19,80                 |
| Paradajz | 2,55                  | 320             | 41,50                 | 26,72                 |

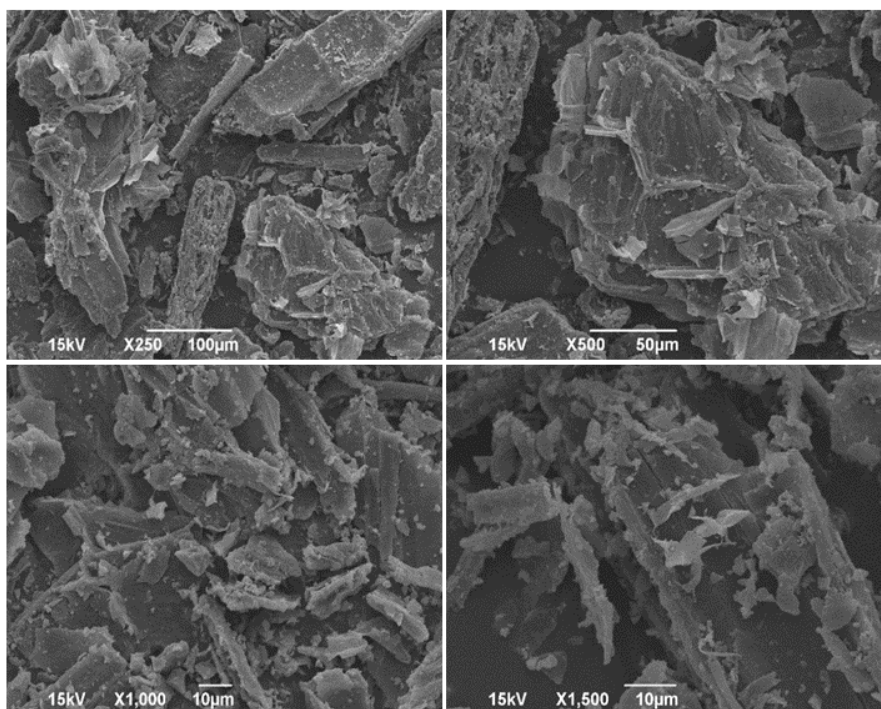
Na TG krivama sa Slike 8 uočavaju se tri faze. Prva faza predstavlja gubitak vlage i javlja se oko 120 °C (oko 2,5% za paradajz i oko 4% za duvan). Druga faza obuhvata najveći gubitak mase, sa maksimumom na dTG krivi između 309 °C (duvan) i 320 °C (paradajz). Ove vrednosti ( $t_{max}$ ) date su u Tabeli 4. Ova faza se završava iznad 400 °C. Treća faza traje do oko 700 °C i predstavlja potpunu razgradnju, uz formiranje biouglja. Ostatak na 700 °C iznosi 19,80% za duvan i 26,72% za paradajz.



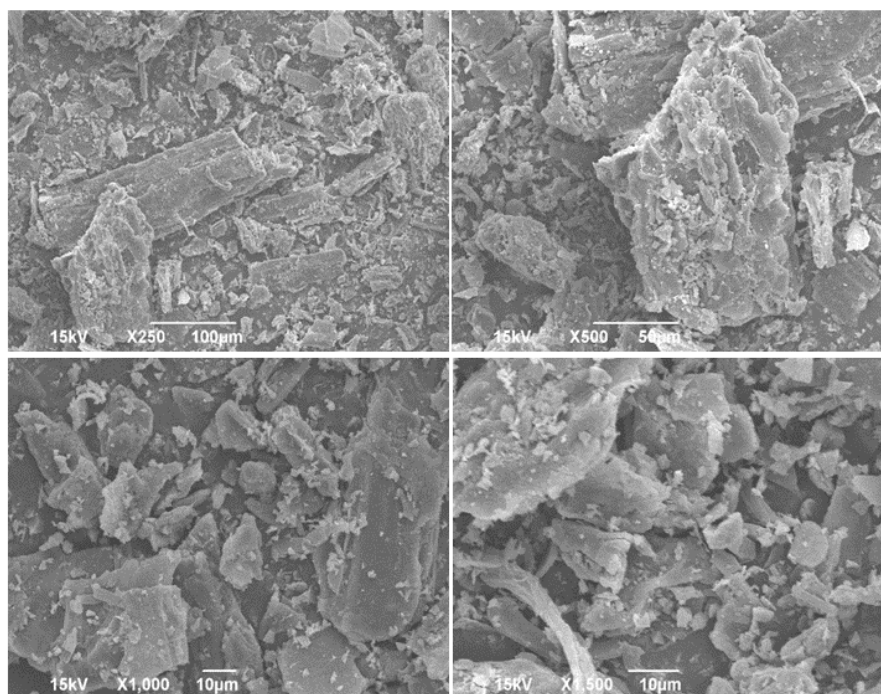
Slika 8. Termogravimetrijske krive za biomasu duvana i paradajza.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) primenjena je radi detaljnijog ispitivanja morfologije i vizuelizacije strukturnih karakteristika uzoraka. SEM mikrografija jasno pokazuje lignoceluloznu strukturu biomase duvana i paradajza sa očuvanim delovima ove strukture (Slike 9 i 10). SEM slike su snimljene pri uvećanjima od 250 do 3500 puta i omogućile su uvid u morfologiju površine, razvijenost porozne strukture, kao i strukturne karakteristike

polaznih sirovina. Na slikama su uočljive i ćelijske strukture biomase, koje se odlikuju cevastom morfologijom, ponavljajućim strukturnim elementima i prisustvom pora različitih dimenzija (Behera i dr., 1996).



Slika 9. SEM mikrografija površinske strukture biomase duvana.



Slika 10. SEM mikrografija površinske strukture biomase paradajza.

## 5.2. Prinos proizvoda pirolize otpadne biomase

U okviru ovog istraživanja piroliza je sprovedena na temperaturama od 400 i 500 °C, u trajanju od 30 minuta.

Pirolizom biomase dobijaju se tri proizvoda: biouglj, bio-ulje i gas. Prinosi proizvoda dobijenih pirolizom duvana i paradajza prikazani su u Tabeli 5. Hemijski sastav biomase ima važnu ulogu u raspodeli proizvoda. Biomasa sa većim sadržajem lignina obično daje veći prinos biougla zbog izraženije aromatične strukture lignina, dok biomasa bogata celulozom i hemicelulozom pogoduje nastanku tečnih proizvoda i gasova (*Demirbaş, 2004; Weber i Quicker, 2018*). Međutim, dobijeni rezultati pokazuju da je piroliza paradajza dala nešto veći prinos biougla u odnosu na pirolizu duvana (Tabela 5), iako duvan ima veći sadržaj lignina. Ovakav rezultat može biti posledica toga što paradajz ima izraženo veći sadržaj hemiceluloze i celuloze u odnosu na duvan (skoro 10% više; Tabela 2). Veći udeo celuloze i hemiceluloze u biomasi paradajza može uticati na tok termičke razgradnje i reakcije sekundarne karbonizacije, pri čemu prisustvo neorganskih komponenti može dodatno katalizovati reakcije koje pogoduju formiranju čvrstog ostatka (*Lehmann i Joseph, 2015*). S obzirom na veći sadržaj pepela u biomasi paradajza, može se pretpostaviti da je mineralni sastav imao značajnu ulogu u ostvarivanju većeg prinosa biougla. Prema tome, uočene razlike u prinosima najverovatnije su rezultat zajedničkog uticaja hemijskog sastava biomase, katalitičkog delovanja mineralnih komponenti i međusobnih interakcija lignoceluloznih jedinjenja tokom pirolize.

Povećanje temperature pirolize sa 400 na 500 °C dovodi do smanjenja prinosa biougla, odnosno čvrstog ostatka, dok se prinos tečne frakcije povećava. (*Mohan i dr., 2006; Tripathi i dr., 2015*). Ovaj trend je isti kod oba tipa korišćene biomase, i kod duvana i kod paradajza. To je posledica povećanja proizvodnje lakših i isprajljivijih jedinjenja, koja odlaze u tečnu i gasovitu frakciju. Povećanjem temperature se raskidaju veze unutar biougla, pa sa odlaskom lakših i isprajljivijih jedinjenja dolazi do smanjenja prinosa biougla.

Pirolizom na 400 °C dobijeni su viši prinosi biougla u odnosu na pirolizu na 500 °C, što je u skladu sa tezom da niže temperature favorizuju proizvodnju biougla, dok viša temperatura pirolize favorizuje nastanak biougla (*Calin i dr., 2024*). Pirolizom duvana na 400 °C dobijen je prinos biougla od 34,30%, dok je na 500 °C dobijeno 29,30%. Piroliza paradajza na 400 °C dala je 36,50% biougla, a na 500 °C prinos iznosi 34,10% (Tabela 5). U oba slučaja, veći prinos biougla dobijen je pirolizom paradajza.

Prinos tečne frakcije iznosio je 38,10-40,60%, dok je prinos gasa bio u opsegu 25,30-33,80%. Razlike potiču od sastava biomase, posebno udela lignina i celuloze (*Yu i dr., 2025*). Ostaci paradajza imaju oko 96% lignoceluloznih komponenti (Tabela 2), što utiče na veći prinos biougla u odnosu na ostatke duvana.

## 5.3. Prinos proizvoda kopirolize otpadne biomase sa polimerinim otpadom

Slično procesu pirolize otpadne biomase, tokom kopirolize biomase i polimera nastaju tri glavna proizvoda ulje, gas i čvrsti ostatak. Uzorci biomase i polimera pomešani su u masenim odnosima 50:50 i 90:10, i kopirolizovani na temperaturi od 500 °C.

Prinosi čvrste, tečne i gasovite faze dobijene kopirolizom biomase i polimera, prikazani su u Tabeli 5. U tabeli je prikazan i gubitak mase zbog formiranja voska i smole.

Tabela 5. Prinos proizvoda pirolize i kopirolize

|          | Uzorak     | Biougalj/<br>čvrst ostatak (%) | Tečna<br>frakcija (%) | Vosak/smola (%) | Gas (%) |
|----------|------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------|---------|
| Duvan    |            |                                |                       |                 |         |
| 400 °C   | Biomasa    | <b>34,30</b>                   | 28,50                 | 0,00            | 37,20   |
| 500 °C   | Biomasa    | <b>29,30</b>                   | 39,80                 | 0,00            | 30,90   |
|          | 10% PP     | <b>26,30</b>                   | 42,50                 | 4,70            | 26,50   |
|          | 50% PP     | <b>17,30</b>                   | 41,80                 | 7,70            | 33,20   |
|          | 10% PE     | <b>32,10</b>                   | 47,10                 | 2,50            | 18,30   |
|          | 50% PE     | <b>22,80</b>                   | 26,80                 | 11,90           | 38,40   |
|          | 10% PS     | <b>28,10</b>                   | 44,20                 | 0,00            | 27,60   |
|          | 50% PS     | <b>13,20</b>                   | 48,80                 | 0,00            | 37,90   |
|          | 10% PsMiks | <b>25,10</b>                   | 47,90                 | 1,90            | 25,00   |
|          | 50% PsMiks | <b>23,40</b>                   | 41,70                 | 5,90            | 28,90   |
| Paradajz |            |                                |                       |                 |         |
| 400 °C   | Biomasa    | <b>36,50</b>                   | 20,50                 | 0,00            | 43,00   |
| 500 °C   | Biomasa    | <b>34,10</b>                   | 40,60                 | 0,00            | 25,30   |
|          | 10% PP     | <b>39,70</b>                   | 39,30                 | 1,40            | 19,60   |
|          | 50% PP     | <b>22,30</b>                   | 21,50                 | 12,90           | 43,40   |
|          | 10% PE     | <b>40,10</b>                   | 36,60                 | 1,60            | 21,80   |
|          | 50% PE     | <b>34,00</b>                   | 47,20                 | 15,40           | 3,40    |
|          | 10% PS     | <b>40,80</b>                   | 49,90                 | 0,00            | 9,30    |
|          | 50% PS     | <b>18,70</b>                   | 35,70                 | 0,00            | 45,70   |
|          | 10% PsMiks | <b>30,80</b>                   | 42,60                 | 1,80            | 24,80   |
|          | 50% PsMiks | <b>22,70</b>                   | 36,80                 | 8,20            | 32,30   |

Kod kopiroliza, prinos čvrstog ostatka se kretao od 13,20% do 40,80%. Redosled prinosa u odnosu na tip biomase ostaje isti (paradajz > duvan). Prinos tečne faze je bio u opsegu 14,70-59,90%, a prinos gasovite frakcije u opsegu 3,40-59,20%. Prinos biouglja, odnosno čvrstog ostatka kod kopirolize je bio veći, tj. varirao je u širem opsegu što je direktna posledica samih karakteristika plastičnih polimera. Prisustvo polimera značajno je uticalo na prinos čvrstog ostatka tokom kopirolize, a ovaj efekat zavisi od faktora kao što su struktura polimera, način njihove termičke razgradnje i ponašanje pri topljenju (Cao i dr., 2009; Ansari i dr., 2021). Polietilen (PE) i polipropilen (PP) predstavljaju zasićene alifatične polimere izgrađene od C–C i C–H veza. Tokom pirolize, razgradnje njihovih plomernih lanaca odigrava se mehanizmom slobodnih radikala, pri čemu se C–C veze homolitički cepaju (Bockhorn i dr., 1999). Kao rezultat nastaju manji alifatični molekuli, poput alkana, alkena i diena, koji dominantno prelaze u gasovitu i tečnu fazu. Pored toga, formiraju se i dugolančani ugljovodonici (C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>), koji pri

sobnoj temperaturi mogu imati voštanu ili smolastu strukturu. Ovakvi lepljivi, smolasti ostaci utiču na smanjenje mase čvrstog ostatka, odnosno biougla (*Bockhorn i dr., 1999; Panicker i Mishra, 2026*).

Za razliku od PE i PP, polistiren (PS) je aromatični polimer koji se tokom pirolize gotovo potpuno razlaže na stiren i manja aromatična jedinjenja, kao što su benzen i toluen (*Panicker i Mishra, 2026*). Ovaj proces se odvija putem depolimerizacije, odnosno „raspakivanja” polimernog lanca, pri čemu nastaju isparljivi proizvodi koji prelaze u tečnu i gasovitu fazu. Zbog toga kod PS-a ne dolazi do stvaranja voštanih i smolastih ostataka karakterističnih za PE i PP (*Panicker i Mishra, 2026*).

Viši prinos čvrstog ostatka dobijen je kod mešavina sa biomasom paradajza, nego kod duvana. Najveće vrednosti zabeležene su kod uzoraka paradajza sa dodatkom 10% PS (40,8%), PE (40,0%) i PP (39,7%; Tabela 5). S druge strane, najmanji prinosi čvrstog ostatka dobijeni su kod duvana sa 50% PS (13,2%). Pri dodatku 10% PsMiks, viši prinos čvrstog ostatka ostvaren je kod paradajza (30,8%), dok je kod duvana iznosio 25,1%. Kada je sadržaj PsMiks povećan na 50%, svi uzorci biomase dali su približno isti prinos čvrstog ostatka, oko 23%. Viši prinos čvrstih ostataka je dobijen kopirolizom biomase sa pojedinačnim polimerima nego sa njihovom smešom, što se može pripisati razlikama u mehanizmima termičke razgradnje i međusobnim interakcijama nastalih reaktivnih intermedijera. Bitnu ulogu ima i nastanak smolastih struktura koje mogu doprineti prinosu čvrstog ostatka kod pirolize sa pojedinačnim polimerima.

Generalno posmatrano, povećanje udela polimera dovelo je do smanjenja prinosa čvrstog ostatka, što ukazuje da viši sadržaji polimera podstiču formiranje isparljivih proizvoda ili smolastih čvrstih proizvoda (*Singh i dr., 2020*). Razlike između polimera povezane su sa njihovim mehanizmima razgradnje. PE i PP stvaraju manje molekule i dugolančane ugljovodonike koji mogu formirati voskove i smole, dok PS uglavnom prelazi u isparljiva aromatična jedinjenja bez značajnog stvaranja voskastih ostataka (*Singh i dr., 2020*). Zbog toga manji udela PE i PP (10%) mogu blago povećati prinos čvrstog ostatka, dok veći udeo (50%) favorizuju stvaranje smolastih i isparljivih proizvoda. Nasuprot tome, prisustvo PS-a, bez obzira na udeo, uglavnom smanjuje količinu biougla usled favorizovanog i povećanog formiranja tečnih i gasovitih produkata. Uopšteno, veći sadržaj polimera favorizuje nastanak isparljivih frakcija, dok manji udeli mogu imati efekat stabilizacije u zavisnosti od vrste polimera (*Cao i dr., 2009; Singh i dr., 2020*). Dodatno, interakcija biomase i polimera tokom kopirolize može promeniti raspodelu proizvoda. Polimerni materijali često povećavaju prinos tečne faze, dok biomasa doprinosi formiranju čvrstog ostatka. Ovo je u skladu sa dobijenim rezultatima, gde je prinos biougla na 500 °C uglavnom najviši kada nema dodataka polimera, a jedino dodatak polietilena može da dovede do povećanja prinosa čvrstog ostatka. U svim ostalim slučajevima, prinos čvrstog ostatka je niži, a prinos tečne frakcije viši u kopirolizi u odnosu na pirolizu same biomase. Ovi efekti zavise od odnosa sirovina i procesnih uslova (*Wang i dr., 2019*).

## **5.4. Karakterizacija biougla i čvrstih ostataka**

### *5.4.1. Fizičko-hemijska svojstva biougla i čvrstih ostataka*

Glavne fizičko-hemijske karakteristike dobijenih uzoraka biougla i čvrstih ostataka su sadržaj vlage, sadržaj pepela i pH vrednost. Dobijene vrednosti su date u Tabeli 6. Rezultati prikazani u tabeli ukazuju da temperatura pirolize i dodatak različitih tipova polimera značajno

utiču na fizičko-hemijske karakteristike dobijenih biougljeva i čvrstih ostataka (*Lehmann i Joseph, 2015; Tomczyk i dr., 2020*).

Kod biougljeva dobijenih iz duvana može se uočiti da povišenje temperature pirolize sa 400 °C na 500 °C dovodi do smanjenja sadržaja vlage sa 6,45% na 5,37%. Ovo je očekivano, jer više temperature omogućavaju intenzivnije uklanjanje vode i isparljivih komponenti iz strukture biomase (*Tripathi i dr., 2015*). Istovremeno, sadržaj pepela raste sa 14,54% na 17,83%, što je posledica višeg stepena razgradnje organske materije i relativnog povećanja udela neorganskih minerala u čvrstom ostatku (*Weber i Quicker, 2018*). Porast temperature takođe dovodi do porasta pH vrednosti, sa 8,15 na 9,43, što ukazuje na formiranje alkalnijeg biouglja usled koncentracije mineralnih komponenti i baznih oksida (*Yuan i dr., 2011*).

Tabela 6. Fizičko-hemijske karakteristike dobjenih uzoraka biouglja i čvrstih ostataka

|                 | Uzorak     | Vlaga (%) | Neorganski ostatak (pepeo) (%) | pH   |
|-----------------|------------|-----------|--------------------------------|------|
| <b>Duvan</b>    |            |           |                                |      |
| 400 °C          | Biougalj   | 6,45      | 14,54                          | 8,15 |
| 500 °C          | Biougalj   | 5,37      | 17,83                          | 9,43 |
|                 | 10% PP     | NO        | NO                             | 8,12 |
|                 | 50% PP     | NO        | NO                             | 7,48 |
|                 | 10% PE     | NO        | NO                             | 7,41 |
|                 | 50% PE     | NO        | NO                             | 7,36 |
|                 | 10% PS     | NO        | NO                             | 7,93 |
|                 | 50% PS     | NO        | NO                             | 7,77 |
|                 | 10% PsMiks | NO        | NO                             | 8,83 |
|                 | 50% PsMiks | NO        | NO                             | 7,12 |
| <b>Paradajz</b> |            |           |                                |      |
| 400 °C          | Biougalj   | 7,31      | 19,19                          | 8,50 |
| 500 °C          | Biougalj   | 5,39      | 21,55                          | 8,66 |
|                 | 10% PP     | NO        | NO                             | 9,47 |
|                 | 50% PP     | NO        | NO                             | 9,81 |
|                 | 10% PE     | NO        | NO                             | 9,34 |
|                 | 50% PE     | NO        | NO                             | 9,54 |
|                 | 10% PS     | NO        | NO                             | 9,44 |
|                 | 50% PS     | NO        | NO                             | 9,32 |
|                 | 10% PsMiks | NO        | NO                             | 7,39 |
|                 | 50% PsMiks | NO        | NO                             | 7,15 |

NO - nije određeno, zato što nije vršeno sušenje ili žarenje čvrstih ostataka, jer usled nehomogenosti uzoraka i prisustva smolastih ostataka dobijeni uzorci ne bi bili reprezentativni.

Kod uzoraka čvrstih ostataka koptrolize od duvana sa dodatkom polimera primećuje se da PP, PE i PS uglavnom dovode do blagog smanjenja pH vrednosti u odnosu na osnovni biougalj dobijen na 500 °C. Najniže vrednosti zabeležene su kod uzoraka sa 50% PE (7,36) i 50% PP (7,48), što može ukazivati na povećano formiranje organskih jedinjenja i smolastih ostataka tokom koptrolize (*Singh i dr., 2020*). Sa druge strane, dodatak 10% PsMiks doveo je do povećanja pH vrednosti na 8,83, dok je pri većem udelu PsMiks (50%) pH opao na 7,12. Ovakav trend pokazuje da manji dodatak mešanog plastičnog otpada može doprineti formiranju alkalnijeg materijala, dok veći sadržaj polimera favorizuje nastanak proizvoda koji smanjuju alkalnost čvrstog ostatka (*Ansari i dr., 2021*).

Sličan trend primećen je i kod biougljeva i čvrstih ostataka dobijenih iz biomase paradajza. Sa porastom temperature sa 400 na 500 °C sadržaj vlage se smanjuje sa 7,31% na 5,39%, dok sadržaj pepela raste sa 19,19% na 21,55%. Veći sadržaj pepela kod paradajza u odnosu na duvan ukazuje na prisustvo većeg udela mineralnih komponenti u početnoj biomasi (*Lehmann i Joseph, 2015*). Dobijene pH vrednosti su takođe visoke i rastu sa povišenjem temperature, što potvrđuje alkalni karakter dobijenih biougljeva (*Tomczyk i dr., 2020*). Kod uzoraka čvrstih ostataka od paradajza sa dodatkom PP, PE i PS primećene su visoke pH vrednosti, uglavnom između 9,30 i 9,80. Najviša pH vrednost dobijena je kod uzorka švrstog ostatka sa 50% PP (9,81), što ukazuje da dodatak polipropilena može doprineti povećanju alkalnosti (*Panicker i Mishra, 2026*). Sličan efekat uočen je i kod PE i PS. Nasuprot tome, dodatak PsMiks doveo je do značajnog smanjenja pH vrednosti, posebno pri 50% dodatka, gde je pH iznosio 7,15. Ovo ukazuje da mešoviti plastični otpad ima drugačiji efekat u odnosu na pojedinačne polimere, verovatno zbog složenijih mehanizama razgradnje i međusobnih interakcija različitih vrsta polimera tokom koptrolize (*Cao i dr., 2009*).

Generalno posmatrano, povišenje temperature pirolize dovodi do smanjenja sadržaja vlage, povećanja sadržaja pepela i rasta pH vrednosti biougljeva, odnosno čvrstih ostataka (*Tripathi i dr., 2015*). Dodatak pojedinačnih polimera, posebno PP i PE, uglavnom održava ili povećava alkalnost materijala, dok mešoviti plastični otpad pri većim udelima može smanjiti pH vrednost i promeniti površinske karakteristike poput specifične površine ili veličine pora dobijenog čvrstog ostatka (*Singh i dr., 2020; Ansari i dr., 2021*).

#### 5.4.2. Elementarni sastav (C, N, S) biouglja i čvrstih ostataka

Elementarnom analizom je određen sadržaj ugljenika, azota i sumpora u svim dobijenim uzorcima biouglja i čvrstog ostatka. Rezultati su prikazani u Tabeli 7. Rezultati elementarne analize prikazani u tabeli ukazuju da temperatura pirolize i dodatak različitih tipova polimera značajno utiču na sadržaj ugljenika (C), azota (N) i sumpora (S) u dobijenim biougljevima. Ovakvi rezultati i promene povezane su sa stepenom karbonizacije biomase, termičkom stabilnošću pirolizovanih polimera i mehanizmima razgradnje tokom pirolize i koptrolize (*Mohan i dr., 2006; Lehmann i Joseph, 2015*).

