

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET



Jelena N. Isailović

**ISPITIVANJE ENERGETSKOG POTENCIJALA
OTPADNE BIOMASE KUKURUZA NA OSNOVU
HEMIJSKE KARAKTERIZACIJE TEČNIH I
ČVRSTIH PROIZVODA PIROLIZE**

doktorska disertacija

Beograd, 2026

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY



Jelena N. Isailović

**INVESTIGATION OF THE ENERGY POTENTIAL
OF WASTE CORN BIOMASS BASED ON THE
CHEMICAL CHARACTERIZATION OF LIQUID
AND SOLID PRODUCTS OF PYROLYSIS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2026

Mentor:

dr Branimir Jovančičević,
redovni profesor
Univerziteta u Beogradu,
Hemijskog fakulteta

Članovi komisije:

dr Vesna Antić,
redovni profesor
Univerziteta u Beogradu,
Poljoprivrednog fakulteta

dr Branimir Jovančičević,
redovni profesor
Univerziteta u Beogradu,
Hemijskog fakulteta

dr Ilija Brčeski,
redovni profesor
Univerziteta u Beogradu,
Hemijskog fakulteta

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Ova disertacija urađena je u okviru realizacije projekta „Agricultural residues and plastic waste as a sustainable source of alternative fuels and valuable chemicals”(Agriplast), broj projekta 01DS21008.

Disertacija je najvećim delom urađena na Hemijskom i Poljoprivrednom fakultetu Univerziteta u Beogradu zatim, na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, takođe, na Katedri za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Banjoj Luci, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina, kao i na Institutu MOL i Rudarskom institutu u Beogradu , te se ovim putem zahvaljujem svima sa ovih institucija koji su doprineli njenoj izradi.

Veliko hvala mom mentoru dr Branimiru Jovančičeviću, redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu, Hemijskog fakulteta na tome što mi je pružio priliku da izradu disertacije realizujem na Katedri za primenjenu hemiju, i što je pristao da me vodi tokom svih ovih godina stručnog usavršavanja, kao i na savetima, lepim rečima, podršci i divnoj atmosferi.

Veliku zahvalnost dugujem dr Vesni Antić, redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu, Poljoprivrednog fakulteta, na mentorstvu tokom rada na projektu, izradi radova i disertacije, kao i na svakoj lepoj reči, posvećenosti, istrajnosti, pomoći, strpljenju, savetu i druženju.

Dr Janu Schwarzbaueru, redovnom profesoru Tehničkog Univerziteta Severne Rajne-Vestfalije u Ahenu (Rheinische Westfälische Technische Hochschule, RWTH), hvala na pomoći, usmeravanju i savetima, kao i na prijatnom druženju tokom boravka u Nemačkoj.

Hvala dr Mališi Antić, redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu, Poljoprivrednog fakulteta, prvenstveno na ideji za projekat, zahvaljući kojoj sam dobila temu za ovu disertaciju, kao i na saradnji i prijatnom druženju tokom zajedničkog rada.

Dr Gordani Gajici, višem naučnom saradniku Univerziteta u Beogradu, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju hvala na svim savetima, nesebičnoj pomoći, podršci, prijatnim razgovorima i lepim trenucima provedenim u druženju.

Takođe, veliku zahvalnost dugujem i dr Iliji Brčeskom, redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu, Hemijskog fakulteta, na pomoći oko izrade eksperimenata, rešavanju nedoumica i podršci tokom svih prethodnih godina.

Hvala kolegicama Ivani, Dajani i Emiliji na zajedničkom radu tokom projekta, pomoći i divnoj atmosferi. Posebno hvala Emiliji na svim zajedničkim eksperimentima, druženju, podršci, pomoći i na tome što smo zajedno uspele da uspešno završimo sve izazove koji su bili pred nama.

Dr Ivani Sredojević Ignjatović, vanrednom profesoru Univerziteta u Beogradu, Poljoprivrednog fakulteta, hvala na podršci, savetima, pomoći i svemu lepom što smo prošle zajedno.

Dr Ljubiši Ignjatoviću, redovnom profesoru Univerziteta u Beogradu, Fakulteta za fizičku hemiju, i dr Stevi Leviću, vanredovnom profesoru Univerziteta u Beogradu, Poljoprivrednog fakulteta, hvala na pomoći u realizaciji ekperimentalnog rada i korisnim savetima.

Za uvek pozitivnu atmosferu, savete i pomoć hvala dr Srećku Stopiću, vanrednom profesoru (Private Dozent) Tehničkog Univerziteta Severne Rajne-Vestfalije u Ahenu (Rheinische Westfälische Technische Hochschule, RWTH), Instituta za procesnu metalurgiju i reciklažu metala, Fakulteta za georesurse i inženjerstvo materijala .

Svima u laboratoriji 632 hvala na prijatnom druženju i lepoj atmosferi. Takođe, svima u laboratoriji 527 hvala na podršci tokom svih prethodnih godina i divnoj atmosferi.

Branki, Luciji i Dušici hvala za sve divne zajedničke dane provedene na Poljoprivrednom fakultetu, na pomoći, strpljenju, smehu i rešavanju mojih problema, koji bi na kraju postali zajednički.

Mom dragom kolegi i drugu, dr Dušku Kostiću, docentu Univerziteta u Istočnom Sarajevu, Tehnološkog fakulteta u Zvorniku, hvala na pomoći u izradi disertacije, savetima tokom pisanja i prijateljstvu.

Kolegama iz laboratorije L3 veliko hvala na divnoj atmosferi i podršci da završim studije, posebno Mileni, Jasni i Sandri. Takođe, hvala svima sa Rudarskog instituta u Beogradu koji su na bilo koji način doprineli da disertacija ugleda svetlost dana.

Želim da se zahvalim i svim svojim profesorima, asistentima i drugim ljudima sa Hemijskog fakulteta

Univerziteta u Beogradu koji su mi preneli znanje, iskustvo, davali savete i pomagali mi tokom čitavog perioda studiranja.

Hvala svima koje nisam navela, a koji su na neki način doprineli ovom radu ili lepoj atmosferi.

Mojim prijateljima: Aniti, Mari, Dušici, Ljilji, Ceci, Ivani, Duški, Kiki, Sneži, Jovani, Mileni, Tei i drugima hvala na strpljenju, podršci i razumevanju tokom svih ovih godina, kada sam morala da se posvetim poslu i eksperimentima, a ne druženju sa vama.

Mojim tetkama, Dragani i Biljani, hvala na pomoći, ljubavi i podršci za sve godine koje su iza nas i za sve one koje tek treba da dođu.

Mojoj braći, Nikoli, Nenadu i Jovici, ogromno hvala što su uvek uz mene i što sam danas ono što jesam, na bezuslovnoj podršci, osloncu i ljubavi koju ste mi pružali kroz ceo život.

Najposebnije hvala Lazaru, Sofiji i Nikolini, zbog kojih se tetki uvek vraćao osmeh na lice i zbog kojih je pronalazila snagu da nastavi dalje, a takođe hvala Jovani i Sandri, zahvaljujući kojima oni postoje.

Najveću zahvalnost dugujem svojim roditeljima za sve godine mog detinjstva i školovanja, tokom kojih nisu odustali od mene, kao i na veri i podršci, na svim odricanjima, strpljenju, ljubavi i snazi koju ste ulagali da bih danas bila ovde.

Za moju majku, koja je verovala u mene onda kada ni sama nisam verovala u sebe, koja je prolazila kroz sve kroz šta sam prolazila i ja, koja je brinula, volela, savetovala i uvek bila uz mene - najveće hvala. Ovu disertaciju posvećujem tebi.

Autor

Sažetak

Ispitivanje energetskeg potencijala otpadne biomase kukuruza na osnovu hemijske karakterizacije tečnih i čvrstih proizvoda pirolize

U ovom radu ispitana je mogućnost termohemijskog tretmana otpadne biomase kukuruza primenom pirolize i kopirolize sa plastičnim otpadom, sa ciljem dobijanja tečne i čvrste frakcije unapređenih energetskeg svojstava. Rezultati su pokazali da hemijski sastav biomase značajno utiče na tok procesa i raspodelu produkata. Uzorci bogati ligninom pokazali su veću termičku stabilnost i prinos čvrstog ostatka, dok biomasa bogatija celulozom i hemicelulozom favorizuje formiranje tečne faze. Piroliza je potvrdila da sastav sirovine utiče na kvalitet dobijenih tečnih i čvrstih proizvoda. Dobijeni tečni proizvodi odlikuju se povoljnim energetskeg potencijalom, ali sa povišenim sadržajem kiseoničnih jedinjenja, vode i izražene kiselosti, što ukazuje na potrebu za dodatnom obradom. Čvrsta frakcija pokazala je viši sadržaj ugljenika i dobar potencijal za upotrebu kao alternativno gorivo. Povećanje temperature pirolize sa 400 na 500 °C dovodi do većeg prinosa tečne faze, poboljšanja njenog sastava i povećanja gornje toplotne moći, uz istovremeno smanjenje prinosa čvrstog ostatka. Primena acetona kao rastvarača tokom kondenzacije povećala je prinos lakih frakcija i unapredila kvalitet tečne frakcije smanjenjem sadržaja vlage i kiseonika. Razdvajanje na laku i tešku frakciju omogućilo je precizniju kontrolu sastava proizvoda. Kopiroliza biomase i plastike pokazala je sinergijske efekte. Dodatak plastike povećao je sadržaj ugljovodonika, smanjio kiseoničnost proizvoda i poboljšao energetskeg vrednost tečne i čvrste frakcije u većini slučajeva. Polistiren je dao najpovoljnije rezultate za tečnu fazu, dok su mešavine plastika pokazale najveći potencijal za unapređenje čvrstog ostatka. Dobijeni rezultati potvrđuju da piroliza i kopiroliza predstavljaju perspektivne tehnologije za održivo iskorišćenje poljoprivrednog, ali i plastičnog otpada u okviru cirkularne ekonomije.

Ključne reči: otpadna biomasa - kukuruz, piroliza, GC-MS analiza, tečno i čvrsto potencijalno biogorivo, plastični otpad

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Hemija životne sredine

UDK:

Abstract

Investigation of the energy potential of waste corn biomass based on the chemical characterization of liquid and solid products of pyrolysis

This study investigated the possibility of thermochemical treatment of waste corn biomass through pyrolysis and co-pyrolysis with plastic waste, with the aim of obtaining liquid and solid fractions with improved energy properties. The results showed that the chemical composition of biomass significantly affects the process pathway and product distribution. Samples rich in lignin exhibited higher thermal stability and greater yields of solid residue, while biomass richer in cellulose and hemicellulose favored the formation of the liquid phase. Pyrolysis confirmed that feedstock composition influences the quality of the obtained liquid and solid products. The liquid products were characterized by favorable energy potential, but also by elevated contents of oxygenated compounds, water, and pronounced acidity, indicating the need for further upgrading. The solid fraction showed higher carbon content and good potential for use as an alternative fuel. Increasing the pyrolysis temperature from 400 to 500 °C resulted in a higher yield of the liquid phase, improved its composition, and an increased higher heating value, while simultaneously reducing the yield of the solid residue. The use of acetone as a solvent during condensation increased the yield of light fractions and improved the quality of the liquid fraction by reducing moisture and oxygen content. Separation into light and heavy fractions enabled more precise control of product composition. Co-pyrolysis of biomass and plastics demonstrated synergistic effects. The addition of plastics increased the hydrocarbon content, reduced product oxygenation, and improved the energy value of the liquid and solid fractions in most cases. Polystyrene showed potential for improving the solid residue. The obtained results confirm that pyrolysis and co-pyrolysis represent promising technologies for the sustainable utilization of agricultural as well as plastic waste within the framework of the circular economy.

Key words: waste biomass - corn, pyrolysis, GC-MS analysis, liquid and solid potential biofuels, plastic waste

Scientific field: Chemistry

Specific Scientific field: Environmental chemistry

UDK:

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Poljoprivredna biomasa kao sirovina za pirolizu	3
2.2. Ostatak u poljoprivrednoj proizvodnji i njegova iskorišćenost	4
2.3. Plastični otpad kao sirovina za pirolizu i njegova sudbina u životnoj sredini	6
2.4. Piroliza u procesu prerade čvrstih materijala	7
2.4.1. Vrste pirolize	8
2.4.2. Piroliza prirodnih polimera	8
2.4.3. Piroliza sintetičkih polimera	9
2.4.4. Kopioliza i katalitička kopioliza prirodnih i sintetičkih polimera	10
2.4.5. Proizvodi pirolize	10
2.5. Karakteristike tečnih proizvoda pirolize i kopiolize	11
2.6. Poređenje pirolitičkih ulja sa naftom	12
2.7. Karakteristike čvrstih proizvoda pirolize i kopiolize	14
2.8. Poređenje pirolitičkih čvrstih ostatka sa ugljem	17
2.9. Analitičke metode u karakterizaciji pirolitičkih ulja	19
2.10. Analitičke metode u karakterizaciji pirolitičkih čvrstih ostatka	22
3. PLAN I CILJ ISTRAŽIVANJA	26
4. EKSPERIMENTALNI DEO	28
4.1. Uzorkovanje i priprema za analizu	28
4.2. Karakterizacija biomase	28
4.2.1. Određivanje sadržaja hemiceluloze, celuloze i lignina	28
4.2.2. Karakterizacija uzoraka biomase hemijskim i fizičko-hemijskim parametrima	29
4.2.3. Termogravimetrijska analiza	30
4.3. Piroliza i kopioliza	30
4.3.1. Piroliza otpadne biomase	30
4.3.2. Kopioliza otpadne biomase i plastičnog otpada	32
4.4. Karakterizacija tečnih proizvoda pirolize i kopiolize	33

4.4.1. Grupni parametri - određivanje pH vrednosti, sadržaja vlage i pepela, elementarni sastav i gornja toplotna moć	34
4.4.2. Određivanje viskoznosti, gustine i grupnog sastava	34
4.4.3. Fourier-transform infracrvena spektroskopija (FTIR)	35
4.4.4. ICP-OES analiza sadržaja elemenata	35
4.4.5. Gasnohromatografsko–masenospektrometrijska (GC-MS) analiza	35
4.5. Karakterizacija čvrstih proizvoda pirolize i kopirolize	36
4.5.1. Grupni parametri	36
4.5.2. Fourier-transform infracrvena spektroskopija (FTIR)	37
4.5.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	37
4.5.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiza	37
5. REZULTATI I DISKUSIJA	38
5.1. Rezultati karakterizacije biomase	38
5.1.1. Rezultati termogravimetrijske analize biomase kukuruznog otpada	39
5.2. Piroliza otpadne biomase kukuruza u peći Carbolite	40
5.3. Rezultati karakterizacije bioulja dobijenog u peći Carbolite	41
5.3.2. Rezultati analize sastava bioulja dobijenog u peći Carbolite	44
5.3.3. Rezultati GC–MS analize bioulja dobijenog u peći Carbolite	46
5.4. Rezultati karakterizacije bioulja dobijenog u peći Nabertherm	49
5.4.1. Rezultati karakterizacije grupnih parametara tečnih proizvoda pirolize dobijenih u peći Nabertherm	50
5.4.2. Rezultati FTIR analize bioulja dobijenog u peći Nabertherm	53
5.4.3. GC-MS analiza hemijskog sastava bioulja dobijenog u peći Nabertherm	55
5.5. Rezultati karakterizacije kopirolitičkog ulja	57
5.5.1. Rezultati FTIR analize kopirolitičkog ulja	62
5.5.2. Rezultati GC-MS analize kopirolitičkog ulja	65
5.5.2.1. Kukururz i polipropilen	65
5.5.2.2. Kukururz i polietilen	68
5.5.2.3. Kukururz i polistiren	71

5.5.2.4. <i>Kukururz i mešavina plastika</i>	74
5.6. Rezultati karakterizacije čvrste frakcije dobijene u peći Carbolite	78
5.6.1. <i>Rezultati FTIR analize čvrstog ostatka dobijenog u peći Carbolite</i>	81
5.7. Rezultati karakterizacije čvrstog ostatka u peći Nabertherm	82
5.8. Rezultati karakterizacije kopirolitičkog čvrstog ostatka	87
7. ZAKLJUČCI	95
7.1. Karakterizacija biomase i piroliza u peći Carbolite	95
7.2. Piroliza u peći Nabertherm i razdvajanje frakcija sa i bez rastvarača	96
7.3. Kopiroliza biomase i plastike	96
8. LITERATURA	98

1. UVOD

Ispitivanje alternativnih izvora energije i njihovog kvaliteta zauzimaju značajno mesto u istraživanjima iz oblasti hemije životne sredine. Zbog globalnog rasta potrošnje energije poslednjih godina, sa porastom populacije, povećava se i interesovanje za ekološki održive zelene izvore energije koje je neophodno obezbediti kao zamenu za fosilna goriva. Povećana potrošnja energije dovodi do brzog iscrpljivanja fosilnih goriva, čija je ekstrakcija veća od brzine formiranja. To za posledicu ima promenu u ceni energije i energetske nesigurnost (Aravind i dr., 2020; Suresh i dr. 2021). Postavlja se pitanje o novim, obnovljivim i stabilnim energetske izvorima, koji mogu zadovoljiti potrebe svetske potrošnje, kao i o klimatskim promenama i zagađenju životne sredine usled emisije ugljen-dioksida, metana i azotovih oksida, prekomernom upotrebom fosilnih goriva (Wang i dr., 2017; Cassia i dr., 2018; Suresh i dr., 2021).

Tokom 2019. godine potrošnja fosilnih goriva je dostigla 34.169 milijardi tona (BP plc, 2020). Predviđa se da će u periodu od 2024 - 2030. godine potrošnja obnovljivih izvora energije povećati za skoro 60%, što predstavlja povećanje udela obnovljivih izvora u konačnoj potrošnji energije na oko 20% do 2030. godine, gde je taj udeo iznosio 13% u 2023. godini. Od predviđenih 60% povećanja, obnovljiva goriva čine skoro 15% predviđenog rasta potražnje za obnovljivom energijom (IEA, Renewables 2024). S obzirom da je potrošnja fosilnih goriva značajna, i da iz godine u godinu raste, postalo je izazovno pronaći alternativne izvore energije za kratko vreme koji bi po svim kriterijumima zamenili tradicionalna fosilna goriva. Kao njihova zamena, uz naravno obradu, veliku pažnju privuklo je korišćenje otpada, posebno od lignocelulozne biomase. Lignocelulozna biomasa je resurs koji se karakteriše velikom obilnošću, obnavljanjem i dostupnosti, i predstavlja sirovinu koja se može koristiti za proizvodnju biogoriva, toplotne i električne energije i biohemikalija (Isikgor i Becer, 2015; Wang i dr., 2020a). S obzirom na raznovrsnu biomasu, koja se između ostalog koristi i u ishrani, akcenat je na otpadnoj biomasi koja nema dalju upotrebu, ni u ishrani čoveka, ni u ishrani životinja, a čiji otpad nije regulisan, pogotvo u zemljama u razvoju kao što je Srbija. U zavisnosti od namene, lignocelulozna biomasa može da se transformiše u biogoriva, biohemikalije, ili u druge proizvode na bio bazi putem različitih tehnika konverzija, a koje se svrstavaju u dve glavne grupe, biohemijske i termohemijske (Bridgwater, 2012). Velika mana biohemijskih tehnika je dug proces prerade, pa se na značaju daje termohemijskim tehnikama koje mogu preraditi količinski više sirovine za kraći vremenski period (Bridgwater, 2012). Među termohemijskim procesima postoje različiti procesi gasifikacije, sagorevanja, karbonizacije i pirolize, od kojih piroliza zauzima poseban značaja. Piroliza, termički proces obrade sirovine na visokoj temperaturi, u internoj atmosferi, može proizvesti tri različite frakcije - tečnu, čvrstu i gasovitu. Ove frakcije mogu se dalje iskoristiti u energetske svrhe ili kao sirovina za dalju upotrebu (Kan i dr., 2016).

Motivacija za rad: transformisanje biomase u potencijalno gorivo predstavlja zahtevno ispitivanje, koje je neophodno sagledati sa više aspekata, pa je i samo istraživanje predstavljalo izazov. U ovom radu ispitan je energetske potencijal otpadne biomase kukuruza, od kojeg se procesom pirolize dobijaju tri različite frakcije, gde svaka ima svoju gorivnu moć i samim tim gorivni potencijal, s tim da, zbog ograničenih uslova ispitivanja, akcenat je bio na tečnoj i čvrstoj frakciji.

Imajući u vidu sve to, predmet istraživanja je ispitivanje energetske potencijala na osnovu hemijske karakterizacije tečnih i čvrstih frakcija dobijenih pirolizom otpadne biomase kukuruza. Specifični ciljevi ovog rada uključuju:

- a) ispitivanje karakteristika otpadne biomase kukuruza;
- b) pirolizu kukuruznog ostatka;

- c) karakterizaciju tečnih proizvoda pirolize;
- d) karakterizaciju čvrstih proizvoda pirolize;
- e) pirolizu kukuruznog ostatka i plastičnog otpada;
- f) karakterizaciju tečnih i čvrstih proizvoda koptrolize.

Naučni ciljevi koji su postavljeni na osnovu svega prethodno izloženog su:

- a) karakterizacija otpadne biomase kukuruza;
- b) piroliza otpadne biomase kukuruza;
- c) karakterizacija tečne frakcije pirolize;
- d) karakterizacija čvrste frakcije pirolize;
- e) ispitivanje uticaja rastvarača - acetona na prinos tečne frakcije;
- f) uticaj temperature na prinos tečne i čvrste frakcije;
- g) uticaj razdvajanja tečne frakcije (*laka* i *teška*) na kvalitet proizvoda;
- h) poboljšanje svojstava tečne frakcije dodatkom otpadnog plastičnog materijala u različitim masenim odnosima;
- i) ispitivanje uticaja dodatka otpadnog plastičnog materijala u različitim masenim odnosima na kvalitet čvrste frakcije.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Poljoprivredna biomasa kao sirovina za pirolizu

Među najznačajnijim obnovljivim izvorima energije, svoje mesto pronašla je lignocelulozna biomasa, sirovina biološkog porekla (*Mohan i dr., 2006; Humera Farheen i dr., 2026*). Sposobnost da se obnavlja, laka dostupnost, niska cena i velika obilnost ugljenikom neke su od bitnih karakteristika koje upravljaju današnjim korišćenjem resursa energije (*Lior, 2008*).

Piroliza predstavlja termohemijsku tehniku, gde se pri povišenoj temperaturi i u inetrnoj atmosferi mogu tretirati različite vrste biljne biomase (*Venderbosch i Prins, 2010*), poput drveta, kukuruznih ostataka, mikroalgi, ostataka od različitih žitarica ili nekih drugih biljnih vrsta. U zavisnosti od oblika u kom se biomasa nalazi kao sirovina prilikom korišćenja u procesu pirolize, može se podeliti u tri klase: primarna, sekundarna i tercijsarna (*Sims, 2004; Faaij, 2006*). Primarna sirovina podrazumeva biljne vrste koje se direktno iz prirode sakupljaju, poput starih stabala drveća koja mogu da služe za ogrev u ruralnim sredinama. Sekundarna sirovina predstavlja poljoprivredni otpad, kao što je na primer otpad od kukuruza. Tu, takođe, spada otpad iz proizvodnje ulja - semenske pogače. Poslednja klasa - tercijsarne sirovine dobijaju se iz proizvoda biomase i primer toga su stajnjaci i muljevi iz kanalizacije i komunalni otpad (*Sims, 2004; Faaij, 2006*).

Biomasa, biljni materijal, prema hemijskom sastavu dominantno je lignocelulozne strukture i uglavnom se sastoji iz celuloznih proizvoda, poput celuloze i hemiceluloze, kao i od lignina (*Shen i dr., 2015*). Pored prethodno navedenih, u biomasi mogu biti prisutne i ograničene količine organskih ekstrakata (*McKendry, 2002*) i vode (*Venderbosch i Prins, 2010*). U zavisnosti od odnosa svake od ovih komponenti zavisice i temperatura i mehanizam pirolize, gde se, na primer, razlaganje lignina dešava na višim temperaturama u odnosu na celulozu i hemicelulozu, što ga čini termički stabilnijim polimerom (*Chen, 2014; Stefanidis i dr., 2014; Chen i dr., 2019*).

Celuloza ($C_6H_{10}O_5$)_n je najzastupljeniji organski polimer u prirodi koji predstavlja linerani polisaharid izgrađen od D-piranskih glukoznih jedinica povezanih β-1,4-glikozidnim vezama, gde stepen polimerizacije može biti i nekoliko hiljada jedinica, što zavisi od biljne vrste i starosti tkiva (*Chen, 2014*). Karakteristično za celulozu je da su lanci organizovani u mikrofibrile, koje su stabilizovane brojnim vodoničnim vezama između lanaca (*Wyman i dr., 2005; Wohler, 2022*). Ovaj način vezivanja omogućava mehaničku čvrstoću, otpornost na hemijsku degradaciju i nerastvorljivost u vodi zbog uređene kristalne strukture celuloze (*Wyman i dr., 2005; Bonechi i dr., 2017*). Celuloza je dodatno stabilizovana hemicelulozom i ligninom koji su raspoređeni oko nje (*Keestra, 2010; Albornoz-Palma, 2020*). Udeo celuloze u biomasi može varirati u širokom rasponu od 30 do 80%, u zavisnosti od vrste biomase (*Chen, 2014; Bonechi i dr., 2017; Ajayi i dr., 2025*) gde je, na primer, u poljoprivrednim ostacima, poput pšenične slame ili šećerne trske, u procentu od oko 45% (*Karn i dr., 2022*).

Hemiceluloza predstavlja heterogeni polisaharid koji, za razliku od celuloze, ima kraće i razgranate lance, niži stepen polimerizacije (manje od 200 monomernih jedinica) i složeniji sastav. Izgrađena je od različitih šećera, uključujući D-ksilozu, manozu, galaktozu, L-arabinozu, kao i glukuronsku kiselinu. Hemijski sastav hemiceluloze zavisi od vrste biljke. Veze između podjedinica koje se ostvaraju su: β-1,4-glikozidna veza u glavnom lancu, β-1,2-, β-1,3- i β-1,6-glikozidne veze u bočnim lancima (*Chen, 2014*). Uloga hemiceluloze je da povezuje celulozne mikrofibrile i da omogućava fleksibilnost zida (*Zhang i dr., 2015*). Zbog svoje, ne toliko kristalne strukture kao kod celuloze, hemijski je reaktivnija, što omogućava

lakšu razgradnju hemijskim i termičkim postupcima (Zhou i dr., 2017; Senneca i dr., 2020). Udeo u biomasi može biti od oko 20% do 30% u zavisnosti od tipa biomase (Bonechi i dr., 2017; Karn i dr., 2022), gde se, na primer, u otpadnoj poljoprivrednoj biomasi kreće u opsegu od 25 do 35 % (Anwar i dr., 2014).

Lignin predstavlja umreženi, amorfni, polimer koji se sastoji od subjedinica: gvajacilpropana, siringilpropana i *p*-hidroksifenilpropana, povezanih različitim etarskim i ugljenik-ugljenik vezama, najčešće β -O-4-etarskim vezama, sa stepenom polimerizacije do 4.000 subjedinica (Chen, 2014). Ovakva neregulrana trodimenzionalna struktura lignin čini hemijski najotpornijom komponentom biljne biomase. Uloga lignina je da daje mehaničku čvrstoću biljci, da omogući transport vode kroz ksilem i da štiti polisaharide od mikrobiološke razgradnje (Chesson, 1988; Pandey i Kim, 2011; Pereira i dr., 2018). U proseku težinski procenat lignina u biljkama se kreće od 10% do 40 % (Anwar i dr., 2014; Ali Shah i dr., 2023), gde procenat zavisi od vrste biljke i određuje njenu tvrdoću. Posledica složene strukture lignina, pored tvrdoće, jeste veća termička otpornost. To znači da se lignin razgrađuje na višim temperaturam u odnosu na celulozu i hemicelulozu, što favorizuje proizvodnji biougla i formiranje aromatičnih jedinjenja u biouglju (Brebu i Vasile., 2010; Pandey i Kim, 2011).

2.2. Ostatak u poljoprivrednoj proizvodnji i njegova iskorišćenost

Biljni delovi useva koji ostaju na poljima nakon žetve ili branja, i ne idu u direktnu ljudsku upotrebu ili industrijsku preradu zrna, čine poljoprivredne ostatke (Smil, 1999; Shinde i dr., 2022). Pod poljoprivrednim ostacima se podrazumevaju stabljike, lišće, ljuske i drugi delovi biomase koji se ne koriste nakon berbe (Smil, 1999; Weldesemayat Sileshi i dr., 2025). Prema procenama, godišnje se proizvede oko 3,7 milijardi tona suve mase poljoprivrednog ostatka glavnih useva poput žitarica, kukuruza, soje, šećerne trske i drugih, od čega preko 70% predstavlja ostatak od četiri glavna useva: kukuruza, pšenice, pirinča i šećerne trske (Bentsen i dr., 2014). Godišnje samo od žitarica se proizvede približno 2,8 milijardi tona poljoprivrednog ostatka na svetskom nivou (Becerra-Pérez i dr., 2022), što u ovom obimu čini poljoprivredni ostatak jedinim od najvećih izvora sirovine za proizvodnju obnovljive energije, a takođe utiče i na smanjenje emisije i očuvanju zemljišta, ako se na pravilan način koriste (Bentsen i dr., 2014; Becerra-Pérez i dr., 2022). Međutim, realna situacija je dosta drugačija, gde veliki deo ostaje na poljima ili se neadekvatno zbrinjava, što može da predstavlja problem za životnu sredinu i izazov za održivu poljoprivredu i upravljanje otpadom (Weldesemayat Sileshi i dr., 2025; Shah i dr., 2025). Zemlje u razvoju, kao što je Srbija, ne iskorišćavaju ostatke ili ih spaljuju, za razliku od razvijenih zemalja gde se taj otpad prikuplja i koristi (Sarkar i dr., 2020; Weldesemayat Sileshi i dr., 2025; Shah i dr., 2025). Sudbina poljoprivrednog otpada može da bude da se ti ostaci ostave na polju, iskoriste kao stočna hrana, iskoriste za energiju ili kao industrijska sirovina, ili da se spale (Smerald i dr., 2023). Iako se godišnje proizvede veliki količina ostatka, iskorišćenost je u stvari drugačija - samo mali deo se uklanja sa polja i primenjuje van polja za dobijanje energije, kao industrijska sirovina ili za dobijanje stočne hrane (Smerald i dr., 2023). Problem upravljanja ovom vrstom otpada prisutan je širom sveta i posledica je visokih troškova prikupljanja, transporta i skladištenja, pa samim tim imamo malo iskorišćenje u energetske i druge svrhe (Becerra-Pérez i dr., 2022; Smerald i dr., 2023). Veliki deo ostaje na polju u cilju održavanja zemljišta i smanjenja erozije, jer uklanjanje velike količine može imati negativan efekat na količinu organske materije u zemljištu i samim tim na strukturu zemljišta (Lal, 2005; Weldesemayat Sileshi i dr., 2025). U pojedinim zemljama je i dalje praksa da se poljoprivredni ostatak spaljuje jer predstavlja brzo rešenje za čišćenje polja. Međutim, to ima negativan uticaj na kvalitet vazduha usled emisije štetnih gasova i gubitak

hranljivih materija u zemljištu (*Weldesemayat Sileshi i dr., 2025*). Kina je zemlja gde se intezivno radi na povećanju prikupljanja i efikasnog iskorišćenja poljoprivrednog otpada, gde se oko 82% tog otpada koristi kao đubrivo, stočna hrana ili za dobijanje energije (*Wei i dr., 2020*).

U Srbiji se godišnje generišu značajne količine žetvenih ostataka kukuruza, pšenice i soje, a 2025. na osnovu zasejane površine očekivana proizvodnja bila je oko 4,5 miliona tona kukuruza (Tabela 1). Smatra se da, količina poljoprivrednog ostatka koja je tehnički dostupna za energetska upotrebu u vidu bioenergije ili biogoriva, zavisi od upotrebe poljoprivrednog ostatka, koja može biti za iskorišćena za ishranu stoke, kao prostirka za stoku, za đubrenje zemljišta ili sprečavanje erozije (*Scarlat i dr., 2010*). Prema procenama iz 2010. u Srbiji samo mali udeo slame se koristio, dok se značajan deo ostavljao ili spaljivao zbog problema sa obrađivanjem zemljišta (*Dodić i dr., 2010*).

Tabela 1. Statistički podaci o proizvodnji kukuruza u Srbiji (na osnovu zasejane površine) i svetu u periodu od šest godina (2020 - 2025)

Godina	Srbija (hiljada tona) ¹	Svetska proizvodnja (miliona tona)
2020	8.048	1.156 ²
2021	6.241	1.208 ²
2022	4.523	1.163 ²
2023	6.631	1.233 ³
2024	5.425	1.226 ³
2025	4.448	~ 1.217 ³

Kukuruz je jedna od biljnih vrsta koja spada među najzastupljenije i najviše korišćene i generiše velike količine otpada (*Dodić i dr., 2010*). Otpadna biomasa kukuruza podrazumeva stabljike, listove i ljuske koje zaostaju nakon branja (Slika 1).



Slika 1. Izgled kukuruznog polja nakon branja.

¹ Republički zavod za statistiku. (2026). Biljna proizvodnja.

<https://www.stat.gov.rs/sr-latn/oblasti/poljoprivreda-sumarstvo-i-ribarstvo/biljna-proizvodnja> (pristupljeno 8. marta 2026)

² Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2026). FAOSTAT: Crops and livestock products. <https://www.fao.org/faostat/> (pristupljeno 8. marta 2026)

³ United States Department of Agriculture. (2026). World Agricultural Supply and Demand Estimates (WASDE). <https://www.usda.gov/oce/commodity/wasde> (pristupljeno 8. marta 2026)

U Srbiji kukuruz predstavlja glavni poljoprivredni usev, a njegovi ostaci imaju najveći potencijal da se iskoriste kao izvor obnovljive energije. Međutim, iskorišćenost je niska zbog organizacionih i logističkih prepreka (*Dodić i dr., 2010*).

2.3. Plastični otpad kao sirovina za pirolizu i njegova sudbina u životnoj sredini

Plastika predstavlja sintetički polimer koji, za razliku od prirodnih polimera, nastaje veštačkim putem, najčešće iz fosilnih goriva. Zbog niske cene, male mase i dobrih mehaničkih svojstava, ima široku primenu kao ambalaža, potrošački proizvodi u industriji, transportu, građevini, medicini i dr. Karakteristike poput dugotrajnosti, hemijske stabilnosti i slabe biološke razgradivosti su razlozi da, kada se plastika nađe u životnoj sredini, tu može da ostane decenijama, pa čak i vekovima, što predstavlja ozbiljan ekološki problem (*Nayanathara Thathsarani Pilapitiya i Ratnayake, 2024*). Najveći deo plastike završava kao otpad, od čega je mali deo recikliran, dok se veći deo odlaže na deponijama, spaljuje se ili baca u životnu sredinu (*Geyer i dr., 2017; Garcia-Garcia i dr., 2024*). Rast potrošnje ambalaže i kompleksnih višeslojnih materijala stvara velike količine otpada koje je teško mehanički reciklirati, pa upravljanje plastičnim otpadom predstavlja izazov, gde se teži cirkularnoj ekonomiji-povećanje recikliranja, boljem razdvajanju i dizajnu za reciklažu (*Ragaert i dr., 2017*). Kada plastični otpad završi u životnoj sredini, uglavnom dolazi do fragmentacije pod uticajem ultraljubičastog zračenja, mehaničkog habanja i oksidacije, gde plastika prelazi iz makro u mikroplastiku (čestice manje od 5 mm), a zatim i u nanoplastiku. Mikroplastika koja dospe u zemljište i vodene sisteme može da menja fizička svojstva zemljišta, da transportuje zagađujuće supstance i da ulazi u lanac ishrane, zbog čega može biti opasna (*Raza i dr., 2022; Nayanathara Thathsarani Pilapitiya i Ratnayake, 2024*).

Dominantni sintetički polimeri u komunalnom i ambalažnom otpadu su poliolefini (polietilen i polipropilen), zatim polietilen-tereftalat, a u značajanoj meri su prisutni polistiren i polivinil-hlorid. Njihova hemijska struktura utiče na stepen recikliranja, ponašanje u životnoj sredini i pogodnost za pirolizu i kvalitet proizvoda (*Ragaert i dr., 2017*).

Polietilen (PE) predstavlja zasićeni ugljovodonični polimer $(C_2H_4)_n$ koji je izgrađen od ponavljajućih $-CH_2-$ jedinica. U zavisnosti od pakovanja lanaca može da se javi kao polietilen visoke gustine (HDPE) ili kao polietilen niske gustine (LDPE). Zbog niske cene, hemijske inertnosti i dobrih barijernih svojstava nalazi se među najčešće korišćenim polimerima. Zbog svojih svojstava postojan je i umesto biorazgradnje dolazi do fragmentacije i stvaranja mikroplastike. Zbog svog sastava, gde nema heteroatoma u lancu, poput kiseonika ili hlora, polietilen je zahvalan za pirolizu, gde se tokom obrade dobijaju ugljovodonični u opsegu benzinske ili dizel frakcije, sa značajnim udelom gasovite frakcije (*Popov i Knyazev, 2015; Ghatge i dr., 2020; Nayanathara Thathsarani Pilapitiya i Ratnayake, 2024*).

Polipropilen (PP) je poliolefin $(C_3H_6)_n$ koji u svom lancu ima bočne metil grupe, što utiče na krutost i potrebu za većom temperaturom omekšavanja. Zbog svojih svojstava koristi se u ambalaži hrane, čepovima, posudama, tekstilu, automobilske industriji, kućnim proizvodima i druge (*Hossain i dr., 2024*). Pirolizom polipropilena može se dobiti visok prinos tečne frakcije, a katalitičkom pirolizom omogućiti usmeravanje ka poželjnim ugljovodoničnim opsezima i većem udelu olefina i aromata, u zavisnosti od uslova pirolize (*Anene i dr., 2018*).

Polistiren (PS) predstavlja aromatični termoplast $(C_8H_8)_n$ zbog kojeg ima drugačiji mehanizam razlaganja u odnosu na poliolefine. U proizvodima kao što su čaše ili kutije javlja se kao čvrsti polistiren, dok u proizvodima za zaštitnu ambalažu i izolaciju javlja se kao ekspanzirani polistiren - stiropor. Stiropor zbog svoje male gustine predstavlja posebno kritičan materijal u životnoj sredini jer se lako prenosi vetrom i vodotokovima, fragmentira se i stvara velik broj mikroplastike. Pirolizom polistirena može se dobiti visok udeo monomera stirena i srodnih aromata, što otvara mogućnost ponovnog korišćenja u hemijskoj industriji, a

ne samo za goriva (*Maafa, 2021; Siddiqui i dr., 2023*).

Polivinil-hlorid (PVC) je sintetički polimer $(C_2H_3Cl)_n$ koji u svojoj strukturi ima hlor. Zbog svoje strukture primenu je našao u građevini za cevi, profile, izolaciju cevi, stolariju i dr. Predstavlja otpornu plastiku sa dugim vekom trajanja i u životnoj sredini može biti izvor aditiva (na primer, plastifikatora). Kao sirovina za pirolizu predstavlja izazov zbog oslobađanja jedinjenja hlora, što može da uzrokuje koroziju opreme i zahteva sisteme neutralizacije i prečišćavanja gasova i tečnih frakcija. Čak i mali udeo ovog polimera može negativno da utiče na kvalitet tečne frakcije i da poveća troškove obrade (*Starnes, 2002; Yu i dr., 2016*).

Polietilen-tereftalat (PET) je polimer $(C_{10}H_8O_4)_n$ sa estarskim vezama i aromatičnim prstenom. Koristi se u ambalaži pića i tekstilnoj industriji. Pogodan je za mehaničku reciklažu kada je ulazna sirovina čist polietilen-tereftalat, ali i za hemijsku depolimerizaciju. Problem kod koji se može javiti kod pirolize polietilen-tereftala je da, zbog prisustva kiseonika u samoj strukturi sirovine, može doći do stvaranja proizvoda sa kiseoničnim komponentama što utiče na njihov kvalitet, pa se piroliza ređe koristi (*Çit i dr., 2010; George i Kurian, 2014*).

Kako poslednjih godina raste proizvodnja plastičnih proizvoda, tako se povećava i interesovanje za reciklažu, uključujući i pirolizu, pri čemu se raspravlja o realnim kapacitetima, energetske zahtevima, emisijama i o tome da li će se krajnji proizvod koristiti kao gorivo ili kao petrohemijska sirovina (*Pires Costa i dr., 2022; García-García i dr., 2024*). Cilj je da se količina plastike koja završava u životnoj sredini smanji i da se poveća udeo recikliranja, ili da se deo, koji se teško mehanički reciklira, iskoristi za dobijanje tečnih, čvrstih ili gasovitih frakcija uz kontrolu emisije i realan ekološki bilans (*Ragaert i dr., 2017*).

2.4. Piroliza u procesu prerade čvrstih materijala

Da bi biomasa, ili drugi materijali pogodni za upotrebu kao sirovina, mogli da se koriste kao izvor energije, neophodno je da poseduju sposobnost termičkog razlaganja i sagorevanja, i određenu energetske vrednost. U tom smislu, termička obrada obuhvata različite procese, poput gasifikacije, pirolize i sagorevanja, pri čemu se piroliza izdvaja kao jedna od najznačajnijih metoda (*Akhtar i dr., 2018; Jerzak i dr., 2024*). Termičko sagorevanje na visokoj temperaturi bez prisustva kiseonika, u inertnoj atmosferi, predstavlja proces pirolize. Piroliza se prvenstveno koristi za preradu čvrstih sirovina, poput biomase i otpadne biomase, otpadne plastike i drugih agro-industrijskih ostataka. Za razliku od sagorevanja, gde je cilj potpuna oksidacija do CO_2 i H_2O uz oslobađanje toplote, piroliza prvenstveno predstavlja proces depolimerizacije i fragmentacije makromolekula uz formiranje tri različita proizvoda: tečni (bioulje/pirolizno ili pirolitičko ulje), čvrsti (biougali) i gasoviti (biogas) (*Akhtar i dr., 2018; Jerzak i dr., 2024*). Tokom procesa pirolize dolazi do odvijanja različitih reakcija depolimerizacije, dekarboksilacije, dekarbonilacije, dehidratacije i drugih fragmentacionih procesa, što dovodi do razlaganja makromolekula na manje fragmente, gasovite, tečne i čvrste. Kako bi se postigli optimalni uslovi produktivnosti i selektivnosti procesa neophodno je razmevanje osnovnih mehanizama i kinetike reakcije (*Chen i dr., 2022; Jerzak i dr., 2024*). Proces pirolize odvija se u odsustvu kiseonika, jer bi njegovim prisustvom došlo do sagorevanja sirovine umesto razgradnje. S obzirom na to da je neophodno kontinualno zagrevanje kako bi došlo do termičke aktivacije i razlaganja materijala, proces pirolize mora da bude endoterman. U zavisnosti od parametara koji se koriste tokom procesa pirolize, kao što su temperatura, brzina zagrevanja i vreme trajanja, prisustvo katalizatora i sirovina, zavisice i kvalitet proizvoda koji nastaju (*Meena i dr., 2023; Kan i dr., 2016*). Bez obzira na tip sirovine, piroliza se može odvijati kroz tri međusobno povezane faze: primarna piroliza - primarna razgradnja čvrste faze i generisanje isparenja; sekundarna piroliza - sekundarne reakcije isparenja tokom transporta i zadržavanja; formiranje i razvoj čvrstog ostatka kroz

aromatizaciju i umrežavanje koje predstavlja treću fazu.

Ukoliko je vreme trajanja pirolize kraće i temperature više, biće povećan prinos kondenzabilnih tečnih produkata, dok duže trajanje pirolize dovodi do sekundarnog krakovanja, čime se povećava gasna frakcija i smanjuje prinos ulja uz povećanje čvrstog proizvoda (Kan i dr., 2016; Jerzak i dr., 2024).

2.4.1. Vrste pirolize

Prema parametrima pirolize, kao što su brzina zagrevanja i vreme zadržavanja para, mogu se razlikovati četiri vrste pirolize: spora, brza i *flash* piroliza (Kan i dr., 2016). Vrsta pirolize, kao i njeni temperaturni opsezi, vreme zadržavanja para i brzina zagrevanja zavise od sistema u kojem se izvodi proces pirolize.

Spora piroliza podrazumeva nisku brzinu zagrevanja (oko 4 do 20 °C/min) (Jerzak i dr., 2024), sa nižim temperaturama (300 do 900 °C) (Waheed i dr., 2013; Jerzak i dr., 2024) i dugim vremenom zadržavanja čestica (može da traje i do nekoliko sati) (Kan i dr., 2016; Jerzak i dr., 2024). Postavljanjem ovakvih uslova favorizuje se da se u najvećem procentu dobije biougalj, dok su gasovi i bioulje sekundarni proizvodi. Usled dugog trajanja procesa, sekundarne reakcije imaju dovoljno vremena da se odvijaju, pa dolazi do intezivne aromatizacije i umrežavanja u čvrstoj fazi, sa nižim prinosom tečne faze (Kan i dr., 2016). Biougalj koji se dobija na ovakav način je stabilan ugljenični proizvod, sa visokim sadržajem ugljenika i može da se koristi za poboljšanje svojstva tla, filtraciju, adsorpciju i smanjenje emisije gasova sa zemljišta (Jerzak i dr., 2024).

Srednja piroliza predstavlja odvijanje procesa pri umerenim brzinama zagrevanja (od oko 60 °C/min do 600 °C/min) i temperaturom koja se kreće u rasponu od 350 °C do 700 °C, pri čemu se ne favorizuju određeni proizvodi. Takođe, ovom vrstom pirolize se omogućava smanjenje viskoznosti bioulja, uz dobru proizvodnju gasa (Jerzak i dr., 2024).

Brza piroliza je proces pri kome se koriste visoke brzine zagrevanja (od oko 600 do 60.000 °C/min) (Jerzak i dr., 2024), temperaturni opseg od 300 do 700 °C (Kan i dr., 2016) i kratko vreme zadržavanja (od dela sekunde do nekoliko sekundi) čime se postiže velik prinos tečne frakcije (Kan i dr., 2016; Jerzak i dr., 2024). Prinos može biti od 50% do 70% od polazne mase, što je jedan od razloga korišćenja brze pirolize da dobijanje više tečnih proizvoda (Kan i dr., 2016).

Flash piroliza je ekstremna verzija pirolize gde se primenjuju jako visoke brzine zagrevanja (preko 60.000 °C/min) i kratko vreme zadržavanja (< 2 s) (Bridgwater, 2012; Jerzak i dr., 2024), na temperaturama i do 1050 °C (Waheed i dr., 2013), pri čemu se vodi računa o brzini uklanjanja produkata i sprečavanju njihovih daljih transformacija (Bridgwater i dr., 1999). Kao rezultat ovakvih uslova dobija se tečna frakcija u prinosu od oko 70% do 80% (Czernik i Bridgwater, 2004; Bridgwater, 2012), pri čemu mogu nastati proizvodi koji sadrže nestabilna i reaktivna jedinjenja (Mohan i dr., 2006).

2.4.2. Piroliza prirodnih polimera

Pod prirodnim polimerima se podrazumevaju lignocelulozni prirodni materijali, u čiji sastav ulazi celuloza, hemiceluloza i lignin. Kod celuloze, lineranog polisaharida sastavljenog od β-(1,4) povezanih glikozidnih jedinica, tokom procesa pirolize dolazi prvo do dehidratacije, a potom i do depolimerizacije na male oligomere i anhidrošćere, uključujući i levoglukozan, jednu od glavnih komponenti bioulja (Wang i dr., 2017). Levoglukozan dalje može da se transformiše u furanska jedinjenja, aldehide, ketone i lakša kiseonična jedinjenja (Chen i dr., 2022), u zavisnosti od temperature, vremena zadržavanja, prisustva katalizatora i sirovine (Bridgwater, 2012). Primarni procesi obuhvataju dehidraciju, raskidanje β-1-4 veze i

formiranje anhidrovanih ugljenih hidrata i derivata furana, koji dalje mogu da se konvertuju u gasovite produkte (*Chen i dr., 2022*), odnosno, ukoliko je veća temperatura i duže zadržavanje para dolazi do promene prinosa i dalje razgradnje (*Shaw i dr., 2021*).

Za razliku od celuloze, hemiceluloza, koja je heterogeni polimer, ima razgranatu strukturu koja uključuje pentoze i heksoze (*Ayarde-Henríquez i dr., 2024*), zbog čega se termički razgrađuje na nižim temperaturama od oko 200 do 315 °C (*Yang i dr., 2007*). Razgradnjom hemiceluloze se dobija veća količina lakših gasova (*Yang i dr., 2007*) i kiselina, kao i derivata furana, poput furfurala, što utiče na sastav bioulja i njegove hemijske karakteristike (*Nomanbhay i dr., 2017*). Zbog svoje strukture brzo se razlaže (*Yang i dr., 2007*) i na nižim temperaturama prilikom čega nastaju isparljive komponente koje se kondenzuju u bioulje koje je bogato kiseoničnim jedinjenjima (*Nomanbhay i dr., 2017*). To govori da bočne grupe mogu značajno da menjaju barijere elementarnih reakcija, čime ubrzavaju početne korake razgradnje i utiču na raspodelu produkata (*Ayarde-Henríquez i dr., 2024*).

Treći prirodni polimer je lignini, sa amorfnom aromatičnom i umreženom trodimenzionalnom strukturom (*Tursi, 2019; Ayarde-Henríquez i dr., 2024*), zbog koje se razlaže na višim temperaturama i u širem temperaturnom opsegu (od oko 160 do 900 °C) (*Yang i dr., 2007*). Termičkom razgradnjom obično nastaju fenolna jedinjenja (poput guajakola), metoksifenoli, alkilfenoli i drugi aromatični derivati (*Yang i dr., 2007; Nomanbhay i dr., 2017*). Takođe, zbog kompleksne strukture, stabilnih aromatičnih struktura i sklonosti ka kondenzaciji i umrežavanju (*Yang i dr., 2007; Ayarde-Henríquez i dr., 2024*) pirolizom lignina se favorizuje formiranje značajanog udela čvrstog ostatka - biouglja (oko 40%) (*Yang i dr., 2007*).

U realnim uzorcima lignocelulozne komponente biomase: lignin, celuloza i hemiceluloza se ne ponašaju kao potpuno nezavisne jedna od druge (*Yang i dr., 2007*), već postoje fizičke i hemijske interakcije koje mogu da utiču na kinetiku i krajnji proizvod pirolize (*Ayarde-Henríquez i dr., 2024*). Prilikom pirolize lignocelulozne biomase treba uzeti u obzir interakciju između ove tri komponente koje mogu da deluju sinergijski ili inhibitorno, zbog čega je bitno razmotriti međusobne uticaje komponenti (*Nomanbhay i dr., 2017; Tursi, 2019*).

2.4.3. Piroliza sintetičkih polimera

Kada mehanička reciklaža plastike nije moguća zbog degradacije, kontaminacije ili mešovitih tokova, jedno od rešenja jeste hemijska reciklaža plastike pirolizom (*Geyer i dr., 2017; Eze i dr., 2021; Nayanathara Thathsarani Pilapitiya i Ratnayake, 2024*). Od strukture polimera zavisiće i mehanizam razgradnje, gde na primer, kod poliolefina razgradnja se dešava cepanjem lanca, dok polistiren ima izraženu sklonost depolimerizacije ka monomeru stirenu (*Eze i dr., 2021*). Kako su ovom radu korišćeni samo polietilen, polipropilen i polistiren za kopiroлізу, u nastavku će biti kratko opisana njihova piroliza.

Polietilen, linearni polimer sa -CH₂- jedinicama, prilikom pirolize daje širok spektar alifatičnih ugljovodonika, pri čemu pri umerenim uslovima može nastati značajan udeo teže frakcije (voskova), dok veće temperature i vreme zadržavanja para dovode do krakovanja ka lakšim frakcijama (benzinski u opsegu C7 do C12 i dizel u opsegu od C13 do C20) i gasovima (*Miandad i dr., 2016; Anene i dr., 2018*). Da bi se povećao udeo lakih olefina i aromata, koje mogu da se koriste i kao petrohemijske sirovine, poželjno je da se piroliza odvija u prisustvu katalizatora, kao što su zeoliti (*Netsch i dr., 2023*).

Polipropilen zbog svoje razgranate strukture daje više proizvoda u procesu pirolize, koje čine alifatična jedinjenja i olefini sa većim udelom razgranatih struktura u poređenju sa piroliznim proizvodima polietilena (*Popov i Knyazev, 2015*). Raspodela proizvoda zavisi od uslova sekundarnog krakovanja (*Miandad i dr., 2016; Netsch i dr., 2023*). Smanjenjem temperature i korišćenjem katalizatora menja se kinetika razgradnje gde se dobijaju

aromatičnije frakcije i formiraju BTEX frakcije (BTEX - skraćeno za benzen, toluen i ksilen) (Serrano i dr., 2000; Lee i Park, 2018).

Polistiren, za razliku od polietilena i polipropilena, poseduje aromatske bočne prstenove što stabilizuje radikale i favorizuje depolimerizaciju ka monomeru stirenu (Xuan i dr., 2023). Polistiren je zahvalan polimer za pirolizu jer, uz odgovarajuće uslove i ograničavanje sekundarnih reakcija, može se dobiti visok prinos stirena i manji udeo oligomera, a sprečiti formiranje aromata i koksa (Miandad i dr., 2016; Xuan i dr., 2023). Korišćenje katalizatora u procesu pirolize polistirena ima za cilj da poveća selektivnost ka stirenu i stabilizaciji procesa, gde se CaO pokazao kao pogodan u te svrhe (Netsch i dr., 2023; Lee i dr., 2025).

2.4.4. Kopioliza i katalitička kopioliza prirodnih i sintetičkih polimera

Nedostatak korišćenja biomase kao sirovine u procesu pirolize jeste visok sadržaj kiseonika što može uticati na krajnje produkte pirolize i na njihov štetni efekat u proizvodnim sistemima (Nardella i dr., 2022). Da bi se taj nedostatak nadomestio biomasa se meša sa plastikom koja je bogata vodonikom, posebno olefinima, čime se smanjuje udeo kiseonika. Ovo kopiolizu izdvaja kao sve relevantniju tehniku (Miandad i dr., 2016; Nardella i dr., 2022). Mešanjem ove dve sirovine i tretiranjem kroz proces pirolize može dovesti do promena u sastavu proizvoda pirolize koji nisu linearna kombinacija pojedinačnih doprinosa. Na primer, biomasa može da utiče na krakovanje lanaca polietilena i transformaciju oligomera polistirena, dok plastika može da utiče na sekundarnu pirolizu hemiceluloze i depolimerizaciju lignina (Nardella i dr., 2022). Kombinovanjem različitih sirovina može se postići sinergija čime se omogućava poboljšanje kvaliteta ulja (na primer, niži sadržaj kiseonika i niža kiselost) i povećanje selektivnosti ka određenim proizvodima, sa istovremenim rešavanjem problema mešovito otpada (Miandad i dr., 2016; Nardella i dr., 2022).

Kombinovanje kopiolize sa katalizatorom otvara dodatni prostor za usmeravanje reakcija i upravljanje procesom u svrhu dobijanja određenih proizvoda (Miandad i dr., 2016; Mo i dr., 2023). Pravilnim izborom katalizatora (na primer, zeoliti za aromatizaciju i krakovanje, bazni oksidi za vezivanje kiselih komponenti) i procesnih parametara može se povećati udeo aromata i olefina, kao i smanjenje kiseoničnih jedinjenja u tečnoj frakciji, sa smanjenjem količine nepoželjnog koksa (Mo i dr., 2023; Netsch i dr., 2023). Problem kod katalitičke pirolize jeste stabilnost katalizatora u prisustvu pepela, hlora, metala i drugih nečistoća iz otpada, zbog čega je zaštita i regeneracija katalizatora bitan deo procesnog dizajna (Mo i dr., 2023).

2.4.5. Proizvodi pirolize

Procesom pirolize dobijaju se tri frakcije: čvrsta, tečna (kondenzabilne pare) i gasovita (nekondenzabilni gasovi) (Eze i dr., 2021; Jerzak i dr., 2024). Ulje dobijeno pirolizom biomase predstavlja kompleksnu smešu vode i organskih jedinjenja (kiselina, aldehida, ketona, furana, fenola i drugih) sa visokim sadržajem kiseonika, što utiče na hemijsku nestabilnost, korozivnost i nisku toplotnu moć ulja (Mo i dr., 2023; Jerzak i dr., 2024). Tečna frakcija dobijena pirolizom plastike je najvećim delom hidrokarbonska, sa širokim opsegom molekularnih masa, što uključuje i voskove i otežava direktnu upotrebu bez dodatne obrade ulja (Eze i dr., 2021; Netsch i dr., 2023).

Čvrsta frakcija je važan proizvod, posebno u režimu spore pirolize, ali nastaje i pri drugim oblicima pirolize kao posledica sekundarnih kondenzacionih reakcija i karbonizacije. Struktura čvrstih proizvoda (poroznost, specifična površina i funkcionalne grupe) zavisi od temperature i sirovine, dok primena može da bude različita, od adsorpcije i poboljšanja

zemljišta, čvrstog goriva ili do upotrebe kao funkcionalnog ugljeničnog materijala (Jerzak i dr., 2024).

Gasovita frakcija u svom sastavu može da sadrži različite gasove poput: CO, CO₂, H₂, CH₄ i neke lakše ugljovodonike (C₂-C₄) koji mogu da se iskoriste da obezbede energiju tokom procesa, ili kao sirovina za sintetski gas i dalje hemijske transformacije (Polin i dr., 2019; Jerzak i dr., 2024). Uglavnom se u industrijskim sistemima gasna frakcija koristi za energetske samoodrživost procesa, dok se tečna frakcija usmerava ka dobijanju korisnih hemikalija ili goriva (Polin i dr., 2019; Eze i dr., 2021).

2.5. Karakteristike tečnih proizvoda pirolize i kopirolize

Pirolitičko i kopirolitičko ulje predstavlja tečni proizvod pirolize ili kopirolize. Karakteristike tečne frakcije zavise od hemijske prirode polazne sirovine (na primer, biomasa ili plastika), uslova procesa pirolize (brzine zagrevanja, vremena zadržavanja para, temperature), kao i od stepena sekundarnih reakcija (Miandad i dr., 2016; Park i dr., 2020). Osnova tečne frakcije kod pirolize plastike predstavlja mešavina ugljovodonika širokog raspona broja ugljenikovih atoma, od C5 do C30+, dok kod pirolize biomase tečna frakcija sadrži i značajan udeo kiseoničnih jedinjenja, poput aldehida, ketona, kiselina, fenola i druga organska kiseonična jedinjenja, kao i vodu (Eze i dr., 2021; Jerzak i dr., 2024). Prisustvo kiseoničnih jedinjenja direktno je povezano sa nižom stabilnošću i većom polarnošću ulja (Mo i dr., 2023; Jerzak i dr., 2024). Kopirolizom biomase i plastike dobija se ulje koje se nalazi između ova dva ekstrema - smanjen sadržaj kiseoničnih jedinjenja i poboljšane gorivne karakteristike u odnosu na ulje iz čiste biomase (Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023).

Ukoliko se koristi mešoviti plastični otpad, kopirolitičko ulje često predstavlja kompleksnu smešu koja može sadržati frakcije koje su slične nafti (nafta-kerozin/dizel- gasno ulje), ali sa značajnim razlikama, poput većeg udela olefina/diolefina, prisustvo aromata (zavisi od udela polistirena), prisustvo heteroatoma (O, N, S) koji predstavljaju izazov za petrohemijsko korišćenje i zahtevaju napredniju karakterizaciju i prečišćavanje (Park i dr., 2020; Eze i dr., 2021; Suresh i dr., 2021; Nardella i dr., 2022).

Posmatrajući mehanizam, tečni produkti pirolize plastike potiču od radikalskog cepanja polimernog lanca i naknadnih reakcija disproporcionisanja, beta-cepanja, izomerizacije i aromatizacije (usled dužeg zadržavanja para na višim temperaturama) (Miandad i dr., 2016; Xuan i dr., 2023). Pirolizom poliolefina (PE/PP) u tečnoj frakciji dominiraju alifatični parafini i olefini, gde se pri blažim uslovima pirolize mogu formirati i teže voskaste frakcije, dok pri višim temperaturama i dužem vremenu zadržavanja para pomeraju raspodelu ka lakšim frakcijama i većem udelu gasovite frakcije (Eze i dr., 2021; Netsch i dr., 2023; Ondrovič i dr., 2025). Najveći prinos ulja pirolizom mešovite plastike se dobija u opsegu od 500 °C do 550 °C, s tim da taj opseg zavisi od uslova pirolize i polazne sirovine (Miandad i dr., 2016; Park i dr., 2020). Kvalitet dobijenog ulja i njegova stabilnost zavise od olefinskog sadržaja i stepena sekundarne aromatizacije (Mo i dr., 2023; Netsch i dr., 2023). Pirolizom polistirena se dobijaju ulja koja su izrazito bogata aromatima, često sa visokim udelom monomera stirena i njegovih derivata, što može da se posmatra kao hemijsko recikliranje sa ciljem dobijanja monomera (Maafa, 2021). Pravilnim postavljanjem parametara procesa i upotrebom katalizatora može se selektivno uticati na dobijanje stirena (Maafa, 2021; Lee i dr., 2025).

Piroliza polivinil-hlorida i drugih plastičnih polimera koji mogu sadržati hlor nije pogodna zbog jedinjenja hlora koja se oslobađaju u gasovitoj fazi tokom dehidrohlorinacije, ali može preći i u tečnu frakciju u zavisnosti od sistema i uslova pirolize (Miandan i dr., 2016; Ondrovič i dr., 2025). Problem koji se javlja usled prisustva jedinjenja hlora u ulju predstavlja jedan od limitirajućih faktora za upotrebu pirolitičkog ulja kao goriva i za petrohemijsko

uključenje, zbog korozije i trovanja katalizatora (*Ondrovič i dr., 2025*).

Kopirolizom biomase i plastike menjaju se karakteristike kroz nekoliko efekata. Prvo, dodatak poliolefina biomasi deluje kao donor vodonika što smanjuje efektivnu oksigenaciju tečnosti, zbog generisanja kiseoničnih jedinjenja iz biomase i ugljovodonika iz plastike (*Nardella i dr., 2022; Razzak i dr., 2025*). Mešanjem biomase i plastike dobija se ulje sa nižim sadržajem kiseonika i boljom energetsom vrednošću u odnosu na bioulje dobijeno iz biomase (*Mo i dr., 2023; Razzak i dr., 2025*). Drugo, interakcije između para i čvrste faze mogu da preusmere reakcione puteve, gde bi se, na primer, formiralo manje organskih kiselina i veći udeo hidrokarbonskih jedinjenja. Ove inetrakcije mogu da utiču sinergijski na prinos i kvalitet tečnih frakcija (*Nardella i dr., 2022; Razzak i dr., 2025*). Pored toga, čvrsta frakcija biomase ili dodatak katalizatora može da pojača krekovanje i aromatizaciju, čime može da menja udeo benzen, toluen i ksilen aromata i olefina (*Netsch i dr., 2023; Razzak i dr., 2025*).

Poređenje dobijenih ulja odnosi se na njihova svojstva, kao što su: elementarni sastav, sadržaj vode, gustina i viskoznost, tačka paljenja, kiselinski broj, sadržaj halogena (posebno hlora), hemijska raspodela (GC-MS analiza) i stabilnost (tendencija polimerizacije/oksidacije) (*Dao Thi i dr., 2021; Jerzak i dr., 2024*). Kada je u pitanju plastika, bitan je i olefinski sadržaj, jer olefini povećavaju reaktivnost ulja (sklonost ka gumiranju/polimerizaciji) i utiču na potrebu za hidrogenizacijom ili drugim oblicima stabilizacije ulja pre skladištenja ili upotrebe (*Dao Thi i dr., 2021; Ondrovič i dr., 2025*). Kako se GC-MS analizom identifikuju dominantna jedinjenja, kod realnih uzoraka pirolitičkih ulja to nije dovoljno za potpunu kvantifikaciju zbog preklapanja signala i ogromnog broja komponenti, pa se sve više koriste GC-GC metode i grupno tipna klasifikacija na parafine, olefine, naftalene, aromate i heteroatomna jedinjenja (*Dao Thi i dr., 2021; Serras-Malillos i dr., 2024*).

U zavisnosti od primene tečnih produkata pirolize, zavisice i ispitivanje njegovog kvaliteta. U slučaju posmatranja kao goriva, bitni su parametri slični dizelu/ loživom ulju, kao što su: gustina, viskoznost, tačka paljenja, sadržaj sumpora, stabilnost i destilacioni raspon; dok je za petrohemijsku valorizaciju od značaja frakcioni sastav, sadržaj nečistoća (Cl, N i O) i kompatibilnost sa procesima krakovanja nafte (*Dao Thi i dr., 2021; Serras-Malillos i dr., 2024; Ondrovič i dr., 2025*).

Kod kopirolizacije biomase i plastike glavna karakteristika je smanjenje sadržaja vode i polarnih frakcija u odnosu na ulje iz biomase, uz istovremeno povećanje ugljovodoničnih jedinjenja (*Nardella i dr., 2022; Kumar i dr., 2024*). Naravno, ova karakteristika zavisi od tipa biomase (lignocelulozna biomasa ili otpadna biomasa bogata mineralima), plastike (poliolefini, polistiren, polivinil-hlorid) i uslova pirolize (vrsta reaktora, temperatura, vreme), jer na nastanak aromata i teških frakcija, na primer, snažan uticaj imaju sekundarne reakcije i vreme zadržavanja para (*Miandad i dr., 2016; Netsch i dr., 2023; Kumar i dr., 2024*).

Kako se sastav opisuje preko hemijskih klasa i nečistoća, a upotrebljivost preko potrebe za nadogradnjom i poklapanjem sa postojećom industrijom, neophodno je sagledati probleme koji se mogu javiti i kako ih prevazići. Za bioulje glavni problem je prisustvo kiseoničnih jedinjenja i vode, što utiče na stabilnost i kiselost. Za ulje iz pirolize plastike problem može da bude, pogotovo ukoliko se koristi smeša, promenljiv sastav i prisustvo heterogenih atoma, poput hlora, azota i kiseonika. Smatra se da bi se kopirolizom ublažili neželjeni efekti pojedinačnih piroliza i da se proces mora pažljivo dizajnirati (*Dao Thi i dr., 2021; Eze i dr., 2021; Nardella i dr., 2022; Jerzak i dr., 2024; Ondrovič i dr., 2025*).

2.6. Poređenje pirolitičkih ulja sa naftom

Tečna frakcija koja se dobije pirolizom lignocelulozne biomase hemijski je veoma kompleksna smeša organskih kiseoničnih jedinjenja i vode, a po strukturi, reaktivnosti i stabilnosti se značajno razlikuje od sirove nafte i njenih derivata (*Parvari i dr., 2025*). Zbog

načina dobijanja tečne frakcije transformacijom polimernih komponenti biomase nastaje velik broj kiseoničnih jedinjenja, poput aldehida, ketona, fenola, furana, kiselina i oligomera, zbog čega je ulje hemijski nestabilnije (lošijih svojstava) u odnosu na naftu, koja predstavlja dominantnu smešu ugljovodonika (*Carrasco Díaz i dr., 2024*).

Sirova nafta se, za razliku od bioulja, klasifikuje prema API gravitaciji, viskoznosti i kompozicionim grupama (saturati, aromati, smole i asfalteni), pri čemu se grupe sa heteroatomima (N, S i O) prisutne u manjim udelima u odnosu na bioulje (*Shiskova i dr., 2024*). Sadržaj jedinjenja sa heteroatomima može varirati u opsegu od 0,05 do 3,0% za N, 0,05 do 9% za S i 0,05 do 1,5% za O (maseni procenti), dok prisustvo metala može biti u opsegu od 0 ppm do 1500 ppm, što u odnosu na bioulje je drugačije, jer je kiseonik strukturni deo velikog broja jedinjenja (*Shiskova i dr., 2024*). Ključna razlika između bioulja i nafte jeste u sadržaju kiseonika i vode. Što je veći sadržaj kiseonika i vode, to je manja toplotna moć, veća gustina i polarnost, i lošije je poklapanje hemijske strukture nafte i njenih derivata sa biouljem (*Carrasco Díaz i dr., 2024*). Toplotna moć iznosi približno 16 do 19 MJ/kg za bioulje, dok je za konvencionalna tečna goriva ta vrednost >40 MJ/kg (*Parvari i dr., 2025*). Razlog skoro duplo niže vrednosti toplotne moći bioulja je u tome što bioulje sadrži hemijski vezan kiseonik u funkcionalnim grupama, kao i vodu nastalu u toku procesa pirolize, pri čemu se povećava udeo inertnih jedinjenja koja ne sagorevaju (*Carrasco Díaz i dr., 2024*). Veća polarnost bioulja može doprineti hemijskom starenju kroz sekundarne reakcije, kao što su reakcije kondenzacije i polimerizacije, što dovodi do rasta viskoznosti i promene faznog ponašanja tokom skladištenja. Zbog promene viskoznosti usled sekundarnih reakcija bioulje, koje već poseduje visoku viskoznost, nije pogodno koristiti kao transportno gorivo zbog njegove nestabilnosti (*Bridgwater, 2012; Carrasco Díaz i dr., 2024*).