Kod biougljeva dobijenih iz duvana može se uočiti da povišenje temperature pirolize sa 400 na 500 °C dovodi do smanjenja sadržaja ugljenika sa 58,68% na 53,22%. Ovakav trend može biti posledica intenzivnije termičke razgradnje organske materije i povećane proizvodnje lakših ispraljivih molekula, pa i oslobađanja isparljivih jedinjenja bogatih ugljenikom pri višim temperaturama (*Tripathi i dr., 2015*). Istovremeno, sadržaj azota raste sa 1,38% na 3,03%, što ukazuje na povećanje koncentracija azotovih jedinjenja u čvrstom ostatku usled gubitka drugih organskih komponenti. Slično, sadržaj sumpora takođe raste sa 0,67% na 0,99%, što može biti

povezano sa akumulacijom mineralnih jedinjenja tokom karbonizacije (Weber i Quicker, 2018). Dodatak polimera značajno menja elementarni sastav čvrstih ostataka duvana. Kod uzoraka sa dodatkom PP i PE primećen je izrazito veliki sadržaj ugljenika, u opsegu 74-79%. Najveća vrednost zabeležena je kod uzorka sa 50% PE (79,10%), što potvrđuje da poliolefiniski polimeri, poput PE i PP, zbog velikog sadržaja ugljenika i male količine heteroatoma doprinose povećanoj karbonizaciji materijala (Singh i dr., 2020). Uz to, sadržaj sumpora kod ovih uzoraka je manji u odnosu na osnovni biougalj, što ukazuje na isparljivost ili razblaženje sumpornih jedinjenja prisutnih u biomasi. Kod uzoraka sa PS sadržaj ugljenika je nešto manji (66-67%), ali i dalje veći u poređenju sa čistim biougljem duvana. Ovakav rezultat povezan je sa aromatičnom prirodom polistirena i njegovom depolimerizacijom tokom pirolize, kada je favorizovan nastanak isparljivih jedinjenja koja prelaze u tečnu i gasovitu frakciju pirolize (Cao i dr., 2009).

Tabela 7. Elementarni sastav dobjenih uzoraka biougla i čvrstih ostataka

|                 | Uzorak     | C (%) | N (%) | S (%) |
|-----------------|------------|-------|-------|-------|
| <b>Duvan</b>    |            |       |       |       |
| 400 °C          | Biougalj   | 58,68 | 1,38  | 0,67  |
| 500 °C          | Biougalj   | 53,22 | 3,03  | 0,99  |
|                 | 10% PP     | 75,30 | 1,80  | 0,33  |
|                 | 50% PP     | 75,12 | 1,70  | 0,32  |
|                 | 10% PE     | 74,58 | 1,99  | 0,41  |
|                 | 50% PE     | 79,10 | 1,61  | 0,40  |
|                 | 10% PS     | 67,41 | 2,37  | 0,67  |
|                 | 50% PS     | 66,17 | 1,22  | 0,43  |
|                 | 10% PsMiks | 68,36 | 1,78  | 0,39  |
|                 | 50% PsMiks | 70,65 | 1,45  | 0,35  |
| <b>Paradajz</b> |            |       |       |       |
| 400 °C          | Biougalj   | 50,99 | 2,86  | 0,77  |
| 500 °C          | Biougalj   | 48,84 | 1,05  | 0,00  |
|                 | 10% PP     | 47,01 | 1,44  | 0,51  |
|                 | 50% PP     | 45,33 | 1,27  | 0,46  |
|                 | 10% PE     | 47,45 | 1,48  | 0,51  |
|                 | 50% PE     | 53,98 | 1,12  | 0,45  |
|                 | 10% PS     | 49,62 | 1,62  | 0,55  |
|                 | 50% PS     | 48,66 | 1,32  | 0,49  |
|                 | 10% PsMiks | 57,35 | 1,69  | 0,50  |
|                 | 50% PsMiks | 61,67 | 1,34  | 0,44  |

Kod uzoraka sa dodatkom mešanog plastičnog otpada (PsMiks) sadržaj ugljenika raste sa povećanjem udela polimera, od 68,36% kod 10% PsMiks do 70,65% kod 50% PsMiks.

Istovremeno, sadržaji azota i sumpora se smanjuju, što ukazuje da dodatak polimera doprinosi povećanju udela ugljeničnih struktura i smanjenju heteroatomske komponente koje sadrže azot i sumpor u koirolitičkom čvrstom ostatku. (*Xuan i dr., 2023*).

Kod biougljeva dobijenih iz biomase paradajza primećen je nešto drugačiji trend. Sa povišenjem temperature sa 400 na 500 °C sadržaj ugljenika se blago smanjuje, sa 50,99% na 48,84%, dok sadržaj azota značajno opada sa 2,86% na 1,05%. Sumpor pri 500 °C nije detektovan, što ukazuje na efikasnije uklanjanje sumpornih jedinjenja pri višim temperaturama pirolize, verovatno putem isparavanja (*Mohan i dr., 2006*). Generalno manje vrednosti ugljenika kod paradajza u odnosu na duvan mogu biti posledica većeg sadržaja mineralnih materija i drugačijeg odnosa lignina, celuloze i hemiceluloze u početnoj biomasi (*Demirbaş, 2004*).

Dodatak PP i PE kod čvrstih ostataka paradajza uglavnom nije doveo do značajnog povećanja sadržaja ugljenika, osim kod uzorka sa 50% PE, gde je sadržaj ugljenika dostigao 53,98%. Nasuprot tome, dodatak smeše polimera (PsMiks) pokazao je najizraženiji efekat na povećanje ugljenika. Kod dodatka 10% PsMiks sadržaj ugljenika iznosio je 57,35%, dok je kod dodatka 50% PsMiks dostigao čak 61,67%. Ovakvi rezultati ukazuju da mešoviti plastični otpad može doprineti formiranju stabilnijih ugljeničnih struktura tokom kopirolize (*Panicker i Mishra, 2026*). Istovremeno, sadržaji azota i sumpora ostali su relativno mali, što može biti korisno sa aspekta smanjenja potencijalnih emisija azotnih i sumpornih oksida pri eventualnoj energetske primeni biouglja (*Weber i Quicker, 2018*). Na osnovu rezultata elementarne analize, biouglj dobijen pirolizom biomase duvana pokazao je veći potencijal za primenu kao čvrsto gorivo u poređenju sa biougljem paradajza. Pri temperaturi od 400 °C sadržaj ugljenika u biouglju duvana iznosio je 58,68%, dok je kod biouglja paradajza iznosio 50,99%. Sličan odnos zabeležen je i pri temperaturi od 500 °C, što ukazuje na povoljniji elementarni sastav biouglja duvana sa aspekta energetske iskorišćenosti.

Dodatak polimera tokom kopirolize biomase duvana doveo je do značajnog povećanja sadržaja ugljenika u čvrstim ostacima, pri čemu su najviše vrednosti zabeležene u uzorcima sa dodatkom PE i PP. Posebno se izdvaja uzorak dobijen kopirolizom duvana sa 50% PE, koji ima 79,10% sadržaj ugljenika, što predstavlja povećanje od 20,42% u odnosu na biouglj dobijen pirolizom čiste biomase na 400 °C.

Kod biomase paradajza, dodatak pojedinačnih polimera nije pokazao jednako povoljan uticaj na sadržaj ugljenika. Najveće povećanje zabeleženo je pri kopirolizi sa smešom polimera, naročito pri njenom masenom udelu od 50%, kada je sadržaj ugljenika dostigao 61,67%. Ovakav rezultat ukazuje na mogućnost poboljšanja energetskeg potencijala čvrstih ostataka paradajza primenom odgovarajuće kombinacije polimernih materijala.

Generalno posmatrano, dodatak polimera povećava sadržaj ugljenika u čvrstim ostacima, posebno kod uzoraka sa PE i PP, što je povezano sa velikim udelom ugljenika u strukturi ovih polimera i mehanizmima njihove termičke razgradnje (*Singh i dr., 2020*). Istovremeno, sadržaji azota i sumpora se smanjuju u većini dobijenih i ispitanih čvrstih ostataka, naročito kod većih dodataka polimera, što ukazuje na promene u hemijskom sastavu i stepenu karbonizacije dobijenih materijala. Ovakve karakteristike mogu imati značajan uticaj na potencijalnu primenu biougljeva i čvrstih ostataka kao adsorbenasa, dodataka zemljištu ili čvrstih goriva (*Lehmann i Joseph, 2015; Tomczyk i dr., 2020*).

#### 5.4.3. Sadržaj elemenata u biouglju određen ICP-OES metodom

Sadržaj elemenata bioglja dobijenog pirolizom duvana i paradajza ispitan je ICP-OES analizom. U Tabeli 8 prikazani su najzastupljeniji elementi, među kojima su metali, sumpor i fosfor, prisutni u relativno visokim koncentracijama. Rezultati ove analize mogu biti značajni sa aspekta njihove potencijalne primene i ispitivanja pogodnosti za različite mogućnosti upotrebe dobijenih biogljeva (*Ahmad i dr., 2014; Tan i dr., 2015*).

Tabela 8. Koncentracije elemenata u bioglju

| Element (mg/kg) | <b>Duvan</b> | <b>Paradajz</b> |
|-----------------|--------------|-----------------|
| Pb              | <0,25        | <0,25           |
| Cd              | <0,15        | <0,15           |
| Cu              | 25           | 16,85           |
| Ni              | 8,9          | <0,4            |
| As              | <0,25        | <0,25           |
| Hg              | <0,15        | <0,15           |
| Se              | <0,5         | <0,5            |
| Co              | <0,3         | <0,3            |
| Mo              | <0,4         | 0,71            |
| V               | 0,57         | 1,55            |
| Sn              | <0,5         | <0,5            |
| Sb              | <0,5         | <0,5            |
| Be              | <0,5         | <0,5            |
| Zn              | <100         | 106,91          |
| Cr              | <100         | <100            |
| Ba              | <100         | <100            |
| Mn              | <100         | <100            |
| Fe              | <100         | <100            |
| Al              | 234,88       | 676,01          |
| Sr              | <100         | <100            |
| Si              | 5349         | 3350            |
| Ca              | 25399        | 49513           |
| K               | 74037        | 42518           |
| Mg              | 3030         | 11451           |
| Na              | 260,93       | 10285           |
| S               | 3753         | 4336            |
| P               | 3353         | 3001            |

Analizirani su uzorci biouglja dobijeni pirolizom biomase duvana i paradajza na 400 °C, jer je analiza imala za cilj da utvrdi prisutne elemente i okvirne granice njihovih koncentracija. Kako se sadržaj većine elemenata ne menja značajno sa promenom temperature pirolize, ICP-OES analiza nije urađena na uzorcima dobijenim pirolizom na 500 °C, što je u skladu sa podacima iz literature (*Enders i dr., 2012*). Takođe, zbog nemogućnosti da uzorci budu potpuno homogeni, čvrsti ostaci dobijeni kopirolizom nisu analizirani ovom metodom.

Ispitani uzorci biouglja sadrže značajne koncentracije elemenata kao što su Na, K, Ca, Mg i S. Biougalj dobijen iz biomase paradajza pokazao je veći sadržaj ovih elemenata, što ukazuje na njegov potencijal za primenu kao đubriva (*Lehmann i Joseph, 2015*). Sa druge strane, najveća koncentracija Cu zabeležena je u biouglju dobijenom pirolizom duvana, što može doprineti određenim funkcionalnim svojstvima biouglja. Takođe, biougalj proizveden pirolizom paradajza imao je veći sadržaj Al, dok je sadržaj silicijuma bio relativno nizak i u biouglju dobijenom pirolizom obe vrste biomase. Poznato je i da prisustvo pojedinih elemenata u poljoprivrednoj biomasi može poticati od upotrebe đubriva, kao i od različitih postupaka obrade nakon žetve (*Chojnacka i dr., 2019; Almeida i dr., 2025*).

Generalno, kod biougljeva dobijenih iz poljoprivredne biomase, elementi poput Ca, K, Mg i Si predstavljaju dominantne komponente mineralnog dela i pepela. Pored njih, prisutni su i elementi kao što su P, S, Na, Al i Fe, ali u nižim koncentracijama (*Vassilev i dr., 2009*).

Značajno je istaći da koncentracije teških metala u analiziranim uzorcima nisu prelazile granicu detekcije, što pozitivno utiče na kvalitet pepela nastalog nakon sagorevanja. Rezultati ICP-OES analize ukazali su na to da biougalj ima dobar potencijal za primenu kao čvrsto gorivo, adsorbens i đubrivo, s obzirom na to da toksičnih teških elemenata nisu prisutni u značajnijim koncentracijama.

#### 5.4.4. Toplotna moć biouglja i čvrstih ostataka

Toplotna moć proizvedenih biougljeva i čvrstih ostataka predstavlja jednu od najvažnijih karakteristika ovih materijala sa aspekta primene kao goriva. Generalno, ona je u uskoj vezi sa sadržajem ugljenika, jer on direktno utiče na gorivne karakteristike i zapaljivost materijala (*Milčák i dr., 2024*). Dobijene vrednosti su prikazane u Tabeli 9.

U ovom istraživanju, biougalj dobijen iz biomase paradajza imao je toplotnu vrednost od 21,1 MJ/kg, dok je kod biouglja od duvana izmerena nešto viša vrednost od 22,1 MJ/kg. Ove vrednosti su uporedive sa toplotnim vrednostima konvencionalnih čvrstih goriva, kao što su drvo, čije se vrednosti kreću u opsegu 17-20 MJ/kg (*Munalula i Meincken, 2009*), i vrednostima za drveni ugalj 18-27 MJ/kg (*Idris i dr., 2010*).

Kod uzoraka dobijenih kopirolizom biomase i PE, toplotne vrednosti čvrstih ostataka bile su u rasponu 16,1-27,4 MJ/kg. U većini slučajeva dobijene vrednosti bile su niže u poređenju sa čistim biougljem, osim kod smeše sa duvanom, gde je zabeležena najveća vrednost od 27,4 MJ/kg. Slično tome, kod smeša sa PP dobijene toplotne vrednosti kretale su se između 16,1-1,8 MJ/kg, pri čemu su uzorci sa 10% PP imali najniže vrednosti među svim analiziranim uzorcima.

Čvrsti ostaci nastali kopirolizom sa PS pokazali su slične vrednosti kao i uzorci sa PP, odnosno između 16,1-21,2 MJ/kg. Najveća vrednost u ovoj grupi zabeležena je kod smeše koja je sadržala duvan. Generalno posmatrano, većina dobijenih toplotnih vrednosti čvrstih ostataka kopirilize bila je u rasponu 16,1-25,7 MJ/kg, što odgovara vrednostima karakterističnim za čvrsta goriva poput drveta i drvenog uglja (*Idris i dr., 2010; Munalula i Meincken, 2009*).

Kod čvrstih ostataka dobijenih kopirolizom biomase sa smešom polimera (PsMiks), toplotne vrednosti bile su znatno promenljivije i kretale su se 9,7-32,7 MJ/kg. Najveća vrednost zabeležena je kod uzorka sa paradajzom (32,7 MJ/kg), dok je najniža određena kod uzorka sa duvanom (9,7 MJ/kg). Ovako visoke toplotne vrednosti ukazuju da pojedini čvrsti ostaci mogu imati karakteristike slične koksu i antracitu, čije su vrednosti veće od 32,6 MJ/kg (*Miroshnichenko i dr., 2019*), dok se uzorci sa nižim vrednostima mogu porediti sa drvenim ugljem (*Munalula i Meincken, 2009*).

Tabela 9. Toplotna moć uzoraka biouglja i čvrstih ostataka

|                 | Uzorak     | Toplotna moć (MJ/kg) |
|-----------------|------------|----------------------|
| <b>Duvan</b>    |            |                      |
| 400 °C          | Biougalj   | 23,1                 |
| 500 °C          | 10% PP     | 20,6                 |
|                 | 50% PP     | 21,8                 |
|                 | 10% PE     | 27,4                 |
|                 | 50% PE     | 27,1                 |
|                 | 10% PS     | 21,2                 |
|                 | 50% PS     | 16,9                 |
|                 | 10% PsMiks | 9,7                  |
|                 | 50% PsMiks | 17,4                 |
| <b>Paradajz</b> |            |                      |
| 400 °C          | Biougalj   | 24,1                 |
| 500 °C          | 10% PP     | 16,4                 |
|                 | 50% PP     | 18,9                 |
|                 | 10% PE     | 18,7                 |
|                 | 50% PE     | 16,1                 |
|                 | 10% PS     | 19,3                 |
|                 | 50% PS     | 18,8                 |
|                 | 10% PsMiks | 22,7                 |
|                 | 50% PsMiks | 20,6                 |

Iako je veliki sadržaj ugljenika uglavnom povezan sa većim toplotnim vrednostima, ova zavisnost nije uvek bila pokazana kod svih ispitanih uzoraka. Razlog tome može biti povezan sa eksperimentalnim uslovima, odsustvom mešanja tokom procesa kopirolize, kao i nehomogenošću dobijenih čvrstih ostataka. Takođe, smanjenje toplotnih moći može biti posledica degradacije polimera tokom procesa. Tokom zagrevanja polimeri se tope na površini smeše, čime se otežava prenos toplote i usporava razgradnja jedinjenja unutar uzorka (*Yang i dr., 2007*).

#### 5.4.5. Teksturne karakteristike i specifična površina biougla i čvrstih ostataka (BET analiza)

Još jedna veoma bitna karakteristika biougla je specifična površina. Ona je zanimljiva upravo zbog lignocelulozne strukture biomase od koje se biougalj dobija pirolizom. Zahvaljujući ovakvoj strukturi koja je bogata porama, tubama i mestima gde se i fizički mogu „vezati“ odgovarajući molekuli, biougalj je pogodan da se koristi kao adsorbens, ili da se modifikuje na različite načine, upravo daljim vezivanjem dodatnih molekula ili jedinjenja na ovakvu osnovnu strukturu. Pored toga, specifična površina predstavlja jedno od najvažnijih svojstava biougla, jer direktno utiče na adsorpcioni kapacitet, reaktivnost materijala i mogućnost njegove primene u procesima uklanjanja zagađujućih materija, skladištenja hranljivih elemenata i korišćenja kao čvrstog goriva (*Lehmann i Joseph, 2015*). Specifična površina dobijenih uzoraka biougla i čvrstih ostataka je određena BET metodom, i dobijeni rezultati su dati u Tabeli 10.

Dobijeni rezultati pokazuju značajne razlike u vrednostima specifične površine između uzoraka biougla dobijenih iz biomase duvana i paradajza, kao i između uzoraka čvrstih ostataka nastalih kopirolizom sa različitim vrstama polimera. Ove razlike su direktna posledica prirode biomase paradajza i duvana, i korišćenih polimera kao i njihovog termičkog razlaganja, što i diktira tip i strukturu nastalog biougla. Kod biougla dobijenog iz duvana, povećanje temperature pirolize sa 400 na 500 °C dovelo je do blagog povećanja specifične površine sa 89,54 m<sup>2</sup>/g na 94,32 m<sup>2</sup>/g. Ovakav trend može se objasniti intenzivnijim uklanjanjem isparljivih komponenti pri višim temperaturama, što doprinosi razvoju porozne strukture i povećanju broja mikropora (*Ahmad i dr., 2014*). Nasuprot tome, kod biougla dobijenog iz paradajza zabeležen je suprotan trend, gde je specifična površina opala sa 198,21 m<sup>2</sup>/g na 83,18 m<sup>2</sup>/g sa povećanjem temperature. Ovakvo smanjenje može biti posledica kolapsa dela porozne strukture usled sinterovanja mineralnih komponenti i zatvaranja pora pri višim temperaturama (*Tan i dr., 2015*).

Kopiroliza biomase duvana sa polimerima pokazala je značajan uticaj vrste i udela polimera na razvoj specifične površine. Najveće vrednosti zabeležene su kod uzoraka sa 10% PP i 10% PE, gde su specifične površine iznosile 204,20 m<sup>2</sup>/g i 189,64 m<sup>2</sup>/g. Slične vrednosti dobijene su i za uzorke sa 10% PS i 10% PsMix, što ukazuje na zaključak da manji dodatak polimera može doprineti dodatnom razvoju porozne strukture. Tokom kopirolize dolazi do termičke degradacije polimera i oslobađanja isparljivih jedinjenja, koja mogu doprineti formiranju dodatnih pora unutar čvrstog ostatka (*Yang i dr., 2007*). Međutim, povećanje sadržaja polimera na 50% kod uzoraka duvana dovelo je do naglog smanjenja specifične površine, posebno kod kopirolize sa pojedinačnim polimerima PP, PE i PS, gde su vrednosti bile između 12,82 i 17,72 m<sup>2</sup>/g. Ovakav pad može se objasniti topljenjem polimera tokom procesa kopirolize, pri čemu rastopljena masa prekriva površinu biomase i zatvara pore, čime se smanjuje ukupna razvijenost porozne strukture (*Ansari dr., 2021*). Izuzetak predstavlja uzorak sa 50% PsMix-a, kod kojeg je specifična površina ostala relativno visoka (138,43 m<sup>2</sup>/g), što ukazuje da mešavina polimera može drugačije uticati na procese formiranja pora.

Kod uzoraka paradajza, rezultati pokazuju nešto drugačije ponašanje. Uzorci sa PP i PE zadržali su relativno visoke vrednosti specifične površine čak i pri većem sadržaju polimera, sa vrednostima između 135,8 i 189,92 m<sup>2</sup>/g. Ovo može ukazivati na bolju stabilnost porozne strukture biomase paradajza tokom kopirolize. Najizraženija razlika primećena je kod uzoraka sa PS, gde je pri dodatku od 10% došlo do značajnog smanjenja specifične površine na 44,82 m<sup>2</sup>/g, dok je pri sadržaju od 50% PS vrednost porasla na 197,14 m<sup>2</sup>/g. Ovakvo ponašanje može biti posledica kompleksnih interakcija između proizvoda razgradnje polistirena i lignocelulozne

strukture biomase, koje utiču na razvoj i očuvanje pora tokom procesa termičke obrade (*Milčák i dr., 2024*).

Tabela 10. Specifična površina dobijenih biougljeva i čvrstih ostataka

|                 | Uzorak     | Specifična površina (m <sup>2</sup> /g) |
|-----------------|------------|-----------------------------------------|
| <b>Duvan</b>    |            |                                         |
| 400 °C          | Biougalj   | 89,54                                   |
| 500 °C          | Biougalj   | 94,32                                   |
|                 | 10% PP     | 204,20                                  |
|                 | 50% PP     | 12,82                                   |
|                 | 10% PE     | 189,64                                  |
|                 | 50% PE     | 17,72                                   |
|                 | 10% PS     | 165,11                                  |
|                 | 50% PS     | 13,98                                   |
|                 | 10% PsMiks | 176,79                                  |
|                 | 50% PsMiks | 138,43                                  |
| <b>Paradajz</b> |            |                                         |
| 400 °C          | Biougalj   | 198,21                                  |
| 500 °C          | Biougalj   | 83,18                                   |
|                 | 10% PP     | 182,45                                  |
|                 | 50% PP     | 143,8                                   |
|                 | 10% PE     | 189,92                                  |
|                 | 50% PE     | 135,8                                   |
|                 | 10% PS     | 44,82                                   |
|                 | 50% PS     | 197,14                                  |
|                 | 10% PsMiks | 136,72                                  |
|                 | 50% PsMiks | 164,84                                  |

Generalno posmatrano, rezultati ukazuju da vrsta biomase, temperatura pirolize i udeo polimera imaju značajan uticaj na razvoj specifične površine biouglja i kopirolitčkih čvrstih ostataka. Veće vrednosti specifične površine ukazuju na razvijeniju poroznu strukturu i potencijalno bolja adsorpciona svojstva materijala, što može biti značajno za njihovu primenu u procesima adsorpcije, remedijacije zemljišta i tretmana otpadnih voda (*Ahmad i dr., 2014; Lehmann i Joseph, 2015*). Takođe, kao posledica nehomogenosti i specifičnosti struktura nastalih pirolizom, pojedini rezultati odstupaju od očekivanih vrednosti ili ne prate dominantni trend.

#### 5.4.6. Morfologija i površinska struktura biouglja i čvrstih ostataka (SEM analiza)

Površinska morfologija biouglja dobijenog pirolizom i kopirolizom analizirana je skenirajućim elektroskim mikroskopskom (SEM). Na ovaj način dobijeni mikroskopski snimci omogućavaju vizuelnu potvrdu morfoloških transformacija koje se mogu povezati sa ostalim rezultatima. SEM slike biougljeva jasno ukazuju na očuvane ćelijske strukture tipične za lignoceluloznu biomasu. Ove strukture se uglavnom manifestuju u obliku cevastih formacija sa pravilno raspoređenim porama i ponavljajućim morfološkim jedinicama. Sa druge strane, čvrsti ostaci dobijeni procesom kopirolize pokazuju znatno izmenjenu morfologiju usled prisustva polimernih komponenti, pri čemu su uočene brojne strukturne promene na površini uzoraka. Najkarakterističniji primeri biougljeva i čvrstih ostataka kopirolize prikazani su na Slikama 11-14.

Na Slikama 11 i 12 se može uočiti jasna razlika između strukture biougljeva dobijenih na 400 i 500 °C. Kod biouglja proizvedenog na 400 °C (leva strana) lignocelulozna struktura biomase ostaje u velikoj meri očuvana, pri čemu su vidljive pravilno organizovane i ponavljajuće ćelijske jedinice sa relativno ujednačenim porama. Ovakva morfologija ukazuje na manji stepen termičke degradacije i očuvanje prirodne strukture biomase, što je karakteristično za pirolizu na nižim temperaturama (Tripathi i dr., 2015; Chen i dr., 2019).

Sa porastom temperature pirolize na 500 °C dolazi do značajnih promena u strukturi materijala. Uočava se deformacija pravilnih lignoceluloznih jedinica, njihovo krivljenje i međusobno slepljivanje, što je jasno prikazano na Slikama 11 i 12, na desnoj strani. Više temperature dovode do intenzivnijeg raspadanja hemiceluloze i celuloze, kao i do delimične reorganizacije ugljeničnog skeleta, usled čega dolazi do kolapsa pojedinih pora i promene površinske morfologije (Wang i dr., 2015; Lehmann i Joseph, 2015). Dobijeni rezultati su u skladu sa poznatom činjenicom da niže temperature pirolize favorizuju veći prinos biouglja i bolje očuvanje osnovnih strukturnih karakteristika biomase. Pri višim temperaturama dolazi do izraženije karbonizacije i aromatizacije materijala, što uzrokuje promene u mikrostrukтури i smanjenje pravilnosti porozne mreže (Bruun i dr., 2012; Ahmed i dr., 2024).

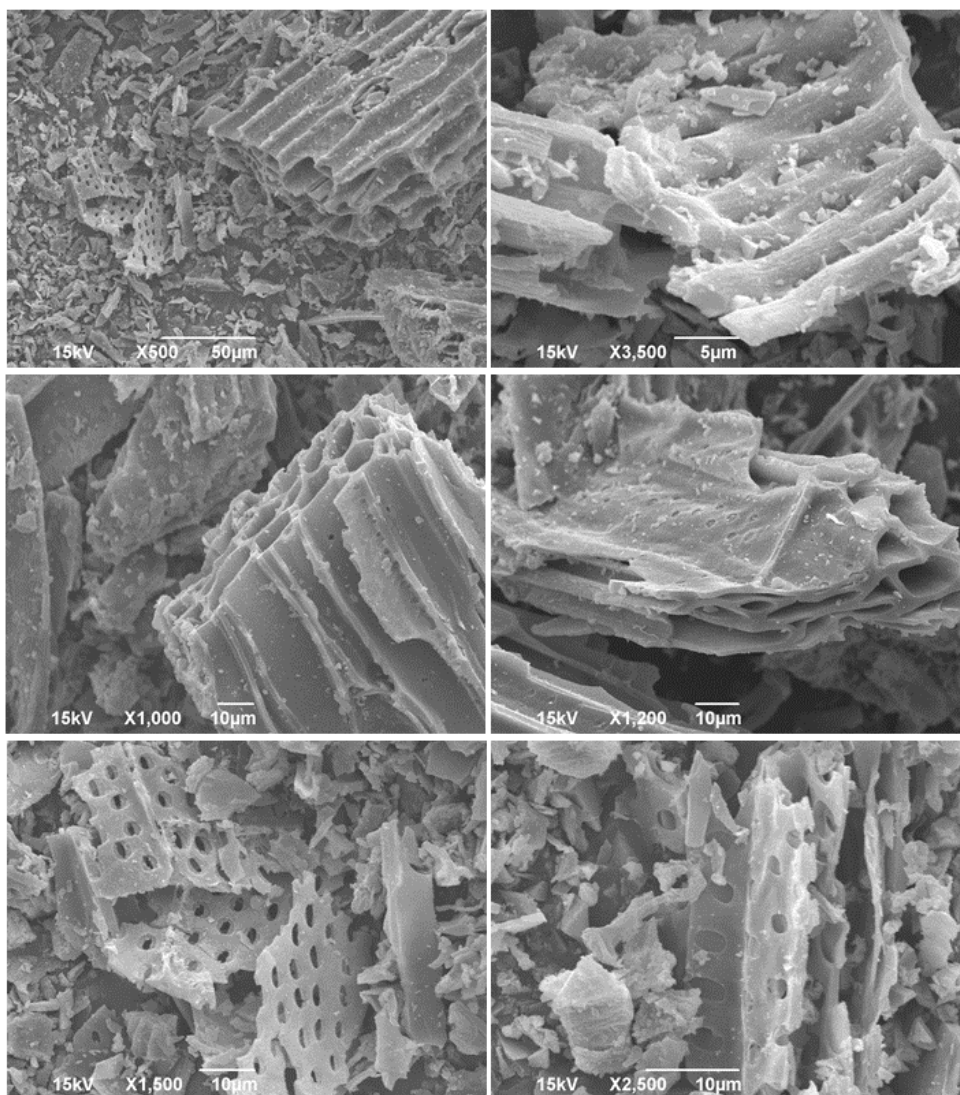
Na Slici 13 prikazane su reprezentativne SEM mikrografije kopirolitičkih ostataka sa duvanom, a na Slici 14 mikrografije kopirolitičkih ostataka sa paradajzom. Pre analize SEM mikrografije čvrstih ostataka, u nastavku je dat kratak pregled najvažniji rezultati BET analize koji su detaljno razmatrani u prethodnom poglavlju. Rezultati BET analize mogu pojasniti dobijene mikrografije određenih uzoraka čije se specifične površine značajno razlikuju.

Kod čvrstih ostataka dobijenih kopirolizom određenih smeša, zabeležene su niske vrednosti specifične površine, kao što su uzorci duvana sa 50% PE (17,7 m<sup>2</sup>/g) i duvana sa 50% PP (12,8 m<sup>2</sup>/g; Tabela 10). Smanjenje specifične površine može se objasniti zapušenjem pora usled taloženja degradiranih polimernih fragmenata unutar lignocelulozne strukture, što ograničava dalji razvoj porozne strukture. Slična zapažanja opisana su i u drugim istraživanjima kopirolize biomase i polimera, gde je prisustvo rastopljenih polimera dovodilo do delimičnog zatvaranja pora i smanjenja dostupne površine za adsorpciju (Zhang i dr., 2016; Seah i dr., 2023). Nasuprot tome, kopiroliza određenih smeša je dala ostatke koji su pokazali izrazito razvijenu poroznost i visoke BET površine (Tabela 10). Primeri uključuju paradajz sa 50% PS (197,1 m<sup>2</sup>/g) i paradajz sa 50% PE (135,8 m<sup>2</sup>/g). SEM analiza ovih uzoraka ukazala je na prisustvo velikog broja sitnih cevastih i poroznih struktura, što je u skladu sa povećanim vrednostima specifične površine. Dobro razvijena porozna mreža može doprineti poboljšanim adsorpcionim svojstvima i većoj reaktivnosti materijala (Jindo i dr., 2014).

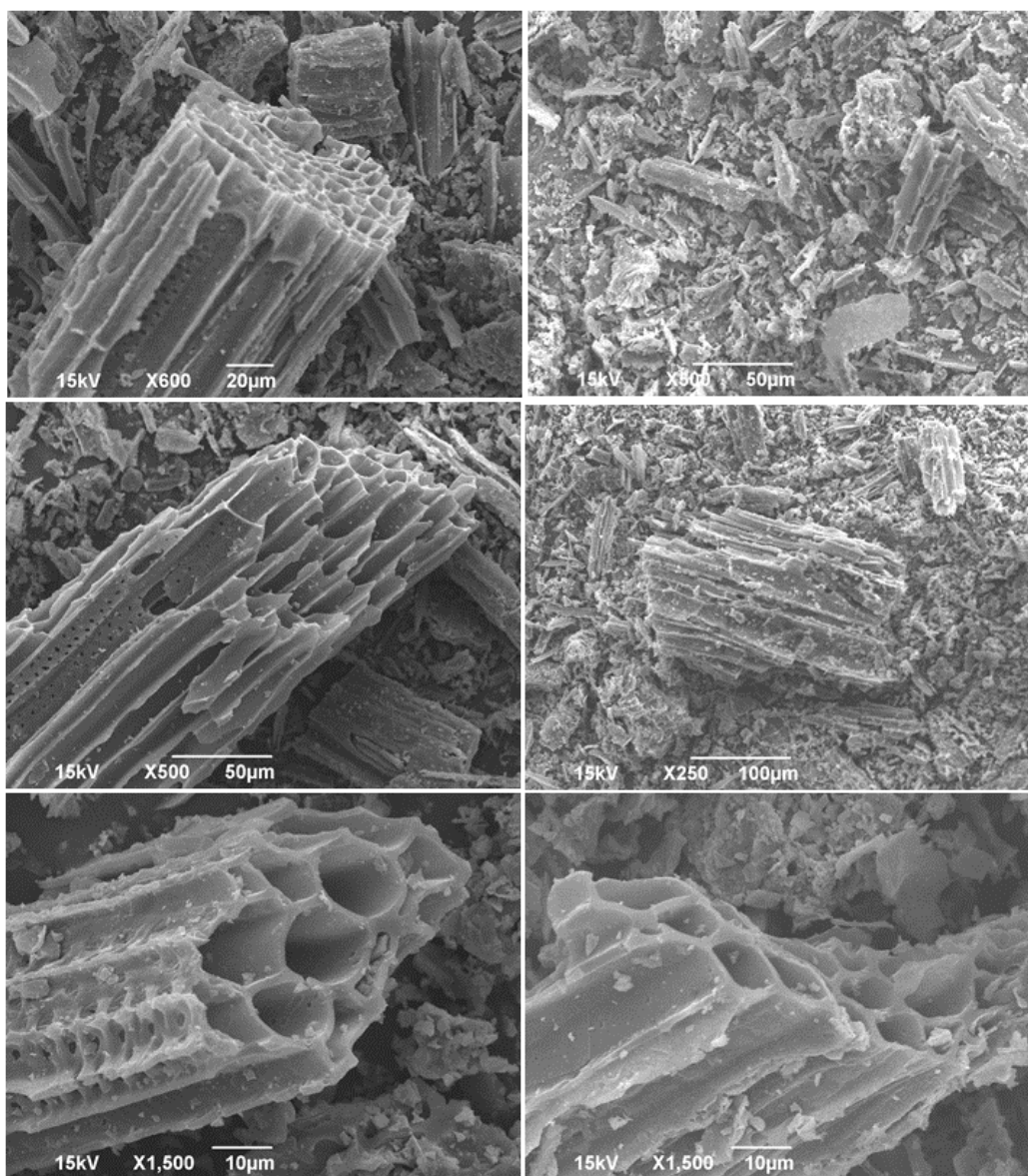
Na SEM mikrografijama datim na Slikama 13 i 14 takođe je uočena istovremena prisutnost lignoceluloznih struktura, kao i fragmenata poreklom iz polimera. Lignocelulozna

komponenta uglavnom je zadržala karakterističnu cevasto-poroznu strukturu, dok su polimerni fragmenti često imali lisnatu ili slojevitú morfologiju. Veličina čestica kretala se u širokom opsegu, od približno 2 do 300  $\mu\text{m}$ , što ukazuje na heterogenost nastalih materijala. Pored toga, polimeri se često pojavljuju u obliku sfernih aglomerata, koji su najverovatnije nastali usled privlačnih sila i topljenja polimera tokom termičkog tretmana (Wang i dr., 2019). Raspodela veličine pora predstavlja jedan od ključnih parametara za adsorpcione primene biouglja, jer direktno utiče na pristupačnost aktivnih mesta i mogućnost zadržavanja različitih molekula unutar porozne mreže (Raji i dr., 2023).

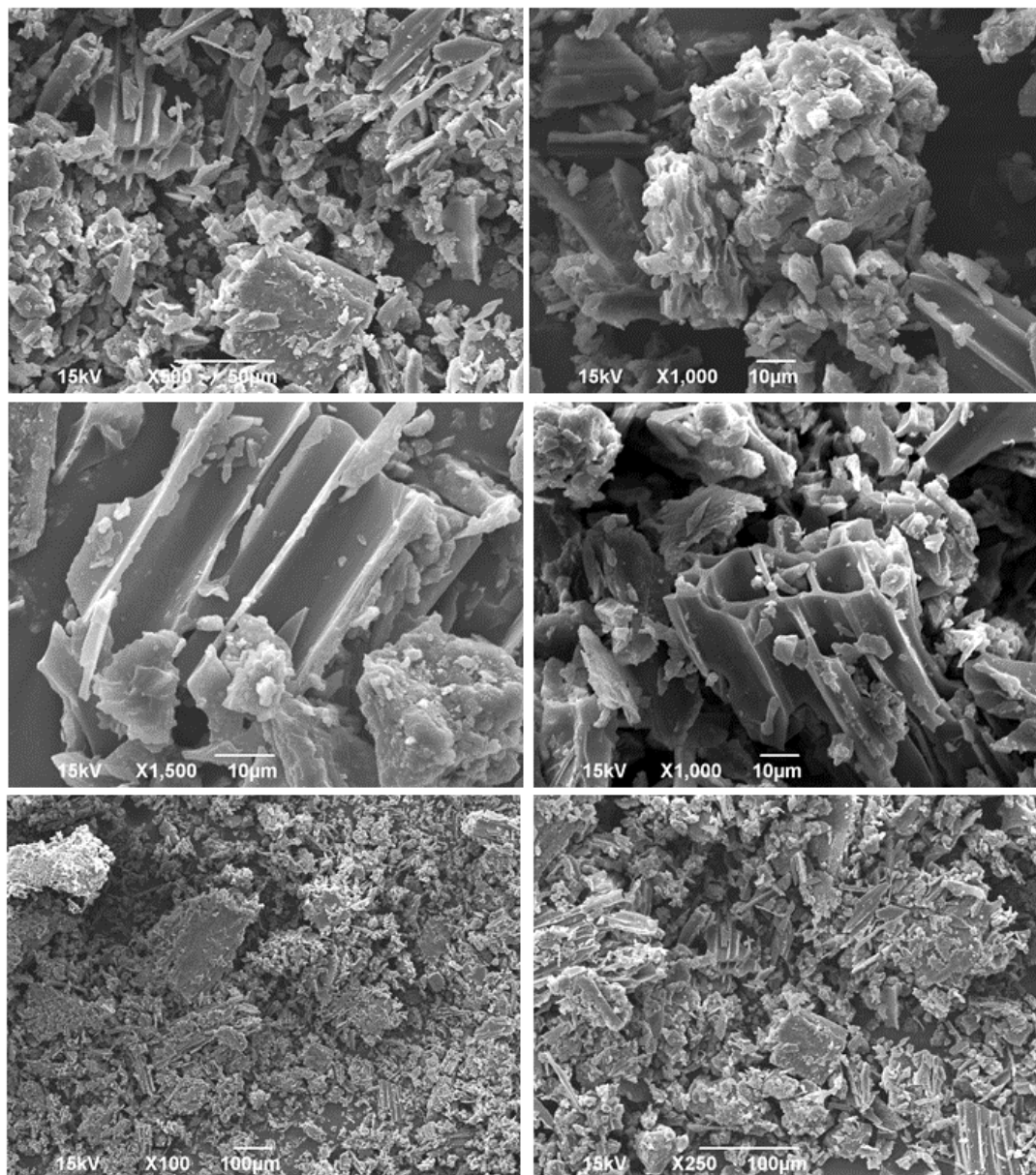
Dobijeni rezultati pokazali su relativno visoke specifične površine i slične veličine pora pre i nakon dodatka polimera, što potvrđuje da je primenjena metoda mešanja omogućila homogenu raspodelu komponenti u smešama. SEM analiza dodatno je pokazala da kod većine uzoraka nije došlo do značajnog zapušavanja pora, što ukazuje da su porozna svojstva materijala u velikoj meri očuvana i nakon procesa kopirólize, što je važno sa aspekata dalje primene dobijenih materijala.



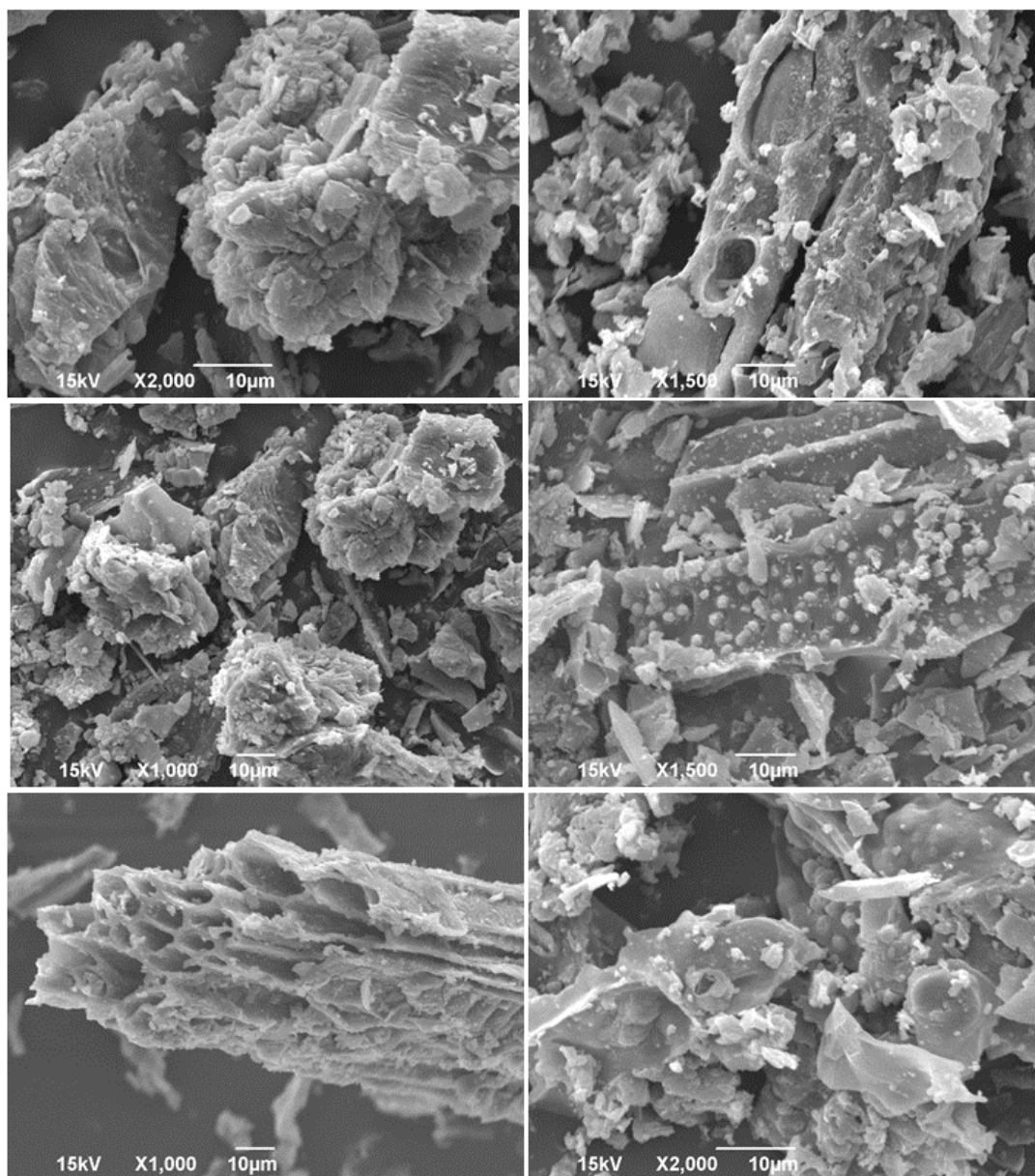
Slika 11. SEM mikrografija biouglja proizvedenog pirolizom duvana na 400 °C (levo) i 500 °C (desno).



Slika 12. SEM mikrografija biouglja proizvedenog pirolizom paradajza na 400 °C (levo) i 500 °C (desno).



Slika 13. Reprezentativne SEM mikrografije biouglja proizvedenog kopirolizom duvana i polimera na 500 °C.



Slika 14. Reprezentativne SEM mikrofografije biouglja proizvedenog kopirizom paradajza i polimera na 500 °C.

#### 5.4.7. Identifikacija površinskih funkcionalnih grupa (FTIR analiza)

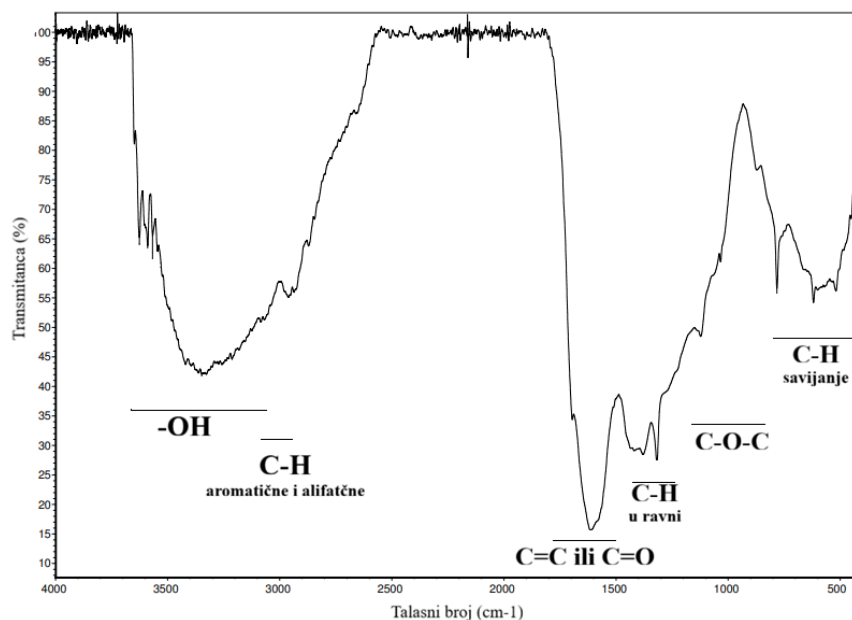
Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR) korišćena je za identifikaciju funkcionalnih grupa prisutnih u svim dobijenim uzorcima biouglja i čvstog ostatka, a FTIR spektri su prikazani na Slikama 15-20. Na ovim slikama su prikazani FTIR spektri biouglja koji je dobijen pirolizom biomase na 400 °C, kao i spektri koji opisuju promenu kod funkcionalnih grupa kada se polimeri dodaju biomasi na 500 °C. Biougalj dobijen pirolizom biomase na 500°C nije analiziran ovom metodom, jer se samo prisustvo funkcionalnih grupa ne menja sa promenom temperature pirolize sa 400 na 500°C, već samo intenzitet traka (Hu i dr.,

2022). Kako se polimeri PP i PE odlikuju veoma sličnom strukturom, mehanizmom termičke razgradnje i intreakcijama sa biomasom, FTIR spektri njihovih čvrstih ostataka dobijenih kopirolizom na 500 °C pokazuju gotovo identične pikove. Iz ovog razloga, FTIR spektri čvrstog ostataka biomase i PE, ujedno reprezentuje i proizvode dobijene kopirolizom biomase sa PP.

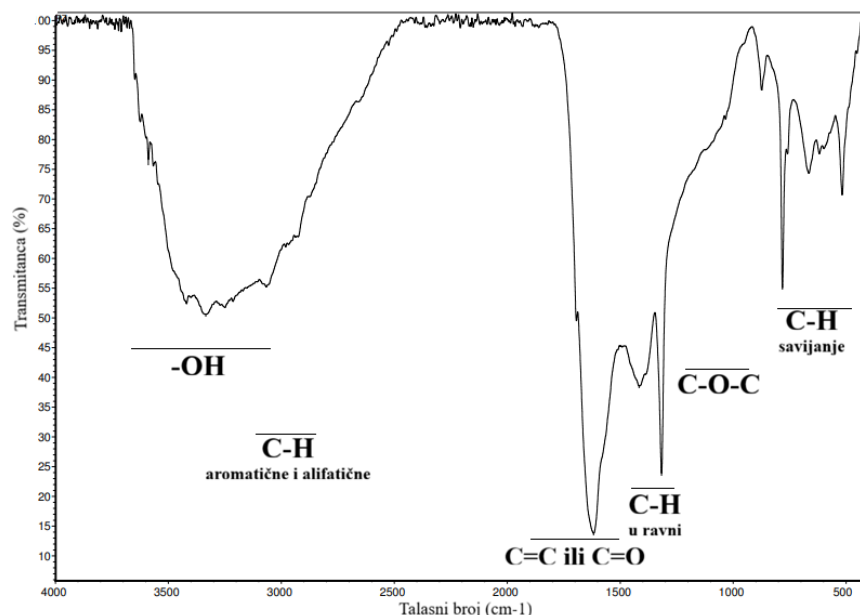
U FTIR spektrima biougljeva (Slike 15 i 16), pikovi u oblasti 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju istezanju –OH grupe molekula vode. Prisustvo ovih traka može se objasniti adsorpcijom vlage iz okoline nakon procesa pirolize, s obzirom na to da dehidracija predstavlja jednu od početnih faza termičke razgradnje celuloze i lignina (Mierzwa-Hersztek i dr., 2019). U istom području mogu se prepoznati i –OH vibracije fenolnih i alkoholnih grupa koje zaostaju u strukturi biouglja nakon termičkog procesa (Janu i dr., 2021).