Dakle, bioulja dobijena procesom pirolize nisu pogodna zbog niske toplotne moći i veće gustine u odnosu na standardna automobilska goriva (*Rony i dr., 2025*). Kod sirove nafte i njenih derivata, gustina i viskoznost se koriste za karakterizaciju sastava i strukture nafte (*Khelil i dr., 2024*). SARA (saturati, aromati, smole, asfalteni) frakcije su raspoređene tako da saturate čine dominantno alkani i cikloalkani; aromati su ugljovodonici, dok su smole i asfalteni nosioci većeg udela heteroatomnih jedinjenja i odgovorni su za koloidnu stabilnost i sklonost ka taloženju, odnosno nestabilnosti. Prisustvo asfaltena sa heteroatomima objašnjava veću polarnost teških frakcija i njihovu interakciju sa metalima i površinama, ali i dalje ne može da se poredi sa prisustvom kiseoničnih jedinjenja u biouljima (*Shiskova i dr., 2024*). Kod bioulja su prisutne klase molekula koje često uključuju organske kiseline, fenole, aldehide, ketone i šećerne derivate, što za posledicu ima visoku ukupnu kiselost i nisku pH vrednost. Niska vrednost pH može dovesti do pojave korozivnosti i problema poklapanja sa standardnim naftnim materijalima bez adaptacije (*Bridgwater, 2012; Parvari i dr., 2025*).

Prema Parvari i dr. (2025), svojstva bioulja, poput pH, ukupne kiselosti, viskoznosti, gustine i toplotne moći, klasifikuju se kao glavni indikatori kvaliteta i neposredno su povezani sa sadržajem kiseonika i vode, kao i stepenom sekundarnih reakcija u kondenzacionom sistemu (*Bridgwater, 2012; Parvari i dr., 2025*). Usled polarnosti i kiseoničnih funkcionalnih grupa pirolitička ulja su teža u odnosu na sirovu naftu i njene frakcije (*Carrasco Díaz i dr., 2024*), što znači da su viskoznost i gustina veće nego kod standardnih automobilskih goriva, zbog čega se poklapanje sa motorima postiže tek nakon rafinisanja ili nadogradnje, ili nakon posebnih mešavina/emulzija (*Elliott, 2007; Rony i dr., 2025*). U preglednom radu Carrasco Díaz i dr. (2024) navodi se da bi svojstva bioulja mogla da se približe svojstvima nafte formulacijom emulzija ili mešanjem sa dizelom, pri čemu su istraživani opsezi kompozicija, što ukazuje na ograničeno termodinamičko poklapanje i potrebu za aditivima. Unapređenje bioulja može se postići hidrozoksigenacijom ili srodnim hidro procesima, koji za cilj imaju smanjenje sadržaja kiseonika, povećanje toplotne moći, povećanje stabilnosti i kompatibilnost sa postojećom infrastrukturom za naftu (*Carrasco Díaz i dr., 2024*). Takođe, za unapređenje se

može koristiti postupsk esterifikacije kojim se redukuje kiselinski broj i poboljšavaju gorivne karakteristike (Bridgwater, 2012). S druge strane, nafta kod koje su primarne funkcionalne grupe ugljovodonične, pokazuje veću stabilnost prilikom skladištenja i pogodnost za frakcionu destilaciju i konverziju procesima poput krekovanja, reforminga ili hidrotretmana (Khelil i dr., 2024). Ključno kod bioulja je prisustvo vode koje doprinosi nižoj energetske gustoći i utiče na fazno ponašanje, ali i predstavlja inhibitor u katalitičkim hidrodeoksigenacionim procesima, jer se tokom reakcije formira kao neželjeni proizvod koji može da deaktivira katalizatore kompetitivnom adsorpcijom i hemijskim promjenama aktivnih mesta (Elliot, 2007; Elliot i dr., 2009).

Zbog ograničenja koja se javljaju kod bioulja dobijenog pirolizom, poslednjih godina je akcenat na konceptu kombinovanja biomase i drugih sirovina, posebno plastike kao *in-situ* donora vodonika. Dodatkom plastike postiže se veći H/C odnos i suzbija se formiranje kiseoničnih jedinjenja. Povećanje H/C odnosa i smanjenje kiseoničnih jedinjenja posledica je dodavanja vodonik-bogatih polimera, kao što su polipropilen i polietilen, čime se povećava udeo ugljovodonika u ulju i samim tim se povećava i toplotna moć (Mo i dr., 2023). Dodavanjem polietilena niske gustine biomasi može se povećati H/C odnos u poređenju sa H/C odnosom same biomase, kao i kalorijska vrednost ulja, sa smanjenjem sadržaja kiseonika (Zulkafli i dr., 2023). Takođe, u zavisnosti od polazne sirovine (biomase i plastike) mogu se dobiti ulja čija je toplotna moć u opsegu od oko 38 do 42 MJ/kg, što je na nivou konvencionalnih tečnih goriva i značajno više u odnosu na vrednosti sirovog bioulja iz čiste biomase. Kod pojedinih studija, povećanjem udela polistirena zabeleženo je smanjenje udela kiseonika i povećanje vrednosti toplotne moći, što pokazuje izraženi efekat donora vodonika na deoksigenaciju i energetske gustoći (Zulkafli i dr., 2023). Takođe, korišćenje polistirena u kopirolizi sa biomasom, u odnosu na druge vrste plastike, pokazuje veći prinos tečnosti, što se može objasniti visokom ispraljivošću polistirena i sinergijskim reakcijama u gasovitoj fazi (Anshu i dr., 2024). Kopiroлиза biomase i plastike predstavlja most između ove dve sirovine pojedinačno, zbog sinergijskog efekta na povećanje H/C odnosa, smanjenje kiseonika i povećanje toplotne moći, dok istovremeno utiče na hemijski profil ulja, povećavajući udeo aromatičnih i alifatičnih frakcija u ulju (Zulkafli i dr., 2023).

Kako je sirova nafta višekomponentna smeša, savremeni pregledi karakterizacije pokazuju da su viskoznost i gustina povezane sa raspodelom ugljovodonika i sadržajem teških frakcija, pri čemu se sve češće primenjuje kombinacija različitih analitičkih tehnika radi preciznijeg određivanja sastava i predviđanja ponašanja tokom transporta i prerade (Khelil i dr., 2024). Prilikom poređenja bioulja i nafte, razlike se mogu sistematizovati kroz nekoliko ključnih aspekata: (a) sadržaj kiseonika i vode (visok kod bioulja, nizak kod nafte); (b) dominantne funkcionalne grupe (kiseonična jedinjenja u bioulju, ugljovodonici u nafti); (c) stabilnost i reaktivnost (dolazi do starenja i polimerizacije kod bioulja, dok je nafta relativno stabilna tokom skladištenja); i (d) toplotna moć (približno 15 do 25 MJ/kg za bioulje, dok je za konvencionalna tečna goriva nešto >40 MJ/kg) (Bridgwater, 2012; Carrasco Díaz i dr., 2024; Parvari i dr., 2025).

2.7. Karakteristike čvrstih proizvoda pirolize i kopirolizacije

Čvrsti ostatak koji nastaje tokom procesa pirolize i kopirolizacije kompleksnog je sastava bogatog ugljenikom, čija struktura i svojstva zavise od vrste sirovine koja je korišćena, uslova procesa pirolize (temperatura, brzina zagrevanja i vreme zadržavanja para), kao i od interakcija između materijala u slučaju kopirolizacije (Thibanyane i dr., 2019; Tomczyk i dr., 2020). Terminologija za čvrsti proizvod je različita, i najčešći termini koji se mogu sresti u literaturi su: pirolitički čar, biougalj, bioćumur ili sintetički ugljenični ostatak (Tomczyk i dr., 2020). Kada pričamo o pirolizi plastičnog otpada, čvrstog ostatka obično ima u manjem prinosu, u

odnosu na prinos kod pirolize biomase, zbog visokog sadržaja isparljivih komponenti i ugljenika u plastičnim materijalima (*Miandad i dr., 2016; Mo i dr., 2023*). Generalno, prinos čvrstog ostatka u odnosu na početnu lignoceluloznu biomasu obično opada sa porastom temperature pirolize, jer dolazi do intezivnijeg devolatilizovanja (*Titiladunayo i dr., 2012; Hong i dr., 2020; Khater i dr., 2024*), pa prinos, na primer, može da opada od oko 75% do oko 35% sa porastom temperature sa 300 °C na 600 °C (*Hong i dr., 2020*). Takođe, istovremeno dolazi do porasta stepena aromatizacije i udela fiksnog ugljenika (*Titiladunayo i dr., 2012; Gai i dr., 2014; Hong i dr., 2020*).

Prilikom klasifikacije i karakterizacije biougla, parametri koji opisuju stepen karbonizacije, stabilnost i reaktivnost površine čvrstog ostatka su: opšti parametri, poput sadržaja vlage, isparljivih materija i pepela, kao i fiksni ugljenik; zatim, tu su takođe elementarni sastav (sadržaj C, H, N, O i S), atomski odnosi H/C i O/C, pH vrednost, električna provodljivost, specifična površina, zapremina i raspodela pora, katjonski izmenjivački kapacitet, kao i sadržaj mineralnih elemenata (*Tomczyk i dr., 2020; Li i dr., 2023*). Čvrsti ostatak koji se dobija iz biljnih ostataka na višim temperaturama obično ima manje isparljivih materija i više fiksnog ugljenika, dok sadržaj pepela može biti od nekoliko procenata kod drvnih sirovina, do desetina procenata kod poljoprivrednih ostataka (*Gai i dr., 2014; Tomczyk i dr., 2020; Li i dr., 2023*). U studiji Gai i dr. (2014) biougalj dobijen iz kukuruzne slame pokazao je izrazitu baznost i katjonski izmenjivački potencijal koji je bio viši na temperaturi od 500 °C u odnosu na 400 °C. Takođe, elektroprovodljivost je porasla sa povećanjem temperature, što sve zajedno ukazuje na ulogu mineralne frakcije i površinskih funkcionalnih grupa u elektrohemijском ponašanju biougla (*Gai i dr., 2014; Hong i dr., 2020*).

Elementarni sastav pokazuje zastupljenost elementarnog ugljenika, čiji udeo raste sa porastom temperature zbog reakcija deoksigenacije i dehidrogenacije, dok istovremeno udeo vodonika i kiseonika opada, što utiče i na pad H/C i O/C odnosa zbog gubitka polarnih funkcionalnih grupa i porasta hidrofobnosti, kao i na porast aromatičnosti (*Keiluweit i dr., 2010; Gai i dr., 2014; Hong i dr., 2020*). Atomski odnosi organskih H/C i O/C su široko korišćeni kao indikatori stabilnosti biougla u smislu dugotrajnog zadržavanja ugljenika u zemljištu, gde niže vrednosti označavaju veći udeo kondenzovanih aromatičnih struktura, kao i bolju otpornost na oksidaciju i biološku razgradnju (*Leng i dr., 2019; Li i dr., 2023*). Kada je u pitanju pH vrednost biougla, ona obično raste sa porastom temperature zbog koncentrisanja baznih mineralnih komponenti poput karbonata ili oksida, kao i uklanjanja kiselih funkcionalnih grupa. Međutim, u zavisnosti od polazne sirovine i uslova procesa pirolize, opseg pH vrednosti može biti različit (*Gai i dr., 2014; Tomczyk i dr., 2020*). Vrednost električne provodljivosti zavisi od sadržaja rastvorenih soli i pepela, i može da raste sa porastom temperature. Ova karakteristika je bitna ukoliko bi biougalj imao primenu kao đubrivo za zemljište, jer visoka vrednost elektroprovodljivosti može da predstavlja problem za osetljive biljne kulture i zemljišta koja su već slana (*Gai i dr., 2014; Li i dr., 2023*).

Parametri koji su bitni za sorpcione i retencione funkcije su specifična površina i poroznost. Viša temperatura obično povećava specifičnu površinu i ukupnu poroznost do određene mere, što zavisi od sirovine. Kada se postignu ekstremni uslovi može doći do promena u strukturi i povećanja mineralne frakcije (*Tomczyk i dr., 2020; Suresh Babu i dr., 2024*). Lignocelulozni biougalj može da pokaže širok opseg vrednosti specifične površine i zapremine pora, pri čemu su bitni parametri za adsorpciju organskih molekula i poboljšanje vodno-vazdušnog režima u zemljištu (*Gai i dr., 2014; Li i dr., 2023*). Funkcionalne grupe, kao što su karbonske, fenolne i laktonske opadaju sa porastom temperature, dok istovremeno raste udeo aromatičnih domena, što može da utiče na mehnaizme interakcije sa jonima i organskim zagađivačima (*Chun i dr., 2004; Keiluweit i dr., 2010*). Tokom pirolize dolazi do koncentrisanja mineralne frakcije, pa biougalj može da sadrži značajne količine makroelemenata poput kalcijuma, kalijuma, fosfora i magnezijuma, kao i mikroelemenata. Prisustvo velike količine

mineralne frakcije može da utiče na veći sadržaj pepela i rastvorenih soli (Cantrell i dr., 2012; Tomczyk i dr., 2020). Mineralni sastav i njegove promene sa promenom temperature pirolize utiču na njihova hemijska i fizička svojstva, kao i na njihovu rastvorljivost i dostupnost (Suresh Babu i dr., 2024).

Za ispitivanje stabilnosti i postojanosti biouglja, pored prethodno opisanih parametara, koriste se strukturni indikatori poput NMR (nuklearne magnetne rezonance), FTIR (Furijeve transformacije infracrvene spektroskopije) i XRD (Chun i dr., 2004; Leng i dr., 2019). Gledano na molekulskom nivou, sa porastom temperature prisutnija je i aromatična kondenzacija i raste uređenost ugljeničnih domena, što može uticati na elektronska svojstva površine, adsorpciju, kao i na interakcije sa organskim zagađivačima i metalima, ali s druge strane može smanjiti broj kiseoničnih funkcionalnih grupa koje su bitne za jonsku izmenu (Keiluweit i dr., 2010; Li i dr., 2023). Savremeni pristupi koriste metode koje mogu brže da predvide stabilnost na osnovu spektroskopskih rezultata i statističkih ili modelskih učenja, na osnovu kojih se H/C i O/C odnosi predviđaju iz spektralnih karakteristika, što je bitno kod kontrole biouglja kod većih serija (McCall i dr., 2025).

Poređenjem strukture čvrstog ostatka iz pirolize plastike u odnosu na pirolizu biomase, mogu se uočiti razlike u njihovim fizičko-hemijskim svojstvima, koje potiču od različitog termičkog ponašanja ovih materijala tokom procesa pirolize (Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023; Seah i dr., 2023). Rezultat ovakve strukture može da bude niža specifična površina u odnosu na biouglj dobijen iz biomase (Mo i dr., 2023; Rathnayake i dr., 2021). Kod čvrstog proizvoda kopirolize plastike i biomase može se videti heterogena struktura, sa izraženim porama i pukotinama koje su posledica njihovog različitog termičkog ponašanja (Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023; Honthong i dr., 2024). Biomasa prolazi kroz reakcije karbonizacije, dok plastika tokom procesa pirolize prolazi kroz fazu topljenja i interaguje sa česticama dobijenim razgradnjom biomase, čime se mogu formirati strukture čvrstog ostatka sa izmenjenim svojstvima (Honthong i dr., 2024; Deng i dr., 2025).

Kada se posmatra hemijski sastav čvrstog ostatka iz pirolize plastike, karakterističan je visok sadržaj elementarnog ugljenika, sa nižim sadržajem vodonika i kiseonika u odnosu na polaznu sirovinu, što je posledica reakcija koje se odvijaju tokom termičkog razlaganja (dehidrogenacija i aromatizacija). U zavisnosti od vrste polazne sirovine, u čvrstoj frakciji se mogu pojaviti heteroatomi kao što su hlor, azot ili sumpor, koji mogu imati uticaj na primenu čvrstog ostatka kao energenta ili adsorbera (Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023; Honthong i dr., 2024).

Kada se spoje biomasa, koja ima visok sadržaj kiseonika i veliki broj funkcionalnih grupa, i plastika, koja sadrži ugljovodonike, oni mogu procesom kopirolize da dovedu do sinergijskog efekta (Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023; Seah i dr., 2023). U toku ovog procesa, čvrsta frakcija postaje poroznija zahvaljući biomasi, kao i bogatija ugljenikom i termički je stabilnija zahvaljući plastici (Honthong i dr., 2024; Deng i dr., 2025). Tokom procesa kopirolize dolazi do sekundarnih reakcija, gde vodonik iz plastike prelazi na biomasu i na taj način smanjuje formiranje kiseoničnih funkcionalnih grupa i uzrokuje viši stepen karbonizacije, čime smanjuje odnos O/C i H/C u poređenju sa pirolizom biomase (Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023; Honthong i dr., 2024). Posledica ovih reakcija je promena u hemijskom sastavu, što utiče i na energetska vrednost i hemijsku reaktivnost dobijene frakcije (Mo i dr., 2023; Deng i dr., 2025). Prisustvo mineralnih materija i pepela u čvrstom ostatku, posebno kod biomase koja je bogata alkalnim i zemnoalkalnim metalima, može doprineti reakcijama tokom procesa i uticati na aromatizaciju i stvaranje stabilnijih ugljeničnih struktura (Cantrell i dr., 2012; Tomczyk i dr., 2020).

Za procenjivanje termičke stabilnosti obično se koristi termogravimetrijska analiza (Das i Tiwari., 2019; Leng i dr., 2019). Očekuje se da plastika pokaže bolju otpornost na oksidaciju u poređenju sa biougljem iz biomase, zbog prisustva aromatičnih struktura

(Keiluweit i dr., 2010; Mo i dr., 2023). Tokom koprolize pretpostavlja se da se termička stabilnost nalazi između ove dve čvrste frakcije, u zavisnosti od njihovog udela i uslova procesa (Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023; Hongthong i dr., 2024). Koprolizni čvrsti ostatak može da ima višu energetska vrednost u odnosu na biougalj dobijen iz biomase, što ga čini pogodnijim energentom (Mo i dr., 2023; Deng i dr., 2025). Kako bi se omogućilo da se dobiju materijali sa željenom primenom, neophodno je da se proces projektuje na pravilan način, uzimajući u obzir polaznu sirovinu, procesne parametre i svojstva proizvoda (Das i Tiwari., 2019).

2.8. Poređenje pirolitičkih čvrstih ostatka sa ugljem

Ugalj je sedimentna stena, čija je boja crno-smeđa i predstavlja karbonizovano čvrsto fosilno gorivo. Zbog svojstva da se zapali u prisustvu kiseonika koristi se kao izvor toplote. U elementarni sastav ulaze, najvećim svojim delom, ugljenik, kojeg u manjim i različitim odnosima prati vodonik, sumpor, azot i kiseonik (Speight, 2014; Munawer, 2018). Prilikom sagorevanja uglja u prisustvu kiseonika, kao primarni proizvod nastaje ugljen-dioksid i oslobađa se toplotna energija (Mushtaq i dr., 2014; Munawer, 2018). Na osnovu sadržaja ugljenika, isparljivih materija, vlage i toplotne moći, ugalj se deli na niskorangirani (lignit, subbituminozni ugalj i treset) i visokorangirani (bituminozni ugalj i antracit). Niskorangirani ugljevi imaju visok sadržaj vezane vlage i nisku toplotnu moć u poređenju sa visokorangiranim ugljevima (Katalambula i Gupta, 2009). Još jedan ključni parametar, pored vlage, koji utiče na kvalitet uglja, jeste sadržaj pepela. Visok sadržaj pepela smanjuje toplotnu moć, ali i povećava čvrsti ostatak nakon sagorevanja (Katalambula i Gupta, 2009; Vassilev i dr., 2010). Niskorangirani ugljevi se odlikuju nižim sadržajem ugljenika i višim sadržajem kiseonika, što je posledica manjeg stepena metamorfizma organske materije tokom geološke transformacije, a posledica toga je velika reaktivnost i manja energetska efikasnost (Katalambula i Gupta, 2009). Takođe, prisustvo visokog sadržaja vlage zahteva da se uloži dodatna energija za njeno uklanjanje, što smanjuje ukupnu efikasnost procesa i može dovesti do povećanja specifičnih emisija zagađujućih gasova po jedinici proizvedene energije (Kakaras i dr., 2002; Katalambula i Gupta, 2009). Sagorevanje uglja povezano je sa emisijom štetnih gasova u životnu sredinu, poput SO_x, NO_x, CO₂, kao i letećeg pepela. To takođe utiče na zdravlje ljudi i zbog toga je bitno da se istražuju čistije tehnologije, kao i alternativni izvori energije (Munawer, 2018).

Kao alternativni izvor energije u poslednje vreme se istražuje čvrsti ostatak nakon pirolize. Kriterijumi koji se koriste za poređenje uglja sa čvrstim ostatkom pri procesu pirolize i koprolize treba da budu oni koji se inače koriste za analizu čvrstih fosilnih goriva (Katalambula i Gupta, 2009; Ali i dr., 2022). Kriterijumi po kojima se mogu upoređivati jesu: sadržaj vlage, isparljivih materija, pepela i fiksnog ugljenika, zatim elementarna analiza (sadržaj C, H, N, O i S), atomski odnos H/C i O/C (Van Krevelenov dijagram), kao i toplotna moć (gornja i donja toplotna moć) (Ali i dr., 2022). Za detaljnu karakterizaciju koriste se metode za ispitivanje mikrostrukture i uređenosti ugljenične strukture (Raman ili XRD), određivanje mineralne faze (sastav prisutnih minerala), kao i procena reaktivnosti (termogravimetrijska analiza) (Koveria i dr., 2025).

Za razliku od uglja, koji je prirodni karbonizovani materijal, čvrsti ostatak dobijen procesom pirolize predstavlja tehnološki karbonizovan materijal čiji kvalitet, odnosno stepen karbonizacije, zavisi od uslova procesa pirolize i polazne sirovine. To znači da čvrsti ostatak dobijen na različitim temperaturama nije isti materijal (Koveria i dr., 2025). Za brzo određivanje položaja čvrstog proizvoda pirolize i koprolize u odnosu na ugalj, kao i praćenje promena sa promenom temperature, koristi se Van Krevelenov dijagram (H/C prema O/C) (Ali i dr., 2022; Koveria i dr., 2025). Tokom nižih pirolitičkih temperatura za biomasu,

vrednosti za O/C i H/C su više, gde se sa porastom temperature pirolize te vrednosti smanjuju, jer dolazi do reakcija kao što su dehidratacija, dekarboksilacija, dehidrogenacija i aromatizacija (Dada i dr., 2023; Koveria i dr., 2025). Kod kopirolize je niži O/C odnos u odnosu na pirolizu biomase pri istoj temperaturi, što se tumači sinergijskim efektima i interakcijama između ove dve sirovine, a što rezultuje drugačijim tokom sekundarnih kondenzacionih reakcija i utiče na smanjenje kiseoničnih funkcionalnih grupa (Liu i dr., 2024).

Čvrsti ostatak iz pirolize biomase na nižim temperaturama često zadržava isparljive materije i kiseonične grupe, dok na višim temperaturama prelazi u materijal sa većim udelom fiksnog ugljenika i nižom volatilnom frakcijom, čime postaje sličniji uglju (Wang i dr., 2019; Koveria i dr., 2025). Takođe, zbog prisustva alikalnih i zemnoalkalnih metala, pepeo biougla može biti hemijski reaktivniji u odnosu na pepeo uglja, što utiče na reaktivnost i ponašanje pri visokim temperaturama (Yu i dr., 2021).

Kod kopirolize biomase i plastike, čvrsti proizvod postaje hidrofobniji, sa manjim sadržajem kiseonika u odnosu na biougalj, a istovremeno se menja poroznost - biomasa gradi porozni skelet, dok kondenzovane plastične frakcije delimično blokiraju pore ili ih iniciraju, u zavisnosti od uslova, pri čemu se formira sekundarni čvrsti ostatak (Wang i dr., 2019; Ali i dr., 2022). Takav čvrsti ostatak sadrži više fiksnog ugljenika, ali je prema mineralnom sastavu i površinskoj hemiji drugačiji od fosilnog goriva (Koveria i dr., 2025).

Često se kvalitet poredi samo prema toplotnoj moći, što predstavlja pogrešan pristup. Pored toplotne moći, radi realnog poređenja kvaliteta, jednako je važno uzeti u obzir i pepeo i njegovu hemiju, kao i reaktivnost i mehanizam sagorevanja/gasifikacije (Katalambula i Gupta, 2009; Yu i dr., 2021). Kod ovih parametara dolazi do najvećih odstupanja od uglja, jer čvrsti proizvodi pirolize/kopirolize mogu da pokažu dobru energetska vrednost, ali njihov mineralni sastav, samim tim i pepeo, mogu značajno da utiču na ponašanje u kotlu ili gasifikatoru (Ali i dr., 2022). S druge strane, to može imati i prednosti ako se taj isti pepeo prilikom gasifikacije ponašao kao katalizator (Soprych i Czerski, 2025).

Za određivanje mikrostrukture često se koristi Raman spektroskopija kroz D (defekti) i G (grafitna uređenost) pojaseve. Ramanskim spektrima se kod visokorangiranog uglja pokazuje zrelost aromatične strukture, dok kod biougla sa porastom temperature dolazi do sistemskih promena koje se ispoljavaju kao porast aromatičnih klastera i promena rasporeda defekata (Ferrari i Robertson, 2000; Keiluweit i dr., 2010; Ali i dr., 2022). Ramanska spektroskopija se uglavnom koristi da kvalitativno prikaže prelaz biougla ka strukturi sličnoj uglju prilikom dodatne karbonizacije (kod kopirolize) i/ili sa porastom temperature (Ferrari i Robertson, 2000; Keiluweit i dr., 2010; Koveria i dr., 2025).

Za objašnjenje reaktivnosti koristi se termogravimetrijska analiza (TGA). U TGA eksperimentima, biougalj dobijen na nižim temperaturama često pokazuje višu reaktivnost u odnosu na visokorangirani ugalj, dok biougalj dobijen na višim temperaturama pokazuje smanjenu reaktivnost zbog manjeg udela reaktivnih funkcionalnih grupa i većeg udela aromatične strukture (Katalambula i Gupta, 2009; Dada i dr., 2023; Liu i dr., 2024; Koveria i dr., 2025).

Poređenjem biougla (dobijenog iz pirolize biomase) i kopirolitičkog čvrstog ostatka sa ugljem, može se zaključiti da se ovi materijali, u zavisnosti od uslova termičke konverzije i postignutog stepena karbonizacije, mogu u određenoj meri približiti karakteristikama fosilnog uglja, posebno u pogledu atomskih odnosa O/C i H/C, koji su povezani sa stepenom aromatičnosti i strukturne stabilnosti materijala (Keiluweit i dr., 2010; Ali i dr., 2022; Koveria i dr., 2025). Takođe, povećanjem temperature procesa dolazi do porasta udela fiksnog ugljenika, čime se dodatno smanjuju razlike u odnosu na ugalj u energetskom smislu (Wang i dr., 2019; Koveria i dr., 2025).

Međutim, uprkos sličnostima u elementarnom sastavu i određenim strukturnim parametrima, značajna odstupanja ostaju prisutna u pogledu mineralne faze, koja utiče na

katalitičku aktivnost, sklonost ka formiranju šljake i depozita tokom termičke obrade (Yu i dr., 2021; Soprych i Czerski, 2025). Razlike se ispoljavaju i u površinskoj hemiji, uključujući tip i raspodelu funkcionalnih grupa, što direktno utiče na hemijsku reaktivnost i interakcije sa gasnom ili čvrstom fazom (Keiluweit i dr., 2010; Dada i dr., 2023; Liu i dr., 2024). Iz navedenog proizilazi da se termini poput *zamena uglja* ili *uglju-slična svojstva* mogu koristiti isključivo u jasno definisanom tehnološkom i eksperimentalnom kontekstu. Njihova opravdanost zavisi od konkretne primene, bilo da je reč o sagorevanju, gasifikaciji, redukcionim procesima ili primeni u svojstvu adsorbenasa (Katalambula i Gupta, 2009; Yu i dr., 2021).

2.9. Analitičke metode u karakterizaciji pirolitičkih ulja

Karakterizacija pirolitičkih ulja zavisi od njegove dalje primene. Analitičke tehnike kojima se može objasniti su podeljene u grupe:

- a) opšti parametri (sadržaj vode, ukupan kiselinski broj, pH, sadržaj pepela, viskoznost, gustina, gornja toplotna moć);
- b) elementarni sastav i prisustvo heteroatoma (C, H, N, O, S);
- c) molekulski sastav (GC-MS/ GC-GC, FTIR, NMR analiza) (Dada i dr., 2023; Seah i dr., 2023; Elliot i dr., 2009; Oyebanji i dr., 2018).

Zbog složenosti bioulja, koje predstavlja nestabilnu i hemijski reaktivnu smešu, koja sadrži značajnu količinu vode i kiseoničnih jedinjenja (zbog čega je bioulje kiselo), raste viskoznost tokom starenja i ograničena je kompatibilnost sa klasičnom naftom. Posledica toga je sistematska analiza pre bilo kakve obrade, kako bi se uvidelo čime se raspolaže (Elliot i dr., 2009; Dimitriadis i dr., 2021; Dimitriadis i dr., 2022)

Često je potrebno pre bilo kakve analize pripremiti dobijeno pirolitičko ulje. Obično je uzorak dvofazan sistem - vodena i organska faza, i može da sadrži fine čvrste frakcije iz bioulja ili pepela. Neophodno je obezbediti homogenizaciju uzorka, odgovarajuću temperaturu na kojoj se čuva uzorak zbog viskoznosti, vreme koje je potrebno da se razdvoje faze, kao i filtraciju ili centrifugiranje ukoliko se primenjuju metode koje su osetljive na čestice, poput viskoznosti, gustine, GC-MS/ GC-GC (Smets i dr., 2013; Ferrell i dr., 2016).

Sadržaj vode je osnovna analiza bioulja jer ona utiče dalje na viskoznost, gustinu, stabilnost, fazno ponašanje, gorivna svojstva i elementarni bilans (korekciju kiseonika) (Elliot i dr., 2009; Smets i dr., 2013; Mohammed i dr., 2015). Osnovna metoda koja se koristi za određivanje sadržaja vode je Karl Fischer titracija, koja predstavlja standardnu metodu za određivanje sadržaja vode u pirolitičkim uljima, jer omogućava selektivnu i relativno preciznu kvantifikaciju vode u kompleksnim organskim smešama (Mohammed i dr., 2015; Ferrell i dr., 2016). Takođe, metoda može biti kulometrijska ili volumetrijska, što zavisi od raspona u kom je prisutna količina vode u pirolitičkom ulju. Međutim, Karl Fischer titracija može biti osetljiva na matriks i uslove analize (može reagovati sa komponentama), pa je nekad poželjno da se Karl Fischer titracija upoređuje sa alternativnim metodama, zbog mogućih grešaka, pri čemu je neophodno da analize imaju dobru ponovljivost rezultata (Smets i dr., 2013; Mohammed i dr., 2015). Pored Karl Fischer titracije, određivanje sadržaja vode u pirolitičkim uljima moguće je i azeotropnom destilacijom po Dean-Stark metodi, koja je pogodna za uzorke u kojima je veći sadržaj vode (Smets i dr., 2011).

Ukupan kiselinski broj (engl. Total Acid Number- TAN) je indikator kiselosti bioulja i u direktnoj je vezi sa korozivnošću, kompatibilnošću materijala i potrebom za poboljšanjem (Oasmaa i dr., 2010; Ferrell i dr., 2016; Park i dr., 2017). Promenom ukupnog kiselinskog broja tokom skladištenja moguće je praćenje procene hemijskog starenja bioulja (Meng i dr., 2015). TAN se određuje potenciometrijskom titracijom i predstavlja meru ukupnog sadržaja organskih kiselina u bioulju (Oasmaa i dr., 2010; Park i dr., 2017). Ukupni kiselinski broj nije samo količina organskih kiselina koje su prisutne u bioulju, već zbir efekata više različitih

klasa kiselih komponenti, poput karboksilnih kiselina, fenola i drugih (*Oasmaa i dr., 2010; Ferrell i dr., 2016; Park i dr., 2017*). Razlikovanje funkcionalnih grupa moguće je primenom nekih instrumentalnih tehnika (*Wu i dr., 2016*).

Vrednost pH bioulja predstavlja meru kiselosti bioulja i indikator je prisustva organskih kiselina i drugih kiselih komponenti i utiče na korozivnost sistema (*Oasmaa i dr., 2010*). Određuje se potenciometrijski pomoću pH metra, najčešće nakon razblaženja uzorka destilovanom vodom zbog visoke viskoznosti i složenog hemijskog sastava.

Sadržaj pepela predstavlja količinu neorganskih mineralnih materija koje zaostaju nakon potpunog sagorevanja uzorka na visokim temperaturama i izražava se kao procenat mase suvog uzorka (*Mohan i dr., 2006; Puri i dr., 2024*). Gravimetrijska metoda je metoda kojom se najčešće određuje sadržaj pepela, gde se uzorak sagoreva u pećima na temperaturama od 550 °C do oko 750 °C u prisustvu vazduha. Sastav pepela zavisi od prisustva mineralnih komponenti, koje uključuju okside i soli alkalnih i zemnolokalnih metala, poput K, Ca, Na, Mg, kao i prisustvo silicijuma (*Mohan i dr., 2006*).

Viskoznost (najčešće se određuje kinematička viskoznost na 40 °C) je bitna za pumpanje, atomizaciju i sagorevanje, ali i kao indikator starenja bioulja - viskoznost raste tokom skladištenja (*Oasmaa i dr., 2005; Zhang i dr., 2014*). Zbog osetljivosti na hemijsko starenje (kondenzacija i oligomerizacija) često se koristi kao *operativni* parametar za poređenja bioulja različitog porekla i istorije skladištenja (*Nolte i Liberatore, 2010; Bridgwater, 2012*). Bioulje često pokazuje različito reološko ponašanje, posebno u situacijama kada je u uzorku prisutan veći udeo oligomernih i nerastvornih frakcija (*Nolte i Liberatore, 2010*). Pomoću rotacionih reometara moguće je odrediti zavisnost viskoznosti od temperature i brzine smicanja, što je korisno za procenjivanje upotrebe bioulja za različite energetske i hemijske primene (*Bridgwater, 2012*).

Gustina (i/ili relativna gustina) je osnovni fizički parametar koji se definiše kao masa po jedinici zapremine pri određenoj temperaturi u poređenju sa vodom, i parametar je koji služi za proračune skladištenja, transporta (kontrolu kvaliteta) i za energetske proračune, kao i za poređenje naftnih tokova (*Oasmaa i dr., 2005; Bridgwater, 2012*). Gustina se najčešće određuje piknometrijskom metodom ili digitalnim meračem gustine, a vrednost zavisi od vrste sirovine, uslova pirolize i sadržaja vode u uzorku (*Ferrell i dr., 2016; Bridgwater, 2012*).

Gornja toplotna moć (engl. Higher Heating Value - HHV) predstavlja ukupnu količinu toplote koja se oslobađa potpunim sagorevanjem jedinice mase uzorka, pri čemu se kondenzuje vodena para koja je nastala sagorevanjem i latentna toplota isparavanja vode se uračuna u ukupnu energiju (*Demirbaş, 1997; Yin, 2011*). HHV se određuje kalorimetrijskom metodom, pomoću kalorimetrijske bombe, gde dolazi do sagorevanja uzorka u atmosferi čistog kiseonika pod kontrolisanim uslovima, pri čemu se oslobođena toplota meri kao porast temperature sistema (*Parikh i dr., 2005; Ferrell i dr., 2016*). Koja će se vrednost dobiti zavisi od elementarnog sastava uzorka, posebno od sadržaja ugljenika, vodonika i kiseonika, gde sadržaj ugljenika i vodonika povećava vrednost, dok sadržaj kiseonika obično smanjuje HHV vrednost (*Demirbaş, 1997; Yin, 2011*).

Elementarna analiza (CHNOS) služi za određivanje masenih udela elemenata: C, N, H, S i O, čime se dobija osnovna hemijska slika bioulja (*Elliott i dr., 2017; Veses i dr., 2018*). Takođe, služi i za procenu odnosa H/C i O/C, praćenje deoksigenacije i poređenje bioulja, pri čemu se sadržaj kiseonika uglavnom dobija razlikom do 100% ili direktnim metodom, i koristi se kao ključni indikator polariteta i hemijske nestabilnosti (*Bridgwater, 2012; Elliott i dr., 2017*). Elementarnom analizom se, takođe, može proceniti emisija i sadržaj heteroatoma (*Elliott i dr., 2017*). Rezultati HHV merenja često se upoređuju sa vrednostima koje su dobijene emirijskim korelacijama zasnovanim na elementarnoj analizi (*Bridgwater, 2012; Veses i dr., 2018*).

Gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (engl. Gas Chromatography - Mass

Spectrometry - GC-MS) je kombinovana instrumentalna tehnika gde se smeša jedinjenja razdvaja gasnom hromatografijom, a zatim se masenom spektrometrijom identifikuju i kvantifikuju jedinjenja na osnovu njihovih masenih spektara i m/z odnosa (odnos mase i naelektrisanja) (Adebo, 2021; Ranjan i dr., 2023). GC-MS tehnika se koristi za identifikaciju isparljivih i poluisparljivih komponenti bioulja, poput aldehida, fenola, furana i ostalih (Mullen i Boateng, 2008; Bridgwater, 2012). Primenom ove metode moguće je kvalitativno i polukvantitativno odrediti više desetina do stotina komponenti u jednoj analizi (Mullen i Boateng, 2008; Tessarolo i dr., 2016). Često se, zbog polarne prirode bioulja, radi derivatizacija kako bi se poboljšala isparljivost analita (Tessarolo i dr., 2016). GC-MS analiza je važna za određivanje molekuskog sastava i razumevanje hemijske raznovrsnosti i porekla pojedinačnih frakcija (Bridgwater, 2012).

Dvodimenzionalna gasna hromatografija (engl. Gas Chromatography - Gas Chromatography - GC-GC) je napredna separaciona tehnika, a gde se uzorak razdvaja na dve kolone koje su različite polarnosti i povezane preko modulatora čime se omogućava znatno veća moć razdvajanja u odnosu na jednodimenzionalnu GC (Liu i Philips, 1991; Górecki i dr., 2004). Princip ove metode podrazumeva da se frakcije eluenta iz prve kolone periodično fokusiraju i ubrizgavaju u drugu kolonu, čime je omogućeno razdvajanje komponenti na osnovu različitih fizičko-hemijskih osobina, obično isparljivosti i polarnosti (Marriott i Shellie, 2002). Zbog efekta fokusiranja u modulatoru, omogućeno je povećanje pika, bolja rezolucija i veća osetljivost, zbog čega je pogodna za analizu kompleksnih smeša kao što je bioulje (Adahchour i dr., 2008; Bridgwater, 2012). Ograničenje ove metode je što dobro pokriva identifikaciju isparljivih i poluisparljivih komponenti, dok visokomolekulske i termički labilne frakcije zahtevaju kombinovanje sa nekom drugom metodom (Stoš i dr., 2017).

Spektroskopija nuklearne magnetne rezonance (engl. Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy - NMR) predstavlja tehniku zasnovanu na apsorpciji elektromagnetnog zračenja od strane atomskih jezgara sa nenultim spinom u jakom spoljašnjem magnetnom polju, pri čemu dolazi do rezonantnog prelaza između energetske nivoa jezgra (Bharti i Roy, 2012; Pauli i dr., 2014). ¹H NMR (protonska NMR) predstavlja specifičnu primenu NMR tehnike u kojoj se detektuju signali vodonikovih jezgara (protona), a informacije o hemijskom pomeranju, spin-spin sprezanju i integraciji signala omogućavaju da se odredi struktura i kvantitativni odnos vodonika u molekulu (Bharti i Roy, 2012; Pauli i dr., 2014). ¹³C NMR spektroskopija je metoda kojom se proučavaju rezonantni signali izotopa ugljenika 13, čime se mogu dobiti informacije o hemijskom okruženju ugljenika, funkcionalnim grupama i strukturi organskog molekula. Obe metode omogućavaju grupnu i kvantitativnu analizu tipova ugljenika, kao i funkcionalnih grupa u bioulju (Strahan i dr., 2011). NMR omogućava analizu bez prethodnog razdvajanja (Strahan i dr., 2011; Pauli i dr., 2014).

Infracrvena spektroskopija Fourierove transformacije (engl. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) je vibraciona spektroskopska tehnika koja se zasniva na apsorpciji infracrvenog zračenja od strane molekula, pri čemu se dobijaju informacije o vibracionim prelazima i funkcionalnim grupama prisutnim u uzorku (Movasaghi i dr., 2008; Wang i dr., 2020b). FTIR spektroskopijom moguće je identifikovati dominantne funkcionalne grupe na osnovu njihovih karakterističnih apsorpcionih traka u srednjem infracrvenom području koje je u opsegu od 4000 do 400 cm⁻¹. Položaji i intenziteti traka zavise od tipa hemijske veze i od hemijskog okruženja (Movasaghi i dr., 2008; García i dr., 2017). Ima široku primenu zbog brze analize i male pripreme uzorka, kao i mogućnosti kvalitativne i kvantitativne analize (García i dr., 2017). Problem koji je prisutan kod ove metode je što se ne razdvajaju pojedinačne komponente, pa je predstavljanje rezultata zasnovano na validiranim skupovima podataka (Michailof i dr., 2016; Wang i dr., 2020b).

Indukovano spregnuta plazma sa optičko emisijom spektrometrijom (engl. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy - ICP-OES) predstavlja atomsku emisiju

tehniku gde dolazi do atomizacije i ekscitacije elemenata pri uvođenju uzorka u visokotemperaturnu plazmu (6000 K do 10000 K), gde se meri karakteristična emisiona linija svakog elementa (Brenner i dr., 1999; Beauchemin, 2008). Kvantitativna analiza je moguća merenjem intenziteta emitovane svetlosti, koji je proporcionalan koncentraciji elementa u uzorku, a do emitovanja zračenja dolazi kada se atomi ekscituju i na taj način emituju zračenje pri određenim talasnim dužinama koje su karakteristične za svaki element (Brenner i dr., 1999). Zbog visoke osetljivosti, širokog linearnog opsega detekcije i mogućnosti istovremenog određivanja više elemenata u uzorku, tehnika je dosta zastupljena (Brenner i dr., 1999; Beauchemin, 2008). Takođe, prednost ove tehnike je relativno niska granica detekcije koja može ići do nivoa $\mu\text{g/L}$, kao i preciznost i minimalan uticaj matriksa na analizu u poređenju sa drugim atomskim tehnikama (Beauchemin, 2008). Međutim, da bi analiza bila uspešna, neophodna je odgovarajuća priprema uzorka, najčešće primenom kisele digestije (Bulsink i dr., 2025). Tehnika se može primeniti za određivanje tragova metala i drugih elemenata koji mogu da utiču na stvaranje pepela i na korozivnost, poput K, Na, Ca, Mg, Fe, Zn, P i S (Leng i dr., 2015; Bulsink i dr., 2025). Vrednosti dobijene ovom tehnikom se koriste za procenu rizika od katalitičkog trovanja i za projektovanje koraka prečišćavanja, poput filtracije, demetalizacije i frakcionisanja (Bulsink i dr., 2025).

Termogravimetrijska analiza (engl. Thermogravimetric Analysis- TGA) je termoanalitička metoda pomoću koje se prate promene mase uzorka u funkciji temperature ili vremena, pri čemu su kontrolisani uslovi zagrevanja i definisana je atmosfera (Vyazovkin i dr., 2011). Princip rada TGA analize prikazuje se u obliku termogravimetrijskih krivih (TG kriva), dok se prva derivacija mase po temperaturi (DTG kriva) koristi za preciznije određivanje temperature maksimalne brzine razgradnje i identifikaciju pojedinačnih faza termičkog raspada (Carrier, 2011; Vyazovkin i dr., 2011). Koristi se za procenu termičkog ponašanja i stabilnosti kroz masene gubitke u funkciji temperature, što je bitno za praćenje termičke stabilnosti biouglja (Carrier, 2011; Rowland i dr., 2024).

2.10. Analitičke metode u karakterizaciji pirolitičkih čvrstih ostatka

Kada je u pitanju biougalj, njegova karakterizacija zavisi od sirovine koja je korišćena, procesa pirolize koji je primenjen i naknadnih reakcija, poput oksidacije (Brewer i dr., 2009; Leng i dr., 2019). Karakterizacija podrazumeva primenu kombinacije metoda koje opisuju sastav uzorka i reaktivnu površinu i mikrostrukturu, jer se time dobija najbolje objašnjenje adsorpcije, izmene jona, alkalnost, stabilnost i rizici (Mukherjee i dr., 2011; Ahmad i dr., 2014).

Osnovni, hemijski, parametri koji se koriste da se opiše biougalj su: sadržaj vode, isparljive materije, fiksni ugljenik i sadržaj pepela, i predstavljaju indikatore stepena karbonizacije, sadržaja mineralne frakcije i potencijalne reaktivnost ili sposobnost da se razgradi u životnoj sredini (Cantrell i dr., 2012; Enders i dr., 2012). Fiksni ugljenik se dobija računski, oduzimanjem sadržaj vlage, isparljivih komponenti i sadržaja pepela od 100% (Enders i dr., 2012). Obično su ovi parametri korisni za poređenje serije biougljeva dobijenih na različitim temperaturama pirolize, jer sa promenom temperature se menja i odnos isparljivih komponenti i fiksnog ugljenika (Enders i dr., 2012; Titiladunayo i dr., 2012; Gai i dr., 2014). Pored navedenih osnovnih parametara, u njih se mogu svrstati još i: pH, električna provodljivost, katjonski izmenjivački kapacitet, FTIR analiza funkcionalnih grupa i ICP-OES analiza elemenata, dok za karakterizaciju biouglja se koristi i elementarna analiza kako bi se odredio sastav (Keiluweit i dr., 2010; Cantrell i dr., 2012). Za analizu specifične površine, poroznosti i mikrostrukture koriste se površinsko-strukturne tehnike, poput BET, SEM i XRD (Brewer i dr., 2009; Keiluweit i dr., 2010; Suresh Babu i dr., 2024). Takođe, specifični parametri kojima se opisuje stabilnost kao svojstvo su, na primer, TGA analiza i H/C odnos (Singh i dr., 2012; Leng i dr., 2019).

Sadržaj vode u biouglju predstavlja količinu vode koja se nalazi u uzorku i uključuje adsorbovanu vodu na površini uzorka i kapilarnu vodu unutar strukture materijala. Određuje se kao procenat mase vode u odnosu na masu suvog uzorka, sušenjem uzorka na 105 °C do ustaljivanja mase (Aller i dr., 2017; Suresh Babu i dr., 2024).

Isparljive materije predstavljaju deo biouglja koji se pri brzom zagrevanju, u inertoj atmosferi, oslobađa u obliku gasova i para, poput ugljen-monoksida, ugljen-dioksida, vodonika, metana i drugih. Metoda određivanja isparljivih materija je gravimetrijska i meri se gubitak mase uzorka na povišenim temperaturama od približno 800 °C (i više), nakon standardizovanog termičkog tretmana, odnosno, nakon određivanja vlage, kada je uzorak osušen na 105 °C do konstantne mase (Aller i dr., 2017). Zbog ove pojave, isparljive materije su često bitan indikator stepena karbonizacije i stabilnosti biouglja, gde niže vrednosti ukazuju na veći stepen aromatičnosti i otpornosti na razgradnju. Takođe, odnos isparljivih materija i fiksnog ugljenika može da pokaže dobru korelaciju sa elementarnim odnosima, poput H/C i O/C, koji su važni za procenu stabilnosti biouglja (Aller i dr., 2017; Klason; 2017). Kod njegovog određivanja bitno je da se uzorak homogenizuje i proseje do definisane granulacije, zbog uticaja veličine čestice na reproduktivnost rezultata (Aller i dr., 2017; Uroić Štefanko i Leszczynska, 2020).

Sadržaj pepela u biouglju predstavlja nesagorevajući mineralni ostatak koji zaostaje nakon potpunog sagorevanja uzorka pri standardnim uslovima i koristi se kao bitan pokazatelj kvaliteta biouglja (Enders i dr., 2012; Aller i dr., 2017). Relativan sadržaja pepela je veći kod polaznih sirovina koje u svom sastavu sadrže više minerala, gde se kao posledica toga javlja nakupljanje neorganskog materijala u čvrstom ostatku (Ahmad i dr., 2014; Domingues i dr., 2017). U termičkoj primeni biouglja kao goriva, visok sadržaj pepela znači manju energetska vrednost i veću količinu ostatka nakon sagorevanja, što može da prouzrokuje tehnološke probleme kao što su taloženje ili korozija (Wang i dr., 2019; Ali i dr., 2022).

Vrednost pH biouglja predstavlja meru kiselosti i baznosti vodene suspenzije biouglja i direktno zavisi od prisustva alkalnih minerala nastalih tokom procesa pirolize (Mukherjee i dr., 2011; Enders i dr., 2012; Ahmad i dr., 2014). Vrednost pH sa porastom temperature pirolize obično raste, jer se pri višim temperaturama stvara više pepela i baznih mineralnih komponenti (Enders i dr., 2012; Gai i dr., 2014; Uroić Štefanko i Leszczynska, 2020). *Električna provodljivost* pokazuje sposobnost rastvora, u kojem je biougalj rastvoren, da provodi električnu struju, što predstavlja direktnu vezu sa sadržajem rastvornih soli i jona (Li i dr., 2013). Što je veća vrednost električne provodljivosti to znači da biougalj sadrži više rastvornih soli (Mukherjee i dr., 2011; Ahmad i dr., 2014).

Katjonski izmenjivački kapacitet predstavlja meru sposobnosti biouglja da privlači i zadržava pozitivno naelektrisane jone na površini svojih čestica, kao što su kalcijum, magnezijum, kalijum ili natrijumov jon, a kao posledica negativnog naelektrisanja površine (Mukherjee i dr., 2011; Ahmad i dr., 2014). Ovaj parametar služi za objašnjenje kako biougalj zadržava pojedine katjone i kako može doprineti plodnosti zemljišta njegovim dodatkom. Za njegovo određivanje obično se koristi metoda sa amonijum-acetatom, gde se površina biouglja zasiti amonijum jonima, nakon čega se amonijum joni zamenjuju sa drugim katjonima, a oslobođeni amonijum joni se kvantifikuju kako bi se izračunala ukupna izmenjivačka sposobnost (Munera-Echeverri i dr., 2018).

FTIR analiza se koristi za identifikaciju funkcionalnih grupa na površini čestica biouglja, gde dolazi do različite apsorpcije infracrvene svetlosti na specifičnim talasnim dužinama (Liu i dr., 2015; Ray i dr., 2020). Zahvaljući FTIR analizi moguće je utvrditi prisustvo aromatični, alifatičnih i funkcionalnih grupa u kojima se nalazi kiseonik, poput -OH, -COOH, -C=O, -C-O-, što omogućava bolje razumevanje hemijske strukture biouglja i njegovu reaktivnost (Liu i dr., 2015; Ray i dr., 2020). Takođe, ovom analizom se mogu pratiti promene hemijskih grupa u biouglju koje su nastale usled različitih sirovina i/ili uslova pirolize, čim se postiže bolje

razumevanje adsorpcione sposobnosti, reaktivnosti i potencijalne primene u uklanjanju kontaminanata (Ahmad i dr., 2014; Elnour i dr., 2019).

Indukovano kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom - ICP-OES se i kod biouglja koristi kao instrumentalna analitička tehnika za utvrđivanje ukupnog sadržaja elemenata u tragovima u biouglju nakon kiselinske digestije (Enders i Lehmann, 2012; Munera-Echeverri i dr., 2018). Dakle, neophodno je pre analize uzorak dovesti u rastvoran oblik, pogodan za merenje, što se obično dešava podvrgavanjem uzorka mikrotalasnoj ili otvorenoj kiselinskoj digestiji (na primer, azotna, hlorovodonična ili smeša kiselina) (Fontoura i dr., 2025). Primenom ICP-OES tehnike moguće je odrediti više elemenata istovremeno, od kojih prisustvom: Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb i Cd, može da se odredi potencijalna nutritivna svojstva biouglja ili potencijalna toksična svojstva (Enders i Lehmann, 2012; Fontoura i dr., 2025). Rezultati se izražavaju kao mg/kg suve mase i koriste se u korelaciji sa drugim osnovnim parametrima, poput pH, električne provodljivosti i sadržaja pepela (Enders i Lehmann, 2012).

Elementarni sastav služi da se odredi sadržaj C, H, N, O i S, i da se izračunaju atomski odnosi H/C i O/C, koji se koriste kao indikatori stepena aromatizacije i hemijske stabilnosti biouglja, jer se mogu, na primer, porediti sa ugljem (Enders i dr., 2012; Singh i dr., 2012). Nizak H/C odnos se obično tumači kao veći stepen aromatičnih struktura i potencijalno veća stabilnost biouglja (Singh i dr., 2012; Leng i dr., 2019), dok O/C odnos i prisustvo polarnih funkcionalnih grupa govore o stepenu oksidovanosti biouglja i njegove interakcije sa jonima i vodom, što je od značaja za njegovu reaktivnost i primenu u životnoj sredini (Keiluweit i dr., 2010; Spokas, 2010).

Skenirajuća elektronska mikroskopija (engl. Scanning Electron Microscopy - SEM) predstavlja instrumentalnu tehniku koja omogućava vizuelizaciju morfologije i površine strukture biouglja pri velikim uvećanjima koristeći snop elektrona koji interaguje sa površinom uzorka, pri čemu se dobijaju informacije o topografiji i teksturi biouglja (Mukherjee i dr., 2011; Liu i dr., 2015). SEM analiza se koristi za ispitivanje porozne strukture, veličine i raspodele pora, što je bitno za razumevanje procesa, kao što je adsorpcija, ili interakcija sa pojedinim molekulima (voda, kontaminanti) (Ahmad i dr., 2014; Tan i dr., 2015). Takođe, promene u morfologiji i strukturi biouglja, koje nastaju zbog različitih uslova procesa pirolize ili različite polazne sirovine, mogu da se analiziraju ovom tehnikom, što je bitno za razumevanje fizičko-hemijskih svojstava biouglja (Brewer i dr., 2009; Keiluweit i dr., 2010). Rezultati ove analize daju kvalitativne i kvantitativne informacije o mikro- i makroporoznosti, stepenu očuvanosti početne strukture i promenama nastalim tokom procesa pirolize (Brewer i dr., 2009; Keiluweit i dr., 2010).

Rendgenska difraktometrija (engl. X-ray Diffraction- XRD) je nedestruktivna instrumentalna tehnika koja se koristi za identifikaciju kristalnih i polukristalnih faza na osnovu merenja inteziteta i ugla pod kojim dolazi do difrakcije rendgenskog zračenja na atomskoj rešetki uzorka (Kim i dr., 2011; Vijayaraghavan, 2019). Uzorak se izlaže rendgenskom zračenju, a difraktovana energija se detektuje pri određenim Braggovim uglovima, što predstavlja karakterističan otisak u difraktogramu za kristalna jedinjenja (Kim i dr., 2011). Ovom tehnikom moguće je razlikovati amorfnu ugljeniču materijal od kristalnih mineralnih komponenti koje su prisutne u biouglju (Nanda i dr., 2013). Takođe, može se pratiti promena mineralnog sastava biouglja usled različitih uslova pirolize, zbog formiranja ili transformacije kristalnih faza, poput kvarca, kaolinita ili karbonata na višim temperaturama (Li i dr., 2016).

Određivanje specifične površine BET metodom (skraćeno od Bruner-Emmett-Teller) predstavlja analitičku tehniku koja se koristi za određivanje specifične površine i poroznosti materijala putem adsorpcije gasa (najčešće azota) na površini uzorka pri niskim temperaturama (Brewer i dr., 2009; Vijayaraghavan, 2019). BET analiza se zasniva na fizičkoj

adsorpciji gasa na čvrstoj površini gde se merenjem zapremine gasa, koji se adsorbovao pri različitim pritiscima, dobija specifična površina po jedinici mase uzorka izražena kao m^2/g (Brewer i dr., 2009). Takođe, ovom metodom, u kombinaciji sa drugim metodama, moguće je procentiti ukupni zapreminski volumen pora i raspodelu mikro- i mezopora, što je od značaja za razumevanje interakcija biouglja sa rastvorljivim supstancama i gasovima (Mukherjee i dr., 2011; Tan i dr., 2015). Dostupna površina i poroznost ukazuju na kapacitet adsorpcije biouglja za organske i neorganske supstance (Ahmad i dr., 2014; Tan i dr., 2015).

Termogravimetrijska analiza - TGA je termička analitička metoda kojom se prati promena mase uzorka u funkciji temperature ili vremena, obično u kontrolisanoj atmosferi kako bi se identifikovale faze gubitka mase koje su povezane sa vlagom, isparljivim materijama i termičkom stabilnošću biouglja (Li i Chen, 2018). Ova metoda omogućava uvid razgradnje materijala kroz temperaturne zone, a ne samo krajnje tačke, pri čemu se kroz diferencirani gubitak mase mogu kvantifikovati sadržaji vlage, isparljivih materija, pepela i fiksnog ugljenika, kao i proceniti karbonske strukture (Malucelli i dr., 2020). Tokom analize dolazi do konstantnog zagrevanja, pri čemu se beleži promena mase kako bi se identifikovale temperaturne zone u kojima dolazi do gubitka (Li i Chen, 2018; Malucelli i dr., 2020). TGA se često kombinuje i sa analizom derivata gubitka mase (DTG) za jasnije određivanje temperatura pri kojima dolazi do degradacije složenih organskih jedinjenja i faza pirolitičkih transformacija u biouglju (Hernandez-Mena i dr., 2014).

Kada se biouglj posmatra kao gorivo neophodno je odrediti njegov energetski potencijal određivanjem *gornje toplotne moći* (engl. Higher Heating Value - HHV). Gornja toplotna moć biouglja se određuje kalorimetrijski, gde se energija oslobođena potpunim sagorevanjem uzorka meri kao promena entalpije sistema (Brewer i dr., 2009; Malucelli i dr., 2020). Ovaj parametar je povezan i sa hemijskim sastavom biouglja, gde veći saržaj fiksnog ugljenika i manji sadržaj pepela vode ka većim vrednostima gornje toplotne moći (Malucelli i dr., 2020). Takođe, može da ukaže i na stepen karbonizacije, gde više C i manje O ukazuju na višu HHV (Li i Chen, 2018). Poznavanje vrednosti gornje toplotne moći je važan parametar za dizajniranje tehnoloških procesa i procenu ekonomičnosti primene biouglja kao obnovljivog energetskog resursa (Enders i dr., 2012; Malucelli i dr., 2020).

3. PLAN I CILJ ISTRAŽIVANJA

Savremeni energetske i ekološki izazovi nameću potrebu za razvojem održivih tehnologija koje omogućavaju efikasno iskorišćenje otpadne biomase uz istovremeno smanjenje emisije gasova sa efektom staklene bašte i zavisnosti od fosilnih goriva. U tom kontekstu, piroliza predstavlja jednu od najperspektivnijih termičkih metoda konverzije lignocelulozne biomase u vredne proizvode – tečnu, čvrstu i gasovitu frakciju. Poseban značaj ima iskorišćenje otpadne biomase kukuruza (stabljike i lišće), koja je u Srbiji i u svetu široko dostupna i često nedovoljno iskorišćena. U skladu sa tim, osnovni cilj ovog istraživanja jeste ispitivanje potencijala proizvoda pirolize otpadne biomase kukuruza kao tečnih i čvrstih goriva, uz optimizaciju uslova procesa i unapređenje kvaliteta dobijenih frakcija.

Plan istraživanja obuhvata sistematsko ispitivanje uticaja procesnih parametara, pre svega temperature i načina kondenzacije para, na prinos i svojstva tečne i čvrste frakcije. Piroliza biomase kukuruza izvedena je na dve temperature, 400 i 500 °C, kako bi se sagledao uticaj temperature na raspodelu proizvoda, hemijski sastav dobijenih frakcija i njihov kvalitet. Poznato je da povećanje temperature pirolize utiče na povećanje stepena razgradnje lignocelulozних komponenti, promenu odnosa gas/tečnost/čvrsta faza i na aromatičnost čvrstog ostatka, što direktno utiče na gorivne karakteristike i stabilnost biouglja. Stoga je poređenje uzoraka dobijenih na 400 i 500 °C od značaja za definisanje optimalnih uslova za dobijanje proizvoda sa poboljšanim energetskim svojstvima.

Poseban segment istraživanja odnosi se na primenu strategije kondenzacije para uz upotrebu i bez upotrebe rastvarača. Tečne frakcije su prikupljane u dva režima: kondenzacijom (bez rastvarača) i rastvarač-potpomognutom kondenzacijom para, pri čemu je analizirana svaka pojedinačna tečna frakcija dobijena na 400 i 500 °C. Takođe, frakcije koje su prikupljene u prihvatnom sudu (lake frakcije) razdvojene su od frakcija koje su zaostale u cevi (teška frakcija) i sve su okarakterisane. Ovakav pristup omogućava procenu uticaja rastvarača na prinos, stabilnost i hemijski sastav biouglja, kao i da se sagleda da li je pristup razdvajanja frakcija na laku i tešku tokom procesa pirolize prihvatljiv. Prema dosadašnjim istraživanjima, primena rastvarača tokom kondenzacije biouglja može doprineti povećanju prinosa tečne faze, smanjenju neželjenih reakcija polimerizacije, poboljšanju kvaliteta biouglja, kao i stabilizaciji reaktivnih komponenti (*Yi i dr., 2021; Mati i dr., 2022; Shezi i dr., 2025*). U okviru ovog rada izvršena je detaljna karakterizacija tečnih frakcija u cilju procene njihovog potencijala kao alternativnog tečnog goriva.

Za razliku od tečne frakcije, čvrsta frakcija (biouglj) dobijena sa i bez rastvarača prikupljena je kao jedinstven uzorak za svaku temperaturu, jer način kondenzacije para ne utiče direktno na formiranje čvrstog ostatka u reaktoru, već pre svega na sastav i prinos kondenzabilnih produkata. Stoga je razlika u broju uzoraka čvrste frakcije uslovljena isključivo temperaturom procesa (400 i 500 °C). Dobijeni biouglj je analiziran u cilju procene njegovih energetskih karakteristika (sadržaj vlage, pepela, fiksnog ugljenika, elementarni sastav, gornja toplotna moć, FTIR) kao potencijal za primenu kao čvrsto gorivo. Posebna pažnja posvećena je uticaju temperature na stepen karbonizacije, aromatičnost i stabilnost strukture biouglja, imajući u vidu da viša temperatura obično dovodi do većeg sadržaja fiksnog ugljenika i veće toplotne moći, ali i manjeg prinosa čvrste faze.

Pored ispitivanja pirolize biomase kukuruza, plan istraživanja obuhvata i koptrolizu biomase kukuruza sa plastičnim otpadom (PP, PE i PS), kao i sa njihovim mešavinama. Koptroliza je sprovedena u različitim masenim odnosima biomasa:plastika

(90:10; 70:30 i 50:50), čime je omogućeno sagledavanje sinergijskih efekata između lignocelulozne biomase i sintetičkih polimernih materijala. Ovakav pristup ima dvostruki značaj: sa jedne strane omogućava energetske valorizaciju plastičnog otpada, a sa druge strane potencijalno poboljšava kvalitet tečne i čvrste frakcije u odnosu na pirolizu same biomase. U procesu kopirolizacije analizirane su, kao i kod pirolize biomase, tečna i čvrsta frakcija proizvoda.

Tečna frakcija kopirolizacije ispitivana je u pogledu prinosa, hemijskog sastava i gorivnih karakteristika, sa ciljem da se utvrdi da li dodatak plastike doprinosi povećanju sadržaja ugljovodonika i smanjenju sadržaja kiseonika u biouglju, što bi dovelo do poboljšanja njegove energetske vrednosti i stabilnosti. Očekivani sinergijski efekti uključuju smanjenje kiselosti, smanjenje sadržaja vlage i povećanje gornje toplotne moći tečne frakcije, posebno pri većim udelima plastike u smeši.

Čvrsta frakcija dobijena kopirolizacijom analizirana je u cilju procene njenog potencijala kao čvrstog goriva. Uvođenje plastike u proces može uticati na strukturu, poroznost i hemijski sastav biouglja, kao i na njegovu energetske vrednost. Posebno je ispitivan uticaj vrste plastike (PP, PE, PS i njihova mešavina) na elementarni sastav i gornju toplotnu moć čvrstog proizvoda. Poređenjem rezultata dobijenih pri različitim odnosima biomasa:plastika omogućeno je definisanje optimalnih uslova za dobijanje biouglja sa poboljšanim gorivnim svojstvima.

Opšti cilj istraživanja jeste da se, kroz integrirani pristup koji obuhvata samostalnu pirolizu i kopirolizaciju, definišu optimalni uslovi za proizvodnju tečnih i čvrstih goriva iz otpadne biomase kukuruza, uz dodatak plastičnog otpada za poboljšanje kvaliteta proizvoda. Specifični ciljevi uključuju:

- a) utvrđivanje uticaja temperature (400 i 500 °C) na prinos i kvalitet tečne i čvrste frakcije;
- b) procenu efikasnosti rastvarač-potpomožute kondenzacije u unapređenju prinosa i kvaliteta biouglja;
- c) ispitivanje sinergijskih efekata tokom kopirolizacije biomase i plastike u različitim odnosima;
- d) evaluaciju energetske potencijala dobijenih proizvoda u poređenju sa konvencionalnim fosilnim gorivima.

Rezultati ovog istraživanja treba da doprinesu razvoju održivih tehnologija za iskorišćenje prvenstveno poljoprivrednog otpada, kao i plastičnog, uz istovremeno unapređenje kvaliteta tečnih i čvrstih proizvoda kao alternativnih goriva ili sirovina koje bi, uz dodatne modifikacije, postala alternativna goriva. Time se pruža naučna osnova za širu primenu pirolize i kopirolizacije u okviru koncepta cirkularne ekonomije i tranzicije ka održivim energetske sistemima.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Uzorkovanje i priprema za analizu

Za potrebe ovog istraživanja prikupljene su dve različite vrste otpada. Prva jeste poljoprivredna otpadna biomasa, koju čine dve vrste kukuruza nasumično izabrane, BC 398 i ZP 6263, u daljem tekstu označene kao Kz i Kn, respektivno (Slika 2). Drugu vrstu predstavlja plastični otpad, koju čini ambalaža od polietilena visoke gustine, polipropilena i polistirena. Uzorci predstavljaju različitu ambalažu koja se koristi u prehrambene, kozmetičke i druge svrhe, za pakovanje različitih proizvoda.



Slika 2. Uzorci kukuruza Kn (levo) i Kz (desno).

Uzorci otpadne mase kukuruza uzeti su na teritoriji opštine Šabac, sa dve različite parcele, u periodu nakon branja, u oktobru. Uzorci su prikupljeni tako što je stabljika odsečena na 5 do 10 cm visine od zemlje zajedno sa listovima. Priprema biomase nakon prikupljanja podrazumevala je sečenje na manje komade i sušenje na vazduhu 30 dana, dok nije postignut sadržaj vlage ispod 10%. Nakon toga uzorci su usitnjeni u mlinu, pri čemu je postignuto da prosečna veličina čestica bude u rasponu između 2 i 5 mm. Nakon toga urađena je karakterizacija otpadne biomase i dalji eksperimentalni deo - piroliza i karakterizacija dobijenih proizvoda.

Plastični materijal koji je prikupljen opran je od eventualnih ostataka proizvoda za čije je pakovanje služio, i osušen na vazduhu. Materijal je isečen na manje komade kako bi se mogao lakše usitniti u mlinu, tako da veličina čestica odgovara veličini samlevene biomase, u rasponu od 2 do 5 mm.

4.2. Karakterizacija biomase

4.2.1. Određivanje sadržaja hemiceluloze, celuloze i lignina

Ispitivan je sastav biomase u cilju određivanja sadržaja lignina, celuloze i hemiceluloze, kao i ekstraktibilnih supstanci primenom metode zasnovane na radu Mansora i dr. (2019). Uzorci su ispitivani u duplikatu.

U prvom koraku izvršena je ekstrakcija ekstraktibilnih komponenti iz uzorka biomase

kukuruzu. Uzorak mase 1 g (m_{uz}) tretiran je sa 60 cm³ acetona pri temperaturi od 90 °C tokom 120 minuta. Nakon ekstrakcije, uzorak je sušen u sušnici na 110 °C do postizanja konstantne mase (m_1). Sadržaj ekstraktibilnih supstanci (m_{eks}) određen je na osnovu razlike masa, prema jednačini (1):

$$m_{eks} = m_{uz} - m_1 \quad (1)$$

U drugom koraku određivan je sadržaj hemiceluloze. Uzorak koji nije sadržao ekstraktibilne materije, mase 1 g (m_1) tretiran je sa 150 cm³ 0,5 M natrijum-hidroksida na temperaturi 80 °C tokom 210 minuta. Nakon tretmana, uzorak je ispiran dejonizovanom vodom do uklanjanja Na⁺ jona, što je potvrđeno pH vrednošću bliskom neutralnoj (oko 7). Uzorak je zatim sušen na 110 °C do konstantne mase (m_2). Sadržaj hemiceluloze (m_{hemc}) određen je iz razlike masa prema jednačini (2):

$$m_{hemc} = m_1 - m_2 \quad (2)$$

U trećem koraku je određivan sadržaj lignina. Uzorak mase 1 g, bez ekstraktibilnih supstanci, tretiran je sa 30 cm³ 98% sumporne kiseline i ostavljen na sobnoj temperaturi 24 časa, nakon čega je zagrevan na 100 °C u trajanju od 60 minuta. Nakon reakcije, uzorak je filtriran i ispiran dejonizovanom vodom do uklanjanja sulfatnih jona, što je proveravano dodatkom rastvora barijum-hlorida. Uzorak je potom sušen na 110 °C do konstante mase, koja predstavlja sadržaj lignina (m_{lig}).