U oblasti 2900-3100  $\text{cm}^{-1}$  uočavaju se trake koje odgovaraju C–H vibracijama, pri čemu se iznad 3000  $\text{cm}^{-1}$  javljaju aromatične, a ispod 3000  $\text{cm}^{-1}$  alifatične strukture. Ove funkcionalne grupe nastaju kao proizvodi termičke razgradnje biomase (Hadey i dr., 2022). Trake pronađene između 1500 i 1700  $\text{cm}^{-1}$  pripisuju se vibracijama istezanja C=C i C=O veza. Aromatične C=C veze ukazuju na razgradnju lignina (Mierzwa-Hersztek i dr., 2019), dok C=O trake mogu poticati od ketonskih jedinjenja ili nastati izomerizacijom jedinjenja sa hidroksilnim grupama (Janu i dr., 2021).

Opseg 1300-1450  $\text{cm}^{-1}$  karakterišu trake povezane sa istezanjem C–H veza u ravni, koje su česte kod proizvoda pirolize biomase (Hadey i dr., 2022). Signali oko 1100  $\text{cm}^{-1}$  pripisuju se simetričnom istezanju C–O–C veza estarskih grupa, karakterističnih za razgradnju celuloze i hemiceluloze. Slično tome, pikovi u oblasti 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  ukazuju na prisustvo C–O–C veza u derivatima organskih kiselina i alifatičnim jedinjenjima. Ovakve etarske veze predstavljaju tipične proizvode razgradnje polisaharida. Traka na oko 900  $\text{cm}^{-1}$  povezana je sa  $\beta$ -glikozidnim vezama nastalim deformacijom C–O–C grupa, dok region 400-900  $\text{cm}^{-1}$  obuhvata različite vibracije savijanja C–H veza (Janu i dr., 2021).



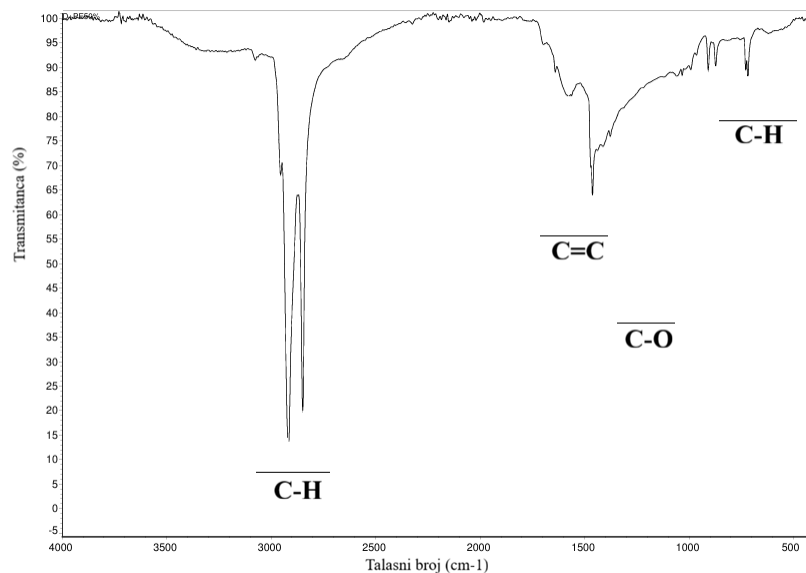
Slika 15. FTIR spektar biouglja dobijenog pirolizom duvana na 400 °C.



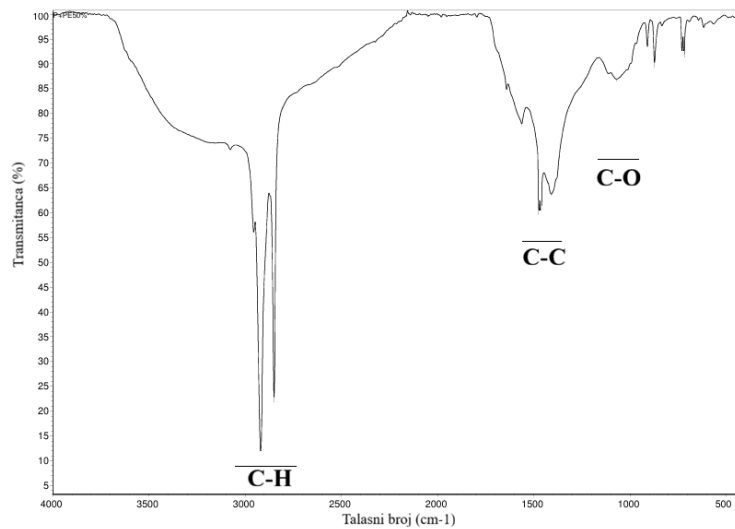
Slika 16. FTIR spektar biouglja dobijenog pirolizom paradajza na 400 °C.

Nakon dodatka polimera došlo je do značajnih promena u FTIR spektrima. U prethodnom delu je objašnjeno da je primećeno je da su spektri čvrstih ostataka sa PP i PE slični međusobno, što je i posledica njihove slične strukture i ponašanja pri termičkoj razgradnji. Kod uzoraka koji sadrže PE (što važi i za PP) trake u oblasti 3000–3700  $\text{cm}^{-1}$ , koje se vezuju za –OH grupe, gotovo su potpuno odsutne kod obe biomase (Slike 17 i 18). Ovo ukazuje na smanjen sadržaj vode, alkohola i fenolnih jedinjenja. Istovremeno, pojavili su se izraženi pikovi između 2900 i 3000  $\text{cm}^{-1}$ , karakteristični za alifatične C–H vibracije, što je tipično za razgradnju poliolefina. U oblasti 1400–1600  $\text{cm}^{-1}$  uočeno je više traka koji odgovaraju C=C dvostrukim vezama i C–H vibracijama u ravni, što ukazuje na prisustvo proizvoda razgradnje i biomase i polimera. Takođe, trake oko 1100  $\text{cm}^{-1}$  povezane sa C–O vezama bile su znatno slabije ili potpuno odsutne, što ukazuje na smanjenje oksigenisanih jedinjenja poput estara i organskih kiselina (Syakti, 2017). Ovakvi rezultati potvrđuju da dodatak PP i PE smanjuje sadržaj oksigenisanih funkcionalnih grupa u biouglju.

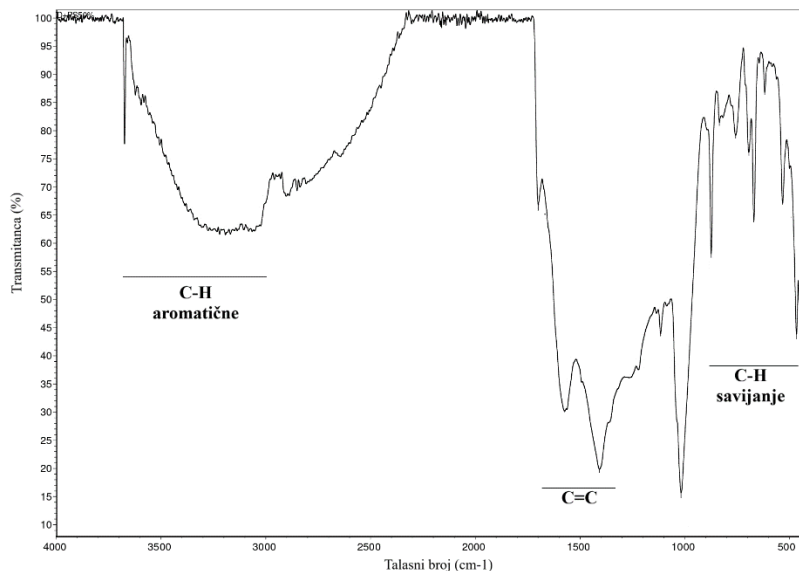
Kod smeša sa 50% PS spektri su zavisili od vrste biomase, ali su pokazivali slične karakteristične oblasti (Slike 19 i 20). Široke apsorpcione trake iznad 3000  $\text{cm}^{-1}$  pripadaju aromatičnim C–H vezama benzenskih prstenova (Syakti, 2017), dok su pikovi između 1350 i 1600  $\text{cm}^{-1}$  odgovarali istezanju aromatičnih C=C veza. U oblasti 400–900  $\text{cm}^{-1}$  uočene su karakteristične vibracije savijanja aromatičnih C–H veza (Huang i dr., 2021). Trake koje potiču od grupa sa kiseonikom, kao što su O–H i C–O veze, bile su veoma slabe ili prekrivene dominantnim aromatičnim trakama, što potvrđuje smanjenje redukciju kiseoničnih jedinjenja. Prisustvo traka povezanih sa benzenskim strukturama očekivano je zbog same strukture polistirena.



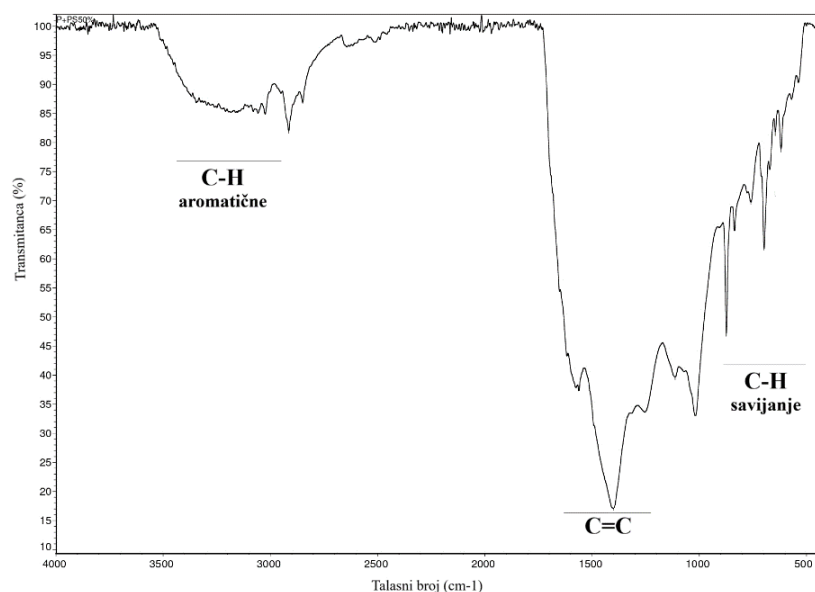
Slika 17. FTIR spektar čvrstog ostatka dobijenog kopirolizom duvana i PE.



Slika 18. FTIR spektar čvrstog ostatka dobijenog kopirolizom paradajza i PE.



Slika 19. FTIR spektar čvrstog ostatka dobijenog kopirolizom duvana i PS.



Slika 20. FTIR spektar čvrstog ostatka dobijenog kopirolizom paradajza i PS.

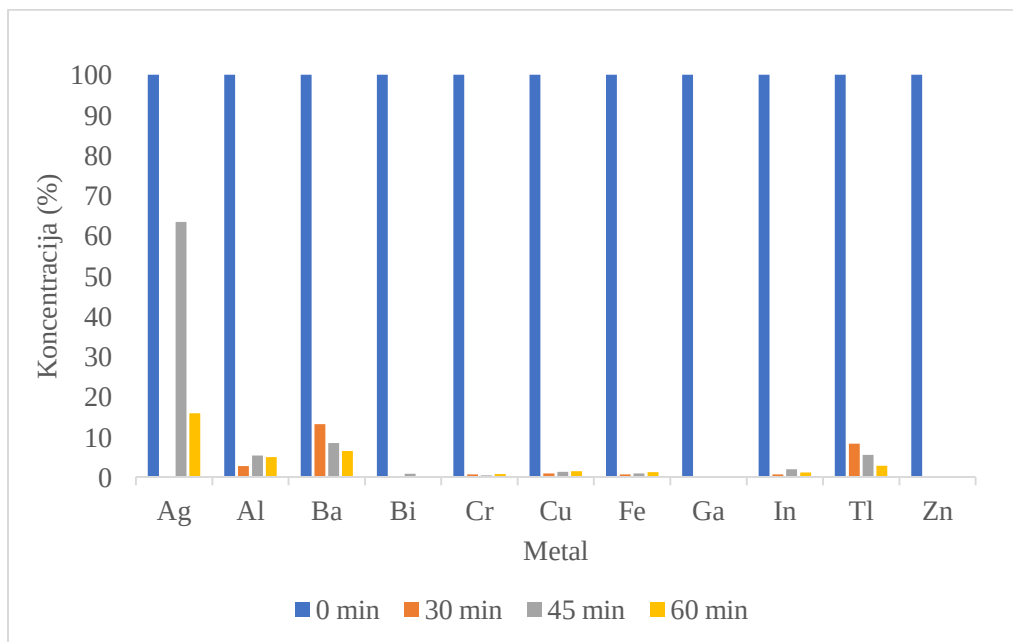
Uopšteno posmatrano, FTIR analiza je pokazala da i biougalj i kopirolitički ostaci sadrže veliki broj različitih funkcionalnih grupa različite polarnosti. Prisustvo polarnih grupa, kao što su hidroksilne i karbonilne, zajedno sa nepolarnim alifatičnim i aromatičnim ugljovodonicima, ukazuje na potencijal ovih materijala za primenu kao adsorbenata različitih zagađujućih supstanci (*Han i dr., 2024*). Funkcionalne grupe koje sadrže kiseonik, poput karboksilnih kiselina, fenola i estara, značajno utiču na hemijsku stabilnost i površinska svojstva biougla. Dodatak polimera tokom kopirolize doprinosi povećanom sadržaju vodonika, što dovodi do

smanjenja oksigenisanih jedinjenja i favorizuje formiranje ugljeničnih struktura bogatih ugljenikom (Adeniyi i dr., 2024). Posledično dolazi do smanjenja kiselosti biouglja (Nardella i dr., 2022) i povećanja njegove hidrofobnosti (Weldekidan i dr., 2022), čime se poboljšava stabilnost materijala u vodenim sredinama. Međutim, smanjenje polarnih kiseoničnih grupa može umanjiti kapacitet jonske razmene i sposobnost interakcije sa polarnim zagađujućim supstancama, dok se istovremeno povećava afinitet prema nepolarnim jedinjenjima, poput ulja, nafte i njenih derivate (Chen i dr., 2024).

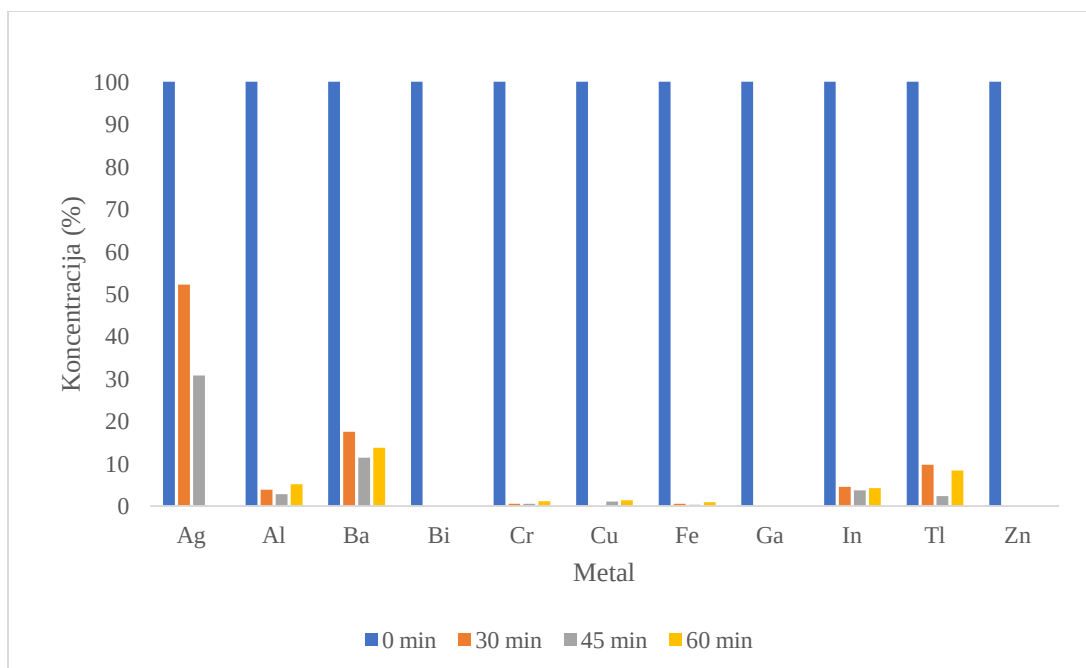
## 5.5. Adsorpciona svojstva biougljeva

### 5.5.1. Prečišćavanje vode zagađene teškim metalima

Za prečišćavanje vode zagađene teškim metalima korišćen je biouglj dobijen pirolizom paradajza na temperaturi od 400°C. Sadržaj određenih elemenata u korišćenom biouglju dat je u Tabeli 8. Elementi čije su se koncentracije pratile u zagađenoj vodi obuhvataju teške metale (Ag, Bi, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Tl i Zn), kao i Al i Ba. Rezultati dobijeni ICP-OES analizom uzoraka zagađene vode pre i posle mešanja sa biougljem paradajza u trajanju od 30, 45 i 60 minuta predstavljeni su na Slikama 24 (slatka voda) i 25 (slana voda).



Slika 24. Koncentracije elemenata u zagađenoj slatkoj vodi koncentracije 20 mg/dm<sup>3</sup>, pre i posle korišćenja biouglja od paradajza u toku 60 minuta.



Slika 25. Koncentracije elemenata u zagađenoj slanoj vodi koncentracije  $20 \text{ mg/dm}^3$ , pre i posle korišćenja biouglja od paradajza u toku 60 minuta.

Rezultati adsorpcionih ispitivanja pokazali su značajno smanjenje koncentracija pojedinih elemenata, među kojima su Al, Ba, Cr, Cu, Fe, In i Tl, čak i pri relativno kratkom kontaktu biouglja sa zagađenom vodom od 30 minuta. Kod elemenata kao što su Ag, Bi, Ga i Zn, u velikom broju eksperimenata zabeleženo je njihovo potpuno uklanjanje iz vodenog rastvora. Takođe, važno je primetiti da je biouglj od paradajza pokazao dobre adsorpcione osobine, što je u skladu sa velikom specifičnom površinom ovog biouglja (Tabela 10). Iz dobijenih rezultata se može zaključiti i da je biouglj kao adsorbens jednako efikasan i u slatkoj i slanoj vodi. Eksperimenti u kojima je mešanje biouglja i zagađene vode trajalo 45 i 60 minuta pokazali su jako slične ili iste rezultate, uz postepeno otpuštanje ili deosrpciju pojedinih elemenata iz biouglja u vodu, što se može videti na Slikama 24 i 25.

Sa promenom koncentracije početnog rastvora zagađene vode na  $15 \text{ mg/dm}^3$  i  $10 \text{ mg/dm}^3$  trend adsorpcije svakog od ispitivanih elemenata je ostao isti. Iz tog razloga, adsorpcija u rastvorima ovih koncentracija nije predstavljena na posebnim graficima. Parametri koji opisuju adsorpciju u sve tri koncentracije zagađene vode dati su u daljem tekstu.

Adsorpcione procese najbolje opisuju adsorpcioni parametri kao što su efikasnost adsorpcije AR, izražena kao procenat uklanjanja zagađujuće supstance, i procenat preostale koncentracije zagađujuće supstance u rastvoru, RC. Ovi parametri su prikazani u Tabeli 11 za slatku vodu, a u Tabelu 12 za slanu vodu zagađenu teškim metalima.

Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti veoma visoka efikasnost uklanjanja ispitivanih elemenata iz slatke vode, pri čemu su vrednosti adsorpcione efikasnosti (AR) za većinu elemenata prelazile 90%, nezavisno od početne koncentracije rastvora ( $10$ ,  $15$  i  $20 \text{ mg/dm}^3$ ) i vremena kontakta (30, 45 i 60 minuta). Posebno se izdvajaju Ga i Zn, gde je došlo do potpunog uklanjanja (100%) u svim ispitivanim uzorcima. Smanjenje početne koncentracije rastvora nije dovelo do povećanja efikasnosti uklanjanja svih elemenata, što ukazuje na složenost

procesa i moguće međusobne interakcije metalnih jona u ovako složenom sistemu. Dobijeni rezultati ukazuju i na značajan potencijal ispitivane i primenjene metode za uklanjanje metala zagađujućih slatkih voda, pri čemu je visoka efikasnost za većinu elemenata ostvarena već nakon 30 minuta mešanja sa biougljem paradajza kao adsorbensom.

Slično kao kod slatke vode, rezultati dobijeni mešanjem biouglja i slane vode zagađene teškim metalima prikazuju visoku efikasnost uklanjanja ispitivanih metala. Vrednosti adsorpcione efikasnosti (AR) za većinu elemenata su prelazile 90%, i to ponovo nezavisno od početne koncentracije rastvora (10, 15 i 20 mg/dm<sup>3</sup>) i vremena kontakta adsorbensa i zagađene vode (30, 45 i 60 minuta). Za metale Ga i Zn je zabeleženo potpuno uklanjanje (100%) u svim uzorcima, dok je za Bi takođe ostvarena veoma visoka efikasnost, sa vrednostima od 98,51 do 100%. Dobijeni rezultati i ovde potvrđuju značajan potencijal ove metode u remedijaciji zagađene slane vode, uprkos prisustvu rastvorenih soli koje mogu uticati na dostupnost aktivnih mesta i hemijske oblike metalnih jona u rastvoru.

Na osnovu svih dobijenih rezultata, može se zaključiti da je vreme mešanja zagađene vode i biouglja od 30 minuta dovoljno i optimalno za uklanjanje ispitivanih elemenata iz zagađenih voda, kako slatkih, tako i slanih. Efikasnost biouglja kao adsorbensa se može pripisati njegovoj velikoj specifičnoj površini, poroznosti, prisutnim funkcionalnim grupama, kao i naelektrisanju, što omogućava vezivanje raznih jedinjenja.