Sadržaj celuloze određen je indirektno, kao razlika između ukupne mase uzorka (1 g) i zbirnih vrednosti ekstraktibilnih supstanci, hemiceluloze i lignina. Izračunavanje sadržaja celuloze (m_{cel}) izraženo je prema jednačini (3), u skladu sa metodologijom datom u radu Mansor i dr. (2019):

$$m_{cel} = 1 - m_{ext} - m_{hemc} - m_{lig} \quad (3)$$

4.2.2. Karakterizacija uzoraka biomase hemijskim i fizičko-hemijskim parametrima

Vrednosti pH uzoraka biomase određena metodom zasnovanom na standardu ASTM E70-24, gde je odmereno 0,2 g uzorka i suspendovano u 30 cm³ dejonizovane vode, nakon čega je uzorak poklopljen kako bi se izbegao kontakt sa vazduhom i u njemu prisutnim komponentama i ostavljeno da stoji 72 časa. Suspenzija je povremeno mešana tokom 72 časa, nakon čega je uronjen pH - metar u suspenziju i očitana vrednost.

Sadržaj vlage u uzorcima biomase određen je prema standardnoj metodi ASTM E871-82 (2019), uz određene modifikacije. Odmeren je 1 g ustinjenog uzorka u vegeglas čija je masa prethodno ustaljena na 105 °C i postavljen u sušnicu na 105 °C tokom 60 minuta, nakon čega je ostavljen u eksikatoru da se hladi 30 minuta, a potom je merena masa. Postupak je ponovljen više puta do ustaljivanja mase. Sadržaj vlage je određen iz razlike odmerene mase uzorka i suve mase uzorka i izražen u procentima.

Prema standardnoj metodi ASTM E1755-01 (2020), uz određene izmene, određivan je *sadržaj pepela*. Izmerena masa uzorka od 1 g žarena je na 750 °C u peći za žarenje, u trajanju od četiri sata, nakon čega je hlađena 120 minuta i merena masa. Postupak je ponavljan sve do ustaljivanja mase. Količina pepela izražena je u procentima, kao razlika početne mase uzorka i mase uzorka nakon spaljivanja.

Za određivanje *sadržaja ugljenika, vodonika, sumpora i azota*, korišćena je elementarna analiza. Sadržaj je ispitivan na uređaju CHNS Elementar Vario Macro Cube (Elementar, Nemačka), u skladu sa standardom SRPS ISO 13878:2005, SRPS ISO 10694:2005, i SRPS ISO 15178:2019. Sadržaj kiseonika je određen indirektno, kao razlika do 100% u odnosu na zbir sadržaja navedenih elemenata.

Gornja toplotna moć određena je kalorimetrijskom metodom na uređaju IKA C400 (IKA, Nemačka), u skladu sa standardom SRPS CEN/TS 16023:2014. Odmereno je oko 0,5 g homogenog uzorka i ubačeno u kalorimetarsku bombu, u koju se potom omogući dotok čistog kiseonika u dovoljnoj količini za njegovo sagorevanje. Tokom sagorevanja meri se oslobođena toplota na osnovu porasta temperature sistema. Rezultati za gornju toplotnu moć se izračunavaju prema jednačini (4):

$$HHV = ((\Delta T - e_1 - e_2) \times C_{cal}) / m \quad , \quad (4)$$

gde je *HHV* gornja toplotna moć (MJ/kg), ΔT predstavlja porast temperature (°C), e_1 je korekcija za toplotu pri formiranju kiseline (°C), e_2 je korekcija za toplotu paljenja žice i formiranje drugih sporednih efekata (°C), m je masa suvog uzorka (kg) i C_{cal} predstavlja kalorimetrijsku konstantu uređaja (MJ/°C).

Sadržaj elemenata određen je primenom instrumentalne tehnike indukovano spregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES). Uzorci su pripremljeni razaranjem u mikrotalasnoj peći za digestiju CEM Mars 5, u skladu sa standardom EPA 3052, uz upotrebu azotne, hlorovodonične i fluorovodonične kiseline. Nakon digestije, uzorci su ohlađeni i filtrirani kroz filter papir (plava traka, poroznost <2 μm), a zatim je zapremina dopunjena dejonizovanom vodom u normalnom sudu do 50 cm³. Pripremljeni uzorci analizirani su na ICP-OES uređaju Spectroblue TI (Spectro, Nemačka).

4.2.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza izvršena je na termičkom analizatoru TA Instruments TGA Q500. Uzorak biomase od 10 mg postavljen je u platinski lončić, a zatim u uređaj. Uorak je zagrevan u termogravimetrijskoj peći u temperaturnom opsegu od 25 do 700 °C pri protoku azota od 60 cm³/min, sa brzinom zagrevanja od 5 °C/min. Promena mase (%) i derivativna promena mase (DTG, %/°C) registrovane su i obrađene pomoću softverskog paketa TA Advantage Universal Analysis 2000 software, verzija 4.5A.

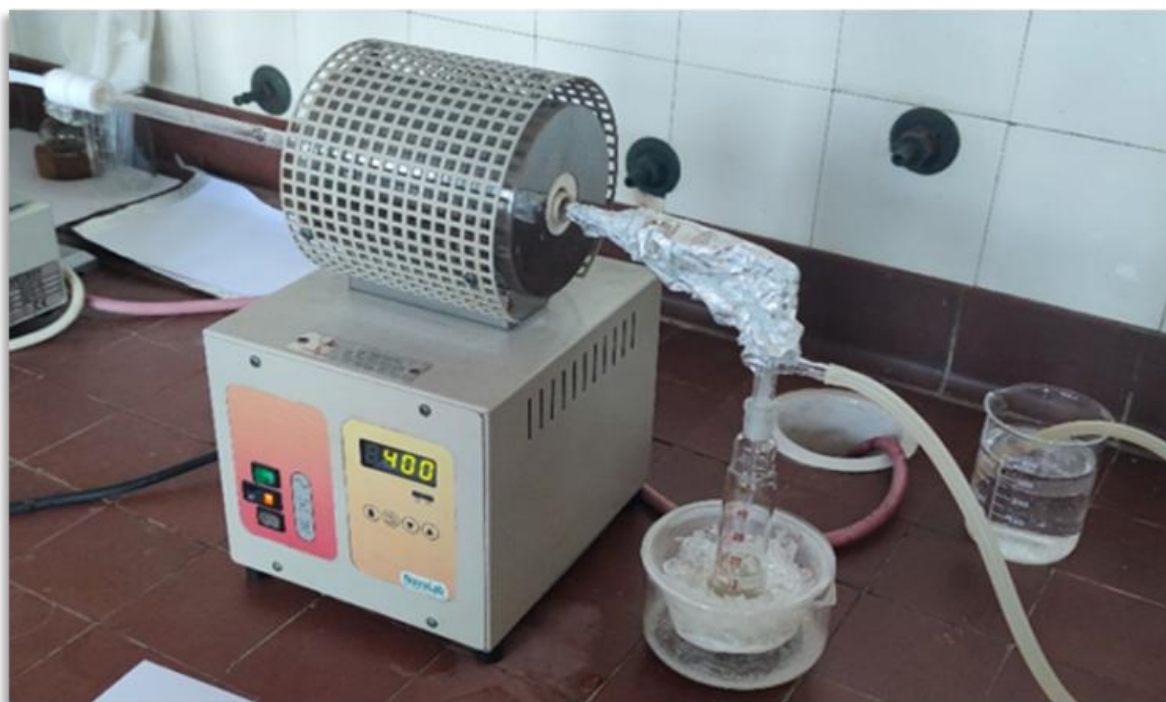
4.3. Piroliza i kopiroliza

4.3.1. Piroliza otpadne biomase

Kao što je u prethodnom tekstu navedeno, termogravimetrijska analiza poslužila je kao orijentir za određivanje temperature procesa pirolize biomase. Termička degradacija uzoraka podrazumevala je izvođenje pirolize u dve peći: cevnoj peći *Carbolite* (MTF 10/15/130, Carbolite, UK) i cevnoj peći *Nabertherm* (RD 30/200/11, Nabertherm, Nemačka), većeg kapaciteta. Uzorci kukuruza podvrgnuti su procesu pirolize u trajanju od 30 minuta na temperaturi od 400 °C u peći *Carbolite*, i 30 minuta u peći *Nabertherm* na temperaturama od 400 i 500 °C. Masa uzorka za peć *Carbolite*, s obzirom na to da je manjeg kapaciteta, iznosila je oko 0,1 g, dok je za peć *Nabertherm*, većeg kapaciteta, odmeravana masa uzorka iznosila i do 6 g, u zavisnosti od vrste uzorka. Za potrebe većeg broja piroliza, a s obzirom na kratak vek

kvarcnih lađica u koje se pozicionira uzorak, korišćene su lađice od aluminijumske folije, izrađene prema kalupu kvarcne lađice.

U slučaju peći Carbolite, uzorak je postavljen u kvarcnu cev, a potom sve zajedno u peć i povezan sa bocom za dovod nosećeg gasa - azota, koji je ujedno obezbeđivao i inertnu atmosferu. Sa druge strane sistem je bio povezan sa prihvatnim sudom u kojem se nalazilo 15 cm³ rastvarača acetona (HPLC čistoće). Nakon postavljanja aparature, pušten je azot (čistoće 99,999%), sa protokom od 150 cm³/min. Podešeno je da stopa zagrevanja bude 100 °C/min, dok se ne dostigne temperatura od 400 °C, pri čemu je ukupno trajanje pirolize bilo 30 minuta (Slika 3). Po završetku procesa, tečne frakcije istog uzorka su objedinjenje kako bi se sakupila dovoljna količina za dalju analizu, potom postavljene na upravljanje rastvarača u inertnoj atmosferi azota. Čvrsta frakcija je sakupljena i dalje pripremana u zavisnosti od vrste analize. Prosečni broj piroliza iznosio je oko 30 po uzorku.



Slika 3. Piroliza u cevnoj peći Carbolite - izgled aparature.

Kod peći Nabertherm, kod koje nije postojala mogućnost podešavanja brzine zagrevanja, postupak procesa pirolize bio je nešto drugačiji. Peć je najpre zagrevana do željene temperature, nakon čega je postavljena aparatura, pri čemu je kroz sistem propušan azot u trajanju od 10 minuta, sa protokom od 200 cm³/min, kako bi se obezbedila inertna atmosfera. Nakon toga, aparatura je rasklapana na spoju između kraja cevi i prihvatnog suda, ubacivana je aluminijumska lađica sa pripremljenim uzorkom, a zatim je sistem ponovo spajan (Slika 4). Protok azota je potom smanjivan na 150 cm³/min. Vreme trajanja pirolize iznosilo je 30 minuta, pri čemu su uzorci prikupljeni iz više ponavljanja za jedan uzorak, tako da je u proseku bilo potrebno pet do sedam piroliza po uzorku. U prihvatnom sudu se nalazilo 20 cm³ aceton, a sud je bio uronjen u čašu u kojoj su bili voda i led kako bi se omogućilo efikasnije kondenzovanje para (ovo je važilo i za pirolize koje su se izvodile u peći Carbolite).

Postupak razdvajanja tečnih proizvoda na laku i tešku frakciju podrazumevao je izdvajanje lake tečne frakcije, koja se prikuplja u prihvatnom sudu, i teške frakcije, koja je zaostajala u cevi. Frakcije su prikupljane korišćenjem rastvarača - acetona i bez prisustva rastvarača, u cilju procene efikasnosti prikupljanja i uticaja rastvarača na kvalitet dobijenih proizvoda. Ovaj postupak pirolize izveden je samo u peći Nabertherm i obuhvata proces na

dve temperature, 400 i 500 °C u trajanju od 30 minuta, sa protokom gasa od 150 cm³/min. Čvrsta frakcija prikupljena je iz više ponovljenih piroliza i nije razdvajana prema tome da li je rastvarač korišćen ili nije, već samo prema temperaturi koja je primenjena. Tako su čvrsti proizvodi dobijeni na 400 °C objedinjeni u jedan uzorak, bez obzira na prisustvo rastvarača, dok je isti postupak primenjen i za uzorke dobijene na temperaturu od 500 °C.

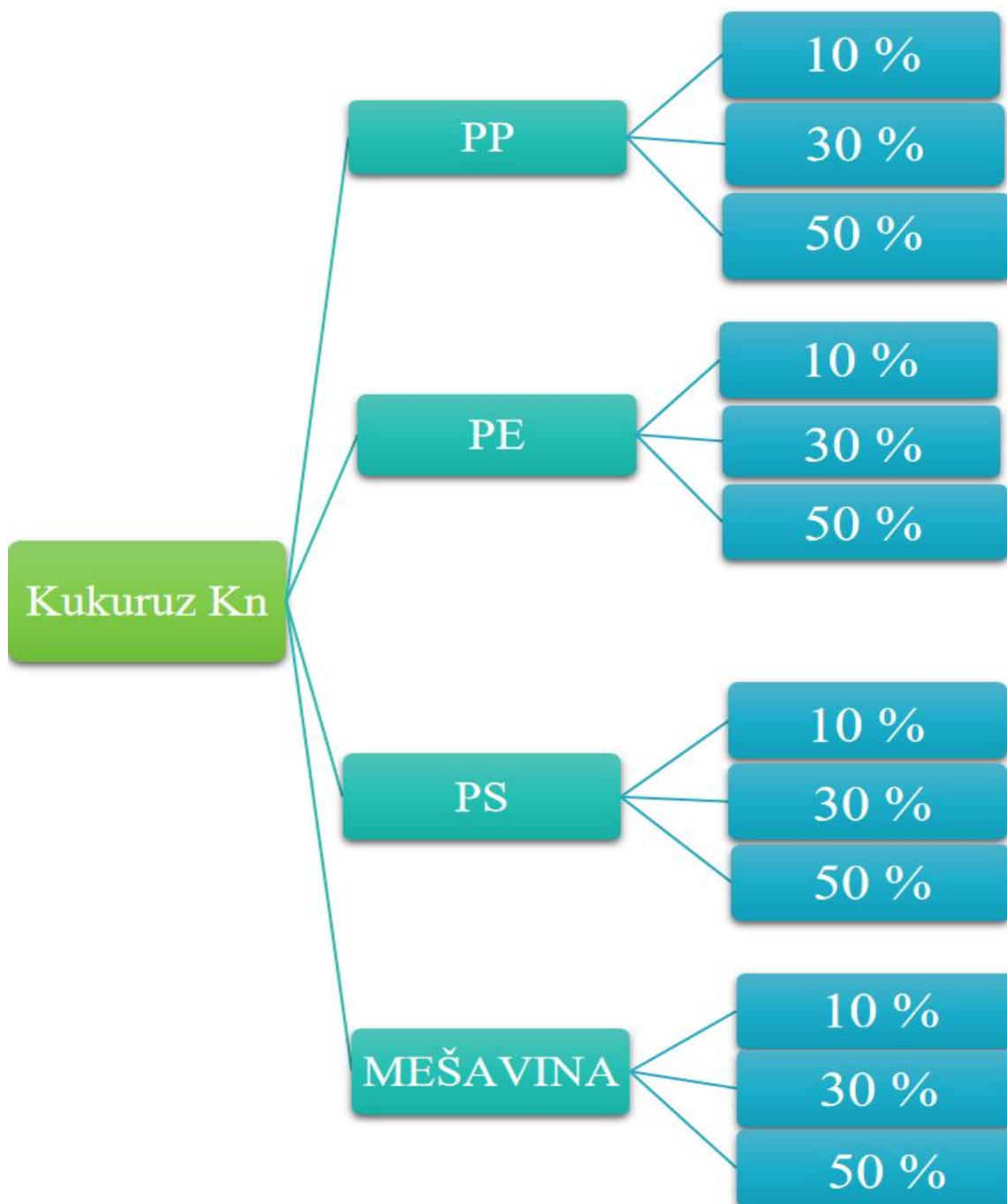


Slika 4. Piroliza u cevnoj peći Nabertherm - izgled aparature.

Nakon svake pirolize, cev je čišćena. Cev je pripremana za sledeću pirolizu žarenjem na plameniku u prisustvu kiseonika, zatim hlađenjem do sobne temperature i ispiranjem acetonom, nakon čega je bila spremna za ponovnu upotrebu.

4.3.2. Kopiroliza otpadne biomase i plastičnog otpada

Za kopirolizu je korišćena jedna vrsta kukuruza – Kn. Kopiroliza kukuruza i plastike izvedena je u peći Nabertherm, zbog njenog većeg kapaciteta. Postavljanje aparature bilo je identično kao kod pirolize biomase, s tim što je peć prethodno zagrevana na 500 °C, zbog dodatka plastike. S obzirom na to da je biomasa kopirolizovana sa različitim vrstama plastičnog otpada u različitim masenim odnosima, radi lakšeg prikaza postupka, na Slici 5 data je šema mešanja uzoraka sa odgovarajućim odnosima komponenti. Nakon odmeravanja, uzorci su dodatno homogenizovani u mlinu i preneti u aluminijumske lađice, koje su zatim postavljene u peć prema prethodno opisanom postupku. Postupak prikupljanja proizvoda je isti kao kod pirolize biomase.



Slika 5. Šematski prikaz mešanja uzoraka biomase i plastike u odgovarajućim masenim odnosima.

4.4. Karakterizacija tečnih proizvoda pirolize i kopirolize

Završetkom procesa pirolize i kopirolize izračunat je prinos za prikupljene tečne i čvrste proizvode. Prinos svake frakcije je izračunat na osnovu početne biomase prema jednačini (5) i prikazan je u procentima:

$$\omega = \frac{m_f}{m_{uz}} \cdot 100\% \quad (5)$$

gde ω predstavlja udeo tečne/čvrste frakcije (%), m_f predstavlja masu tečne/čvrste frakcije (g), dok m_{uz} predstavlja početnu masu uzorka odmerenu za pirolizu/kopirolizu (g).

Tečni uzorci su okarakterisani određivanjem sledećih parametara: pH vrednosti, sadržaja vlage, sadržaja pepela, elementarnog sastava, gornje toplotne moći, gustine⁴ viskoznosti⁴, grupnog sastava⁴, FTIR analize, ICP-OES analize i GC-MS analize (Isailović i dr., 2024).

4.4.1. Grupni parametri - određivanje pH vrednosti, sadržaja vlage i pepela, elementarni sastav i gornja toplotna moć

Za tečne uzorke primenjena je ista metoda određivanja *pH vrednosti* kao i kod biomase, prilagođena standardu ASTM E70-24. Uzorak određene mase rastvoren je u dejonizovanoj vodi i ostavljen da stoji 72 časa, nakon čega je izvršeno merenje pH vrednost.

Sadržaj vlage određen je primenom drugačije metode u odnosu na biomasu. Korišćena je standardna procedura SRPS EN ISO 12937:2011, koja se zasniva na kulometrijskoj Karl-Fisherovoj metodi određivanja sadržaja vode. Analiza je izvršena na Karl-Fisher kulometru (831 KF Coulometer, Švajcarska).

Sadržaj pepela i gornja toplotna moć određeni su na isti način kao kod uzoraka biomase, dok je *elementarni sastav* određen primenom standardne instrumentalne metode sagorevanja (CHNS), a kiseonik izračunat iz razlike masa do 100%.

4.4.2. Određivanje viskoznosti, gustine i grupnog sastava

Reološko ponašanje tečnih uzoraka ispitano je merenjem smicanja u geometriji paralelnih ploča (prečnik 25 mm; razmak 500 μm) na reometru Discovery Hybrid Rheometer HR2 (TA Instruments, SAD). Eksperimenti su izvedeni na temperaturama od 25 °C i 40 °C, uz primenu Peltier-ovog sistema za kontrolu temperature, a krive viskoznosti određene su u opsegu brzine smicanja od 0,1 do 100 s^{-1} . Gustina je određena gravimetrijski, merenjem mase poznate zapremine uzorka, odnosno određivanjem odnosa mase i zapremine.

Za određivanje grupnog sastava, tečni uzorci su frakcionisani na alifatičnu, aromatičnu i NSO frakciju (polarna frakcija koja sadrži jedinjenja azota, sumpora i kiseonika). Frakcionisanje je izvršeno kolonskom hromatografijom, primenom različitih eluenata. Uzorak mase 15 mg rastvoren je u približno 0,1 cm^3 acetona (jer se uzorak u *n*-heksanu ne rastvara) i nanet na silika gel (Merck, 60 Å, 70-230 mesh), prethodno aktiviran 2 sata na 180 °C. Silika gel je dodat u višku kako bi se omogućila potpuna adsorpcija uzorka, dok je preostali rastvarač uklonjen tokom pripreme kolone. Hromatografska kolona pripremljena je u špic-koloni nanošenjem 2 g aktiviranog silika gela uz dodatak *n*-heksana (pakovanje *na mokro*). Tokom eluiranja, frakcije su prikupljane u prethodno izmerenim penicilinkama. Prvo se eluira nepolarna (alifatična) frakcija dodatkom 5 cm^3 *n*-heksana. Zatim je eluirana aromatična frakcija smešom *n*-heksana i dihlormetana u zapreminskom odnosu 40:60 (5 cm^3 smeše), dok je NSO frakcija eluirana metanolom (5 cm^3). Radi uklanjanja vlage, ispod kolone je postavljen sloj bezvodnog natrijum-sulfata (oko 1 g). Nakon eluiranja, rastvarači su uklonjeni isparavanjem, a masa svake frakcije određena je iz razlike mase pune i prazne penicilinke. Izdvojene frakcije analizirane su na GC-MS uređaju Agilent 7890A (Agilent Technologies, SAD), prema uslovima prikazanim u Tabeli 2.

⁴ Samo tečni uzorci dobijeni pirolizom u cevnoj peći Carbolite okarakterisani su ovim parametrima.

Tabela 2. Uslovi snimanja uzoraka na GC-MS Agilent 7890A

Uslovi injektovanja	
Režim injektora	Razdvajanje (90)
Temperatura ulaza	200 °C
Zapremina injektovanja	1 μm^3
Uslovi peći	
Početna temperatura	50 °C
Početno vreme	3 min
Prvi temperaturni gradijent	3 °C/min do 150 °C
Vreme zadržavanja	0 min
Drugi temperaturni gradijent	25 °C/min do 280 °C
Vreme zadržavanja	20 min
Uslovi kolone	
Kapilarna kolona HP5-MS Column 30m x 0,25 mm (unutrašnji prečnik), debljine filma (DF) = 0,25 μm	
Protok nosećeg gasa	1,0 cm^3/min , stalan protok
Vrsta nosećeg gasa	Helijum
Uslovi masenog spektrometra	
Energija elektronske jonizacije	70 eV
Vreme odlaganja	3 min
Uslovi sistema za uzorkovanje	
Ispiranje pre injektovanja rastvaračem (acetonom)	3 puta
Hod punjenja	3 puta

4.4.3. Fourier-transform infracrvena spektroskopija (FTIR)

FTIR analiza izvršena je na spektrofotometru IRAffinity-1 (Shimadzu, Japan). Uzorak zapremine oko 0,01 cm^3 postavljen je između dve KBr ploče. Spektri su snimljeni u transmisiji, u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} , pri rezoluciji 4 cm^{-1} .

4.4.4. ICP-OES analiza sadržaja elemenata

Sadržaj elemenata u bioulju određen je primenom instrumentalne tehnike indukovano spregnute plazme sa optičkom emisionom spektrometrijom (ICP-OES). Uzorak mase 0,25 g tretiran je dodatkom 9 cm^3 koncentrovane azotne kiseline, 3 cm^3 koncentrovane hlorovodonične kiseline i 0,5 cm^3 koncentrovane fluorovodonične kiseline. Svi reagensi bili su odgovarajuće čistoće. Nakon dodavanja reagenasa, uzorci su podvrgnuti mikrotalasnoj digestiji u uređaju CEM Mars 5 (CEM Corporation, SAD), pri temperaturi od 180 °C u trajanju od 5,5 minuta. Nakon digestije, uzorci su ohlađeni i filtrirani kroz filter papir (plava traka, poroznost <2 μm) u normalni sud, koji je potom dopunjen dejonizovanom vodom do zapremine 50 cm^3 . Pripremljeni rastvori su analizirani na ICP-OES uređaju Spectroblue TI (Spectro, Nemačka).

4.4.5. Gasnohromatografsko-masenospektrometrijska (GC-MS) analiza

Gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC-MS) primenjena je za analizu polarne frakcije dobijene određivanjem grupnog sastava, kao i za analizu svih tečnih frakcija

dobijenih procesima pirolize i kopirolize. Za ovu svrhu korišćen je uređaj Varian 450-GC sa masenim detektorom 220-MS (Varian, SAD). Uslovi analize dati su u Tabeli 3. Identifikacija jedinjenja izvršena je poređenjem masenih spektara i vremena zadržavanja sa literaturnim podacima, korišćenjem biblioteke *Wiley registry of mass spectra data*, 8. izdanje.

Tabela 3. Uslovi snimanja uzoraka na Varian 450-GC, 220-MS

Uslovi injektovanja	
Režim injektora	Razdvajanje (90)
Temperatura ulaza	200 °C
Zapremina injektovanja	1 µm ³
Uslovi peći	
Početna temperatura	50 °C
Početno vreme	3 min
Prvi temperaturni gradijent	3 °C/min do 150 °C
Vreme zadržavanja	0 min
Drugi temperaturni gradijent	25 °C/min do 280 °C
Vreme zadržavanja	20 min
Uslovi kolone	
Kapilarna kolona FactorFour VF-5ms, dužine 30 m x 0,25 mm ID (unutrašnji prečnik), debljine filma (DF)= 0,25 µm	
Protok nosećeg gasa	1,0 mL/min, stalan protok
Vrsta nosećeg gasa	Helijum
Uslovi masenog spektrometra	
Energija elektronske jonizacije	70 eV
Vreme odlaganja	3 min
Uslovi sistema za uzorkovanje	
Ispiranje pre injektovanja rastvaračem (acetonom)	3 puta
Hod punjenja	3 puta

4.5. Karakterizacija čvrstih proizvoda pirolize i kopirolize

4.5.1. Grupni parametri

Udeo čvrste frakcije, kao jednog od proizvoda procesa pirolize/kopirolize, određen je njenim izdvajanjem nakon procesa pirolize, uz naknadno ispiranje acetonom kako bi se uklonila zaostala tečna frakcija. U cilju karakterizacije dobijene čvrste frakcije, ispitivani su sledeći parametri: pH vrednost, sadržaj vlage, sadržaj pepela, elementarni sastav, gornja toplotna moć, kao i FTIR, BET, ICP-OES i SEM analize.

Za određivanje pH vrednosti, sadržaja vlage, sadržaja pepela, elementarnog sastava, gornje toplotne moći i ICP-OES analize čvrste frakcije, primenjene su iste metode kao i za karakterizaciju biomase, a koje su opisane u poglavlju 4.2.2. *Karakterizacija uzoraka biomase hemijskim i fizičko-hemijskim parametrima.*

4.5.2. Fourier-transform infracrvena spektroskopija (FTIR)

FTIR analiza funkcionalnih grupa čvrste frakcije izvršena je na spektrofotometru IRAffinity-1 (Shimadzu, Japan). Uzorci su prethodno usitnjeni, homogenizovani sa KBr i presovani u obliku pločica, nakon čega su snimljeni spektri. Spektri su registrovani u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1} .

4.5.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

SEM analiza izvršena je pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa JSM-IT300 (JEOL, Japan). Uzorci su prethodno usitnjeni i raspoređeni na aluminijumske nosače, a zatim presvučeni slojem zlata debljine približno 5 nm. SEM snimci su zabeleženi na više mesta na svakom uzorku, pri različitim uvećanjima.

4.5.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiza

Specifična površina određena je primenom Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorije na uređaju Surface Area and Pore Size Analyzer, model Sync 110A (3P Instruments, Nemačka). Pre merenja, uzorci su degasirani na temperaturi od 200 °C tokom 2 sata u atmosferi azota, kako bi se uklonile adsorbovane nečistoće i vlaga sa površine.

5. REZULTATI I DISKUSIJA

Dve vrste kukuruza, uzorkovane na teritoriji opštine Šabac, sa dve različite parcele, prvo su okarakterisane, a zatim podvrgnute procesu pirolize u dve cevne peći, Carbolite i Nabertherm, pod definisan uslovima opisanim u 4.3.1. *Piroliza otpadne biomase*.

U cilju poboljšanja svojstva pirolitičkih proizvoda, izvršeno je mešanje otpadne biomase i otpadne plastike prema šemi na Slici 5, nakon čega je sproveden proces kopirolizacije. Dobijeni tečni i čvrsti kopirolitčki proizvodi su potom okarakterisani. Svojstva tečnih i čvrstih proizvoda pirolize i kopirolizacije upoređena su sa svojstvima konvencionalnih tečnih i čvrstih goriva, uz diskusiju o potencijalu otpadne biomase kukuruza kao alternativnog goriva.

5.1. Rezultati karakterizacije biomase

U cilju procene potencijala otpadne biomase kukuruza i njenih pirolitičkih produkata, izvršena je detaljna karakterizacija uzoraka kroz niz fizičko-hemijskih parametara, čiji su rezultati predstavljeni u daljem tekstu.

Analize koje omogućavaju uvid u hemijski sastav i energetske vrednosti biomase obuhvataju određivanje sastava lignoceluloznih komponenti, pH vrednosti, sadržaja vlage i pepela, elementarnog sastava i gornje toplotne moći. Rezultati ovih ispitivanja prikazani su u Tabeli 4.

Tabela 4. Sastav i fizičko-hemijske karakteristike uzoraka biomase kukuruza (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2024*)

Parametri	Uzorci		
	Kn	Kz	
Ekstraktivne materije, maseni %	6,00	4,23	
Sadržaj lignina, maseni %	19,43	13,25	
Sadržaj hemiceluloze, maseni %	45,72	48,24	
Sadržaj celuloze, maseni %	28,86	34,29	
pH vrednost	6,26	6,32	
Sadržaj vlage, maseni %	6,20	6,25	
Sadržaj pepela, maseni %	4,78	4,25	
Elementarni sastav, maseni %	C	45,68	41,90
	H	6,44	4,15
	N	0,86	0,90
	O	46,64	34,89
	S	0,38	18,16
Gornja toplotna moć, MJ/kg	17,80	18,80	

Sadržaj lignina, hemiceluloze i celuloze određen je kao srednja vrednost dva nezavisna merenja, nakon uklanjanja ekstraktibilnih materija. Dobijeni rezultati ukazuju da ekstraktibilne materije čine najmanji udeo u odnosu na ostale komponente biomase, što potvrđuje da strukturu uzoraka dominantno čine lignocelulozne komponente (*Yang i dr., 2007*). Razlika u sadržaju ekstraktibilnih materija između uzoraka može uticati na početne faze termičke razgradnje, s obzirom na to da ove komponente lakše isparavaju i razlažu se na nižim temperaturama (*Mohan i dr., 2006*). Uočeno je da uzorak Kn sadrži veći udeo lignina, dok su sadržaji hemiceluloze i celuloze izraženiji kod uzorka Kz. Ovakva raspodela

komponenti ima značajan uticaj na tok procesa pirolize, s obzirom na to da lignin, zbog svoje složene i stabilne strukture, doprinosi većem udelu čvrstog ostatka i manjem prinosu tečne frakcije (Brebu i Vasile, 2010). Nasuprot tome, veći sadržaj hemiceluloze i celuloze povezan je sa povećanim prinosom bioulja (Mohan i dr., 2006).

Izmerene pH vrednosti za oba uzorka ukazuju na blago kiselu reakciju, dok je sadržaj vlage iznosio približno 6%, što je u skladu sa preporučenim vrednostima za procese pirolize (Bridgwater, 2012; Amalina i dr., 2022). Nizak sadržaj vlage ukazuje na to da uzorci ne zahtevaju dodatno sušenje pre termičke obrade, što predstavlja značajnu tehnološku prednost.

Sadržaj pepela kod oba uzorka bio je nizak (ispod 5%), što ukazuje na povoljne karakteristike biomase za termičku konverziju, jer veći sadržaj pepela može negativno da utiče na procese pirolize i energetske efikasnost kao goriva (Mohan i dr., 2006; Shen i dr., 2015).

Na osnovu rezultata elementarnog sastava može se uočiti razlika u odnosu ugljenika i kiseonika (C/O) između uzoraka, pri čemu uzorak Kn ima veći sadržaj ugljenika, dok uzorak Kz pokazuje niži sadržaj kiseonika. Ovakav veći odnos elemenata (C/O) može imati značajan uticaj na kvalitet i energetske vrednosti dobijenih produkata pirolize. Odnos vodonika i ugljenika (H/C) ukazuje na stepen zasićenosti i energetske vrednosti biomase (Amalina i dr., 2022). Može se uočiti da uzorak Kn ima veći odnos vodonika i ugljenika (oko 0,14) u poređenju sa uzorkom Kz (oko 0,10). Veće vrednosti ovog odnosa ukazuju na povoljnije energetske karakteristike i veći potencijal za formiranje tečnih goriva tokom procesa pirolize (Mohan i dr., 2006; Amalina i dr., 2022). Sadržaj azota u oba uzorka je nizak, što je povoljno sa aspekta primene kao goriva, jer viši sadržaj azota može dovesti do formiranja azotnih oksida tokom sagorevanja (McKendry, 2002; Lior, 2008).

Uzorak Kz pokazuje nešto veću gornju toplotnu moć (18,80 MJ/kg) u odnosu na uzorak Kn (17,80 MJ/kg), što može biti povezano sa većim sadržajem celuloze i hemiceluloze. Iako uzorak Kn ima povoljniji H/C odnos, uzorak Kz pokazuje veću gornju toplotnu moć, što ukazuje na to da energetska vrednost biomase ne zavisi isključivo od odnosa H/C, već i od ukupnog hemijskog sastava, posebno sadržaja lignoceluloznih komponenti (Demirbaş, 2001; Mohan i dr., 2006).