Tabela 11. Adsorpcijski parametri kod slatke vode zagađene teškim metalima

| <b>Rastvor početne koncentracije 20 mg/dm<sup>3</sup></b> |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
|-----------------------------------------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
|                                                           | Ag     | Al    | Ba    | Bi     | Cr    | Cu    | Fe    | Ga     | In    | Tl    | Zn     |
| 30 min                                                    |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
| RC (%)                                                    | 0.00   | 2.72  | 13.14 | 0.00   | 0.67  | 0.90  | 0.64  | 0.00   | 0.64  | 8.32  | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 100.00 | 97.28 | 86.86 | 100.00 | 99.33 | 99.10 | 99.36 | 100.00 | 99.36 | 91.68 | 100.00 |
| 45 min                                                    |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
| RC (%)                                                    | 63.44  | 5.37  | 8.50  | 0.82   | 0.44  | 1.28  | 0.91  | 0.00   | 1.97  | 5.54  | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 36.56  | 94.63 | 91.50 | 99.18  | 99.56 | 98.72 | 99.09 | 100.00 | 98.03 | 94.46 | 100.00 |
| 60 min                                                    |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
| RC (%)                                                    | 15.85  | 5.00  | 6.47  | 0.00   | 0.75  | 1.46  | 1.25  | 0.00   | 1.16  | 2.80  | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 84.15  | 95.00 | 93.53 | 100.00 | 99.25 | 98.54 | 98.75 | 100.00 | 98.84 | 97.20 | 100.00 |
| <b>Rastvor početne koncentracije 15 mg/dm<sup>3</sup></b> |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
| 30 min                                                    |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
| RC (%)                                                    | 0.00   | 5.71  | 10.06 | 0.00   | 0.58  | 1.83  | 1.15  | 0.00   | 1.41  | 4.05  | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 100.00 | 94.29 | 89.94 | 100.00 | 99.42 | 98.17 | 98.85 | 100.00 | 98.59 | 95.95 | 100.00 |
| 45 min                                                    |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
| RC (%)                                                    | 0.00   | 4.64  | 6.80  | 28.53  | 0.49  | 1.02  | 0.88  | 0.00   | 2.01  | 3.63  | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 100.00 | 95.36 | 93.20 | 71.47  | 99.51 | 98.98 | 99.12 | 100.00 | 97.99 | 96.37 | 100.00 |
| 60 min                                                    |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
| RC (%)                                                    | 0.00   | 3.70  | 6.02  | 0.00   | 0.50  | 1.21  | 1.02  | 0.00   | 1.16  | 1.30  | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 100.00 | 96.30 | 93.98 | 100.00 | 99.50 | 98.79 | 98.98 | 100.00 | 98.84 | 98.70 | 100.00 |
| <b>Rastvor početne koncentracije 10 mg/dm<sup>3</sup></b> |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
| 30 min                                                    |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
| RC (%)                                                    | 0.00   | 6.52  | 5.64  | 0.00   | 0.66  | 1.62  | 1.53  | 0.00   | 1.46  | 1.81  | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 100.00 | 93.48 | 94.36 | 100.00 | 99.34 | 98.38 | 98.47 | 100.00 | 98.54 | 98.19 | 100.00 |
| 45 min                                                    |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
| RC (%)                                                    | 19.86  | 5.75  | 3.58  | 0.22   | 0.58  | 1.59  | 1.72  | 0.00   | 2.80  | 0.90  | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 80.14  | 94.25 | 96.42 | 99.78  | 99.42 | 98.41 | 98.28 | 100.00 | 97.20 | 99.10 | 100.00 |
| 60 min                                                    |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |        |
| RC (%)                                                    | 4.15   | 3.85  | 3.37  | 1.00   | 0.70  | 1.09  | 1.36  | 0.00   | 2.29  | 2.05  | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 95.85  | 96.15 | 96.63 | 99.00  | 99.30 | 98.91 | 98.64 | 100.00 | 97.71 | 97.95 | 100.00 |

Tabela 12. Adsorpcioni parametri kod slane vode zagađene teškim metalima

| <b>Rastvor početne koncentracije 20 mg/dm<sup>3</sup></b> |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
|-----------------------------------------------------------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|
|                                                           | Ag     | Al    | Ba    | Bi     | Cr     | Cu     | Fe    | Ga     | In    | Tl     | Zn     |
| 30 min                                                    |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
| RC (%)                                                    | 52.22  | 3.89  | 17.52 | 0.00   | 0.55   | 0.00   | 0.54  | 0.00   | 4.53  | 9.71   | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 47.78  | 96.11 | 82.48 | 100.00 | 99.45  | 100.00 | 99.46 | 100.00 | 95.47 | 90.29  | 100.00 |
| 45 min                                                    |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
| RC (%)                                                    | 30.77  | 2.78  | 11.37 | 0.00   | 0.51   | 1.05   | 0.32  | 0.00   | 3.70  | 2.37   | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 69.23  | 97.22 | 88.63 | 100.00 | 99.49  | 98.95  | 99.68 | 100.00 | 96.30 | 97.63  | 100.00 |
| 60 min                                                    |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
| RC (%)                                                    | 0.00   | 5.13  | 13.71 | 0.00   | 1.15   | 1.38   | 0.90  | 0.00   | 4.20  | 8.36   | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 100.00 | 94.87 | 86.29 | 100.00 | 98.85  | 98.62  | 99.10 | 100.00 | 95.80 | 91.64  | 100.00 |
| <b>Rastvor početne koncentracije 15 mg/dm<sup>3</sup></b> |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
| 30 min                                                    |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
| RC (%)                                                    | 32.10  | 4.57  | 12.14 | 0.00   | 0.59   | 1.04   | 1.91  | 0.00   | 17.53 | 4.21   | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 67.90  | 95.43 | 87.86 | 100.00 | 99.41  | 98.96  | 98.09 | 100.00 | 82.47 | 95.79  | 100.00 |
| 45 min                                                    |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
| RC (%)                                                    | 9.84   | 7.57  | 9.99  | 0.00   | 1.29   | 2.66   | 1.11  | 0.00   | 11.83 | 0.00   | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 90.16  | 92.43 | 90.01 | 100.00 | 98.71  | 97.34  | 98.89 | 100.00 | 88.17 | 100.00 | 100.00 |
| 60 min                                                    |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
| RC (%)                                                    | 4.27   | 7.87  | 10.06 | 1.49   | 1.00   | 0.00   | 1.71  | 0.00   | 6.21  | 0.00   | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 95.73  | 92.13 | 89.94 | 98.51  | 99.00  | 100.00 | 98.29 | 100.00 | 93.79 | 100.00 | 100.00 |
| <b>Rastvor početne koncentracije 10 mg/dm<sup>3</sup></b> |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
| 30 min                                                    |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
| RC (%)                                                    | 24.90  | 8.60  | 10.08 | 0.00   | 2.28   | 0.00   | 0.89  | 0.00   | 20.08 | 0.00   | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 75.10  | 91.40 | 89.92 | 100.00 | 97.72  | 100.00 | 99.11 | 100.00 | 79.92 | 100.00 | 100.00 |
| 45 min                                                    |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
| RC (%)                                                    | 0.00   | 6.43  | 9.63  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.13  | 0.00   | 8.51  | 1.87   | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 100.00 | 93.57 | 90.37 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 99.87 | 100.00 | 91.49 | 98.13  | 100.00 |
| 60 min                                                    |        |       |       |        |        |        |       |        |       |        |        |
| RC (%)                                                    | 0.00   | 9.42  | 9.43  | 0.00   | 0.91   | 0.00   | 1.43  | 0.00   | 7.62  | 0.00   | 0.00   |
| AR (%)                                                    | 100.00 | 90.58 | 90.57 | 100.00 | 99.09  | 100.00 | 98.57 | 100.00 | 92.38 | 100.00 | 100.00 |

### 5.5.2 Prečišćavanje vode zagađene pesticidom i antibioticima

Parametri koji opisuju efikasnost adsorpcije biouglja duvana i paradajza dobijenog na temperaturi od 400°C u vodama zagađenim pesticidom azoksistrobinom, i antibioticima sulfametoksazolom i sulfisoksazolom su dati u Tabelama 11, 12 i 13. Ovi parametri jasno pokazuju promene koncentracija zagađujućih supstanci u toku 60 min mešanja sa biougljem kao adsorbensom.

Efikasnost uklanjanja pesticida azoksistrobina iz vodenog rastvora praćena je nakon 30, 45 i 60 min kontakta sa biougljem, a rezultati su prikazani u Tabeli 13. Biouglj dobijen pirolizom duvana pokazao je najveću efikasnost adsorpcije nakon 30 min, kada je uklonjeno 84,17% azoksistrobina, dok je preostala koncentracija pesticida u rastvoru bila 15,83%. Tada je zabeležen i najveći adsorpcioni kapacitet ( $Q_t$ ) od 329,65  $\mu\text{g/g}$ , uz koeficijent raspodele ( $K_d$ ) od 106,58  $\text{dm}^3/\text{kg}$ . Povećanjem vremena kontakta na 45 i 60 min uočeno je blagi pad efikasnosti uklanjanja antibiotika, pri čemu su ostvarene vrednosti od 72,34%, odnosno 65,85%. Istovremeno, adsorpcioni kapacitet smanjen je na 288,72  $\mu\text{g/g}$  nakon 45 minuta, odnosno na 269,59  $\mu\text{g/g}$  nakon 60 min, dok je koeficijent raspodele opao na 40,40  $\text{dm}^3/\text{kg}$ . Ovakav trend može ukazivati na mogućnost delimične desorpcije prethodno adsorbovanih molekula azoksistrobina sa površine biouglja. Dobijeni rezultati ukazuju da se najveća efikasnost uklanjanja azoksistrobina primenom biouglja od duvana postiže već nakon 30 minuta.

Tabela 13. Adsorpcioni parametri kod vode zagađene pesticidom azoksistrobinom

| Vreme (min) | AR (%) | RC (%) | $Q_t$ ( $\mu\text{g/g}$ ) | $K_d$ ( $\text{dm}^3/\text{kg}$ ) |
|-------------|--------|--------|---------------------------|-----------------------------------|
| Duvan       |        |        |                           |                                   |
| 0           | 0      | 100    | 0                         | 0                                 |
| 30          | 84.17  | 15.83  | 329.65                    | 106.58                            |
| 45          | 72.34  | 27.66  | 288.72                    | 53.41                             |
| 60          | 65.85  | 34.15  | 269.59                    | 40.40                             |
| Paradajz    |        |        |                           |                                   |
| 0           | 0      | 100    | 0                         | 0                                 |
| 30          | 77.72  | 22.28  | 283.15                    | 70.13                             |
| 45          | 96.82  | 3.18   | 350.16                    | 606.83                            |
| 60          | 96.06  | 3.94   | 348.09                    | 487.54                            |

Efikasnost adsorpcije, izražena kao procenat uklanjanja zagađujuće supstance (AR),  $AR = (C_o - C_t)/C_o \times 100$ , procenat preostale koncentracije zagađujuće supstance u rastvoru (RC,  $\%RC = C_t/C_o \times 100\%$ , adsorpcioni kapacitet u određenom vremenskom trenutku ( $Q_t$ ),  $Q_t = (C_o - C_t) \times V_t/m$ , i koeficijent raspodele ( $K_d$ ),  $K_d = Q_t/C_t$ ;  $C_o$  – početna koncentracija supstance;  $C_t$  – koncentracija supstance u datom vremenu;  $V_t$  – zapremina u datom vremenu;  $m$  – masa biouglja u suspenziji.

Nasuprot tome, biouglj dobijen pirolizom paradajza pokazao je drugačiji trend adsorpcije, koji se karakteriše povećanjem efikasnosti uklanjanja azoksistrobina sa produženjem vremena kontakta do 45 min. Nakon 30 min uklonjeno je 77,72% pesticida, uz adsorpcioni

kapacitet od 283,15  $\mu\text{g/g}$  i koeficijent raspodele od 70,13  $\text{dm}^3/\text{kg}$ . Produženjem vremena kontakta na 45 min efikasnost uklanjanja značajno se povećala i dostigla 96,82%, pri čemu je preostala koncentracija azoksistrobina u rastvoru iznosila 3,18%. U toku ovog vremena zabeležene su i najveće vrednosti adsorpcionog kapaciteta (350,16  $\mu\text{g/g}$ ) i koeficijenta raspodele (606,83  $\text{dm}^3/\text{kg}$ ). Nakon 60 min efikasnost uklanjanja ostala je na približno istom nivou (96,06%), uz neznatno smanjenje adsorpcionog kapaciteta na 348,09  $\mu\text{g/g}$ .

Parametri dobijeni u eksperimentu adsorpcije sulfametoksazola dati su u Tabeli 14. Biougalj duvana pokazao je izuzetno visoku efikasnost uklanjanja sulfametoksazola već nakon 30 min, kada je iz rastvora uklonjeno 95,86% antibiotika, dok je u rastvoru ostalo 4,14% ove supstance. U istom vremenskom intervalu adsorpcioni kapacitet ( $Q_t$ ) iznosio je 297,41  $\mu\text{g/g}$ , dok je koeficijent raspodele ( $K_d$ ) dostigao vrednost od 203,52  $\text{dm}^3/\text{kg}$ . Produženjem vremena kontakta na 45 min efikasnost uklanjanja ostala je gotovo nepromenjena i iznosila je 95,80%, dok je nakon 60 min zabeleženo blago smanjenje na 94,59%. Istovremeno, adsorpcioni kapacitet pokazao je postepeno povećanje, do vrednosti od 301,75  $\mu\text{g/g}$  nakon 45 minuta i 310,71  $\mu\text{g/g}$  nakon 60 min.

Tabela 14. Adsorpcioni parametri kod vode zagađene sulfametoksazolom

| Vreme (min) | AR (%) | RC (%) | $Q_t$ ( $\mu\text{g/g}$ ) | $K_d$ ( $\text{dm}^3/\text{kg}$ ) |
|-------------|--------|--------|---------------------------|-----------------------------------|
| Duvan       |        |        |                           |                                   |
| 0           | 0      | 100    | 0                         | 0                                 |
| 30          | 95.86  | 4.14   | 297.41                    | 203.52                            |
| 45          | 95.80  | 4.20   | 301.75                    | 235.74                            |
| 60          | 94.59  | 5.41   | 310.71                    | 375.60                            |
| Paradajz    |        |        |                           |                                   |
| 0           | 0      | 100    | 0                         | 0                                 |
| 30          | 91.06  | 8.94   | 307.58                    | 210.48                            |
| 45          | 92.17  | 7.83   | 312.06                    | 243.80                            |
| 60          | 94.94  | 5.06   | 321.34                    | 388.45                            |

Biougalj dobijen pirolizom paradajza takođe je pokazao veoma dobre adsorpcione karakteristike, ali sa nešto drugačijim trendom u zavisnosti od vremena. Nakon 30 min uklonjeno je 91,06% sulfametoksazola. Adsorpcioni kapacitet u ovom vremenskom intervalu iznosio je 307,58  $\mu\text{g/g}$ , uz koeficijent raspodele od 210,48  $\text{dm}^3/\text{kg}$ . Produženjem vremena kontakta na 45 minuta efikasnost uklanjanja povećala se na 92,17%, dok su adsorpcioni kapacitet i koeficijent raspodele dostigli 312,06  $\mu\text{g/g}$  i 243,80  $\text{dm}^3/\text{kg}$ , redom. Najveća efikasnost uklanjanja sulfametoksazola zabeležena je nakon 60 min i iznosila je 94,94%, pri čemu je preostala koncentracija antibiotika u rastvoru smanjena na 5,06%. U istom vremenu ostvaren je najveći adsorpcioni kapacitet od 321,34  $\mu\text{g/g}$ , kao i najveći koeficijent raspodele od 388,45  $\text{dm}^3/\text{kg}$ . Dobijeni rezultati ukazuju na postepeno povećanje efikasnosti uklanjanja sulfametoksazola sa produženjem vremena kontakta sa biougljem.

Adsorpcioni parametri koji opisuju adsorpciju sulfisoksazola prikazani su u Tabeli 15. Biougalj od duvana pokazao je visoku efikasnost uklanjanja sulfisoksazola već nakon 30 min, kada je uklonjeno 82,41% ovog antibiotika, dok je preostala koncentracija iznosila 17,59% od

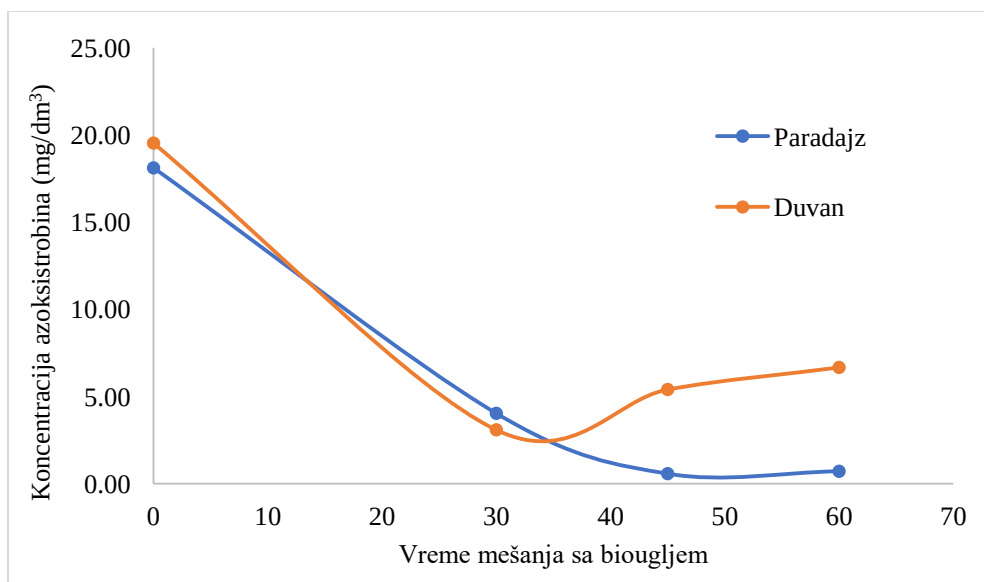
početne vrednosti. Za to vreme mešanja, adsorpcioni kapacitet ( $Q_t$ ) iznosio je 399,20  $\mu\text{g/g}$ , dok je koeficijent raspodele ( $K_d$ ) imao vrednost od 2899,37  $\text{dm}^3/\text{kg}$ . Produženjem vremena kontakta na 45 min zabeleženo je blago povećanje efikasnosti uklanjanja na 83,66%, uz adsorpcioni kapacitet od 398,15  $\mu\text{g/g}$  i koeficijent raspodele od 1996,77  $\text{dm}^3/\text{kg}$ . Nakon 60 min ostvarena je najveća efikasnost uklanjanja od 84,03%, pri čemu je preostala koncentracija antibiotika u rastvoru iznosila 15,97%. Za ovih 60 min, zabeležen je i najveći adsorpcioni kapacitet od 401,76  $\mu\text{g/g}$ , dok je prijavljeni koeficijent raspodele dostigao vrednost od 76011,72  $\text{dm}^3/\text{kg}$ . Relativno male promene efikasnosti uklanjanja i adsorpcionog kapaciteta tokom ispitivanog perioda ukazuju na to da se najveći deo uklanjanja sulfisoksazola ostvaruje već tokom prvih 30 min.

Biougaj paradajza pokazao je izuzetno visoku efikasnost uklanjanja sulfisoksazola, pri čemu je već nakon 30 min uklonjeno 99,32% antibiotika, dok je preostala koncentracija u rastvoru iznosila svega 0,68%. Adsorpcioni kapacitet iznosio je 396,74  $\mu\text{g/g}$ . Nakon 45 min zabeleženo je minimalno smanjenje efikasnosti uklanjanja na 99,01%. Produženjem vremena kontakta na 60 min efikasnost uklanjanja povećala se na 99,97%, što predstavlja gotovo potpuno uklanjanje sulfisoksazola iz rastvora.

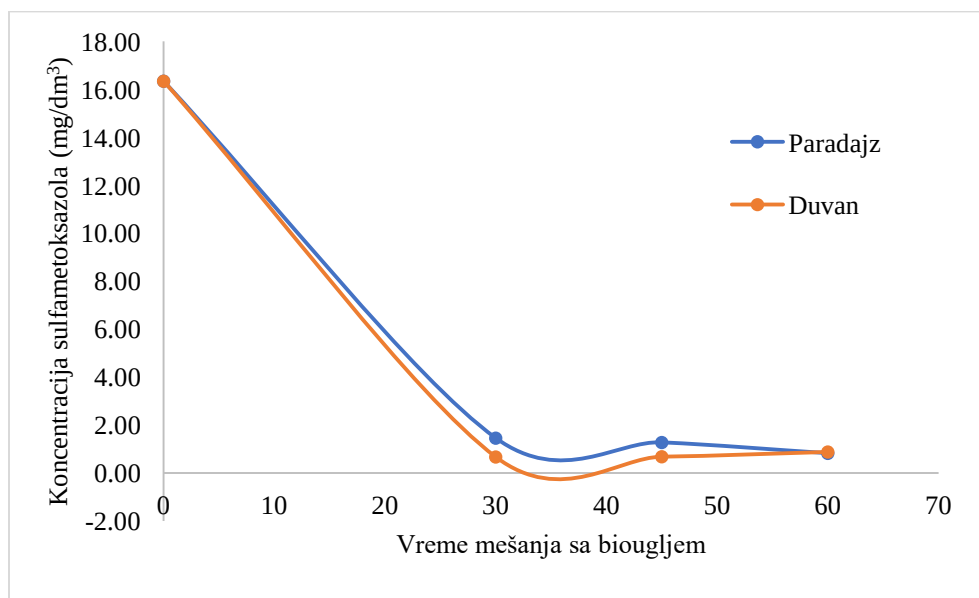
Tabela 15. Adsorpcioni parametri kod vode zagađene sulfisoksazolom

| Vreme (min) | AR (%) | RC (%) | $Q_t$ ( $\mu\text{g/g}$ ) | $K_d$ ( $\text{dm}^3/\text{kg}$ ) |
|-------------|--------|--------|---------------------------|-----------------------------------|
| Duvan       |        |        |                           |                                   |
| 0           | 0      | 100    | 0                         | 0                                 |
| 30          | 82.41  | 17.59  | 399.20                    | 2899.37                           |
| 45          | 83.66  | 16.34  | 398.15                    | 1996.77                           |
| 60          | 84.03  | 15.97  | 401.76                    | 76011.72                          |
| Paradajz    |        |        |                           |                                   |
| 0           | 0      | 100    | 0                         | 0                                 |
| 30          | 99.32  | 0.68   | 396.74                    | 2881.45                           |
| 45          | 99.01  | 0.99   | 395.69                    | 1984.43                           |
| 60          | 99.97  | 0.03   | 399.28                    | 75541.98                          |

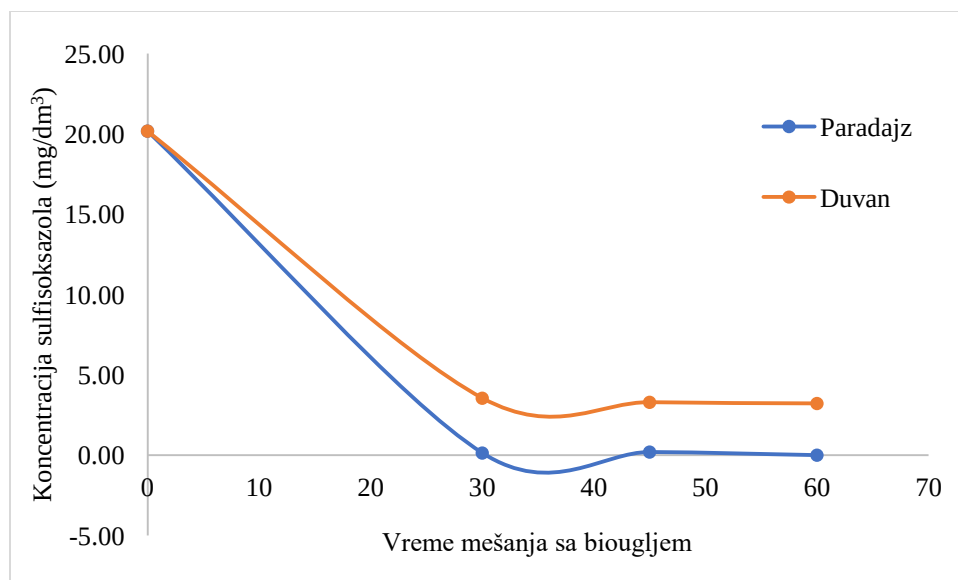
Promene koncentracija ispitivanih zagađujućih supstanci u toku 60 minuta mešanja sa biougajem od duvana i paradajza kao adsorbensima predstavljene su na Slikama 26-28.



Slika 26. Promena koncentracije azoksistrobina u rastvoru nakon mešanja sa biogljem u toku 60 min.



Slika 27. Promena koncentracije sulfametoksazola u rastvoru nakon mešanja sa biogljem u toku 60 min.



Slika 28. Promena koncentracije sulfisoksazola u rastvoru nakon mešanja sa biougljem u toku 60 min.

Na osnovu rezultata adsorpcionih ispitivanja utvrđeno je da biougljevi dobijeni pirolizom stabljika duvana i paradajza pokazuju značajan potencijal za uklanjanje organskih zagađujućih supstanci iz vodenih rastvora, pri čemu efikasnost adsorpcije zavisi od vrste zagađujućeg jedinjenja, porekla biouglja i vremena kontakta. Najveća efikasnost uklanjanja zabeležena je za sulfisoksazol primenom biouglja od paradajza (99,97%), dok su oba ispitivana biouglja pokazala visoku efikasnost uklanjanja sulfametoksazola (94,59-94,94%) nakon 60 min. U slučaju azoksistrobina, biougalj od paradajza takođe je pokazao bolje adsorpcione karakteristike, sa efikasnošću uklanjanja od 96,06% nakon 60 minuta, dok je biougalj od duvana najveću efikasnost ostvario već nakon 30 minuta (84,17%). Dobijeni rezultati ukazuju na to da biougalj od paradajza pokazuje veću efikasnost uklanjanja ispitivanih zagađujućih supstanci. To može biti povezano sa njegovom razvijenijom poroznom strukturom i većom specifičnom površinom (Tabela 10). Takođe, visoka efikasnost uklanjanja pojedinih jedinjenja već nakon 30 min ukazuje na mogućnost primene relativno kratkog vremena kontakta, što je značajno za optimizaciju procesa prečišćavanja voda.