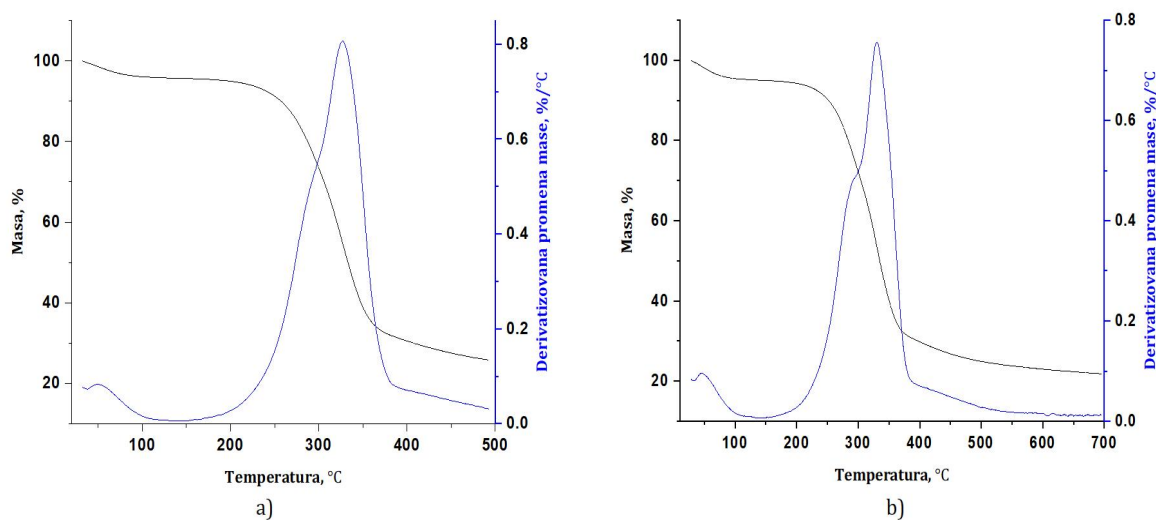
Uočen je značajno veći sadržaj sumpora u uzorku Kz u odnosu na uzorak Kn, što se može dovesti u vezu sa sastavom zemljišta na kojem je uzgajana biomasa. Povećan sadržaj sumpora može imati nepovoljan uticaj na kvalitet goriva zbog potencijalnog formiranja štetnih gasova tokom sagorevanja (McKendry, 2002; Lior, 2008), iako u ovom slučaju nije značajno uticao na sadržaj pepela.

Sveobuhvatno, uzorci se razlikuju u hemijskom sastavu, pri čemu uzorak Kn pokazuje veći sadržaj lignina i ugljenika, kao i povoljniji odnos vodonika i ugljenika, dok uzorak Kz sadrži više hemiceluloze i celuloze, uz nešto veću gornju toplotnu moć. Ove razlike mogu da ukažu na različito ponašanje tokom procesa pirolize, gde se veći prinos čvrstog ostatka može očekivati kod uzorka Kn, dok uzorak Kz ima veći potencijal za formiranje tečne frakcije. Posmatranjem međusobne povezanosti parametara može se zaključiti da hemijski sastav biomase utiče na njena energetska svojstva, kao i da će uticati na tok i efikasnost termičke konverzije.

5.1.1. Rezultati termogravimetrijske analize biomase kukuruznog otpada

Termogravimetrijska analiza (TGA) primenjena je u cilju ispitivanja termičkog ponašanja uzoraka i određivanja optimalne temperature za izvođenje procesa pirolize. Ova metoda omogućava detaljan uvid u procese razgradnje biomase i njenu pogodnost za konverziju u biogoriva. Dobijene TG i DTG krive prikazane su na Slici 6. S obzirom na to da se biomasa kukuruza sastoji pretežno od lignina, hemiceluloze i celuloze, očekivano je da tokom

zagrevanja dolazi do složenog procesa razgradnje, jer svaka od ovih komponenti poseduje različitu termičku stabilnost i razlaže se u različitim temperaturnim intervalima.



Slika 6. Termogravimetrijsko ponašanje biomase a) uzorka Kn i b) uzorka Kz (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2024*).

Termička razgradnja uzoraka može se podeliti u tri karakteristične faze. U početnoj fazi, na temperaturama do približno 120 °C, dolazi do malog gubitka mase (<5%), koji se može pripisati uklanjanju vlage iz uzoraka. Ovaj rezultat je u skladu sa prethodno određenim sadržajem vlage.

U drugoj fazi, koja se odvija u temperaturnom opsegu od približno 200 do 400 °C, dolazi do najintenzivnije razgradnje biomase i najvećeg gubitka mase. U ovom temperaturnom intervalu dolazi do razlaganja hemiceluloze i celuloze, dok lignin pokazuje veću termičku stabilnost i razgrađuje se u širem temperaturnom opsegu.

Treća faza, u opsegu od 400 do 600 °C, karakteriše se sporijom razgradnjom i formiranjem čvrstog ostatka.

Analizom DTG krivih uočeno je da uzorak Kz pokazuje izraženiji prelaz pri temperaturi oko 268 °C, kao i maksimum brzine razgradnje oko 330 °C, dok je kod uzorka Kn ovaj efekat znatno manje izražen. Ova pojava može se dovesti u vezu sa većim sadržajem hemiceluloze i celuloze u uzorku Kz, koje se intenzivnije razlažu u ovom temperaturnom području. Ukupan gubitak mase iznosio je 78,9% za uzorak Kz i 73,2% za uzorak Kn, što ukazuje na uticaj hemijskog sastava biomase na tok termičke razgradnje. Veći sadržaj lignina u uzorku Kn doprinosi većoj termičkoj stabilnosti i manjem ukupnom gubitku mase, jer lignin delimično štiti strukture celuloze i hemiceluloze.

Na osnovu dobijenih TGA rezultata, kao optimalna temperatura za izvođenje procesa pirolize izabrana je temperatura od 400 °C, pri kojoj dolazi do značajne razgradnje biomase i formiranja produkata pirolize.

5.2. Piroliza otpadne biomase kukuruza u peći Carbolite

Procesom pirolize biomase kukuruza dobijaju se tri frakcije: tečna, čvrsta i gasovita. U ovom istraživanju poseban fokus je stavljen na tečnu i čvrstu frakciju, koje su izdvojene i detaljno okarakterisane, dok je za gasovitu frakciju izračunat udeo na osnovu razlika udela druge dve frakcije do 100%. Procentualne vrednosti prinosa sve tri frakcije dobijene tokom procesa pirolize u peći Carbolite izračunate su na osnovu pirolizovane biomase i predstavljene u Tabeli 5.

Tabela 5. Prikaz udela tečne, čvrste i gasovite frakcije pirolize biomase kukuruza Kn i Kz u peći Carbolite (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2024*)

Uzorak	Udeo tečne frakcije, maseni %	Udeo čvrste frakcije, maseni %	Udeo gasovite frakcije, maseni %
Kn	22,8	29,7	47,6
Kz	33,5	30,6	35,8

Na osnovu dobijenih rezultata može se uočiti da je najveći prinos bioulja ostvaren kod uzorka Kz, što je u skladu sa njegovim većim sadržajem celuloze i hemiceluloze. Nasuprot tome, uzorak Kn, koji sadrži nešto malo veći udeo lignina, pokazuje manji prinos tečne frakcije, što je u skladu sa njegovom većom termičkom stabilnošću uočenom tokom TGA analize. Kod uzorka Kn dominantan je udeo gasovite frakcije (47,6%), zatim čvrste (29,7%), dok je tečna frakcija najmanje zastupljena (22,8%). Ovakva raspodela produkata ukazuje na intenzivnije razlaganje biomase pri čemu dolazi do većeg formiranja gasovitih produkata. Kod uzorka Kz udeli frakcija su ravnomernije raspoređeni, što ukazuje na drugačiji tok termičke razgradnje uslovljen njegovim hemijskim sastavom.

Dobijeni rezultati potvrđuju da hemijski sastav biomase ima važnu ulogu u raspodeli produkata pirolize, pri čemu veći sadržaj lignina favorizuje formiranje čvrstih i gasovitih produkata, dok biomasa bogata celulozom i hemicelulozom pokazuje veći potencijal za formiranje tečne frakcije.

5.3. Rezultati karakterizacije bioulja dobijenog u peći Carbolite

Bioulje dobijeno pirolizom biomase kukuruza na temperaturi od 400 °C u peći Carbolite okarakterisano je određivanjem fizičko-hemijskih i energetskih parametara, uključujući pH vrednost, gustinu, viskoznost, sadržaj pepela i vlage, elementarni sastav i gornju toplotnu moć. Dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 6.

Vrednost pH za oba uzorka ukazuje na kiseli karakter dobijenog bioulja, što je posledica prisustva kiselih jedinjenja nastalih tokom razgradnje celuloze i hemiceluloze, a koja utiču na smanjenje pH. Ovakvo ponašanje u skladu je sa sastavom polazne biomase, u kojoj su ove komponente bile dominantnije u uzorku Kz. Razmatranje ovog parametra bitno je zbog potencijalne korozivnosti bioulja, koje može imati neželjeni efekat na opremu u kojoj bi se koristilo (*Mohan i dr., 2006; Venderbosch & Prins, 2010*).

Gustina bioulja veća je u odnosu na konvencionalna tečna goriva, što ukazuje na prisustvo jedinjenja veće molekulske mase i značajan udeo kiseoničnih komponenti. Ovo je u saglasnosti sa prethodno utvrđenim većim sadržajem kiseonika u biomasi, posebno u uzorku Kz, koji se odnosi i na sastav dobijenog bioulja. Kada se posmatra viskoznost bioulja, ona opada s porastom temperature, a dobijene vrednosti ukazuju na relativno povoljne karakteristike za transport i primenu kao gorivo, jer utiču na rad motora i proces ubrizgavanja (*Miandad i dr., 2016; Park i dr., 2020*). Što je viskoznost veća, to je nepovoljnije za bioulje kao potencijalno biogorivo. Niske vrednosti viskoznosti, merene na 25 °C i 40 °C, pokazuju da su podaci u skladu s literaturnim (*Miandad i dr., 2016; Park i dr., 2020*).

Tabela 6. Rezultati karakterizacije bioulja dobijenog u peći Carbolite (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2024*)

Parametri		Uzorci	
		Kn	Kz
pH vrednost		2,35	2,43
Sadržaj vlage, maseni %		23,06	18,09
Sadržaj pepela, maseni %		0,07	0,04
Elementarni sastav, maseni %	C	43,93	26,97
	H	6,40	7,86
	N	14,83	4,79
	O	34,14	60,19
	S	0,70	0,19
Gornja toplotna moć, MJ/kg		24,18	22,62
Gustina (ρ), g/cm ³		1,15	1,08
Viskoznost (η), Pa×s	25 °C	0,014	0,006
	40 °C	0,010	0,003

Sadržaj vlage u uzorcima je relativno visok, što može negativno da utiče na njihovu energetska vrednost, s obzirom na to da voda ne doprinosi procesu sagorevanja (*McKendry, 2002*). Iako uzorak Kn sadrži nešto više vlage u odnosu na uzorak Kz, on ipak pokazuje veću gornju toplotnu moć, što ukazuje da energetska potencijal prvenstveno zavisi od elementarnog sastava, posebno sadržaja ugljenika i vodonika. Ovakav rezultat u skladu je sa većim sadržajem lignina i ugljenika u polaznoj biomasi uzorka Kn. Svakako, sadržaj vlage nije zanemarljiv, već bitan parametar, čije vrednosti treba težiti da se smanje dodatnim sušenjem polazne biomase ili dodavanjem nekog dehidratacionog sredstva koje bi *pokupilo* vlagu.

Elementarni sastav pokazuje značajne razlike između uzoraka, pri čemu uzorak Kn ima veći sadržaj ugljenika, dok uzorak Kz sadrži veći udeo vodonika i kiseonika. Na osnovu ovih podataka može se uočiti da uzorak Kn ima povoljniji odnos ugljenika i kiseonika (C/O), kao i veći odnos vodonika i ugljenika (H/C), što ukazuje na bolji energetska potencijal i manju oksigenisanost u odnosu na uzorak Kz. Ove razlike potvrđuju da sastav polazne biomase ima direktan uticaj na sastav dobijenih produkata, pri čemu lignin doprinosi povećanju sadržaja ugljenika, dok celuloza i hemiceluloza povećavaju sadržaj kiseonika u bioulju. Takođe, bioulje ima bolji energetska potencijal od polazne biomase, što ukazuje da je bioulje energetska povoljnija sirovina u odnosu na sirovu biomasu.

Kad se posmatra gornja toplotna moć, uzorak Kn pokazuje veću vrednost u odnosu na uzorak Kz, što je povezano sa rezultatima elementarne analize. Veći sadržaj ugljenika i povoljniji odnos vodonika i ugljenika (H/C) kod uzorka Kn ukazuju na veću energetska vrednost, s obzirom na to da su ugljenik i vodonik nosioci energije tokom procesa sagorevanja (*McKendry, 2002; Mohan i dr., 2006*). Sa druge strane, veći sadržaj kiseonika u uzorku Kz utiče na smanjenje njegove energetske vrednosti, jer kiseonik predstavlja već delimično oksidovan oblik goriva i ne doprinosi oslobađanju energije (*McKendry, 2002*). Ovo se potvrđuje nepovoljnijim odnosom ugljenika i kiseonika (C/O) kod uzorka Kz, što ukazuje na veću oksigenisanost bioulja. Dakle, energetska potencijal ne zavisi samo od sadržaja vlage, već pre svega od njegovog elementarnog sastava, pri čemu veći sadržaj ugljenika i vodonika, kao i povoljniji odnosi H/C i C/O, doprinose većoj gornjoj toplotnoj moći i boljoj primenljivosti kao goriva.

Sadržaj azota je znatno veći u uzorku Kn, što ukazuje na prisustvo većeg broja azotovih jedinjenja u bioulju, dok je sadržaj sumpora u oba uzorka nizak i u skladu sa literaturnim vrednostima (*Mohan i dr., 2006; Venderbosch & Prins, 2010*). U poređenju sa početnom biomasom, uočeno je smanjenje sadržaja sumpora, što ukazuje na njegovo uklanjanje tokom procesa pirolize, najverovatnije u gasovitoj fazi. Nizak sadržaj pepela (<0,1%) je povoljan za

bioulje u energetske svrhe, jer veće količine mineralnih materija mogu negativno da utiču na procese sagorevanja i rad postrojenja taloženjem neorganskih materija tokom procesa sagorevanja (Mohan i dr., 2006).

Sadržaj elemenata koji mogu da utiču na mineralnu fazu u bioulju određen je na ICP-OES uređaju, a rezultati su prikazani u Tabeli 7. Može se videti da su koncentracije silicijuma i većine teških metala ispod granice detekcije, dok su prisutne određene količine kalijuma i sumpora. Ipak, ove vrednosti nisu značajno uticale na povećanje sadržaja pepela. Takođe, niske koncentracije toksičnih elemenata, poput Pb, Hg i Cd, ukazuju na to da bi upotreba ovih bioulja imala minimalan negativan uticaj na životnu sredinu.

Tabela 7. Rezultati ICP-OES analize elemenata u bioulju (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2024*)

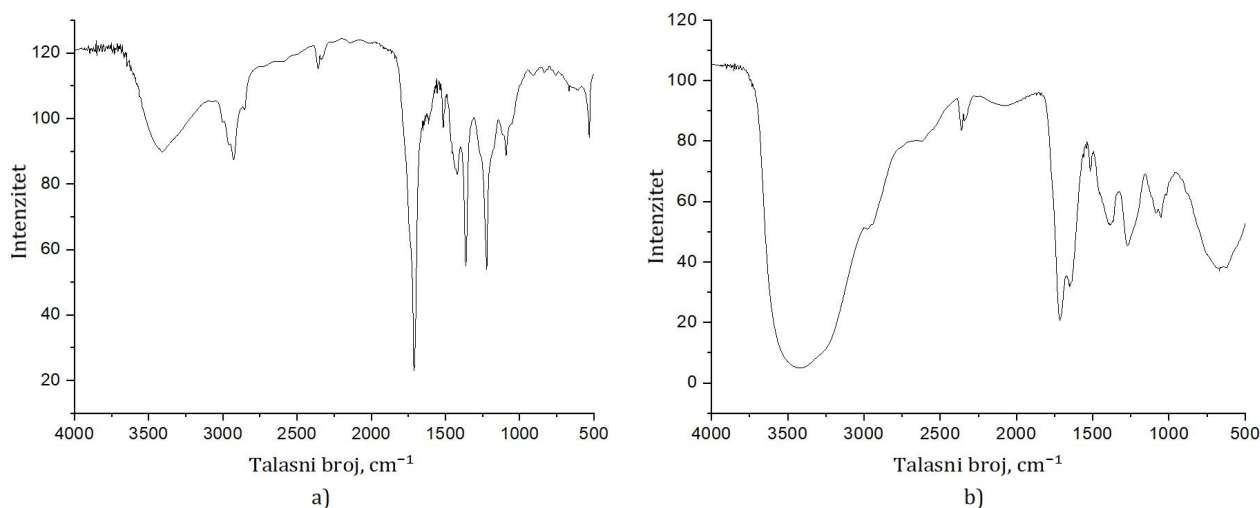
Parametar	Uzorak	
	Kn, mg/kg	Kz, mg/kg
Si	<100	<100
K	<100	155,94
S	722,38	154,29
Pb	<0,25	<0,25
Hg	<0,15	<0,15
Cd	<0,15	<0,15

Ukupno posmatrano, dobijena bioulja pokazuju unapređena energetska svojstva u odnosu na početnu biomasu, pri čemu povoljniji odnosi C/O i H/C kod uzoraka Kn dodatno potvrđuju njegov veći energetska potencijal i pogodnost za primenu kao gorivo.

5.3.1. Rezultati FTIR analize bioulja dobijenog u peći Carbolite

FTIR analiza bioulja (Slika 7) prikazuje rezultate karakteristične za prisustvo kiseoničnih funkcionalnih grupa, koje su tipične za proizvode pirolize lignocelulozne biomase. U spektru se uočava traka u oblasti oko 1700 cm^{-1} koja odgovara karbonilnim (C=O) grupama, dok prisustvo hidroksilnih (-OH) grupa potvrđuje široka apsorpcija u području oko 3400 cm^{-1} . Pored toga, signal u oblasti oko $1000\text{ do }1100\text{ cm}^{-1}$ ukazuje na prisustvo C-O veza, dok trake oko 1400 cm^{-1} odgovaraju deformacionim vibracijama C-H grupa. Ove funkcionalne grupe potiču iz razgradnje osnovnih komponenti biomase, pri čemu lignin doprinosi formiranju fenolnih jedinjenja, dok celuloza i hemiceluloza dovode do nastanka karbonilnih i drugih kiseoničnih jedinjenja (*Nizamuddin i dr., 2019; Chen i dr., 2022*).

Prisustvo ovih funkcionalnih grupa potvrđuje visok sadržaj kiseonika u bioulju, što je u skladu sa rezultatima elementarnog sastava. Istovremeno, upravo ove komponente doprinose njegovom kiselom karakteru, što se odražava na niske vrednosti pH u poređenju sa konvencionalnim gorivima (čija se pH najčešće kreće u opsegu 6–8) (*Strassner, 1968*).



Slika 7. Prikaz FTIR spektara bioulja dobijenih pirolizom u Carbolite peći na 400°C: a) uzorak Kn, b) uzorak Kz (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2024*).

5.3.2. Rezultati analize sastava bioulja dobijenog u peći Carbolite

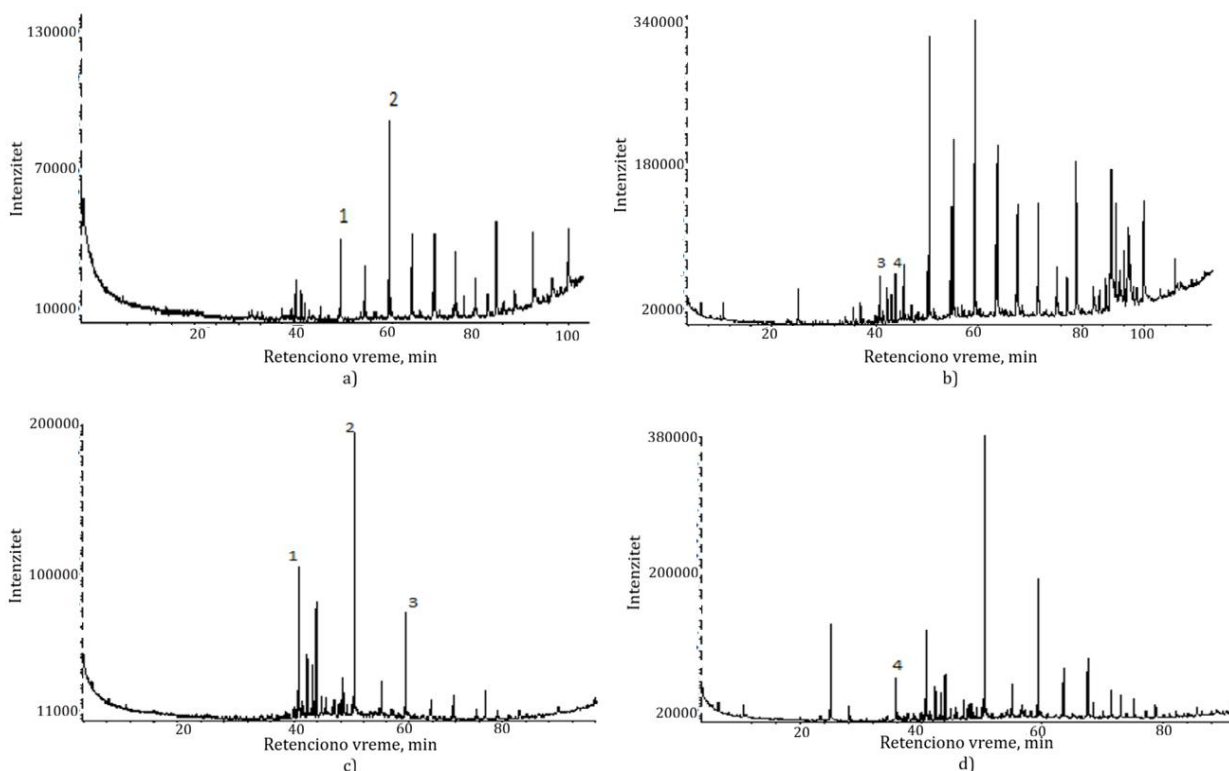
Ispitivanje sastava bioulja pruža važan uvid u mogućnost njegove dalje prerade, posebno u kontekstu izdvajanja pojedinačnih frakcija i njihove potencijalne primene. Rezultati prikazani u Tabeli 8 ukazuju na izrazitu dominaciju polarne NSO frakcije (jedinjenja sa azotom, sumporom i kiseonikom), dok su alifatična i aromatična jedinjenja zastupljena u malim količinama. Ovakav odnos komponenti posledica je prirode same biomase, čije osnovne strukturne jedinice (celuloza, hemiceluloza i lignin) sadrže značajan udeo kiseonika.

Tabela 8. Raspodela frakcija nakon razdvajanja na hromatografskoj koloni (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2024*)

Frakcija	Uzorak	
	Kn	Kz
Alifatična frakcija, maseni %	2,5	1,1
Aromatična frakcija, maseni %	2,5	0,5
NSO frakcija, maseni %	95,0	98,4

Kako bi se dobio detaljniji uvid u hemijski sastav, sve izdvojene frakcije analizirane su primenom GC-MS tehnike, pri čemu su nepolarne frakcije ispitivane na Agilent uređaju prema uslovima prikazanim u Tabeli 2, a polarna frakcija na Varian uređaju prema uslovima datim u Tabeli 3. Dobijeni rezultati prikazani su kroz odgovarajuće slike i tabele (Slike 8 i 9; Tabele 9 i 10).

U alifatičnoj frakciji uzorka Kn identifikovani su uglavnom dugolančani zasićeni ugljovodonici, kao što je eikozan i dokoan, što ukazuje na prisustvo viših parafinskih struktura. U aromatičnoj frakciji detektovana su aromatična jedinjenja poput derivata benzena, što potvrđuje ograničeno prisustvo aromata u ovom uzorku. Sličan trend uočen je i kod uzorka Kz, gde su u nepolarnoj frakciji identifikovani alkani poput okatdekana, eikozana i dokoana, uz sporadično prisustvo aromatičnih jedinjenja.

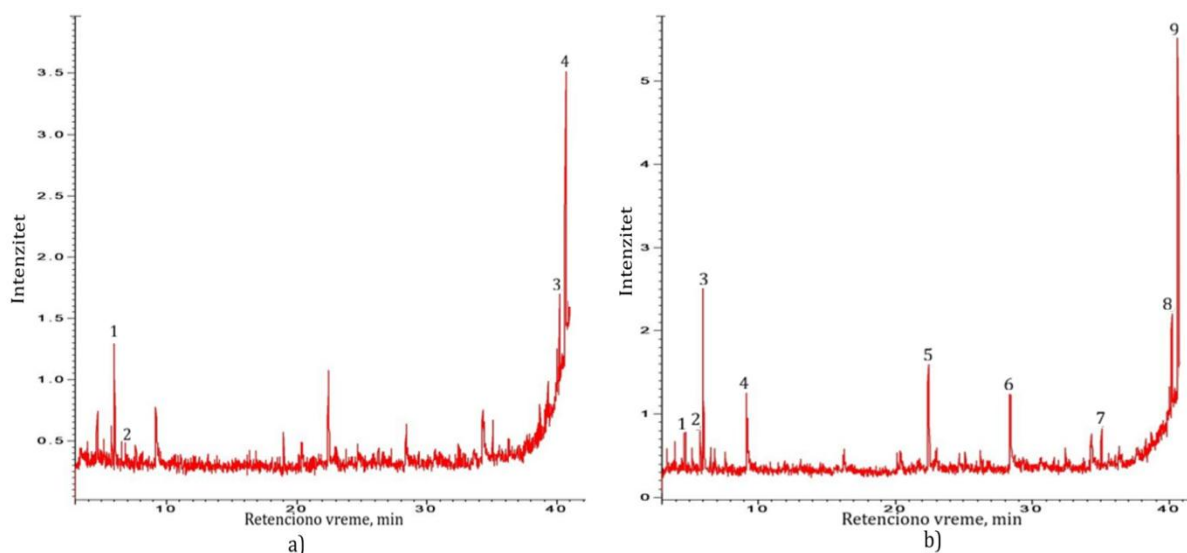


Slika 8. Alifatična (a) i aromatična (b) frakcija uzorka Kn i alifatična (c) i aromatična (d) frakcija uzorka Kz.

Tabela 9. Identifikovana jedinjenja u alifatičnoj i aromatičnoj frakciji uzorka Kn (Slika 8a,b) i uzorka Kz (Slika 8c,d)

Oznaka	Uzorak Kn (Slika 8a,b)	Retenciono vreme, min	Uzorak Kz (Slika 8c,d)	Retenciono vreme, min
1	Eikozan	50,58	Oktadekan	40,83
2	Dokozan	59,4	Eikozan	50,51
3	1,2-bis(fenoksi)etan	40,67	Dokozan	59,34
4	1-metil-antracen	45,51	Oktanal,2-(fenilmetilen)-	37,82

Hromatogrami ukazuju na relativno mali broj i intezitet pikova u nepolarnim frakcijama, što je u skladu sa njihovim niskim udelom u ukupnom sastavu bioulja. Nasuprot tome, analiza polarne NSO frakcije pokazuje nešto malo drugačiji hemijski sastav (Slika 9, Tabela 10). Identifikacija jedinjenja izvršena je obradom pikova i poređenjem dobijenih masenih spektara sa spektrima iz biblioteke *Wiley Registry of Mass Spectral Data*, 8. izdanje, koja je dostupna u okviru programa za snimanje i obradu uzoraka. Identifikovana jedinjenja su različita kiseonična i azotna jedinjenja, uključujući alkohole, fenole, aldehide, kiseline i njihove derivate (na primer, fenolni i benzaldehidni derivati). Veća raznovrsnost i dominacija polarnih jedinjenja potvrđuje viši sadržaj kiseonika u bioulju. Pikovi u polarnoj NSO frakciji i prisustvo funkcionalnih grupa koje su karakteristične za kiseonična jedinjenja, direktno utiču na fizičko-hemijska svojstva bioulja, kao što su kiselost, reaktivnost i stabilnost. Zbog toga veći udeo NSO frakcije ima bitnu ulogu u određivanju kvaliteta bioulja i predstavlja glavni limitirajući faktor za njenu primenu kao gorivo.



Slika 9. Polarna frakcija NSO u metanolu - uzorak Kn (a) i Kz (b).

Tabela 10. Identifikovana jedinjenja u polarnoj frakciji NSO (metanol) - uzorci Kn i Kz

Oznaka	Uzorak Kn (Slika 9a)	Retenciono vreme, min	Uzorak Kz (Slika 9b)	Retenciono vreme, min
1	N-trimetilamonid-2-hidroksi propanamidat	6,00	Dekan	4,67
2	Etil-benzen	6,82	1-dodekan	5,80
3	1- butil-2-cikloheksilfталat	40,14	N-trimetilamonio-2-hidroksi	5,96
4	1,1'-sulfonilbis-benzen	40,62	1,2-heksandiol	9,15
5	-	-	2,4-dimetil-benzaldehid	22,45
6	-	-	2,6-dimetoksi-fenol	28,40
7	-	-	2,4-bis(1,1'-dimetiletil)-fenol	35,06
8	-	-	1,2-benzendikarboksilna kiselina	40,16
9	-	-	1,1'-sulfonilbis-benzen	40,62

Za razliku od bioulja, konvencionalna tečna goriva, poput dizela i benzina, karakteriše visok sadržaj ugljovodoničnih komponenti, uključujući linearne i razgranate alkane, ciklične zasićene strukture i aromatična jedinjenja. U takvim gorivima aromati mogu činiti i do polovine ukupne mase, dok udeo *izo*-parafina dostiže približno jednu trećinu (Marchal i dr., 2003). S obzirom na to da ove ključne komponente gotovo izostaju u analiziranom bioulju, može se zaključiti da ono ne poseduje odgovarajuća svojstva za neposrednu primenu kao gorivo u ovakvom obliku. Iako svojim izgledom podseća na sirovu naftu, njegov hemijski sastav zahteva dodatne procese unapređenja, kako bi se dobio proizvod sa odgovarajućim energetskim i hemijskim karakteristikama za praktičnu upotrebu.

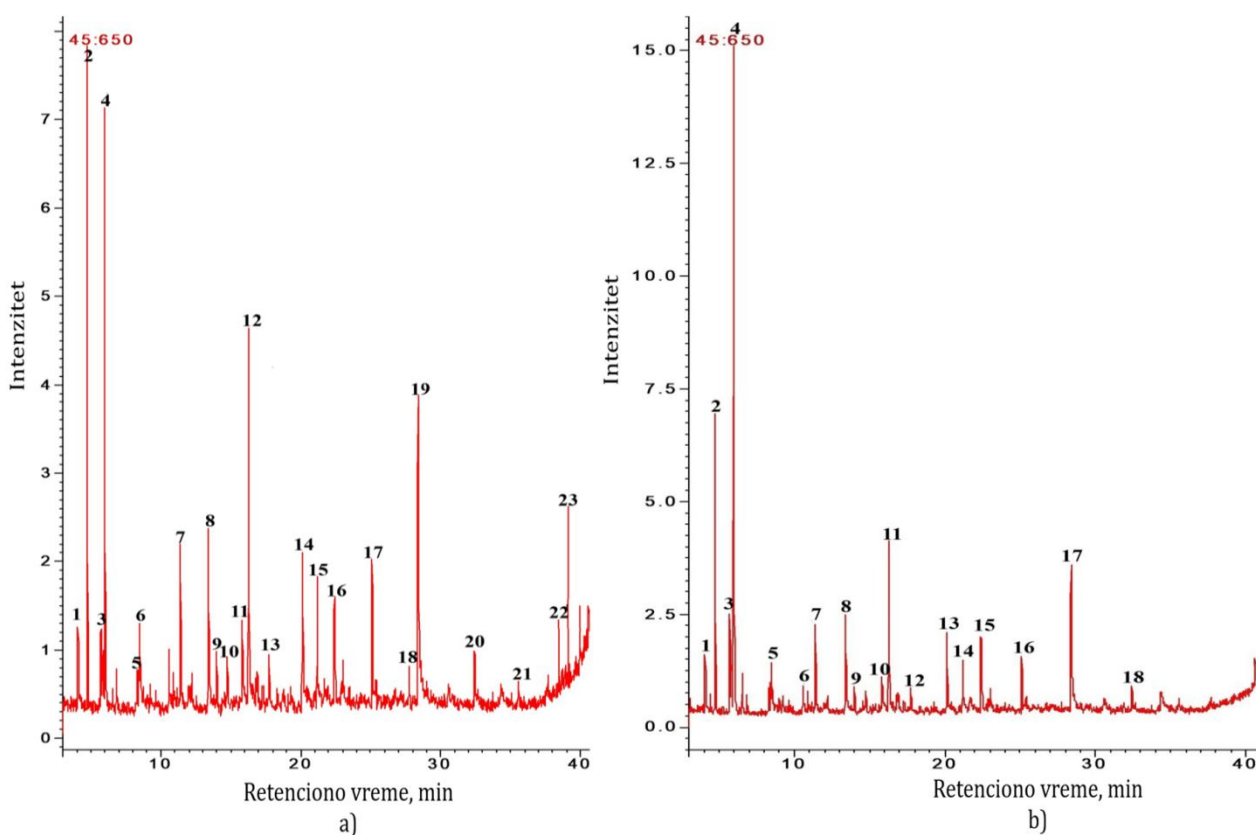
5.3.3. Rezultati GC-MS analize bioulja dobijenog u peći Carbolite

GC-MS analiza, snimljena na uređaju Varian, omogućila je identifikaciju većeg broja jedinjenja u uzorcima bioulja (Slika 10, Tabela 11). Među identifikovanim jedinjenjima izdvajaju se kiseonična organska jedinjenja različitih klasa, uključujući aldehide, ketone i fenolne derivate. U grupu karbonilnih jedinjenja identifikovani su 4-metil-3-penten-2-on; 2-furankarboksialdehid; kao i derivati ciklopentanona poput 2-metil-2-ciklopenten-1-on; 2-hidroksi-3-metil-2-ciklopenten-1-on; ; 2,3-dimetil-2-ciklopenten-1-on, 2,3-dimetil.

Posebno značajnu grupu čine fenolna jedinjenja, među kojima su identifikovani fenol i njegovi supstituisani derivati: fenol; 2-metil-fenol; 4-metil-fenol; 2-metoksi-fenol; 3-etil-fenol; 4-etil-gvajakol; 2,6-dimetoksi-fenol. Preostala identifikovana jedinjenja mogu se smatrati izomerima koji nastaju tokom procesa pirolize ili u postpirolitičkim reakcijama. U literaturi su već zabeležena slična jedinjenja u biouljima dobijenim iz kukuruzne biomase, uključujući 2-furankarboksialdehid; 2-metil-2-ciklopenten-1-on; fenol; 2,3-dimetil-2-ciklopenten-1-on; 2-metil-fenol; 4-metil-fenol; 2-metoksi-fenol; 3-etil-2-hidroksi-2-ciklopenten-1-on; 2,6-dimetoksi-fenol (Wei i dr., 2015; Calixto i dr., 2021), što potvrđuje pouzdanost dobijenih rezultata.