Razlike u efikasnosti uklanjanja azoksistrobina, sulfametoksazola i sulfisoksazola mogu se objasniti njihovim različitim fizičko-hemijskim svojstvima, prvenstveno polarnošću, rastvorljivošću u vodi, stepenom jonizacije i molekulskom strukturom, koji značajno utiču na afinitet ovih jedinjenja prema površini biouglja (*Du I dr.*, 2023). Adsorpcija ispitivanih organskih zagađujućih supstanci predstavlja složen proces koji može uključivati hidrofobne interakcije, formiranje vodoničnih veza, elektrostatičke interakcije,  $\pi$ - $\pi$  interakcije između aromatičnih struktura adsorbata i adsorbenta, kao i popunjavanje pora biouglja (*Uhlemann i dr.*, 2021). Prisustvo aromatičnih ugljeničnih struktura i površinskih funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik, identifikovanih FTIR analizom biougljeva, može doprineti ostvarivanju različitih interakcija sa molekulima ispitivanih antibiotika i pesticida (*Marti i dr.*, 2016.). Sa druge strane, relativno velika molekulaska struktura azoksistrobina može ograničiti njegov pristup unutrašnjim adsorpcionim mestima, naročito u mikroporama biouglja, čime se potencijalno smanjuje efikasnost adsorpcije u poređenju sa pojedinim manjim organskim molekulima.

## 6. ZAKLJUČCI

Ova doktorska disertacija bila je usmerena na optimizaciju pirolize poljoprivrednog otpada poreklom od stabljika i ostalih delova biljaka duvana i paradajza, koje nemaju dalju primenu, sa ciljem dobijanja biouglja koji može imati značajnu primenu u energetici, zaštiti životne sredine i tretmanu zagađenih voda. Istraživanje je obuhvatilo detaljno proučavanje procesa pirolize, kao i uticaja različitih procesnih parametara na fizičko-hemijske karakteristike dobijenih materijala. Pored otpadne biomase, posebna pažnja je posvećena plastičnom otpadu koji je dominantan i široko rasprostranjen i samim tim predstavlja veliki problem u životnoj sredini. Polimeri poput polietilena, polipropilena i polistirena su korišćeni za kopirolizu sa otpadnom biomasom, u cilju poboljšanja pirolitičkih proizvoda i smanjenja oba tipa otpada u životnoj sredini. Ove vrste plastičnih polimera su najučestaliji među polimerima zato što su od njih uglavnom proizvedene razne kese, ambalaže i pakovanja. Poseban značaj ovog rada ogleda se u povezivanju problema upravljanja poljoprivrednim i plastičnim otpadom sa proizvodnjom funkcionalnih ugljeničnih materijala, čime se doprinosi razvoju održivih tehnologija i konceptu cirkularne ekonomije.

Dobijeni rezultati pokazali su da hemijski sastav i struktura biomase imaju veoma važnu ulogu tokom procesa termičke razgradnje i direktno utiču na osobine nastalog biouglja. Termogravimetrijska analiza ukazala je da se glavna faza razgradnje biomase odvija u temperaturnom opsegu između 309 i 320 °C, dok se pri višim temperaturama formiraju stabilnije aromatične strukture bogate ugljenikom. Uočeno je da biomasa paradajza pokazuje nešto veću termičku stabilnost u poređenju sa duvanom. Takvo ponašanje ukazuje na mogućnost dobijanja većeg prinosa biouglja i čvrstih ostataka.

Fizičko-hemijska karakterizacija dobijenih biougljeva pokazala je da temperatura procesa značajno utiče na razvoj strukture i površinskih karakteristika materijala. SEM analiza ukazala je na očuvanje lignocelulozne strukture biomase pri nižim temperaturama pirolize, dok je pri višim temperaturama došlo do deformacije strukture i razvoja poroznosti. BET analiza pokazala je povećanje specifične površine i zapremine pora kod određenih uzoraka, posebno nakon procesa kopirolize sa polimerima. Razvijena porozna struktura i povećana specifična površina predstavljaju veoma važne karakteristike biouglja, jer direktno utiču na njegova adsorpciona svojstva i mogućnost vezivanja različitih molekula ili zagađujućih supstanci, kao i ciljanu modifikaciju biouglja u određene svrhe. FTIR analiza potvrdila je prisustvo različitih funkcionalnih grupa na površini biouglja, uključujući hidroksilne, karbonilne i aromatične strukture. Takođe, pozitivan efekat dodatka polimera je potvrđen upravo FTIR analizom, gde je uočena redukcija kiseoničnih jedinjenja. Sa povišenjem temperature procesa primećeno je smanjenje sadržaja kiseoničnih funkcionalnih grupa i povećanje stepena aromatizacije materijala. Ove promene ukazuju na povećanu stabilnost biouglja i veći sadržaj ugljenika, što je značajno kako sa energetskeg aspekta, tako i sa aspekta dugotrajne stabilnosti materijala u životnoj sredini.

Poseban doprinos istraživanja odnosi se na ispitivanje procesa kopirolize biomase sa različitim vrstama plastičnog otpada, uključujući polipropilen, polietilen, polistiren i njihove mešavine. Rezultati su pokazali da prisustvo polimera tokom procesa može značajno uticati na kvalitet dobijenog biouglja. Uočeno je povećanje sadržaja ugljenika i toplotne moći, kao i promene u morfologiji i poroznosti materijala. Polimeri tokom termičke razgradnje deluju kao donori vodonika, čime doprinose stabilizaciji reaktivnih fragmenata nastalih iz biomase i smanjenju sadržaja kiseoničnih jedinjenja. Na taj način kopiroliza omogućava dobijanje biouglja

unapređenih karakteristika i istovremeno predstavlja efikasan način iskorišćenja polimernog otpada.

Rezultati dobijeni ispitivanjem toplotne moći klasifikovali su biougalj i kopirolitičke čvrste ostatke u čvrsta goriva poput drveta, uglja, a neke vrednosti su dosegle i mrke ugljeve. Ove osobine su u uskoj vezi sa visokim sadržajem ugljenika u biougljevima i ostacima. Bitno je naglasiti da su ove gorive karakteristike pokazale visok potencijal dobijenih biougljeva i ostataka kao čvrstih goriva, što doprinosi cirkularnoj ekonomiji i većoj iskoristivosti energije.

Značajan deo istraživanja bio je posvećen ispitivanju adsorpcionih svojstava dobijenih biougljeva. Rezultati su pokazali da biougalj efikasno uklanja različite organske i neorganske zagađujuće supstance iz vodenih rastvora, uključujući teške metale, pesticide i antibiotike. Posebno visok stepen adsorpcije postignut je kod antibiotika sulfametoksazila i sulfisoksazol, kao i kod pesticida (fungicida) azoksistrobina. U mnogim slučajevima sniženje koncentracije zagađujućih supstanci ostvareno je već nakon kratkog vremena kontakta između biouglja i rastvora, što ukazuje na veoma dobru adsorpcionu sposobnost materijala. Biougalj od paradajza pokazao je veću efikasnost adsorpcije u poređenju sa biougljem od duvana, što se može povezati sa razvijenijom poroznom strukturom, većom specifičnom površinom i većim brojem dostupnih aktivnih mesta za adsorpciju.

Dobijeni rezultati potvrđuju da se poljoprivredni otpad može uspešno koristiti kao sirovina za proizvodnju funkcionalnih ugljeničnih materijala sa značajnim potencijalom da se koristi u energetici i zaštiti životne sredine. Proces pirolize i kopirolize omogućavaju transformaciju otpada u proizvode sa povećanom vrednošću, čime se smanjuje količina otpada koja završava u životnoj sredini. Istovremeno, ovakvi procesi doprinose smanjenju emisije štetnih gasova i racionalnijem korišćenju prirodnih resursa. Rezultati istraživanja ukazuju da izbor vrste biomase, temperatura procesa i prisustvo plastičnih polimera imaju ključan uticaj na različita, finalna svojstva biouglja. Uz to, pravilnim odabirom procesnih parametara moguće je kontrolisati strukturu, hemijski sastav i adsorpcione karakteristike materijala, u zavisnosti od njegove buduće primene. Na taj način otvara se mogućnost razvoja biougljeva specifično prilagođenih za određene ekološke i energetske namene.

Na osnovu svih sprovedenih istraživanja može se zaključiti da piroliza i kopiroliza predstavljaju veoma perspektivne tehnologije u okviru održivog upravljanja otpadom i razvoja cirkularne ekonomije. Ovi procesi omogućavaju istovremeno smanjenje količine poljoprivrednog i plastičnog otpada, proizvodnju korisnih ugljeničnih materijala i zaštitu zemljišta, vode i vazduha. Dobijeni rezultati predstavljaju značajan doprinos razumevanju procesa termičke prerade biomase i otpada, kao i osnovu za dalja istraživanja optimizacije procesa i potencijalnu industrijsku primenu biouglja dobijenog iz različitih vrsta. Bitni zaključci iz ovog istraživanja jesu da je biougalj efikasan materijal, sa poželjnim karakteristikama u procesima remedijacije zagađenih voda ili u primenama kao čvrsto gorivo. Njegove osobine omogućavaju lake modifikacije kako bi se koristio u različite svrhe, uključujući razvijenu poroznu strukturu, ali i funkcionalne grupe na površini, koje ga zajedno čine veoma interesantnim materijalom. Pored adsorpcionih svojstava, dobijeni biougljevi pokazuju karakteristike koje ih čine pogodnim za primenu u procesima skladištenja ugljenika, poboljšanja kvaliteta zemljišta i razvoja održivih tehnologija za upravljanje otpadom.

Rezultati ove doktorske disertacije predstavljaju doprinos boljem razumevanju procesa pirolize i kopirolize biomase i plastičnog otpada, kao i uticaja parametara same pirolize na svojstva dobijenog biouglja. Dobijeni podaci mogu predstavljati osnovu za dalju optimizaciju procesa, razvoj novih funkcionalnih materijala i potencijalnu industrijsku primenu biouglja

dobijenog iz poljoprivrednog i plastičnog otpada u skladu sa principima održivog razvoja i cirkularne ekonomije, dominantno u oblasti remedijacije i iskorišćenja biogljja kao čvrstog goriva.

## 7. LITERATURA

- Abdellah, Y. a. Y., Yang, S., Yang, C., Yang, Z., Elsheikh, E. A., Keiblinger, K. M., Mohamed, T. A., Rana, M. S., Liu, D., & Yu, F. (2025). Tobacco waste valorization through composting: A systematic review of biomass conversion efficiency and circular bioeconomy strategies. *Biomass and Bioenergy*, 201, 108137. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.108137>
- Adeniyi, A. G., Iwuozor, K. O., Emenike, E. C., Ajala, O. J., Ogunniyi, S., & Muritala, K. B. (2024). Thermochemical co-conversion of biomass-plastic waste to biochar: A review. *Green Chemical Engineering*, 5(1), 31–49. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2023.03.002>
- Afshar, M., & Mofatteh, S. (2024). Biochar for a sustainable future: Environmentally friendly production and diverse applications. *Results in Engineering*, 23, 102433. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102433>
- Agrawal, A. (2024). Technological advancements in cokemaking. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 46(2), 268–283. <https://doi.org/10.1080/08827508.2023.2300113>
- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>
- Ahmed, S. F., Mehejabin, F., Chowdhury, A. A., Almomani, F., Khan, N. A., Badruddin, I. A., & Kamangar, S. (2024). Biochar produced from waste-based feedstocks: Mechanisms, affecting factors, economy, utilization, challenges, and prospects. *GCB Bioenergy*, 16(8). <https://doi.org/10.1111/gcbb.13175>
- Alao, K. T., Gilani, S. I., Sopian, K., Alao, T. O., Oyebamiji, D. S., & Oladosu, T. L. (2024). Biomass and organic waste conversion for sustainable bioenergy: A comprehensive bibliometric analysis of current research trends and future directions. *International Journal of Renewable Energy Development*, 13(4), 750–782. <https://doi.org/10.61435/ijred.2024.60149>
- Allen, S., Allen, D., Phoenix, V. R., Le Roux, G., Durántez Jiménez, P., Simonneau, A., Binet, S., & Galop, D. (2019). Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nature Geoscience*, 12, 339–344. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0335-5>
- Almeida, B. P., Pavão, L. F. S., De Farias, M. S., Nicolodi, N. M., Petry, M. T., Leal, M. M., Coradi, P. C., De Souza, V. L., De Souza Queirós, M., De Figueiredo Furtado, G., Tres, M. V., & Zabet, G. L. (2025). Agricultural biomass as a resource for biomaterials, biofertilizers, and bioproducts: A Systematic review. *Agrochemicals*, 4(4), 23. <https://doi.org/10.3390/agrochemicals4040023>
- Al-Rumaihi, A., Shahbaz, M., McKay, G., Mackey, H., & Al-Ansari, T. (2022). A review of pyrolysis technologies and feedstock: A blending approach for plastic and biomass towards optimum biochar yield. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167, 112715. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112715>
- Al-Salem, S., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, 197, 177–198. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.084>

- Alves, A. R., Puga, A., Vilaça, J., Figueiredo, S. A., & Delerue-Matos, C. (2026). From Biomass to Functional Biochar: Modification Approaches to targeted environmental pollution remediation applications. *Agriculture*, 16(7), 734. <https://doi.org/10.3390/agriculture16070734>
- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Sulaiman, H., Zularisam, A., & Nasrullah, M. (2022). Biochar production techniques utilizing biomass waste-derived materials and environmental applications – A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 7, 100134. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100134>
- Ameh, V. I., Ayeleru, O. O., Nomngongo, P. N., & Ramatsa, I. M. (2024). Bio-oil production from waste plant seeds biomass as pyrolytic lignocellulosic feedstock and its improvement for energy potential: A review. *Waste Management Bulletin*, 2(2), 32–48. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2024.03.002>
- Andrady, A. L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>
- Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1), 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082>
- Ansari, K. B., Hassan, S. Z., Bhoi, R., & Ahmad, E. (2021). Co-pyrolysis of biomass and plastic wastes: A review on reactants synergy, catalyst impact, process parameter, hydrocarbon fuel potential, COVID-19. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106436. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106436>
- Antal, M. J., Jr., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619–1640. <https://doi.org/10.1021/ie0207919>
- Arena U (2012) Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management* 32: 625–639. DOI: Arena, U. (2011). Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management*, 32(4), 625–639. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025>
- Arunrat, N., Kongsurakan, P., Solomon, L. W., & Sereenonchai, S. (2024). Fire Impacts on soil properties and Implications for Sustainability in rotational shifting Cultivation: A review. *Agriculture*, 14(9), 1660. <https://doi.org/10.3390/agriculture14091660>
- ASTM International. (2019). ASTM D2216-19: Standard Test Methods for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass. ASTM International.
- ASTM International. (2020). ASTM E1755-01(2020) Standard test method for ash in biomass. ASTM International.
- ASTM International. (2021). ASTM D1102-84(2021) Standard Test Method for Ash in Wood. ASTM International.
- ASTM International. (2024). ASTM D4972-19(2024)e1 Standard test methods for pH of soils. ASTM International.
- Awogbemi, O., & Von Kallon, D. V. (2023). Application of biochar derived from crops residues for biofuel production. *Fuel Communications*, 15, 100088. <https://doi.org/10.1016/j.fueco.2023.100088>

- Bajon, A., Kidoń, M., & Kobus-Cisowska, J. (2026). Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) as a Source of Bioactive Compounds: Functional Properties and Technological Aspects—A Review. *Nutrients*, 18(13), 2084. <https://doi.org/10.3390/nu18132084>
- Banožić, M., Babić, J., & Jokić, S. (2020). Recent advances in extraction of bioactive compounds from tobacco industrial waste—a review. *Industrial Crops and Products*, 144, 112009. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112009>
- Barahmand, Z., Wang, L., Holm-Nielsen, J. B., & Eikeland, M. (2025). Significance of pyrolysis in the circular economy: An integrative review of technologies, potential chemicals, and separation techniques. *Fuel*, 398, 135539. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135539>
- Baskin, D. K. (1997). Atomic H/C ratio of kerogen as an estimate of thermal maturity and organic matter conversion. *AAPG Bulletin*, 81(9), 1437–1450. <https://doi.org/10.1306/3b05bb14-172a-11d7-8645000102c1865d>
- Basu P (2013) Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction. (2013). In Elsevier eBooks. <https://doi.org/10.1016/c2011-0-07564-6>
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L., Harris, E., Robinson, B., & Sizmur, T. (2011). A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159(12), 3269–3282. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023>
- Behera, B., Arora, M., & Sharma, D. (1996). Scanning electron microscopic (SEM) studies on structural architecture of lignocellulosic materials of *Calotropis procera* during its processing for saccharification. *Bioresource Technology*, 58(3), 241–245. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(96\)00039-9](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(96)00039-9)
- Bernal, M. P., Alburquerque, J. A., & Moral, R. (2009). Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresource Technology*, 100(22), 5444–5453. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.027>
- Beutel, M. W., Harmon, T. C., Novotny, T. E., Mock, J., Gilmore, M. E., Hart, S. C., Traina, S., Duttagupta, S., Brooks, A., Jerde, C. L., Hoh, E., Van De Werfhorst, L. C., Butsic, V., Wartenberg, A. C., & Holden, P. A. (2021). A Review of Environmental Pollution from the Use and Disposal of Cigarettes and Electronic Cigarettes: Contaminants, Sources, and Impacts. *Sustainability*, 13(23), 12994. <https://doi.org/10.3390/su132312994>
- Bielowicz, B. (2020). Petrographic Characteristics of Coal Gasification and Combustion by-Products from High Volatile Bituminous Coal. *Energies*, 13(17), 4374. <https://doi.org/10.3390/en13174374>
- Bläsing, M., & Amelung, W. (2018). Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. *Science of the Total Environment*, 612, 422–435. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.086>
- Bockhorn, H., Hornung, A., & Hornung, U. (1999). Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 50(2), 77–101. [https://doi.org/10.1016/s0165-2370\(99\)00026-1](https://doi.org/10.1016/s0165-2370(99)00026-1)
- Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I., & Canning-Clode, J. (2016). Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 178, 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.12.003>

- Bridgwater, A. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Brooks, B., Rish, S. K., Lomas, H., Jayasekara, A., & Tahmasebi, A. (2023). Advances in low carbon cokemaking – Influence of alternative raw materials and coal properties on coke quality. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 173, 106083. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106083>
- Bruun, E. W., Ambus, P., Egsgaard, H., & Hauggaard-Nielsen, H. (2012). Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. *Soil Biology and Biochemistry*, 46, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.11.019>
- Burnham, A. K., & Sweeney, J. J. (1989). A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53(10), 2649–2657. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90136-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90136-1)
- Caldeira, C., Vlysidis, A., Fiore, G., De Laurentiis, V., Vignali, G., & Sala, S. (2020). Sustainability of food waste biorefinery: A review on valorisation pathways, techno-economic constraints, and environmental assessment. *Bioresource Technology*, 312, 123575. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123575>
- Călin, C., Sîrbu, E., Tănase, M., György, R., Popovici, D. R., & Banu, I. (2024). A Thermogravimetric analysis of biomass conversion to Biochar: experimental and kinetic modeling. *Applied Sciences*, 14(21), 9856. <https://doi.org/10.3390/app14219856>
- Camacho-Aristizabal, L., Burnaz, L., Castro-Vera, L., Silva, L. M., & Littke, R. (2024). Organic petrology and geochemistry data reveal depositional and thermal history of coal in the Guaduas formation, Colombian Eastern Cordillera. *International Journal of Coal Geology*, 289, 104549. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2024.104549>
- Cao, B., Nagarajan, K., & Loh, K. (2009). Biodegradation of aromatic compounds: current status and opportunities for biomolecular approaches. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(2), 207–228. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2192-4>
- Carlson, T. R., Tompsett, G. A., Conner, W. C., & Huber, G. W. (2009). Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks. *Topics in Catalysis*, 52(3), 241–252. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9160-6>
- Certini, G. (2005). Effects of fire on properties of forest soils: a review. *Oecologia*, 143(1), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00442-004-1788-8>
- Chavando, A., Silva, V. B., Tarelho, L. a. C., Cardoso, J. S., & Eusebio, D. (2024). Simulation of a continuous pyrolysis reactor for a heat Self-Sufficient process and liquid fuel production. *Energies*, 17(14), 3526. <https://doi.org/10.3390/en17143526>
- Chen, D., Liu, D., Zhang, H., Chen, Y., & Li, Q. (2015). Bamboo pyrolysis using TG–FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. *Fuel*, 148, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.092>
- Chen, D., Yin, L., Wang, H., & He, P. (2014). Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Management*, 34(12), 2466–2486. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.004>

- Chen, W., Lin, B., Lin, Y., Chu, Y., Ubando, A. T., Show, P. L., Ong, H. C., Chang, J., Ho, S., Culaba, A. B., Pétrissans, A., & Pétrissans, M. (2020). Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. *Progress in Energy and Combustion Science*, 82, 100887. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100887>
- Chen, W., Meng, J., Han, X., Lan, Y., & Zhang, W. (2019). Past, present, and future of biochar. *Biochar*, 1(1), 75–87. <https://doi.org/10.1007/s42773-019-00008-3>
- Chen, Y., Li, B., Guo, X., Wang, S., Liu, Y., & Tang, Z. (2026). From Agricultural Waste to Industrial Feedstock: A review on multiphase conversion mechanisms and material reconstruction of tomato residues. *Agronomy*, 16(12), 1177. <https://doi.org/10.3390/agronomy16121177>
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J. E., Burton, S. D., & Engelhard, M. H. (2006). Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, 37(11), 1477–1488. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.06.022>
- Chojnacka, K., Moustakas, K., & Witek-Krowiak, A. (2019). Bio-based fertilizers: A practical approach towards circular economy. *Bioresource Technology*, 295, 122223. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122223>
- Collot, A.-G., Zhuo, Y., Dugwell, D. R., Kandiyoti, R., Hu, X., & Wright, C. (1999). Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench-scale fixed-bed and fluidised bed reactors. *Fuel*, 78(6), 667–679. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00202-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00202-6)
- Czernik, S., & Bridgwater, A. V. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, 18(2), 590–598. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>
- De Andrade, J. C., Costa, G. N. D. S., André, T. C., De Almeida Azevedo, D., Siqueira, C. Y. D. S., Binotto, R., & Kartnaller, V. (2026). Py-GC-MS in organic geochemistry of petroleum systems: A systematic and critical review of methods, applications and trends. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 197, 107840. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2026.107840>
- De Dieu Marcel Ufitikirezi, J., Filip, M., Ghorbani, M., Zoubek, T., Olšan, P., Bumbálek, R., Strob, M., Bartoš, P., Umurungi, S. N., Murindangabo, Y. T., Heřmánek, A., Tupý, O., Havelka, Z., Stehlík, R., Černý, P., & Smutný, L. (2024). Agricultural Waste Valorization: Exploring environmentally friendly approaches to bioenergy conversion. *Sustainability*, 16(9), 3617. <https://doi.org/10.3390/su16093617>
- Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30(2), 219–230. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.10.004>
- Demirbas, A. (2004b). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>
- Demirbas, A. (2009). Pyrolysis mechanisms of biomass materials. *Energy Sources Part a Recovery Utilization and Environmental Effects*, 31(13), 1186–1193. <https://doi.org/10.1080/15567030801952268>

- Deng, Z., Zhang, H., Fu, Y., Wan, L., & Liu, W. (2017). Optimization of process parameters for minimum energy consumption based on cutting specific energy consumption. *Journal of Cleaner Production*, 166, 1407–1414. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.022>
- Dong, X., Chu, Y., Tong, Z., Sun, M., Meng, D., Yi, X., Gao, T., Wang, M., & Duan, J. (2024). Mechanisms of adsorption and functionalization of biochar for pesticides: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 272, 116019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116019>
- Downie, A., Crosky, A., & Munroe, P. (2009). Physical properties of biochar. In J. Lehmann & S. Joseph (Eds.), *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* (pp. 13–32). Earthscan.
- Du, L. et al. (2023) A review of antibiotics and antibiotic resistance genes (ARGs) adsorption by biochar and modified biochar in water. *Sci. Total Environ.* 858, 159815. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159815>
- Đukanović, N., Apostolović, T., et al. (2025). Comparative study of biochar from different biomass feedstocks: Toward sustainable resource utilization and environmental applications. *Molecules*, 31(1), 37. <https://doi.org/10.3390/molecules31010037>
- Enders, A., Hanley, K., Whitman, T., Joseph, S., & Lehmann, J. (2012). Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, 114, 644–653. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.022>
- Espitalié, J., Laporte, J. L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., & Boutefeu, A. (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue De L Institut Français Du Pétrole*, 32(1), 23–42. <https://doi.org/10.2516/ogst:1977002>
- Fakhar, A., Canatoy, R. C., Galgo, S. J. C., Rafique, M., & Sarfraz, R. (2025). Advancements in modified biochar production techniques and soil application: a critical review. *Fuel*, 400, 135745. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135745>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2021). FAOSTAT statistical database. Rome: FAO.
- Gadde, B., Bonnet, S., Menke, C., & Garivait, S. (2009). Air pollutant emissions from rice straw open field burning in India, Thailand and the Philippines. *Environmental Pollution*, 157(5), 1554–1558. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.01.004>
- Gajica, G., Sajnovic, A., Stojanovic, K., Antonijevic, M., Aleksic, N., & Jovancicevic, B. (2017). The influence of pyrolysis type on shale oil generation and its composition (upper layer of Aleksinac oil shale, Serbia). *Journal of the Serbian Chemical Society*, 82(12), 1461–1477. <https://doi.org/10.2298/jsc170421064g>
- García-Pérez, M., Chaala, A., Pakdel, H., Kretschmer, D., & Roy, C. (2006). Vacuum pyrolysis of softwood and hardwood biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(1), 104–116. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.05.003>
- García-Prats, M., Olivera-Begué, E., González, D., & Sánchez, A. (2024). Biochar: An emerging material for the improvement of biological treatment of organic waste. *Waste Management Bulletin*, 2(3), 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2024.07.003>

- Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bocken, N. M., & Hultink, E. J. (2017). The Circular Economy – A new sustainability paradigm? *Journal of Cleaner Production*, 143, 757–768. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.048>
- Gewert, B., Plassmann, M. M., & MacLeod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(9), 1513–1521. <https://doi.org/10.1039/C5EM00207A>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Ghosh, S. K., Pal, S., & Ray, S. (2013). Study of microbes having potentiality for biodegradation of plastics. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(7), 4339–4355. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1706-x>
- Glaser, B., Lehmann, J., & Zech, W. (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. *Biology and Fertility of Soils*, 35(4), 219–230. <https://doi.org/10.1007/s00374-002-0466-4>
- Gnatowski, A., & Kijo-Kleckowska, A. (2025). Polymers and plastic waste: Properties, mechanics, chemical and thermal recycling. *Materials*, 18(17), 4113. <https://doi.org/10.3390/ma18174113>
- Goyal, H., Seal, D., & Saxena, R. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 504–517. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014>
- Gross, A., Tahery, S., Joseph, S., & Glaser, B. (2025). Towards understanding the long-term fate of biochar in Terra Preta. *Carbon Management*, 16(1). <https://doi.org/10.1080/17583004.2025.2560126>
- Gupta, R., Mehta, G., & Kuhad, R. C. (2012). Fermentation of pentose and hexose sugars from corncob, a low cost feedstock into ethanol. *Biomass and Bioenergy*, 47, 334–341. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.09.027>
- Hadey, C., Allouch, M., Alami, M., et al. (2022). Preparation and characterization of biochars obtained from biomasses for combustible briquette applications. *The Scientific World Journal*, 2022, 2554475. <https://doi.org/10.1155/2022/2554475>
- Hagemann, N., Spokas, K., Schmidt, H., Kägi, R., Böhler, M., & Bucheli, T. (2018). Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs. *Water*, 10(2), 182. <https://doi.org/10.3390/w10020182>
- Han, M., Liu, Z., Huang, S., Zhang, H., Yang, H., Liu, Y., Zhang, K., & Zeng, Y. (2024). Application of Biochar-Based materials for effective pollutant removal in wastewater treatment. *Nanomaterials*, 14(23), 1933. <https://doi.org/10.3390/nano14231933>
- Hasan, M., Haque, R., Jahirul, M., & Rasul, M. (2025). Pyrolysis of plastic waste for sustainable energy Recovery: Technological advancements and environmental impacts. *Energy Conversion and Management*, 326, 119511. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2025.119511>
- Hashemi, M., Nguyen, K. T. Q., Robert, D. J., Zhang, G. K., Hosseinnjad, T., & Marney, D. (2026). Advanced pyrolysis methods for mixed plastic waste management: Enhanced char and

gas yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 193, 107360. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107360>

Hu, X., Zhang, R., Xia, B., Ying, R., Hu, Z., Tao, X., Yu, H., Xiao, F., Chu, Q., Chen, H., & Qian, J. (2022). Effect of pyrolysis temperature on removal efficiency and mechanisms of HG(II), CD(II), and PB (II) by Maize Straw Biochar. *Sustainability*, 14(15), 9022. <https://doi.org/10.3390/su14159022>

Hopewell, J., Dvorak, R., & Kosior, E. (2009). Plastics recycling: Challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2115–2126. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0311>

Huang, D., Wang, X., Yin, L., Chen, S., Tao, J., Zhou, W., Chen, H., Zhang, G., & Xiao, R. (2021). Research progress of microplastics in soil-plant system: Ecological effects and potential risks. *The Science of the Total Environment*, 812, 151487. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151487>

Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chemical Reviews*, 106(9), 4044–4098. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>

Hunt JM (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd ed. W.H. Freeman and Company, New York.

Idris, S. S., Rahman, N. A., Ismail, K., Alias, A. B., Rashid, Z. A., & Aris, M. J. (2010). Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, 101(12), 4584–4592. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.059>

IEA (2022), *Coal 2022*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/coal-2022>, Licence: CC BY 4.0, 02.09.2026.

IEA (2023), *Global Hydrogen Review 2023*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>, Licence: CC BY 4.0, 02.09.2026.

Ighalo, J. O., Ohoro, C. R., Ojukwu, V. E., Oniye, M., Shaikh, W. A., Biswas, J. K., Seth, C. S., Mohan, G. B. M., Chandran, S. A., & Rangabhashiyam, S. (2025). Biochar for ameliorating soil fertility and microbial diversity: From production to action of the black gold. *iScience*, 28(1), 111524. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2024.111524>

Igliński, B., Kujawski, W., & Kielkowska, U. (2023). Pyrolysis of Waste Biomass – technical and process achievements, and Future Development – a review. *Preprints.org*. <https://doi.org/10.20944/preprints202301.0203.v1>

Ilić, T., Dodevska, M., Marčetić, M., Božić, D., Kodranov, I., & Vidović, B. (2020). Chemical characterization, antioxidant and antimicrobial properties of goji berries cultivated in Serbia. *Foods*, 9(11), 1614. <https://doi.org/10.3390/foods9111614>

İnan, S., Henderson, S., & Qathami, S. (2017). Oxidation Tmax: A new thermal maturity indicator for hydrocarbon source rocks. *Organic Geochemistry*, 113, 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.08.011>

Institute for Standardization of Serbia. (2014). SRPS CEN/TS 16023:2014: Characterization of waste—Determination of gross calorific value and calculation of net calorific value. Institute for Standardization of Serbia.

International Biochar Initiative. (2015). *Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil* (Version 2.1). International Biochar Initiative.

International Organization for Standardization. (1992). Iron ores — Determination of silicon content — Part 1: Gravimetric methods (ISO Standard No. 2598-1:1992).

Inyang, M., & Dickenson, E. (2015). The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. *Chemosphere*, 134, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.072>

Isailović, J., Vukićević, E., Schwarzbauer, J., Lević, S., Antić, M., Brčeski, I., Jovančičević, B., & Antić, V. (2025). Solvent-Assisted Vapor Condensation: A Strategy to Enhance Bio-Oil Yield and Quality from the Pyrolysis of Agro-Industrial Waste. *Molecules*, 30(19), 3945. <https://doi.org/10.3390/molecules30193945>

Janu, R., Mrlik, V., Ribitsch, D., Hofman, J., Sedláček, P., Bielská, L., & Soja, G. (2021). Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature. *Carbon Resources Conversion*, 4, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2021.01.003>

Jarvie, D. M. (2012). Shale resource systems for oil and gas Part 1—Shale-gas Resource Systems. In *American Association of Petroleum Geologists eBooks*. <https://doi.org/10.1306/13321446m973489>

Jindo, K., Mizumoto, H., Sawada, Y., Sanchez-Monedero, M. A., & Sonoki, T. (2014). Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*, 11(23), 6613–6621. <https://doi.org/10.5194/bg-11-6613-2014>

Jovancicevic, I., Antic, M., Gajica, G., & Schwarzbauer, J. (2024). Co-pyrolysis of various plastic waste components as an environmentally sustainable source of alternative fuels. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 89(7–8), 1053–1066. <https://doi.org/10.2298/jsc240207046j>

Jovančičević, B., Stojanović, K., & Životić, D. (2024). Organic geochemical study of Aleksinac oil shale. *International Journal of Earth Sciences*, 113(8), 1819–1839. <https://doi.org/10.1007/s00531-024-02413-x>

Jovančičević, B., Vitorović, D., Šaban, M., & Wehner, H. (1992). Evaluation of the effects of native minerals on the organic matter of Aleksinac oil shale based on the composition of free and bound bitumens. *Organic Geochemistry*, 18(4), 511–519. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90114-d](https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90114-d)

Juncal, M. J. L., Masino, P., Bertone, E., & Stewart, R. A. (2023). Towards nutrient neutrality: A review of agricultural runoff mitigation strategies and the development of a decision-making framework. *PubMed*, 874(16), 162408. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162408>

K, A., & Mishra, R. K. (2026). A critical review of microwave and conventional pyrolysis technologies for biomass and plastic waste conversion. *Alexandria Engineering Journal*, 145, 103–136. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2026.04.046>

- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & Kleber, M. (2010). Dynamic molecular structure of plant Biomass-Derived black Carbon (BioChAR). *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>
- Killops, S., & Killops, V. (2004). Introduction to organic Geochemistry. <https://doi.org/10.1002/9781118697214>
- Klass D. L., (1998). Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals. San Diego: Academic Press.
- Koch-Weser, J. (1971). Adverse reactions to sulfisoxazole, sulfamethoxazole, and nitrofurantoin. *Archives of Internal Medicine*, 128(3), 399. <https://doi.org/10.1001/archinte.1971.00310210075006>
- Koshti, R., Mehta, L., & Samarth, N. (2018). Biological recycling of polyethylene terephthalate: A mini-review. *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 3520–3529. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1214-7>
- Kumar, A., Samadder, S., Kumar, N., & Singh, C. (2018). Estimation of the generation rate of different types of plastic wastes and possible revenue recovery from informal recycling. *Waste Management*, 79, 781–790. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.08.045>
- Kumar, M., Chaudhary, V., Kumar, R., Chaudhary, V., & Srivastav, A. L. (2025). Microplastics, their effects on ecosystems, and general strategies for mitigation of microplastics: A review of recent developments, challenges, and future prospects. *Environmental Pollution and Management*, 2, 87–105. <https://doi.org/10.1016/j.epm.2025.03.001>
- Kumar, S., Panda, A. K., & Singh, R. (2011). A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources Conservation and Recycling*, 55(11), 893–910. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.05.005>
- Kundu, M. C. (2026). Microplastics in agricultural soils, their sources, environmental impacts, ecological risks, and mitigation strategies. *Discover Environment*, 4(1). <https://doi.org/10.1007/s44274-026-00871-5>
- Lal, R. (2005). World crop residues production and implications of its use as a biofuel. *Environment International*, 31(4), 575–584. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.09.005>
- Lam, S. S., & Chase, H. A. (2012). A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. *Energies*, 5(10), 4209–4232. <https://doi.org/10.3390/en5104209>
- Lamichhane, G., Acharya, A., Marahatha, R., Modi, B., Paudel, R., Adhikari, A., Raut, B. K., Aryal, S., & Parajuli, N. (2022). Microplastics in environment: global concern, challenges, and controlling measures. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(4), 4673–4694. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04261-1>
- Leal, M., Moreno, M. A., Albornoz, P. L., Mercado, M. I., Zampini, I. C., & Isla, M. I. (2023). Nicotiana tabacum Leaf Waste: Morphological Characterization and Chemical-Functional Analysis of Extracts Obtained from Powder Leaves by Using Green Solvents. *Molecules*, 28(3), 1396. <https://doi.org/10.3390/molecules28031396>
- Lee, Y., Kim, I., & Yoo, Y. (2018). Stabilization of High-Organic-Content water treatment sludge by pyrolysis. *Energies*, 11(12), 3292. <https://doi.org/10.3390/en11123292>

- Lehmann, J. (2007). A handful of carbon. *Nature*, 447(7141), 143–144. <https://doi.org/10.1038/447143a>
- Lehmann, J. (2015). Biochar for environmental management. <https://doi.org/10.4324/9780203762264>
- Lehmann, J., Gaunt, J., & Rondon, M. (2006). Bio-char sequestration in Terrestrial ecosystems – a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11(2), 403–427. <https://doi.org/10.1007/s11027-005-9006-5>
- Leng, L., & Huang, H. (2018). An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. *Bioresource Technology*, 270, 627–642. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.030>
- Leng, L., Xiong, Q., Yang, L., Li, H., Zhou, Y., Zhang, W., Jiang, S., Li, H., & Huang, H. (2020). An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. *The Science of the Total Environment*, 763, 144204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144204>
- Lewandowski, M., & Pikoń, K. (2026). Co-Pyrolysis of Biomass and Plastics: Fundamentals and process design for circular economy applications. *Applied Sciences*, 16(14), 7362. <https://doi.org/10.3390/app16147362>
- Lhaj, M. O., Moussadek, R., Zouahri, A., Sanad, H., Saafadi, L., Alaoui, M. M., & Mouhir, L. (2024). Sustainable Agriculture through Agricultural Waste Management: A Comprehensive review of composting's impact on soil health in Moroccan agricultural ecosystems. *Agriculture*, 14(12), 2356. <https://doi.org/10.3390/agriculture14122356>
- Li, B., Tao, R., Wu, Y., Zhang, W., Liu, X., & Wang, W. (2023). Study on the pyrolysis characteristics and reaction mechanisms of WLED packaging materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 170, 105935. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105935>
- Li, L., Van De Vijver, R., Zhu, Y., Van Geem, K. M., & Liao, Y. (2025). Fast pyrolysis of biomass: recent advances in molecular-level reaction mechanisms and detailed kinetic modeling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 226, 116319. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2025.116319>
- Li, Y., Pang, L., Wang, Z., Meng, Q., Guan, P., Xu, X., Fang, Y., Lu, H., Ye, J., & Xie, W. (2022). Geochemical Characteristics and Significance of Organic Matter in Hydrate-Bearing Sediments from Shenhu Area, South China Sea. *Molecules*, 27(8), 2533. <https://doi.org/10.3390/molecules27082533>
- Li, Z., Liu, L., Zhao, Z., Jin, H., & Zhuo, Y. (2025). Optimizing coal blending for metallurgical coke production using a reinforcement learning-enhanced evolutionary algorithm. *Fuel*, 406, 136777. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136777>
- Liu, Y., Gao, H., Fu, T., Wang, M., Chen, H., & Wang, S. (2026). Molecular mechanisms underlying the synergistic regulation of glucose and clay minerals on Polyphenol-Maillard mediated abiotic humification. *Molecules*, 31(7), 1127. <https://doi.org/10.3390/molecules31071127>
- Lu, Z., Wang, J., Gao, R., Ye, F., & Zhao, G. (2019). Sustainable valorisation of tomato pomace: A comprehensive review. *Trends in Food Science & Technology*, 86, 172–187. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.02.020>

- Luo, X., Hou, L., Zhao, Z., Lin, S., Pang, Z., Zhang, L., Han, W., & Li, Y. (2024). Exploitation and Utilization of Generated Oil and Gas by Pyrolysis Simulation Modeling of Shale Source Rocks under the Condition of In Situ Conversion. *Processes*, 12(1), 121. <https://doi.org/10.3390/pr12010121>
- Lv, P., Huan, Q., & Song, M. (2026). A review of biochar toward carbon neutrality: Production optimization and carbon sequestration potential assessment. *Carbon Neutral Technologies*, 2(1), 100019. <https://doi.org/10.1016/j.cnt.2026.100019>
- Manthos, G., & Tsigkou, K. (2025). Upscaling of tobacco processing waste management: A review and a proposed valorization approach towards the biorefinery concept. *Journal of Environmental Management*, 387, 125942. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.125942>
- Marczewska, M., Jaskanis, A., & Kostrzewski, M. (2020). Knowledge, competences and competitive advantage of the Green-Technology companies in Poland. *Sustainability*, 12(21), 8826. <https://doi.org/10.3390/su12218826>
- Marti, A. et al. (2016) Combination of sorption properties of polydimethylsiloxane and solid-phase extraction sorbents in a single composite material for passive sampling of polar and apolar pesticides in water. *J. Sep. Sci.* 39, 20. <https://hal.science/hal-01399907/document>
- Melchor-Martínez, E. M., Macías-Garbett, R., Alvarado-Ramírez, L., et al. (2022). Towards a circular economy of plastics: An evaluation of the systematic transition to a new generation of bioplastics. *Polymers*, 14(6), 1203. <https://doi.org/10.3390/polym14061203>
- Mendioroz, P., Volpe, M. A., & Casoni, A. I. (2025). Biochar application for soil amendment and water remediation: A critical review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 193, 107417. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107417>
- Meyers RA (1981) *Coal Structure*. Academic Press, New York.
- Meyers, P. A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27(5–6), 213–250. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(97\)00049-1](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(97)00049-1)
- Meyers, P. A., & Ishiwatari, R. (1993). Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, 20(7), 867–900. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90100-p](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90100-p)
- Mierzwa-Hersztek, M., Gondek, K., Jewiarz, M. et al. Assessment of energy parameters of biomass and biochars, leachability of heavy metals and phytotoxicity of their ashes. *J Mater Cycles Waste Manag* 21, 786–800 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00832-6>
- Mignogna, D., Szabó, M., Ceci, P., & Avino, P. (2024). Biomass Energy and Biofuels: Perspective, Potentials, and challenges in the energy transition. *Sustainability*, 16(16), 7036. <https://doi.org/10.3390/su16167036>
- Mihanović, H., Vilibić, I., Šepić, J., Matić, F., Ljubešić, Z., Mauri, E., Gerin, R., Notarstefano, G., & Poulain, P. (2021). Observation, preconditioning and recurrence of exceptionally high salinities in the Adriatic Sea. *Frontiers in Marine Science*, 8. <https://doi.org/10.3389/fmars.2021.672210>

- Milčák, P., Baláš, M., Lisý, M., Lisá, H., Kracík, P., & Lachman, J. (2024). Digestate and woodchips gasification: A comparison of different gasifying agents. *Fuel Processing Technology*, 258, 108091. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2024.108091>
- Miroshnichenko, I. V., Miroshnichenko, D. V., Shulga, I. V., Balaeva, Y. S., & Pereima, V. V. (2019). Calorific value of Coke. 1. Prediction. *Coke and Chemistry*, 62(4), 143–149. <https://doi.org/10.3103/s1068364x19040057>
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman, C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent – A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191–202. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.120>
- Munalula, F., & Meincken, M. (2009). An evaluation of South African fuelwood with regards to calorific value and environmental impact. *Biomass and Bioenergy*, 33(3), 415–420. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.011>
- Munawer, M. E. (2018). Human health and environmental impacts of coal combustion and post-combustion wastes. *Journal of Sustainable Mining*, 17(2), 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2017.12.007>
- Murata, K., Liu, Y., Inaba, M., & Takahara, I. (2011). Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 94, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.008>
- Nardella, F., Bellavia, S., Mattonai, M., & Ribechini, E. (2022). Co-pyrolysis of biomass and plastic: Synergistic effects and estimation of elemental composition of pyrolysis oil by analytical pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry. *Bioresource Technology*, 354, 127170. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127170>
- Nawaz, A., & Razzak, S. A. (2024). Co-pyrolysis of biomass and different plastic waste to reduce hazardous waste and subsequent production of energy products: A review on advancement, synergies, and future prospects. *Renewable Energy*, 224, 120103. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120103>
- Niedziński, T., Łabętowicz, J., Stępień, W., & Pęczek, T. (2023). Analysis of the Use of Biochar from Organic Waste Pyrolysis in Agriculture and Environmental Protection. *Journal of Ecological Engineering*, 24(4), 85–98. <https://doi.org/10.12911/22998993/159347>
- Nomura, S., & Arima, T. (2017). Influence of binder (coal tar and pitch) addition on coal caking property and coke strength. *Fuel Processing Technology*, 159, 369–375. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.024>
- Odlare, M., Arthurson, V., Pell, M., Svensson, K., Nehrenheim, E., & Abubaker, J. (2011). Land application of organic waste – Effects on the soil ecosystem. *Applied Energy*, 88(6), 2210–2218. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.043>
- Ofoe, J. T., Yusuf, M., & Ibrahim, H. (2025). A review on coal pyrolysis and gasification: understanding the chemistries and influence of operating conditions. *Clean Energy*, 9(5), 3–21. <https://doi.org/10.1093/ce/zkaf021>

- Ogbesejana, A. B., Liu, B., Gao, S., Akinyemi, S. A., Bello, O. M., & Song, Y. (2023). Applying biomarkers as paleoenvironmental indicators to reveal the organic matter enrichment of shale during deep energy exploration: a review. *RSC Advances*, 13(36), 25635–25659. <https://doi.org/10.1039/d3ra04435a>
- Oh, S., Lee, J., Lam, S. S., Kwon, E. E., Ha, J., Tsang, D. C., Ok, Y. S., Chen, W., & Park, Y. (2021). Fast hydrolysis of biomass Conversion: A comparative review. *Bioresource Technology*, 342, 126067. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126067>
- Ojewumi, O. E., Chen, G., & Ojewumi, M. E. (2026). Biochar Production: Toward Safe, effective, and Sustainable agriculture. *Green*, 1(2), 7. <https://doi.org/10.3390/green1020007>
- Oni, B. A., Oziegbe, O., & Olawole, O. O. (2019). Significance of biochar application to the environment and economy. *Annals of Agricultural Science Cairo*, 64(2), 222–236. <https://doi.org/10.1016/j.aocas.2019.12.006>
- Ordabaeva, A. T., Muldakhmetov, Z. M., Meiramov, M. G., Kim, S. V., & Sagintaeva, Z. I. (2025). Production of Pitch from Coal Tar of the Coke Chemical Production “Qarmet.” *Molecules*, 30(7), 1441. <https://doi.org/10.3390/molecules30071441>
- Pang, Y. X., Sharmin, N., Wu, T., & Pang, C. H. (2023). An investigation on plant cell walls during biomass pyrolysis: A histochemical perspective on engineering applications. *Applied Energy*, 343, 121055. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2023.121055>
- Panicker, T. F., & Mishra, R. K. (2026). Catalytic co-pyrolysis of teak wood sawdust and polystyrene: Effect of process parameters on yield and properties of pyrolysis oil. *Energy Nexus*, 21, 100668. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2026.100668>
- Parsi, Z., Hartog, N., Górecki, T., & Poerschmann, J. (2006). Analytical pyrolysis as a tool for the characterization of natural organic matter—A comparison of different approaches. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1–2), 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.10.013>
- Parvari, E., Mahajan, D., & Hewitt, E. L. (2025). A review of biomass pyrolysis for production of Fuels: Chemistry, processing, and Techno-Economic analysis. *Biomass*, 5(3), 54. <https://doi.org/10.3390/biomass5030054>
- Pasieczna-Patkowska, S., Cichy, M., & Flieger, J. (2025). Application of fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in characterization of green synthesized nanoparticles. *Molecules*, 30(3), 684. <https://doi.org/10.3390/molecules30030684>
- Patel, M. R., & Panwar, N. L. (2023). Biochar from agricultural crop residues: Environmental, production, and life cycle assessment overview. *Resources Conservation & Recycling Advances*, 19, 200173. <https://doi.org/10.1016/j.rcradv.2023.200173>
- Peters, K. E., & Cassa, M. R. (1994). Applied Source Rock Geochemistry. In *American Association of Petroleum Geologists eBooks* (pp. 93–120). <https://doi.org/10.1306/m60585c5>
- Peters, K. E., Walters, C. C., & Moldowan, J. M. (2004). The Biomarker Guide. In *Cambridge University Press eBooks*. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511524868>
- Petersen, H., Lassen, L., Rudra, A., Nguyen, L., Do, P., & Sanei, H. (2023). Carbon stability and morphotype composition of biochars from feedstocks in the Mekong Delta, Vietnam. *International Journal of Coal Geology*, 271, 104233. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2023.104233>