Identifikovana jedinjenja u bioulju značajno se razlikuju od sastava konvencionalnih tečnih goriva, kao što su sirova nafta i njeni derivati. Dok bioulje sadrži visok udeo kiseoničnih jedinjenja, uključujući fenole, furanske derivate i karbonilna jedinjenja, konvencionalna goriva se dominantno sastoje od ugljovodonika, kao što su alkani, cikloalkani i aromati (Bridgwater, 2012).

Fenolna jedinjenja, koja su dominantno identifikovana GC-MS analizom bioulja, potiču iz razgradnje lignina i nalaze se u znatno manjim količinama u fosilnim gorivima. Njihovo prisustvo doprinosi povećanoj oksigenisanosti i kiselosti bioulja, što negativno utiče na njihovu stabilnost i kompatibilnost sa postojećim gorivnim sistemima (Bridgwater, 2012). Furanski derivati i ciklični ketoni, koji su takođe identifikovani u bioulju, predstavljaju tipične proizvode razgradnje celuloze i hemiceluloze, dok su ovakva jedinjenja retko zastupljena u konvencionalnim gorivima. Nasuprot tome, nafta i njeni derivati sadrže pretežno neoksisgenisana jedinjenja, što im omogućava veću energetska vrednost i hemijsku stabilnost (Mohan i dr., 2006).



Slika 10. Prikaz hromatograma uzoraka bioulja Kn (a) i Kz (b) dobijenih u Carbolite peći (prilagođeno iz Isailović i dr., 2024).

Tabela 11. Identifikovana jedinjenja u uzorcima bioulja Kn i Kz dobijenih u Carbolite peći (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2024*)

Oznaka	Uzorak Kn (Slika 10a)	Retenciono vreme, min	Uzorak Kz (Slika 10b)	Retenciono vreme, min
1	2, 2, 4, 6, 6- pentametil-heptan	4,09	3-pentanon	4,07
2	4-metil-3-penten-2-on	4,72	4-metil-3-penten-2-on	4,72
3	2-furankarboksaldehid	5,73	2-furankarboksaldehid	5,71
4	Nije identifikovano	5,96	Nije identifikovano	5,94
5	2-metil-2-ciklopenten-1-on	8,28	2-metil-2-ciklopenten-1-one	8,27
6	1-(2-furanil)-etanon	8,41	Fenol	11,38
7	Fenol	11,38	2- hidroksi-3-metil-2- ciklopenten-1-on	13,39
8	2- hidroksi-3-metil-2- ciklopenten-1-on	13,39	2,3- dimetil-2-ciklopenten-1- one	13,98
9	2,3- dimetil-2-ciklopenten-1- one	13,98	2-metil-fenol	14,77
10	2-metil-fenol	14,77	4-metil-fenol	15,83
11	4-metil-fenol	15,82	2-metoksi-fenol	16,27
12	2-metoksi-fenol	16,27	2-etil-2-propil-cikloheksanon	17,74
13	3-etil-2- hidroksi-2- ciklopenten-1-on	17,73	3-etil-fenol	20,15
14	3-etil-fenol	20,14	2-metoksi, 5-metil-fenol	21,20
15	1-hidroksi-2-metoksi-4- metilbenzen	21,18	Nije identifikovan	22,41
16	Nije identifikovan	22,38	4-etil-gvajakol	25,10
17	4-etil-gvajakol	25,10	2,6-dimetoksi-fenol	28,39
18	Benzenbutanitril	27,74	1-(2,3,4) tri(hidroksifenil)- etanon	32,43
19	2,6-dimetoksi-fenol	28,40	-	-

Dobijeni rezultati GC-MS analize u saglasnosti su sa rezultatima FTIR analize, grupnog sastava i elementarnog sastava, jer potvrđuju prisustvo hidroksilnih i karbonilnih funkcionalnih grupa kroz identifikaciju jedinjenja koja ih sadrže, poput fenolnih derivata i furanskih jedinjenja, tipičnih jedinjenja za proizvode pirolize lignocelulozne biomase.

Rezultati svih primenjenih analitičkih metoda međusobno se dopunjuju i ukazuju da hemijski sastav polazne biomase ima ključnu ulogu u određivanju strukture, sastava i kvaliteta dobijenog bioulja. Takođe, na osnovu rezultata, bioulje se ne može direktno koristiti kao zamena za fosilna goriva, već je neophodno unaprediti kvalitet bioulja dodatnim procesima, poput ispitivanja uticaja rastvarača ili dodatka materijala tokom procesa pirolize koji ima visok sadržaj H i C, poput plastike, a što je ispitivano u narednim poglavljima, a u cilju provere energetskeg potencijala.

5.4. Rezultati karakterizacije bioulja dobijenog u peći Nabertherm

U prethodnom poglavlju uzorci bioulja su dobijeni pirolizom u peći Carbolite, dok će ovde biti prikazani rezultati karakterizacije bioulja proizvedenog u peći Nabertherm. Korišćenje ove peći omogućilo je rad sa većim količinama uzorka, čime je smanjeno vreme potrebno za prikupljanje dovoljne količine bioulja za dalja ispitivanja. Pored toga, cilj ovog dela istraživanja bio je ispitivanje uticaja različitih uslova pirolize na kvalitet dobijenog bioulja, pri čemu su kao početni parametri primenjene dve temperature, razdvajanje frakcija i prisustvo, odnosno, odsustvo rastvarača.

Na osnovu rezultata termogravimetrijske analize, utvrđeno je da temperatura od 400 °C omogućava gotovo potpunu razgradnju biomase. Zbog toga je piroliza najpre sprovedena na ovoj temperaturi, zbog korišćenja druge peći, a zatim i na 500 °C, kako bi se ispitaio uticaj povećanja temperature na prinos frakcija. U odnosu na prethodne eksperimente, uvedena je dodatna promena u eksperimentalnoj proceduri. Za svaki uzorak i svaku temperaturu, piroliza je izvođena u dva režima – bez rastvarača i uz dodatak rastvarača (acetona) u prihvatni sud. Na taj način su za svaki uzorak i svaku temperaturu izdvojene tri frakcije: laka frakcija bez rastvarača (LF), laka frakcija sa acetonom (LF-Ac) i teška frakcija (TF).

Laka frakcija bez prisustva acetona sakupljena je u sud poznate mase, pri čemu je njena količina određena na osnovu razlike mase pre i posle pirolize. U slučaju lake frakcije, dobijene uz dodavanje acetona, kondenzacija se odvijala u sudu koji je sadržao 20 cm³ acetona, nakon čega je rastvarač uklonjen isparavanjem u struji azota. Količina ove frakcije, takođe je određena iz razlike masa pre i posle pirolize, ali nakon uklanjanja acetona iz suda. Kao što je navedeno u eksperimentalnom delu, teške frakcije, koje predstavljaju tečnu frakciju koja zaostaje u cevi zbog viših tačaka ključanja, prikupljene su ispiranjem cevi, kao i čvrste frakcije u toj cevi, sa 20 m³ acetona, nakon čega je aceton uklonjen isparavanjem u struji azota. Dobijene teške frakcije sa i bez rastvarača objedinjenje su i dalje analizirane kao jedinstvena frakcija.

Nakon izvođenja pirolize na dve različite temperature, svi dobijeni tečni proizvodi, kako oni prikupljeni sa acetonom, tako i bez njega, podvrgnuti su daljoj karakterizaciji. Prinosi pojedinačnih frakcija izračunati su i prikazani u Tabeli 12. Rezultati pokazuju da je najveći prinos ostvaren za laku frakciju dobijenu u prisustvu acetona (LF-Ac) na temperaturi od 500 °C, i to 52,13% za uzorak Kn i 50,44% za uzorak Kz. Takođe, značajni prinosi dobijeni su i za lake frakcije kondenzovane bez acetona (LF) na istoj temperaturi, pri čemu su vrednosti iznosile 44,57% za Kn i 40,37% za Kz.

Teške frakcije dobijene u eksperimentima sa i bez prisustva acetona objedinjene su u jedinstveni uzorak. Ovakav pristup primenjen je zbog male količine pojedinačnih teških frakcija, čime je omogućeno dobijanje dovoljne mase uzorka za sprovođenje svih planiranih analiza. Dodatno, GC-MS analiza pokazala je da između pojedinačnih teških frakcija ne postoje značajne razlike u hemijskom sastavu, što opravdava njihovo objedinjavanje. Takođe, ovom analizom potvrđeno je da nakon uklanjanja rastvarača, u struji azota, u uzorcima nije zaostao aceton.

Prinosi teških frakcija dobijenih na temperaturi od 500 °C bili su znatno niži u odnosu na lake frakcije i iznosili su svega 11,03% za uzorak Kn i 13,13% za uzorak Kz. Ovakvi rezultati mogu se povezati sa sastavom polazne biomase, budući da kukuruzna biomasa sadrži relativno nizak udeo lignina, za koji je poznato da utiče na formiranje težih, kondenzovanih proizvoda tokom pirolize (*Akhtar i Amin, 2011*).

Tabela 12. Udeo dobijenih tečnih frakcija: laka frakcija bez rastvarača (LF), laka frakcija sa acetonom (LF-Ac) i teška frakcija (TF) (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2025*)

Udeo, maseni %	Temperatura	
	400 °C	500 °C
Kn LF-Ac	41,19	52,13
Kn LF	35,27	44,57
Kn TF	4,34	11,03
Kz LF-Ac	39,32	50,44
Kz LF	33,51	40,37
Kz TF	5,16	13,13

Rezultati jasno ukazuju da primena acetona dovodi do povećanja udela tečnih frakcija kod oba tipa kukuruza, odnosno, do zadržavanja u rastvaraču. Ovo se može objasniti sposobnošću acetona da rastvara i zadržava lako isparljiva jedinjenja nastala tokom pirolize, koja bi se u njegovom odsustvu delimično uklonila strujom inertnog gasa. Uočeno je da veći prinos tečne frakcije generalno odgovara uzorcima sa većim brojem identifikovanih jedinjenja, pri čemu dominiraju komponente viših molekulskih masa i tačaka ključanja. Ipak, ovaj trend nije u potpunosti linearan, što potvrđuje odstupanje kod uzoraka lake frakcije kukuruza, gde je verovatno došlo do promene raspodele isparljivih komponenti usled kombinovanog efekta razdvajanja frakcija i prisustva rastvarača. Takođe, povećanje temperature pirolize, u većini slučajeva, dovelo je do povećanja prinosa tečne frakcije, što je u skladu sa očekivanim ponašanjem lignocelulozne biomase. Upoređivanjem dva tipa kukuruza može se uočiti da su prinosi tečnih frakcija veoma slični, što ukazuje na presudan uticaj njihovog sličnog lignoceluloznog sastava.

Razmatranjem termičke stabilnosti glavnih komponenti biomase može se zaključiti da se hemiceluloza razgrađuje u temperaturnom opsegu od 220 do 315 °C, dok se celuloza razgrađuje na višim temperaturama, između 315 i 400 °C, usled svoje izraženije kristalne strukture. Lignin, kao amorfni polimer, razgrađuje se u znatno širem temperaturnom intervalu, od približno 160 do 900 °C (*Yang i dr., 2007; Qu dr., 2011; Zhou i dr., 2015*). Produkti razgradnje celuloze i hemiceluloze su pretežno kiseline, furani i laka karbonilna jedinjenja (*Lu i dr., 2011*), dok lignin uglavnom daje fenolna i gvajakolna jedinjenja (*Huber i dr., 2006*).

S obzirom na sličan udeo ovih komponenti u oba tipa kukuruza, može se zaključiti da njihov polimerni sastav uslovljava formiranje približno istih količina tečnih frakcija tokom pirolize. Takođe, niži prinos teških frakcija ukazuje na to da, u primenjenim uslovima pirolize, dominira formiranje lakših, isparljivijih produkata, što je karakteristično za brzu pirolizu lignocelulozne biomase. Razlike u hemijskom sastavu dobijenih proizvoda pre svega su posledica sekundarnih reakcija koje se odvijaju tokom procesa razgradnje, dok ukupni prinos tečne faze ostaje relativno stabilan zbog strukturne sličnosti lignocelulozne matrice.

5.4.1. Rezultati karakterizacije grupnih parametara tečnih proizvoda pirolize dobijenih u peći Nabertherm

Nakon određivanja prinosa pojedinačnih frakcija, izvršena je detaljna karakterizacija tečnih proizvoda, pri čemu su analizirani pH, sadržaj vlage, sadržaj pepela, elementarni sastav i gornja toplotna moć. Dobijeni rezultati prikazani su u Tabeli 13.

Uočeno je da su pH vrednosti kod svih uzoraka niže pri nižoj temperaturi pirolize, što ukazuje na formiranje kiselijih produkata. Sa povećanjem temperature dolazi do nastajanja jedinjenja baznijeg karaktera, što rezultuje porastom pH vrednosti. Prisustvo acetona dovelo je do povećanja pH vrednosti lake frakcije kod oba tipa kukuruza. Ovaj efekat može se objasniti sposobnošću acetona da rastvara i zadržava određena kisela ili bazna jedinjenja nastala tokom pirolize, čime se menja njihov udeo u konačnom uzorku i utiče na pH vrednost.

S obzirom na to da kisela bioulja mogu izazivati koroziju (*Liaqat i dr., 2024*), povećanje pH vrednosti bioulja predstavlja poželjnu karakteristiku. Upoređivanjem različitih frakcija (LF, LF-Ac i TF) može se zaključiti da su najviše pH vrednosti zabeležene kod lakih frakcija dobijenih u prisustvu acetona, u opsegu od 3,88 (Kz, 400 °C) do 4,08 (Kn, 500 °C), dok su kod teških frakcija ove vrednosti nešto niže i kreću se od 3,42 (Kn, 400 °C) do 3,95 (Kz, 500 °C).

Tabela 13. Karakterizacija tečnih frakcija pirolize dobijenih na 400 i 500 °C u peći Nabertherm: laka frakcija sa acetonom (LF-Ac), laka frakcija bez rastvarača (LF) i teška frakcija (TF) (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2025*)

Uzorak		Parametri								
		pH	Sadržaj vlage, maseni %	Sadržaj pepela, maseni %	Elementarna analiza, maseni %					Gornja toplotna moć, MJ/kg
					N	C	H	S	O	
Kn LF-Ac	400 °C	4,01	7,10	0,03	0,80	40,70	5,46	0,28	52,76	24,85
	500 °C	4,08	12,83	0,00	0,92	43,94	7,97	0,07	47,10	43,60
Kn LF	400 °C	2,78	60,72	0,00	0,54	22,00	8,63	0,05	68,78	16,05
	500 °C	2,97	61,82	0,00	0,10	9,93	3,41	0,06	86,50	17,93
Kn TF	400 °C	3,42	7,96	0,04	1,91	50,44	7,27	0,06	40,32	26,07
	500 °C	3,59	8,05	0,07	0,01	12,42	1,91	0,13	85,51	27,23
Kz LF-Ac	400 °C	3,88	13,81	0,00	0,69	47,46	8,67	0,00	43,18	22,70
	500 °C	3,97	18,93	0,06	1,00	29,33	5,21	0,04	64,42	26,63
Kz LF	400 °C	3,16	65,48	0,00	1,06	32,69	8,39	0,02	57,84	21,98
	500 °C	3,24	67,34	0,03	0,35	18,17	10,70	0,03	70,75	23,67
Kz TF	400 °C	3,72	6,96	0,04	0,84	49,04	8,08	0,00	42,04	27,64
	500 °C	3,95	8,15	0,00	0,99	53,83	7,92	0,00	37,26	27,60

Sadržaj vlage predstavlja jedan od ključnih parametara kvaliteta bioulja, jer visoka količina vode može negativno da utiče na njegovu energetska vrednost i stabilnost (*Osman i dr., 2023*). Rezultati pokazuju da uzorci dobijeni uz prisustvo acetona sadrže znatno manju količinu vode (7,10 do 18,93%) u poređenju sa uzorcima bez acetona (60,72% do 67,34%). Ovakva razlika može se objasniti činjenicom da voda i bioulje formiraju stabilnu emulziju iz koje je vodu teško ukloniti zagrevanjem, dok aceton, kao polarni rastvarač, omogućava efikasnije izdvajanje i uklanjanje vode zbog njegovog mešanja sa vodom pri kojem se ne formira azeotropna smeša (*García Gómez i dr., 2021*). Ipak, i nakon isparavanja acetona određena količina vode ostaje u uzorku, što ukazuje na ograničenja ovog postupka. Takođe, aceton ili voda mogu formirati azeotropne smeše sa drugim komponentama, što može dovesti do njihovog gubitka tokom isparavanja i predstavlja potencijalni nedostatak metode. Niži sadržaj vlage uočen je i kod teških frakcija, što je verovatno posledica njihovog ispiranja acetonom tokom prikupljanja. Ono što je bitno napomenuti, primećen je uglavnom veći sadržaj vode u uzorcima dobijenim pri višim temperaturama. Takođe, prividno veći prinos tečne faze može nastati u uzorcima bez acetona sa višim sadržajem vlage, jer deo mase potiče od vode, a ne od organskih komponenti bioulja.

Sadržaj pepela u svim analiziranim uzorcima bio je značajno ispod 5%, što ukazuje na dobar kvalitet bioulja i njegov potencijal za dalju primenu kao alternativnog goriva (*Menya i dr., 2018*).

Gornja toplotna moć predstavlja ključni pokazatelj energetskog potencijala bioulja kao goriva. Vrednosti ovog parametra za sve ispitivane frakcije prikazane su u Tabeli 13. Kod uzorka kukuruza Kn, laka frakcija dobijena u prisustvu acetona na 500 °C imala je gornju

toplotnu moć od 43,60 MJ/kg, što predstavlja značajno povećanje u odnosu na vrednost od 24,85 MJ/kg na 400 °C. Nasuprot tome, laka frakcija bez acetona pokazala je znatno niže vrednosti (16,05 i 17,93 MJ/kg), dok su teške frakcije imale više vrednosti, u opsegu od 26,07 do 27,23 MJ/kg. Sličan trend uočen je i kod drugog kukuruza Kz. Na višoj temperaturi, gornja toplotna moć lake frakcije sa acetonom iznosila je 26,63 MJ/kg, dok je na nižoj temperaturi bila 22,70 MJ/kg. Laka frakcija bez acetona imala je niže vrednosti (21,98 i 23,67 MJ/kg), dok su teške frakcije pokazale najviše vrednosti (27,64 i 27,60 MJ/kg), koje su uporedive sa odgovarajućim frakcijama uzorka Kn. Prisustvo acetona tokom kondenzacije očigledno utiče na povećanje gornje toplotne moći, što se može objasniti njegovom sposobnošću da zadrži komponente sa većim energetske potencijalom. Time dolazi do povećanja sadržaja ugljenika u tečnoj fazi, dok se istovremeno smanjuje udeo kiseonika usled efikasnijeg uklanjanja vlage. Posledično, odnos O/C se smanjuje, što direktno doprinosi povećanju energetske vrednosti bioulja.

Uopšteno posmatrano, povećanje temperature pirolize na 500 °C dovodi do porasta gornje toplotne moći kod većine uzoraka. Dobijene vrednosti u pojedinim slučajevima prevazilaze tipičan opseg za bioulja iz biomase (15-22 MJ/kg (*Gupta i Demirbas, 2010*)), ali su i dalje niže u poređenju sa biodizelom (37-39 MJ/kg (*Mehta i Anand, 2009*)), izuzev lake frakcije uzorka Kn dobijene sa acetonom, koja pokazuje izrazito visoku vrednost od 43,60 MJ/kg.

Na osnovu rezultata elementarnog sastava (Tabela 13) može se uočiti da lake frakcije bez acetona sadrže najveći udeo kiseonika i najmanji udeo ugljenika. Istovremeno, ove frakcije karakteriše i najviši sadržaj vlage, što sugeriše da značajan deo kiseonika potiče upravo iz vode. Nizak sadržaj ugljenika ukazuje na gubitak ugljeničnih komponenti u gasovitoj fazi usled odsustva rastvarača koji bi ih zadržao. Sa druge strane, primena acetona doprinosi uklanjanju vode i zadržavanju organskih jedinjenja bogatih ugljenikom u tečnoj fazi, čime se smanjuje sadržaj kiseonika i poboljšavaju energetska svojstva bioulja. Takođe, može se zaključiti da veći prinos lake frakcije bez acetona delimično potiče od povećanog sadržaja vlage, što može dovesti do precenjivanja stvarne količine bioulja.

Elementarnim sastavom moguće je dodatno analizirati odnose H/C i O/C, koji predstavljaju ključne pokazatelje kvaliteta bioulja. Veći odnos H/C ukazuje na veći udeo vodonika u odnosu na ugljenik, što je karakteristično za jedinjenja sa većim energetske potencijalom. Sa druge strane, viši odnos O/C ukazuje na veću oksigenisanost bioulja, što je povezano sa nižom gornjom toplotnom moći i lošijim energetske karakteristikama. U frakcijama dobijenim bez acetona odnos O/C je viši usled povećanog sadržaja kiseonika i vlage, što direktno doprinosi nižim vrednostima gornje toplotne moći. Nasuprot tome, frakcije dobijene u prisustvu acetona imaju niži O/C odnos i veći sadržaj ugljenika, što rezultuje višim energetske vrednostima. Istovremeno, povećanje odnosa H/C u ovim frakcijama dodatno doprinosi poboljšanju njihove energetske efikasnosti.

Sadržaj azota u svima frakcijama je nizak, što je povoljno sa aspekta primene bioulja kao goriva, jer manja količina azota znači i manju emisiju NO_x gasova tokom sagorevanja. Sadržaj sumpora je veoma nizak i ujednačen (<0,28%), što ukazuje na dobar kvalitet bioulja i smanjen potencijal za emisiju štetnih SO_x gasova prilikom sagorevanja.

Analiziran je i sadržaj potencijalno toksičnih elemenata, uključujući Pb, Cd, As, Cr, Hg i Cu (Tabela 14). Iako standardi ASTM D7544 i EN 16900 ne propisuju granične vrednosti za teške metale u bioulju, njihovo prisustvo je potvrđeno brojnim istraživanjima. Pokazalo se da su koncentracije Pb, Cd, As i Hg niske i u skladu sa vrednostima prijavljenim u literaturi (*Leng i dr 2014; Yuan i dr., 2015*), dok su koncentracije Cr i Cu pokazivale određene varijacije, ali su ostale ispod maksimalnih zabeleženih vrednosti (*Leng i dr 2014; Yuan i dr., 2015; Sørmo i dr., 2024*). S obzirom na potencijalnu toksičnost ovih elemenata, bioulja sa povišenim sadržajem teških metala ne bi trebalo koristiti kao gorivo, kako bi se izbegle emisije štetnih jedinjenja i njihov negativan uticaj na životnu sredinu.

Primećeno je da je pri nižoj temperaturi prisustvo acetona dovelo do nešto većeg zadržavanja olova i bakra u tečnoj fazi. Koncentracije hroma u većini lakih frakcija bile su veoma niske (<0,35 mg/kg), osim u pojedinim uzorcima gde su dostizale do 3,46 mg/kg. Kadmijum i živa nisu detektovani, dok su koncentracije arsena bile ispod 0,25 mg/kg. Prisustvo ovih elemenata može se povezati sa sastavom zemljišta na kojem je biomasa uzgajana (Kumar i dr., 2023).

Pored toga, određivani su i elementi poput ukupnog sumpora, silicijuma, kalcijuma, kalijuma, fosfora i magnezijuma, koji mogu uticati na formiranje pepela (Praspaliauskas i dr., 2020). Koncentracije Si, P i Mg bile su ispod granice detekcije, dok su povišene koncentracije kalijuma (iznad 100 mg/kg) uočene isključivo u teškim frakcijama. Sumpor je bio prisutan u većini uzoraka, pri čemu su frakcije dobijene sa acetonom pokazale više vrednosti, što ukazuje na njegovu ulogu u zadržavanju sumpornih jedinjenja. Takođe, u većini slučajeva zabeležen je porast koncentracije sumpora sa povećanjem temperature pirolize.

Tabela 14. Sadržaj elemenata u bioulju određen ICP-OES tehnikom (laka frakcija sa acetonom (LF-Ac), laka frakcija bez rastvarača (LF) i teška frakcija (TF) (prilagođeno iz Isailović i dr., 2025)

Sadržaj , mg/kg	Kn LF-Ac		Kn LF		Kn TF		Kn LF-Ac		Kn LF		Kn TF	
	400 ° C	500 ° C	400 ° C	500 ° C	400 ° C	500 ° C	400 ° C	500 ° C	400 ° C	500 ° C	400 ° C	500 ° C
Pb	0,38	0,22	0,19	0,44	0,16	0,16	0,24	0,17	0,19	0,25	0,54	0,35
Cd	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
As	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
Cr	<0,35	<0,35	<0,35	0,74	5,06	<0,35	<0,35	<0,35	<0,35	3,46	3,23	13,79
Hg	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Cu	0,88	<0,30	<0,30	0,65	1,94	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	<0,30	1,75	<0,30
Sukupni	367,1	657,4	311,1	112,8	<100	<100	390,4	680,7	236,6	348,7	141	<100
Si	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Ca	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
K	<100	<100	<100	<100	332,1	230	<100	<100	<100	<100	489,8	441,6
P	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Mg	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100

Uprkos prisustvu ovih elemenata, njihov uticaj na sadržaj pepela bio je zanemarljiv, što ukazuje da su prisutni u obliku jedinjenja koja ne doprinose značajno formiranju čvrstog ostatka nakon sagorevanja, što je važno zbog negativnog uticaja na kalorijsku vrednost i efikasnost bioulja kao goriva (Hasan i dr., 2024). Takođe, može se zaključiti da smanjenje sadržaja kiseonika i vlage, uz istovremeno povećanje udela ugljenika i vodonika, dovodi do poboljšanja gorivnih karakteristika bioulja. Ova povezanost jasno pokazuje da elementarni sastav ima direktan uticaj na gornju toplotnu moć, pri čemu frakcije sa nižim O/C i višim H/C odnosom poseduju povoljnija energetska svojstva.

5.4.2. Rezultati FTIR analize bioulja dobijenog u peći Nabertherm

Tečne frakcije dobijene pirolizom analizirane su FTIR spektroskopijom radi identifikacije prisutnih funkcionalnih grupa, a odgovarajući spektri prikazani su na Slici 11. Uočene su razlike kako između pojedinačnih frakcija iste biomase, tako i između uzoraka dobijenih na različitim temperaturama. Međutim, jedinstven obrazac nije jasno izražen, što ukazuje na složen sastav bioulja. U svim uzorcima registrovana je široka apsorpciona traka u oblasti 3000–3500 cm⁻¹, koja odgovara vibracijama O–H veze i ukazuje na prisustvo alkohola

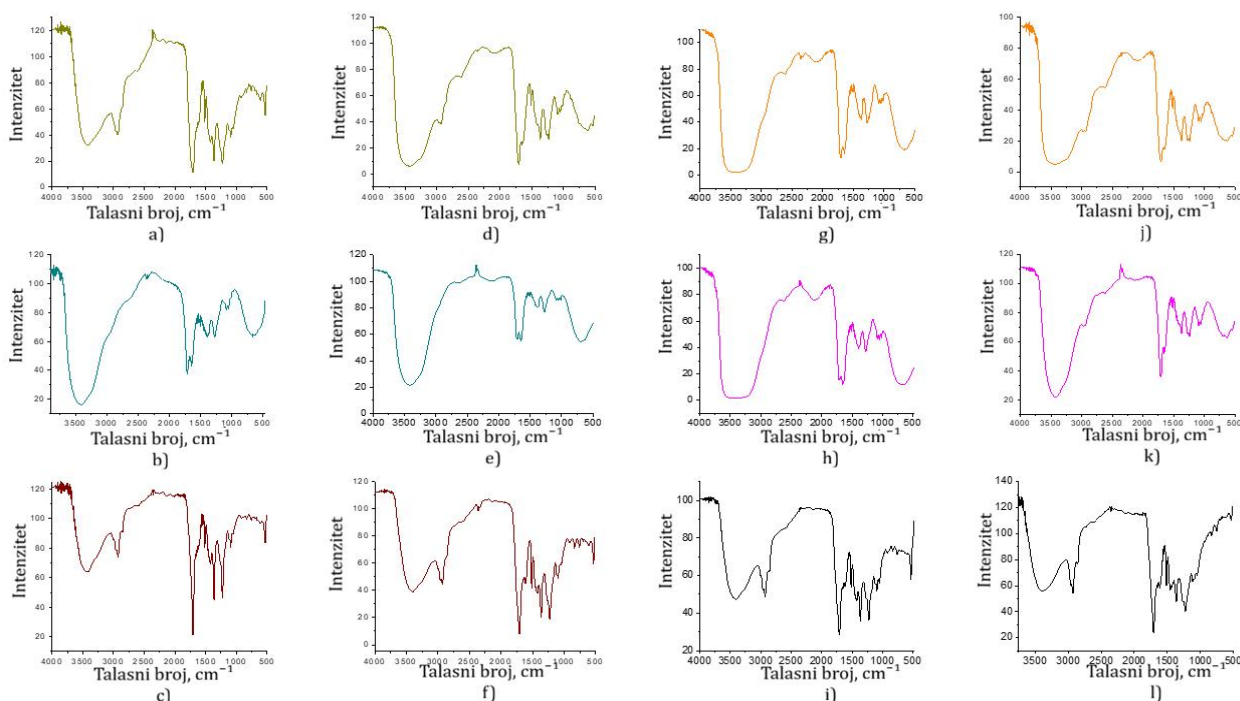
i fenola, tipičnih produkata razgradnje lignina (Zhang i dr., 2022). Proširenje ove trake, naročito iznad 3500 cm^{-1} , može se povezati sa prisustvom vode (Zhang i dr., 2022), što je u skladu sa većim sadržajem vlage u uzorcima bez acetona.

U oblasti $1650\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ uočena je traka karakteristična za istezanje karbonilne ($\text{C}=\text{O}$) veze, što ukazuje na prisustvo ketona, aldehida i karboksilnih kiselina. Prisustvo zasićenih alifatičnih i aromatičnih C-H veza potvrđeno je u opsegu 2800 do 3000 cm^{-1} , dok trake u oblasti 1500 do 1600 cm^{-1} odgovaraju aromatičnoj $\text{C}=\text{C}$ strukturi. Apsorpcija u opsegu 1000 do 1300 cm^{-1} povezana je sa C-O vezama, što potvrđuje prisustvo alkohola, fenola i estara (Abnisa i dr., 2013; Reyman dr., 2014; Galhano dos Santos i dr., 2017; Lazzari i dr., 2018).

Kod oba tipa kukuruza uočeno je da lake frakcije dobijene u prisustvu acetona pokazuju izraženije i bolje definisane karbonilne trake u poređenju sa frakcijama bez acetona. Ovo ukazuje na veći udeo oksigenovanih, polarnih jedinjenja, što se može pripisati sposobnosti acetona da efikasnije zadrži i kondenzuje ovakve komponente iz pare pirolize. Istovremeno, kod frakcije bez acetona izraženije su alifatične C-H trake, što ukazuje na manje polarniji hemijski sastav.

Povećanje temperature pirolize dovodi do promena u FTIR spektrima, koje se ogledaju u smanjenju intenziteta i sužavanju O-H trake, kao i u povećanju intenziteta aromatičnih $\text{C}=\text{C}$ traka. Ove promene ukazuju na procese dehidracije i aromatizacije pri višim temperaturama. Takođe, pri višim temperaturama uočene su izraženije karbonilne trake i kompleksnije spektri, što sugeriše formiranje stabilnijih aromatičnih i kiseoničnih jedinjenja, kao i intezivniju termičku razgradnju biopolimera. Teške frakcije pokazuju nešto malo složenije spektre, što je u skladu sa prisustvom jedinjenja veće molekulske mase.

Upoređivanjem dva tipa kukuruza uočene su manje, ali konzistentne razlike. Uzorci Kz pokazuju izraženije aromatične trake i kompleksniji region *otiska*, što može ukazivati na nešto veći udeo aromatičnih struktura. Nasuprot tome, kod pojedinih Kn uzoraka izraženije su O-H i alifatične C-H trake, što ukazuje na veći udeo lakših, oksigenovanih i alifatičnih komponenti.



Slika 11. FTIR analiza kukuruza Kn na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$: (a) LF-Ac; (b) LF; (c) TF; kukuruz Kn na $500\text{ }^{\circ}\text{C}$: (d) LF-Ac; (e) LF; (f) TF; kukuruz Kz na $400\text{ }^{\circ}\text{C}$: (g) LF-Ac; (h) LF; (i) TF; kukuruz Kz na $500\text{ }^{\circ}\text{C}$: (j) LF-Ac; (k) LF; (l) TF (prilagođeno iz Isailović i dr., 2025).

Rezultati FTIR analize u saglasnosti su sa rezultatima GC-MS analize i elementarnog sastava, jer potvrđuju prisustvo hidroksilnih, karbonilnih i aromatičnih funkcionalnih grupa identifikovanih u bioulju. Uočene promene u intezitetu O–H i C=O traka dodatno ukazuju na uticaj vlage, temperature i prisustva acetona na hemijski sastav, što je u skladu sa promenama u sadržaju kiseonika i gornjoj toplotnoj moći. Time FTIR analiza potvrđuje da smanjenje oksigenisanosti i vlage, uz povećanje aromatičnosti, dovodi do poboljšanja energetskih svojstava bioulja.

5.4.3. GC-MS analiza hemijskog sastava bioulja dobijenog u peći Nabertherm

Detaljan hemijski sastav tečnih frakcija analiziran je GC-MS metodom i upoređen sa rezultatima iz literature. Ova metoda omogućava identifikaciju pojedinačnih jedinjenja i uvid u kompleksnost sastava bioulja, kao i raspodelu različitih klasa jedinjenja (*Benedini i dr., 2024*). Identifikovana jedinjenja klasifikovana su u sledeće grupe: alkoholi, aldehidi, alifatična i aromatična jedinjenja, azotna jedinjenja, ketoni, kiseline, fenolna jedinjenja i ostale komponente (*Isailović i dr., 2025*). Analiza je sprovedena kvalitativno, pri čemu je prisustvo u pojedinim frakcijama prikazano u Tabeli 15 za dve temperature (400 i 500 °C), sa i bez primene acetona. Takođe, potvrđeno je da nakon isparavanja acetona njegovi tragovi nisu detektovani u bioulju.