- Pilapitiya, P. N. T., & Ratnayake, A. S. (2024). The world of plastic waste: A review. *Cleaner Materials*, 11, 100220. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2024.100220>
- Qambrani, N. A., Rahman, M. M., Won, S., Shim, S., & Ra, C. (2017). Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 255–273. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057>
- Qin, Y., Wang, Z., Yang, F., Wang, D., Liu, W., Hanikai, D., Liu, J., Zhou, J., & Liu, D. (2026). Research progress on pyrolysis and resource utilisation of waste plastics: Methods, mechanisms, influencing factors, and future prospects. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 193, 107459. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107459>
- Raji, Z., Karim, A., Karam, A., & Khalloufi, S. (2023). Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A review. *Waste*, 1(3), 775–805. <https://doi.org/10.3390/waste1030046>
- Raza, M., Inayat, A., Ahmed, A., Jamil, F., Ghenai, C., Naqvi, S. R., Shanableh, A., Ayoub, M., Waris, A., & Park, Y. (2021). Progress of the Pyrolyzer Reactors and Advanced Technologies for Biomass Pyrolysis Processing. *Sustainability*, 13(19), 11061. <https://doi.org/10.3390/su131911061>
- Republika Srbija. (2024). *Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada. Službeni glasnik Republike Srbije*, br. 56/2010, 93/2019, 39/2021 i 65/2024.
- Reza, M., Iskakova, Z., Afroze, S., Kuterbekov, K., Kabyshev, A., Bekmyrza, K., Kubenova, M., Bakar, M., Azad, A., Roy, H., & Islam, M. (2023). Influence of Catalyst on the Yield and Quality of Bio-Oil for the Catalytic pyrolysis of Biomass: A Comprehensive review. *Energies*, 16(14), 5547. <https://doi.org/10.3390/en16145547>
- Rice, E. L. (1984). *Allelopathy* (2nd ed.). Academic Press. ISBN 978-0-12-587055-9.
- Rillig, M. C., Ingraffia, R., & de Souza Machado, A. A. (2017). Microplastic incorporation into soil in agroecosystems. *Frontiers in Plant Science*, 8, 1805. <https://doi.org/10.3389/fpls.2017.01805>
- Rogošić M (2022) Polimerni materijali i reciklaža plastike. Fakultet hemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb.
- Ryu, H. W., Kim, D. H., Jae, J., Lam, S. S., Park, E. D., & Park, Y. (2020). Recent advances in catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste for the production of petroleum-like hydrocarbons. *Bioresource Technology*, 310, 123473. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123473>
- RZS, 2023 – Republički zavod za statistiku.
- Sagar, N. A., Pareek, S., Sharma, S., Yahia, E. M., & Lobo, M. G. (2018). Fruit and vegetable waste: Bioactive compounds, their extraction, and possible utilization. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 17(3), 512–531. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12330>
- Saif, M., Blay-Roger, R., Nawaz, M. A., Bobadilla, L. F., Ramirez-Reina, T., & Odriozola, J. (2025). Bio-aromatics: Revolutionizing the integrated biomass and plastic waste valorization for high-value aromatic hydrocarbons via bifunctional catalytic pathways of bio-syngas conversion. *Biomass and Bioenergy*, 196, 107736. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.107736>

- Saini, J. K., Saini, R., & Tewari, L. (2015). Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: Concepts and recent developments. *3 Biotech*, 5(4), 337–353. <https://doi.org/10.1007/s13205-014-0246-5>
- Saldarriaga, J. F., & López, J. E. (2025). Biochar as a bridge between biomass energy technologies and sustainable agriculture: Opportunities, challenges, and future directions. *Sustainability*, 17(24), 11285. <https://doi.org/10.3390/su172411285>
- Saletnik, B., Fiedur, M., Kwarciany, R., Zaguła, G., & Bajcar, M. (2024). Pyrolysis as a Method for Processing of Waste from Production of Cultivated Tobacco (*Nicotiana tabacum* L.). *Sustainability*, 16(7), 2749. <https://doi.org/10.3390/su16072749>
- Scarlat, N., Martinov, M., & Dallemand, J.-F. (2010). Assessment of the availability of agricultural crop residues in the European Union: Potential and limitations for bioenergy use. *Waste Management*, 30(10), 1889–1897. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.04.016>
- Scheeder, G., Weniger, P., & Blumenberg, M. (2020). Geochemical implications from direct Rock-Eval pyrolysis of petroleum. *Organic Geochemistry*, 146, 104051. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104051>
- Schmidt, M. W. I., & Noack, A. G. (2000). Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(3), 777–793. <https://doi.org/10.1029/1999GB001208>
- Schwarzbauer, J., Jovančičević, B., 2015. Fossil Matter in the Geosphere. Springer, Heidelberg.
- Seah, C. C., Tan, C. H., Arifin, N., Hafriz, R., Salmiaton, A., Nomanbhay, S., & Shamsuddin, A. (2023). Co-pyrolysis of biomass and plastic: Circularity of wastes and comprehensive review of synergistic mechanism. *Results in Engineering*, 17, 100989. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100989>
- Sharma, S., Sharma, V., & Chatterjee, S. (2023). Contribution of plastic and microplastic to global climate change and their conjoining impacts on the environment - A review. *The Science of the Total Environment*, 875, 162627. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162627>
- Sheriff, S. S., Yusuf, A. A., Akiyode, O. O., Hallie, E. F., Odoma, S., Yambasu, R. A., Thompson-Williams, K., Asumana, C., Gono, S. Z., & Kamara, M. A. (2025). A comprehensive review on exposure to toxins and health risks from plastic waste: Challenges, mitigation measures, and policy interventions. *Waste Management Bulletin*, 3(3), 100204. <https://doi.org/10.1016/j.wmb.2025.100204>
- Shoudho, K. N., Khan, T. H., Ara, U. R., Khan, M. R., Shawon, Z. B. Z., & Hoque, M. E. (2024). Biochar in global carbon cycle: Towards sustainable development goals. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 8, 100409. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2024.100409>
- Siddiqua, A., Hahladakis, J. N., & Al-Attiya, W. a. K. A. (2022). An overview of the environmental pollution and health effects associated with waste landfilling and open dumping. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(39), 58514–58536. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21578-z>
- Singh, S. V., Raghuvanshi, S., Singh, Y., Yadav, K. K., Gacem, A., Nandipamu, T. M. K., Khalid, M., Hameed, R., Sharma, R., Datta, D., Ghosh, S., Kumari, A., Singh, A. K., Pramanick,

- B., Zhang, X., Wang, C., & Alreshidi, M. A. (2025). Biochar's multifaceted role in bioremediation of emerging contaminants and heavy metals in complex rhizospheric ecosystem. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 198, 106005. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2025.106005>
- Singh, S., Swami, S., Gogoi, J., Turkar, G. P., Dwivedi, D. K., Tamang, B., & Borah, S. K. (2023). Effect of biochar-mediated treatments on the enhancement of soil acidity, crop performance and soil properties. Zenodo (CERN European Organization for Nuclear Research). <https://doi.org/10.5281/zenodo.8157837>
- Speight, J. G. (2005). *Handbook of Coal Analysis*. <https://doi.org/10.1002/0471718513>
- Speight, J. G. (2012). *The chemistry and technology of coal*. <https://doi.org/10.1201/b12497>
- Speight, J. G. (2014). *The chemistry and technology of petroleum*. <https://doi.org/10.1201/b16559>
- Spokas, K. A. (2010). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. *Carbon Management*, 1(2), 289–303. <https://doi.org/10.4155/cmt.10.32>
- Stojanović, K., Šajnović, A., Sabo, T. J., Golovko, A., & Jovančičević, B. (2010). Pyrolysis and Catalyzed Pyrolysis in the Investigation of a Neogene Shale Potential from Valjevo-Mionica Basin, Serbia. *Energy & Fuels*, 24(8), 4357–4368. <https://doi.org/10.1021/ef100466f>
- Sul, J. a. I. D., Reineccius, J., Waters, C. N., Zalasiewicz, J., & Waniek, J. J. (2026). Microplastics and the Anthropocene: Towards a new class of planetary markers. *Earth-Science Reviews*, 281, 105619. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2026.105619>
- Syakti, A. D., Bouhroum, R., Hidayati, N. V., Koenawan, C. J., Boulkamh, A., Sulisty, I., Lebarillier, S., Akhlus, S., Doumenq, P., & Wong-Wah-Chung, P. (2017). Beach macro-litter monitoring and floating microplastic in a coastal area of Indonesia. *Marine Pollution Bulletin*, 122(1–2), 217–225. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.046>
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>
- Tawfeeq, W. S., Najmuldeen, H. H. R., Hassan, M., Amin, H. H. H., & Rasul, G. a. M. (2025). Impact of crop residue burning on soil properties, microbial activity, and CO<sub>2</sub> emissions. *Applied and Environmental Soil Science*, 2025(1). <https://doi.org/10.1155/aess/6423454>
- Taylor GH, Teichmüller M, Davis A, Diessel CFK, Littke R, Robert P (1998) *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- Teuten, E. L., Saquing, J. M., Knappe, D. R. U., et al. (2009). Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2027–2045. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0284>
- Thompson, R. C., Olsen, Y., Mitchell, R. P., Davis, A., Rowland, S. J., John, A. W. G., McGonigle, D., & Russell, A. E. (2004). Lost at sea: Where is all the plastic? *Science*, 304(5672), 838. <https://doi.org/10.1126/science.1094559>

- Timilsina, M. S., Chaudhary, Y., Bhattarai, P., Uprety, B., & Khatiwada, D. (2024). Optimizing pyrolysis and Co-Pyrolysis of plastic and biomass using Artificial Intelligence. *Energy Conversion and Management X*, 24, 100783. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100783>
- Tissot BP, Welte DH (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin.
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>
- Tripathi, M., Sahu, J., & Ganesan, P. (2015). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.122>
- Tumuluru, J. S., Ghiasi, B., Soelberg, N. R., & Sokhansanj, S. (2021). Biomass torrefaction process, product properties, reactor types, and moving bed reactor design concepts. *Frontiers in Energy Research*, 9. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.728140>
- U.S. Environmental Protection Agency (1996) Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices.
- U.S. EPA. 1994. “Method 200.7: Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry,” Revision 4.4.
- Uddin, M. N., Techato, K., Taweekun, J., Rahman, M. M., Rasul, M. G., Mahlia, T. M. I., & Ashrafur, S. M. (2018). An overview of recent developments in biomass pyrolysis technologies. *Energies*, 11(11), 3115. <https://doi.org/10.3390/en11113115>
- Uhlemann, T. et al. (2021) Preferred protonation site of a series of sulfa drugs in the gas phase revealed by IR spectroscopy. *Eur. Phys. J. D*. 75, 23. <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-020-00027-x>
- Ullah, Z., Joseph, C. G., Tian, Z., Yasin, M., Khan, M. N., Ali, S., Khan, A., Suazo-Hernández, J., Poblete-Grant, P., & Nabeel, M. I. (2025). The Production of Biochar and Its Impact on the Removal of Various Emerging Pollutants from Wastewater: A Review. *Toxics*, 13(12), 1079. <https://doi.org/10.3390/toxics13121079>
- Ungureanu, N., Vlăduț, N., Biriș, S., Gheorghită, N., & Ionescu, M. (2025). Biomass Pyrolysis Pathways for Renewable Energy and Sustainable Resource Recovery: A Critical review of processes, parameters, and product valorization. *Sustainability*, 17(17), 7806. <https://doi.org/10.3390/su17177806>
- United Nations Environment Programme. (2021). *Food Waste Index Report 2021*. United Nations Environment Programme, Nairobi.
- Van Krevelen DW (1993) *Coal: Typology, Chemistry, Physics, Constitution*. 3rd ed. Elsevier, Amsterdam.
- Vandenbroucke, M. (2006). Kerogen: from Types to Models of Chemical Structure. *Oil & Gas Science and Technology – Revue D’IFP Energies Nouvelles*, 58(2), 243–269. <https://doi.org/10.2516/ogst:2003016>

- Varkolu, M., Gundekari, S., Omvesh, Palla, V. C. S., Kumar, P., Bhattacharjee, S., & Vinodkumar, T. (2025). Recent advances in biochar production, characterization, and environmental applications. *Catalysts*, 15(3), 243. <https://doi.org/10.3390/catal15030243>
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2009). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>
- Vu, T., Horsfield, B., Mahlstedt, N., Schenk, H., Kelemen, S., Walters, C., Kwiatek, P., & Sykes, R. (2013). The structural evolution of organic matter during maturation of coals and its impact on petroleum potential and feedstock for the deep biosphere. *Organic Geochemistry*, 62, 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.06.011>
- Wang, L., Wang, Y., Ma, F., Tankpa, V., Bai, S., Guo, X., & Wang, X. (2019). Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: A review. *The Science of the Total Environment*, 668, 1298–1309. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.011>
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A. R., Li, Y., Ma, L., Harris, W. G., & Migliaccio, K. W. (2015). Physicochemical and sorptive properties of biochars derived from woody and herbaceous biomass. *Chemosphere*, 134, 257–262. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.062>
- Wang, W., Lemaire, R., Bensakhria, A., & Luart, D. (2022). Review on the catalytic effects of alkali and alkaline earth metals (AAEMs) including sodium, potassium, calcium and magnesium on the pyrolysis of lignocellulosic biomass and on the co-pyrolysis of coal with biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 163, 105479. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105479>
- Wang, X., Ma, D., Jin, Q., Deng, S., Stančín, H., Tan, H., & Mikulčić, H. (2019). Synergistic effects of biomass and polyurethane co-pyrolysis on the yield, reactivity, and heating value of biochar at high temperatures. *Fuel Processing Technology*, 194, 106127. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106127>
- Wang, Z., An, S., Zhao, J., Sun, P., Lyu, H., Kong, W., & Shen, B. (2022). Plastic regulates its co-pyrolysis process with biomass: Influencing factors, model calculations, and mechanisms. *Frontiers in Ecology and Evolution*, 10. <https://doi.org/10.3389/fevo.2022.964936>
- Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217, 240–261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>
- Weldekidan, H., & Mohanty, A. K. (2022). Upcycling of plastic wastes and biomass for sustainable graphitic carbon production: A critical review. *ACS Environmental Au*, 2(6), 510–522. <https://doi.org/10.1021/acsenvironau.2c00029>
- White, J. E., Catallo, W. J., & Legendre, B. L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>
- Williams, P. T., & Williams, E. A. (1998). Interaction of plastics in Mixed-Plastics pyrolysis. *Energy & Fuels*, 13(1), 188–196. <https://doi.org/10.1021/ef980163x>
- Wright, S. L., & Kelly, F. J. (2017). Plastic and human health: A micro issue? *Environmental Science & Technology*, 51(12), 6634–6647. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00423>

- Wright, S. L., Thompson, R. C., & Galloway, T. S. (2013). The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution*, 178, 483–492. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031>
- Xie, T., Reddy, K. R., Wang, C., Yargicoglu, E., & Spokas, K. (2014). Characteristics and Applications of Biochar for Environmental Remediation: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(9), 939–969. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.924180>
- Xuan, W., Cao, C. Y., Dong, Y., & Xia, D. (2023). Exploration of the synergistic effect of co-pyrolysis of biomass and waste plastics based on ReaxFF-MD and DFT. *Journal of the Energy Institute*, 111, 101408. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101408>
- Yadav, K., & Sharma, R. L. (2023). Comparative study of biochar and charcoal and their application in the construction industry. Research Square. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2790644/v1>
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- Yang, Y., Ye, S., Zhang, C., Zeng, G., Tan, X., Song, B., Zhang, P., Yang, H., Li, M., & Chen, Q. (2020). Application of biochar for the remediation of polluted sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 404(Pt A), 124052. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124052>
- Yao, L., Zhao, S., Tremblay, L. A., Wang, W., LeBlanc, G. A., & An, L. (2025). Implications of plastic pollution on global carbon cycle. *Carbon Research*, 4(1). <https://doi.org/10.1007/s44246-024-00188-z>
- Yavari, S., Malakahmad, A., & Sapari, N. B. (2015). Biochar efficiency in pesticides sorption as a function of production variables—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(18), 13824–13841. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5114-2>
- Yildiz, G., & Prins, W. (2022). Perspectives of Biomass Catalytic Fast Pyrolysis for Co-refining: Review and Correlation of Literature Data from Continuously Operated Setups. *Energy & Fuels*, 37(2), 805–832. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02389>
- Yousafzai, S., Farid, M., Zubair, M., Naeem, N., Zafar, W., Asam, Z. U. Z., Farid, S., & Ali, S. (2025). Detection and degradation of microplastics in the environment: a review. *Environmental Science Advances*, 4(8), 1142–1165. <https://doi.org/10.1039/d5va00064e>
- Yu, X., Xu, W., & Gan, L. (2025). Study of Biochar with Different Cellulose/Lignin Ratios for Organic Pollutant Removal in Water Through Fenton-like Catalysis Assisted with Adsorption. *Catalysts*, 15(4), 327. <https://doi.org/10.3390/catal15040327>
- Yuan, J., Xu, R., & Zhang, H. (2011). The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, 102(3), 3488–3497. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.018>
- Zalasiewicz, J., Waters, C. N., Sul, J. a. I. D., Corcoran, P. L., Barnosky, A. D., Cearreta, A., Edgeworth, M., Gałuszka, A., Jeandel, C., Leinfelder, R., McNeill, J., Steffen, W., Summerhayes, C., Wapreigh, M., Williams, M., Wolfe, A. P., & Yonan, Y. (2016). The

- geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene. *Anthropocene*, 13, 4–17. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.01.002>
- Zalogin, T. R., & Pick, U. (2014). Azide improves triglyceride yield in microalgae. *Algal Research*, 3, 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2013.12.002>
- Zaman, C. Z., Pal, K., Yehye, W. A., Sagadevan, S., Shah, S. T., Adebisi, G. A., Marlina, E., Rafique, R. F., & Johan, R. B. (2017). Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste. In *InTech eBooks*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.69036>
- Zhang, X., Lei, H., Zhu, L., Zhu, X., Qian, M., Yadavalli, G., Wu, J., & Chen, S. (2016). Thermal behavior and kinetic study for catalytic co-pyrolysis of biomass with plastics. *Bioresource Technology*, 220, 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.068>
- Khan, K. S., Alam, T., Waheed, A., Azim, R., Asghar, M. A., Palta, J. A., Li, L., Raza, T., Qadir, M. F., & Manzoor, R. (2026). Biochar for soil and wastewater remediation: Heavy metals, organic–inorganic contaminants, and circular economy–driven sustainable agriculture. *Farming System*, 4(3), 100214. <https://doi.org/10.1016/j.farsys.2026.100214>
- Zheng, H., Xu, R., Zhang, J., Daghighaleh, O., Schenk, J., Li, C., & Wang, W. (2021). A comprehensive review of characterization methods for metallurgical coke structures. *Materials*, 15(1), 174. <https://doi.org/10.3390/ma15010174>
- Žujović, Z., Srejić, R., Vučelić, D., Vitorović, D., & Jovančević, B. (1995). Structural analysis of Aleksinac oil shale kerogen by high-resolution solid-state <sup>13</sup>C n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, 74(12), 1903–1909. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)80026-e](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)80026-e)
- Žula, M., Bačar, V., Mazur, M., & Likozar, B. (2025). Catalytic hydrodenitrogenation, hydrodeoxygenation and hydrogenation reactions of amides, amines, and nitriles over NiMoS<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Mechanisms, kinetics and transport. *Chemical Engineering Journal*, 511, 162112. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162112>

## Biografija

Emilija N. Simović (Vukićević) je rođena 13. februara 1998. godine u Kosovskoj Mitrovici, Republika Srbija. Osnovnu školu „Slobodan Penezić Krcun“ u Leposaviću završila je sa odličnim uspehom, kao i srednju školu „Nikola Tesla“ u Leposaviću, prirodno-matematički smer.

Osnovne akademske studije na studijskom programu Hemija na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2016/17. godine i završila je školske 2019/20. godine. Odbranila je završni rad pod naslovom „Organsko-geohemijske karakteristike sedimenata povlate, podine i ležišta probertita u Valjevsko-mioničkom basenu“ pod mentorstvom profesora dr Branimira Jovančićevića.

Master akademske studije na studijskom programu Hemija na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu završila je školske 2020/21. godine. odbranom završnog rada pod naslovom „Određivanje i karakterizacija aromatičnih karotenoidnih derivata  $\beta$ -karotena u sedimentima iz Valjevsko-mioničkog basena“, pod istim mentorstvom.

Doktorske akademske studije na studijskom programu Hemija na Hemijskom fakultetu upisala je školske 2021/22. godine pri Katedri za primenjenu hemiju pod mentorstvom redovnog profesora dr Branimira Jovančićevića. Od oktobra 2021. zaposlena je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu u zvanju istraživač-pripravnik. U novembru 2024. prelazi u zvanje istraživač-saradnik. Emilija se u okviru svog istraživanja bavi procesom pirolize otpadne biomase, analizom čvrstih i tečnih proizvoda pirolize i optimizacijom uslova pirolize. Istraživanje uključuje pogled na otpadnu biomasu kao potencijalni obnovljivi izvor energije, uz dodatak plastične otpadne mase. Glavni cilj istraživanja je fizičko-hemijska karakterizacija črvstog ostatka (biouglja) koji se dobija pirolizom pod različitim uslovima, i njegova dalja primena.

Bila je učesnik projekta BMBF projekat nemačkog Saveznog ministarstva obrazovanja i istraživanja „Agricultural residues and plastic waste as a sustainable source of alternative fuels and valuable chemicals“ (AGRIPLAST, 2021-2024). Takođe, učestvovala je na PROMIS projektu Fonda za nauku Republike Srbije „Peloidi u Srbiji: geohemijska karakterizacija, procena kvaliteta i ekosistemske usluge područja bogatih peloidima“ (PELAS, 2024-2026).

## **Spisak naučnih radova i saopštenja koji su proistekli iz doktorske disertacije**

### **M21**

Vukićević, E., Gajica, G., Isailović, J., Jakšić, S., Antić, V., Schwarzbauer, J., & Jovančićević, B. (2026). Co-pyrolysis of plastics and agricultural waste: A strategy for designing biochars with fuel and adsorption potential. *Waste Management & Research the Journal for a Sustainable Circular Economy*, 44(5), 570–582. <https://doi.org/10.1177/0734242x251405969>

### **M22**

Vukićević, E., Isailovic, J., Gajica, G., Antic, V., & Jovancicevic, B. (2024). Biochar from agricultural biomass: Green material as an ecological alternative to solid fossil fuels. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 89(6), 907–919. <https://doi.org/10.2298/jsc240126048v>

## **Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (M34)**

E. Vukićević, D. Savić, J. Isailović, I. Jovančićević, G. Gajica, M. Antić, B. Jovančićević, J. Schwarzbauer, V. Antić. Physicochemical Characterization of Biomass Samples Used for Pyrolysis and Co-Pyrolysis for Pyrolytic Processes. 22nd European Meeting on Environmental Chemistry, Ljubljana, Slovenia, 5-8 December 2022, Book of abstracts, p. 109, ISBN 978-961-297-035-2.

E. Vukićević, J. Isailović, D. Savić, I. Jovančićević, G. Gajica, M. Antić, B. Jovančićević, J. Schwarzbauer, V. Antić. Potential of Biochar as Fuel Obtained by Pyrolysis of Agricultural Waste. 233d European Meeting on Environmental Chemistry, Budva, Montenegro, 3-6 December 2023, Book of abstracts, p. 92, ISBN 978-9940-9059-2-7.

E. Vukićević, J. Isailović, D. Janjušević, G. Gajica, V. Antić, J. Schwarzbauer, B. Jovančićević. Remediation of water polluted by potentially toxic elements using biochar from corn and tomato. 24th European Meeting on Environmental Chemistry, Alicante, Spain, 26-29 November 2024, Book of Abstracts, p. 191, <https://hdl.handle.net/10045/149821>

E. Vukićević, J. Isailović, G. Gajica, V. Antić, M. Antić, J. Schwarzbauer and B. Jovančićević. Solid residue of pyrolysis of agricultural waste as an alternative fossil fuel, YUCOMAT 2024, HercegNovi, Montenegro, September 2-6, 2024, Programme and the Book of Abstracts, p. 66, ISBN 978-86-919111-9-5.

## **Saopštenja sa nacionalnog skupa štampana u izvodu (M36)**

E. Vukićević, J. Isailović, D. Savić, I. Jovančićević, G. Gajica, M. Antić, B. Jovančićević, J. Schwarzbauer i V. Antić. Study of the physicochemical properties of biochar produced by pyrolysis of agricultural waste. 9th Symposium Chemistry and Environmental Protection -ENVIROCHEM2023, Kladovo, Serbia, 4-7 June 2023, Book of Abstracts, p. 61-62. ISBN 978-86-7132-082-5.

## **Prilog 1**

Izjava o autorstvu

### **Izjava o autorstvu**

Potpisana Emilija N. Simović  
Broj indeksa DH 25/2021

### **Izjavljujem**

da je doktorska disertacija pod naslovom

### **OPTIMIZACIJA PIROLIZE POLJOPRIVREDNOG OTPADA U CILJU DOBIJANJA BIOUGLJA**

- ☐ 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 kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

**Potpis doktoranda**

U Beogradu,

---

## Prilog 2.

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

Ime i prezime autora: Emilija N. Simović

Broj indeksa: DH 25/2021

Studijski program: Doktor hemijskih nauka

Naslov rada: Optimizacija pirolize poljoprivrednog otpada u cilju dobijanja biougla

Mentori: dr Branimir Jovančičević i dr Gordana Gajica

Potpisana: Emilija Simović

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

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

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

**Potpis doktoranda**

U Beogradu,

---

### **Prilog 3.**

#### **Izjava o korišćenju**

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

#### **Optimizacija pirolize poljoprivrednog otpada u cilju dobijanja biougla**

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

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

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 poleđini lista).

**Potpis doktoranda**

U Beogradu,

---

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