Tabela 15. Analiza prema klasama jedinjenja izražena kao zastupljenost u uzorcima: Kn i Kz na 400 i 500 °C: laka frakcija sa acetonom (LF-Ac), laka frakcija bez rastvarača (LF) i teška frakcija (TF) (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2025*)

Klase jedinjenja, %	Kukuruz Kn						Kukuruz Kz					
	400 °C			500 °C			400 °C			500 °C		
	LF-Ac	LF	TF	LF-Ac	LF	TF	LF-Ac	LF	TF	LF-Ac	LF	TF
Kiseline	0	0	0	4	10	0	0	5	0	4	5	0
Alkoholi	17	7	13	8	11	12	0	10	9	8	5	11
Aldehidi	8	15	0	9	11	0	12	10	0	9	6	0
Alifatična	0	7	0	9	5	0	0	5	8	9	6	5
Aromatična	17	7	33	13	11	29	12	15	17	13	11	26
Azotova jedinjenja	0	7	0	0	0	0	0	5	8	0	0	0
Ketoni	0	14	7	22	26	12	0	15	8	22	39	21
Fenolna jedinjenja	50	36	47	26	26	41	63	30	50	26	28	37
Druge	8	7	0	9	0	6	13	5	0	9	0	0

Analizom identifikovanih jedinjenja može se uočiti da su fenolna jedinjenja, uključujući fenol i njegove metoksi-derivate (Tabela 16), prisutna u gotovo svim frakcijama i pri svim uslovima, što ukazuje na dominantan doprinos lignina u formiranju bioulja. Ova jedinjenja predstavljaju najzastupljeniju i najstabilniju grupu, što je u skladu sa poznatim mehanizmima razgradnje lignocelulozne biomase (*Sun i dr., 2022; Lu i Gu., 2022*).

Pored fenolnih jedinjenja, u značajnoj meri su zastupljeni i ketoni i aldehidi, posebno u lakim frakcijama. Prisustvo jedinjenja kao što su ciklopentanon, metil-ciklopentanon, pentanal i heksaidenal ukazuju na intezivnu razgradnju celuloze i hemiceluloze, pri čemu nastaju lakša oksigenisana jedinjenja niže molekulske mase (*Sun i dr., 2022; Lu i Gu., 2022*).

Upoređivanjem dva tipa kukurza može se uočiti da uzorak Kn pokazuje raznovrsniji sastav sa umerenim udelom različitih klasa jedinjenja, dok uzorak Kz, posebno na nižoj temperaturi, karakteriše izraženija dominacija fenolnih jedinjenja. Sa povećanjem temperature kod oba uzorka dolazi do povećanja udela ketona i aldehida, što govori o intezivnijoj termičkoj razgradnji biomase.

Tabela 16. Identifikovana jedinjenja u lakoj frakciji sa acetonom (LF-Ac), lakoj frakciji bez rastvarača (LF) i teškoj frakciji (TF), na 400 i 500°C, za uzorke Kn i Kz (prilagođeno iz *Isailović i dr., 2025*)

Jedinjenja	Kukuruz Kn						Kukuruz Kz					
	LF-Ac		LF		TF		LF-Ac		LF		TF	
	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C
Metil-glikolat	-	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-
Pentanon	-	-	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-
Razgranati oktan	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Pentametilheptan	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Pentanal	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-
Ciklopentanon	-	+	-	-	-	-	-	+	-	+	-	-
Furankarboksaldehid	+	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-
Metil-1H-pirazol	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Oktanol	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Furanmetanol	-	+	-	-	-	+	-	+	+	-	-	+
Etilbenzen	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+
Metilciklopentenon	-	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	+
Dimetilheksadien	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Tetrametilciklobuten	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Alfa, beta-krotonolakton	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-
Metilfurankarboksaldehid	-	+	-	+	-	-	-	+	-	+	-	-
Metilciklopentenon	-	+	-	+	-	-	-	+	-	+	-	+
Heksadienal	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Fenol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Anilin	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Hidroksimetilciklopentenon	-	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Dimetilciklopentenon	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
Metilfenol	-	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Benzenmetanol	-	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Metoksifenol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Etil-hidroksiciklopentenon	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-
Dimetil-fenol	-	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+	+
Etil-fenol	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hidroksimetil-anizol	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Benzen-diol	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Dihidro-benzofuran	+	+	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-
Metoksi-benzenetanol	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	+	+
Etilgvajakol	+	+	-	-	+	+	-	+	-	+	-	+
Metoksivinilfenol	-	+	-	-	-	+	-	+	-	-	-	+
Hidroksimetilacetofenon	+	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Dimetoksifenol	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
Hidroksimetoksibenzoeva kiselina	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Trimetoksibenzen	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-
Metoksipropenilfenol	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+
Di-terc-butilfenol	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-
Dodecen	-	+	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+
Sulfonilbisbenzen	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-

+ označava da je jedinjenje identifikovano u datoj frakciji, a - da jedinjenje nije identifikovano u datoj frakciji

Teške frakcije kod oba uzorka pokazuju izražen fenolno-aromatičan karakter, sa prisustvom kompleksnijih jedinjenja veće molekulske mase, dok su lake frakcije bogatije lakšim oksigenovanim jedinjenjima. Ova razlika jasno pokazuje da se, frakcionisanjem proizvoda tokom pirolize, stabilnija i teža jedinjenja zadržavaju u teškim frakcijama. Uticaj acetona ogleda se u promeni raspodele jedinjenja u lakim frakcijama. U prisustvu acetona

primećen je veći udeo fenolnih i aromatičnih jedinjenja, dok frakcije bez acetona sadrže veći udeo ketona i aldehida. Može se zaključiti da aceton selektivno deluje, pri čemu favorizuje kondenzaciju i zadržavanje polarnih jedinjenja tokom procesa.

Dakle, rezultati pokazuju da postoji jasna razlika gde teške frakcije imaju dominantno fenolno-aromatični karakter, dok sastav lakih frakcija zavisi od uslova kondenzacije, odnosno prisustva acetona. Ovakvo ponašanje u skladu je sa literaturnim podacima, gde lignin doprinosi formiranju fenolnih i aromatičnih jedinjenja, dok celuloza i hemiceluloza daju aldehide, kiseline, ketone i furane (*Sun i dr., 2022; Lu i dr., 2022*). Takođe, aceton nije pokazao jasan uticaj na ukupnu raznovrsnost jedinjenja, ali je uticao na selektivnost procesa, favorizujući fenolna, aromatična i druga polarna jedinjenja (*Zhang i dr., 2021*). Kao rezultat toga, u frakcijama dobijenim sa acetonom, primećen je manji broj identifikovanih jedinjenja, ali i izraženija zastupljenost određenih klasa.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da povećanje temperature doprinosi formiranju lakših kiseoničnih jedinjenja, dok fenolna jedinjenja ostaju dominantna u teškim frakcijama. Dodatno, stalno prisustvo fenola i metoksi-fenolnih jedinjenja u svim uzorcima potvrđuje njihovu ključnu ulogu u hemijskom sastavu bioulja i stabilnost tokom procesa pirolize (*Zhang i dr., 2022*).

Rezultati GC-MS analize u saglasnosti su sa FTIR analizom i elementarnim sastavom, jer potvrđuju prisustvo dominantnih kiseoničnih funkcionalnih grupa, uključujući fenolna, karbonilna i aromatična jedinjenja u bioulju. Identifikacija fenola i njihovih derivata GC-MS metodom direktno je potvrđena FTIR spektrima kroz izražene O-H i aromatične C=C trake, dok prisustvo aldehida i ketona odgovara detektovanim karbonilnim grupama.

Elementarni sastav dodatno potvrđuje ove nalaze, jer viši sadržaj kiseonika i vlage u pojedinim frakcijama u korelaciji je sa većim udelom kiseoničnih jedinjenja koja su identifikovana GC-MS analizom, što se odražava i na niže vrednosti gornje toplotne moći. Nasuprot tome, frakcije sa većim sadržajem ugljenika i nižim O/C odnosom, posebno one dobijene sa acetonom, pokazuju veći udeo fenolnih i aromatičnih jedinjenja, što doprinosi njihovoj većoj energetske vrednosti.

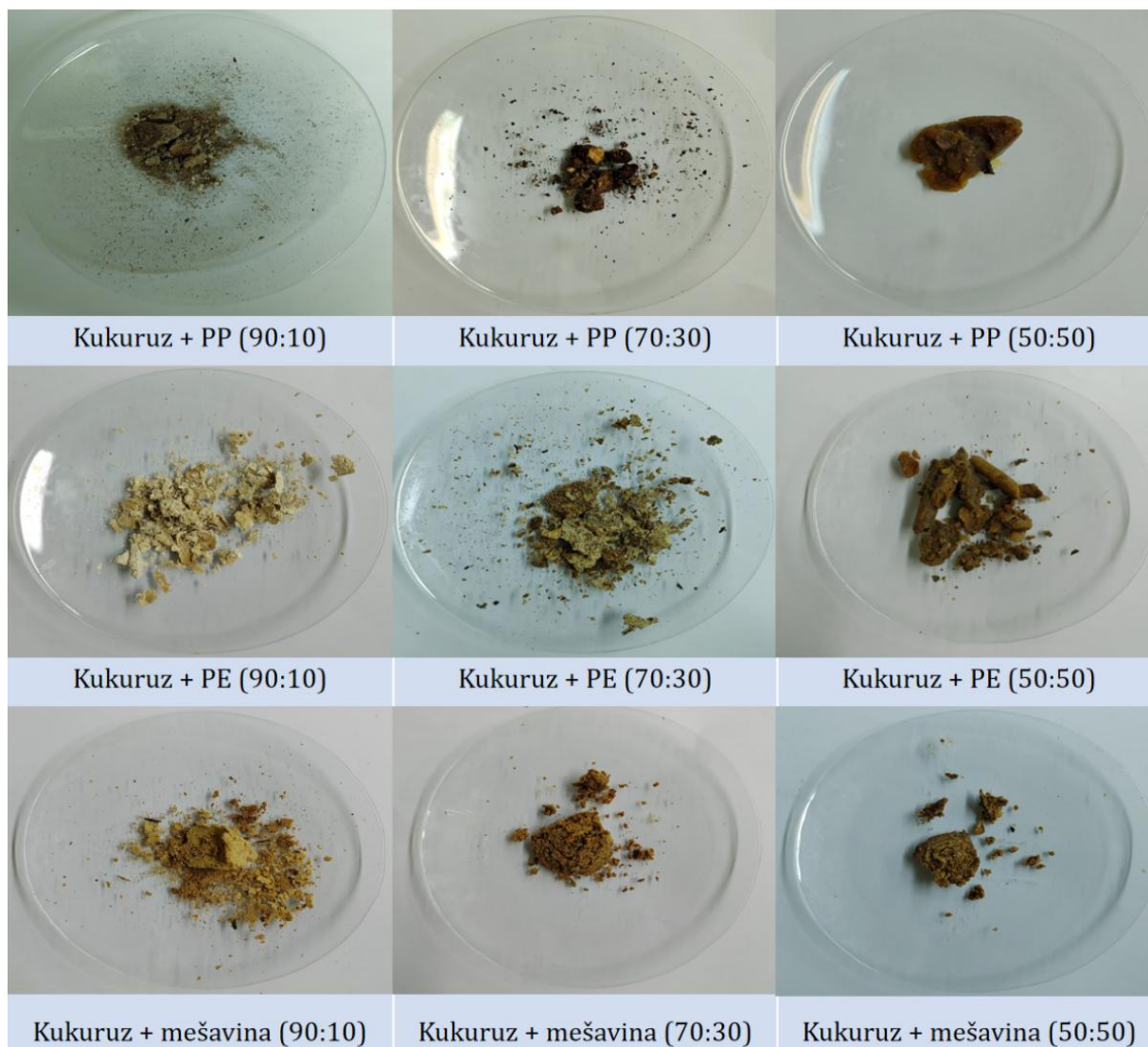
Uticaj temperature, uočen kroz povećanje udela ketona i aromatičnih jedinjenja u GC-MS analizi, u skladu je sa FTIR dokazima o aromatizaciji i smanjenju hidroksilnih grupa, kao i sa poboljšanjem energetskih svojstava bioulja. Istovremeno, niži sadržaj vlage i smanjena kiseoničnost u ovim frakcijama dodatno doprinose povećanju stabilnosti i kvaliteta goriva.

Razdvajanje proizvoda pirolize na lake i teške frakcije omogućava jasno razlikovanje njihovog hemijskog sastava, pri čemu teške frakcije karakterišu stabilnija fenolno-aromatična jedinjenja, a lake frakcije lakša kiseonična jedinjenja. Primena acetona i viša temperatura pirolize (500 °C) doprinose povećanju kvaliteta bioulja kroz smanjenje sadržaja vlage i kiseoničnosti, kao i povećanje gornje toplotne moći. Stoga se kombinacija fracionisanja, upotrebe rastvarača i povišene temperature može smatrati optimalnim pristupom za dobijanje bioulja sa poboljšanim energetskim i hemijskim svojstvima.

5.5. Rezultati karakterizacije kopirolitičkog ulja

U sledećem koraku, cilj je bio ispitivanje uticaja dodatka plastičnog materijala (bogatog ugljenikom i vodonikom) na biomasu, kao i na kvalitet proizvoda kopirolize. Kao što je navedeno u eksperimentalnom delu, kopiroliza je izvedena na 500 °C u peći Nabertherm. Prema šemi prikazanoj na Slici 5, mešan je uzorak Kn u različitim masenim odnosima sa tri vrste plastike (PP, PE i PS), kao i sa njihovom mešavinom. Odabrano je korišćenje jednog uzorka kukuruza kako bi se ispitaio uticaj dodatka plastike na proizvode pirolize, kao i eventualna pojava sinergijskog efekta. Izračunati su prinosi sve tri frakcije (tečne, čvrste i gasovite) nakon kopirolize, kao i ostatak koji se formira nakon hlađenja kopirolitičkog ulja i

koji predstavlja polimerizovani proizvod. On je izdvojen ceđenjem na filter papiru (plava traka), ostavljen da se osuši, nakon čega je izmerena njegova masa (Slika 12).



Slika 12. Polimerizovana masa koja se izdvaja nakon hlađenja kopirolitičkog ulja.

Rezultati prinosa sve tri frakcije i ostatka prikazani su u Tabeli 17, zajedno sa prinom biomase pojedinačno, radi lakšeg poređenja i uočavanja uticaja na prinos frakcija dodatkom plastičnog materijala. Može se primetiti da biomasa u kombinaciji sa polistirenom ne pokazuje gubitak mase, odnosno ne dolazi do formiranja polimerizovanog ostatka. Kod kombinacije biomase i polipropilena, pri različitim udelima, uočava se porast ostatka sa povećanjem udela polipropilena, dok se sličan trend primećuje i kod kombinacija s polietilenom. U slučaju mešavine plastike, najveći ostatak (4,82%) ostvaren je pri masenom odnosu biomasa:mešavina 70:30, dok je pri 50% mešavine taj ostatak nešto manji. Ovi rezultati ukazuju da ne postoji jasan linearan trend između udela mešavine plastike i ostatka koji se formira tokom hlađenja ulja. Takođe, ostatak je generalno manji u odnosu na dodatak čistog polipropilena i polietilena, što se može objasniti prisustvom polistirena, koji ne doprinosi ostatku. Razlog pojave ostatka ukazuje da temperatura kopirolize nije dovoljna za potpunu razgradnju proizvoda, usled čega dolazi do njihove naknadne polimerizacije tokom hlađenja.

Analiza pokazuje da dodatak 10% polipropilena daje prinos tečne frakcije od 46,33%, dok se sa povećanjem udela polipropilena prinos smanjuje. Istovremeno, dolazi do porasta udela gasovite frakcije, dok kod čvrste frakcije ne postoji jasan trend. Dodatkom polietilena

uočava se sličan trend - smanjenje prinosa tečne i čvrste frakcije sa povećanjem udela PE, uz istovremeno porast gasovite frakcije. Najveći prinos tečne frakcije (oko 60%) ostvaruje se pri dodatku 10% polietilena.

Tabela 17. Prikaz prinosa tečne, čvrste i gasovite frakcije, kao i ostatka pri kopirolyzi kukuruza Kn sa polipropilenom (PP), polietilenom (PE), polistirenom (PS) i mešavinom plastika u različitim masenim odnosima (prilagođeno iz *Vukićević i dr., 2026*)

Kukuruz Kn	Tečna frakcija, maseni %	Čvrsta, maseni %	Gasovita frakcija, maseni %	Ostatak, maseni %
Biomasa kukuruza Kn	33,5	30,63	47,57	0
+ 10% PP	46,33	27,28	25,28	1,12
+ 30% PP	14,86	28,15	55,26	1,74
+ 50% PP	14,72	16,93	59,16	9,19
+ 10% PE	59,99	30,40	8,33	1,29
+ 30% PE	58,45	29,72	9,53	2,30
+ 50% PE	23,12	26,46	40,88	9,54
+ 10% PS	32,60	18,07	49,33	0
+ 30% PS	43,25	19,06	37,69	0
+ 50% PS	47,88	14,71	37,41	0
+ 10% mešavina	48,94	30,52	18,25	2,29
+ 30% mešavina	42,82	28,42	23,94	4,82
+ 50% mešavina	35,63	22,33	37,59	4,59

Sa porastom udela polistirena dolazi do povećanja prinosa tečne frakcije i smanjenja gasovite frakcije, dok kod čvrste faze nema izraženog trenda. Dodatkom mešavine plastike uočava se smanjenje prinosa tečne i čvrste frakcije sa povećanjem udela, uz porast gasovite frakcije. Najveći prinos tečne frakcije (48,94%) ostvaren je pri dodatku 10% mešavine.

Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da se najveći prinos tečne frakcije postiže pri nižim udelima plastike, posebno polietilena i polipropilena, dok veći udeo polistirena dodatno doprinosi povećanju prinosa tečne frakcije. Slično važi i za čvrstu frakciju, gde niži udeli plastike daju povoljnije rezultate. Rezultati su u skladu sa navodima iz literature (*Paradela i dr., 2009; Oyedun i dr., 2013*), gde se ističe da dodatak poliolefina povećava prinos tečne frakcije pri nižim udelima. Ponašanje polistirena, gde ne dolazi do značajnog formiranja čvrstog ostatka, potvrđeno je u ranijim istraživanjima (*Maafa, 2021*). Nelinearno ponašanje mešavine plastike objašnjava se složenim međusobnim interakcijama komponenti (*Seah i dr., 2023; Jovančićević i dr., 2024*). Uočeni trendovi potvrđuju postojanje sinergijskih efekata pri manjim udelima plastike, kao i složeno ponašanje mešavine, što je već ranije zabeleženo u sličnim sistemima (*Mo i dr., 2023*).

U Tabeli 18 prikazane su karakteristike tečnih proizvoda kopirolyze. Na osnovu sadržaja vlage može se zaključiti da, iako je plastika hidrofobna i ne sadrži vodu, dobijeni rezultati ne pokazuju linearan pad sadržaja vlage sa povećanjem udela plastike. Kod uzoraka sa dodatkom polipropilena primećen je trend porasta sadržaja vlage sa porastom udela polipropilena (1,37 do 5,82%), što govori o tome da deo vode može nastati tokom procesa pirolize, najverovatnije usled sekundarnih reakcija razgradnje kiseoničnih jedinjenja iz biomase. Takođe, moguće je da dolazi do vezivanja vlage u strukturi proizvoda ili kondenzacije lakših kiseoničnih jedinjenja.

Kada je u pitanju dodatak polietilena, sadržaj vlage znatno je viši u odnosu na polipropilen (11,74 do 13,16% za 10% i 30% polietilena), bez jasnog trenda opadanja sa povećanjem udela plastike. Ovo ukazuje da biomasa predstavlja dominantan izvor vode, ali i da se tokom procesa generišu dodatne količine vode usled razgradnje biomase. S obzirom na to da je u prethodnoj tabeli (Tabela 17) pokazano da dodatak polietilena dovodi do većeg prinosa gasovite frakcije, može se pretpostaviti da deo reakcija vodi ka formiranju gasovitih i

vodenih produkata, dok se manji deo ugljenika zadržava u tečnoj fazi.

Tabela 18. Karakterizacija tečnih proizvoda koprolize kukuruza Kn i polipropilena (PP), polietilena (PE), polistirena (PS) i mešavine plastika u različitim procentima

Kukuruz Kn	Udeo vlage, maseni %	Sadržaj pepela, maseni %	pH	Elementarna analiza, maseni %					Gornja toplotna moć, MJ/kg
				C	H	O	N	S	
+ 10% PP	1,37	0,05	4,24	59,01	7,47	31,27	2,10	0,15	28,13
+ 30% PP	2,17	0,08	4,38	60,62	8,16	28,96	2,11	0,14	29,12
+ 50% PP	5,82	0,12	4,61	55,15	8,01	35,42	1,33	0,09	27,12
+ 10% PE	11,74	0,05	3,71	42,33	8,47	48,03	0,63	0,54	21,67
+ 30% PE	13,16	0,00	4,59	45,11	8,76	45,47	0,59	0,07	23,28
+ 50% PE	12,61	0,00	4,39	42,54	8,28	48,52	0,62	0,04	22,59
+ 10% PS	25,34	0,09	3,37	37,80	8,47	52,80	0,88	0,05	23,58
+ 30% PS	6,80	0,00	3,66	32,97	8,39	57,59	0,92	0,17	24,36
+ 50% PS	3,44	0,09	5,04	58,90	8,39	32,09	0,68	0,00	28,19
+ 10% mešavina	20,28	0,00	4,01	42,50	9,07	47,72	0,70	0,01	19,59
+ 30% mešavina	12,10	0,00	3,97	47,00	8,65	43,68	0,66	0,02	22,86
+ 50% mešavina	15,46	0,04	3,87	56,48	8,79	34,07	0,65	0,01	30,38

Dodatkom polistirena uočava se izražen pad sadržaja vlage sa povećanjem njegovog udela (sa 25,34 na 3,44%), što je u skladu sa očekivanjima, s obzirom na to da polistiren ne sadrži kiseonik i tokom pirolize daje uglavnom aromatične ugljovodonike, bez formiranja vode. Kod mešavine plastike ne uočava se jasan trend promene sadržaja vlage, što potvrđuje složene međusobne interakcije komponenti sistema, gde različite vrste plastike imaju različite efekte.

Poređenjem sa sadržajem vlage bioulja dobijenog pirolizom kukuruza u peći Carbolite (poređenje sa ovom frakcijom zbog toga što je prikupljena ukupna frakcija, za razliku od peći Nabertherm gde su frakcija razdvajane) (23,06%), može se videti da dodatak plastike generalno dovodi do smanjenja sadržaja vlage, posebno kod polipropilena i polietilena, dok kod polistirena pri nižem udelu dolazi do odstupanja, ali se sa povećanjem njegovog udela vlaga značajno smanjuje. Ukupno posmatrano, dodatak plastike ima pozitivan efekat na smanjenje sadržaja vlage u kopirolitičkom ulju, što je značajno sa aspekta stabilnosti i energetske vrednosti proizvoda.

Sadržaj pepela, koji potiče iz mineralne komponente biomase, veoma je nizak kod svih uzoraka i manji je od 0,12%. Kako plastika praktično ne sadrži mineralne materije, sa povećanjem njenog udela dolazi do razblaženja pepela, odnosno, njegovog smanjenja ili zadržavanja na minimalnim vrednostima. Poređenjem sa biouljem kukuruza (0,07%) može se zaključiti da dodatak plastike nije imao značajan uticaj na sadržaj pepela, ali doprinosi njegovoj stabilizaciji na niskim vrednostima.

Vrednost pH pokazuje da se dodatkom plastike menja kiselost kopirolitičkog ulja, odnosno, da se smanjuje. Kod polipropilena dolazi do blagog porasta pH vrednosti sa povećanjem udela plastike, što govori o smanjenju udela kiselih komponenti ulja. Kod polietilena ne postoji jasan trend, dok se kod polistirena javlja značajan porast pH vrednosti (od 3,37 do 5,04), što predstavlja najvišu izmerenu vrednost i ukazuje na formiranje stabilnijih, manje kiselih aromatičnih jedinjenja. Kod mešavine plastike vrednosti pH su relativno slične, sa blagim padom, što potvrđuje da različite komponente mešavine imaju različite efekte na kiselost sistema.

Elementarnim sastavom primećen je visok sadržaj ugljenika u svim uzorcima. Kod dodatka polipropilena ne uočava se jasan trend, ali su vrednosti ugljenika relativno visoke (55 do 60%), što je posledica visokog sadržaja ugljenika u polipropilenu. Kod polietilena formiraju se intezivno gasoviti proizvodi, kako je već uočeno u Tabeli 18, gde deo ugljenika prelazi u gasovitu fazu. Kod polistirena dolazi do značajnog porasta sadržaja ugljenika pri 50% polistirena (58,90%), što je u skladu sa visokim udelom aromatičnih struktura u tečnoj fazi. Kod mešavine plastike uočava se jasan trend porasta sadržaja ugljenika sa povećanjem udela plastike (od 42,50 do 56,48%), što direktno utiče na povećanje energetske vrednosti proizvoda.

Sadržaj vodonika kretao se u uskom opsegu od 7,47 do 9,07%, bez izraženog trenda sa promenom udela plastike, ali sa blagim porastom u odnosu na bioulje kukuruza (6,40%). Ovakvo ponašanje može da se protumači kao delimično obogaćivanje ulja vodonikom, ali i da deo vodonika učestvuje u formiranju gasovitih proizvoda. Sa druge strane, sadržaj kiseonika je zavisio od uticaja vrste plastike. Kod polistirena i mešavine plastike uočava se jasan trend smanjenja sadržaja kiseonika sa povećanjem udela plastike, što je očekivano jer plastika ne sadrži kiseonik. Kod polipropilena nema jasnog trenda dok kod polietilena dolazi do povećanja sadržaja kiseonika u odnosu na biomasu, što nije očekivano. Ovo se može objasniti činjenicom da polietilen favorizuje formiranje gasovitih proizvoda, pa kiseonična jedinjenja iz biomase ostaju koncentrisana u tečnoj fazi.

Odnos vodonika i ugljenika (H/C), kao i odnos ugljenika i kiseonika (C/O), predstavlja ključne pokazatelje kvaliteta tečnih proizvoda koprolize, jer ima direktan uticaj na hemijsku strukturu i energetske vrednosti goriva. U analiziranim uzorcima vrednosti H/C odnosa kreću se u relativno uskom opsegu, bez izraženog linearnog trenda sa povećanjem udela plastike, što znači da, iako plastika sadrži visok udeo vodonika, deo vodonika učestvuje u formiranju lakših gasovitih produkata, čime se ograničava njegovo povećanje u tečnoj fazi. Sa druge strane, odnos C/O pokazuje znatno izraženiji trend, posebno kod dodatka polistirena i mešavine plastike, gde sa porastom udela plastike dolazi do povećanja C/O odnosa usled smanjenja sadržaja kiseonika i povećanja sadržaja ugljenika. Ovo je od posebnog značaja, jer veći C/O odnos ukazuje na manji sadržaj kiseoničnih jedinjenja, što znači veća stabilnost, manja kiselost i veća toplotna moć goriva. Kod uzoraka sa dodatkom polietilena, iako se očekuje smanjenje sadržaja kiseonika, uočeno je njegovo povećanje u tečnoj fazi, što dovodi do nižeg C/O odnosa i ukazuje na to da kiseonična jedinjenja iz biomase ostaju dominantna u tečnoj frakciji. Ukupno posmatrano, povećanje C/O odnosa i stabilan H/C odnos potvrđuju da dodatak plastike, naročito polistirena i mešavine plastike, doprinosi poboljšanju kvaliteta koproličkog ulja, čineći ga hemijski sličnijim konvencionalnim tečnim gorivima.

Sadržaj azota je nizak (0,59 do 2,11%) i značajno je manji u odnosu na bioulje kukuruza (14,83%), što govori o tome da dodatak plastike dovodi do razblaženja azotnih jedinjenja. Ovo je povoljno sa aspekta smanjenja emisije NO_x jedinjenja pri sagorevanju. Sadržaj sumpora je takođe nizak (<0,17%) i manji u odnosu na biomasu (0,70%), što potvrđuje da dodatak plastike doprinosi smanjenju potencijalnih emisija SO_x i smanjenju problema sa korozijom.

Gornja toplotna moć kreće se u opsegu od 19,59 do 30,38 MJ/kg i direktno je povezana sa sadržajem ugljenika i kiseonika. Kod polistirena i mešavine plastike uočava se jasan trend rasta toplotne moći sa povećanjem udela plastike, što je posledica povećanja sadržaja ugljenika i smanjenja kiseonika. Kod polipropilena i polietilena ne postoji jasan trend, ali se može uočiti da polietilen daje niže vrednosti, što je u skladu sa većim udelom gasovite frakcije i manjim zadržavanjem ugljenika u tečnoj fazi. Smanjenje sadržaja kiseonika generalno doprinosi povećanju toplotne moći, dok povećanje vlage deluje suprotno, što objašnjava varijacije u rezultatima.

Posmatrajući sve analizirane parametre, može se uočiti jasna međusobna povezanost

hemijskog sastava i energetske svojstava kopirolitičkog ulja, što je u skladu sa navodima iz literature (Paradela i dr., 2009; Oyedun i dr., 2013; Mo i dr., 2023). Dodatak plastike generalno dovodi do smanjenja sadržaja vlage i pepela, čime se poboljšava kvalitet ulja, iako promene sadržaja vlage ne prate uvek linearni trend zbog složenih reakcija razgradnje biomase i formiranja vode tokom procesa (Paradela i dr., 2009). Istovremeno, povećanje pH vrednosti, posebno kod dodatka polistirena, ukazuje na smanjenje kiselosti usled redukcije kiseoničnih jedinjenja, što je direktno povezano sa promenama u elementarnom sastavu (Mo i dr., 2023). Naime, povećanje sadržaja ugljenika i smanjenje sadržaja kiseonika, naročito kod sistema sa polistirenom i mešavinom plastike, dovodi do porasta C/O odnosa, što je u literaturi prepoznato kao ključni indikator poboljšanja kvaliteta bioulja, uključujući veću stabilnost i energetske vrednost (Oyedun i dr., 2013).

Sa druge strane, odnos H/C ostaje relativno stabilan, što potvrđuje da deo vodonika iz plastike učestvuje u formiranju gasovitih proizvoda, kako je i zabeleženo u ranijim istraživanjima (Paradela i dr., 2009). Nizak sadržaj azota i sumpora kod svih uzoraka govori o potencijalno niskoj emisiji NO_x i SO_x čime se dodatno poboljšavaju ekološke karakteristike goriva (Mo i dr., 2023). Sve ove promene direktno se reflektuju na gornju toplotnu moć, koja raste sa povećanjem sadržaja ugljenika i smanjenjem kiseonika i vlage, dok veći udeo gasovitih proizvoda i zadržavanje kiseoničnih jedinjenja u tečnoj fazi, kao kod sistema sa polietilenom, dovode do nižih energetske vrednosti (Paradela i dr., 2009; Oyedun i dr., 2013). U skladu sa literaturom, može se zaključiti da kombinacija višeg C/O odnosa, smanjenog sadržaja heteroelemenata i kontrolisanog H/C odnosa predstavlja ključ za dobijanje kvalitetnijeg kopirolitičkog ulja (Mo i dr., 2023). U tom kontekstu, uzorci sa većim udelom polistirena i mešavine plastike pokazuju najpovoljniji balans između hemijskog sastava, smanjene kiselosti, niskog sadržaja nepoželjnih elemenata i visoke gornje toplotne moći, čime se izdvajaju kao najpogodnije kombinacije sa aspekta energetske i ekološke svojstava.

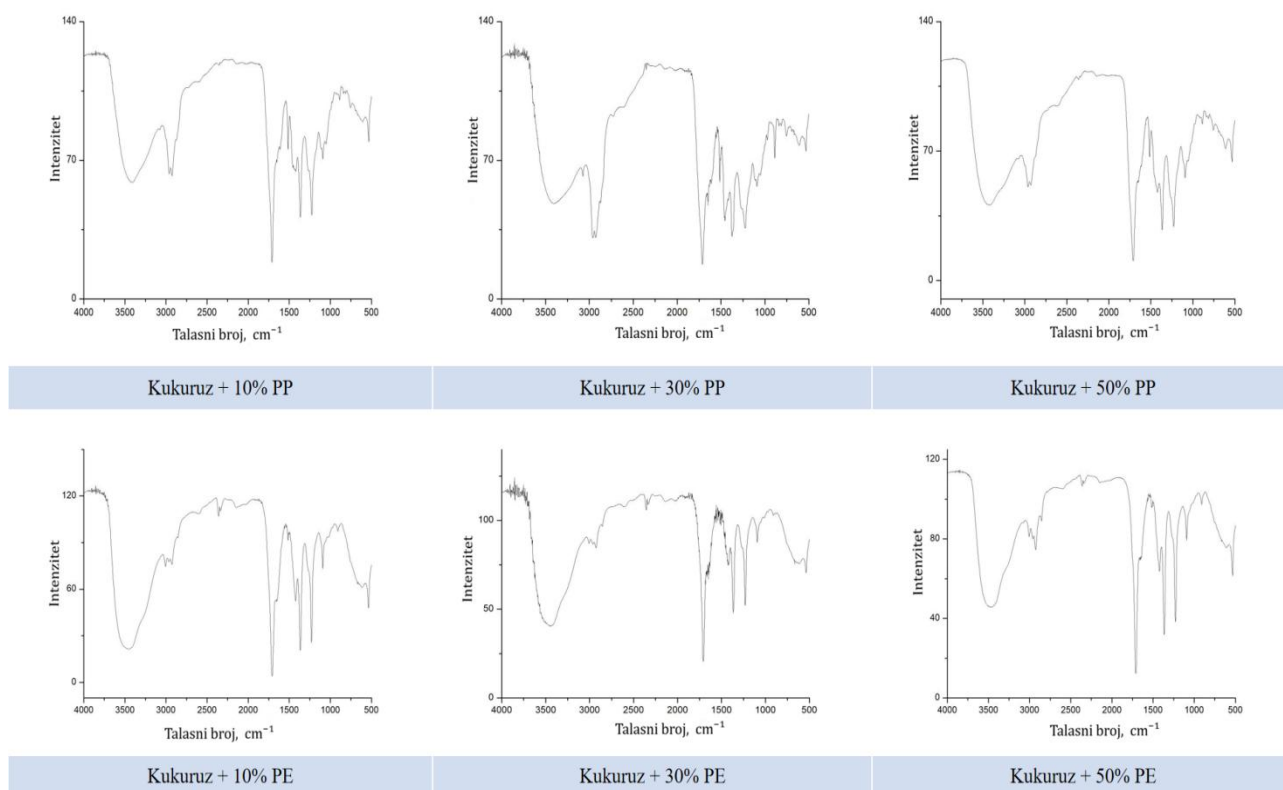
5.5.1. Rezultati FTIR analize kopirolitičkog ulja

Na svim prikazanim FTIR spektrima (Slike 13 i 14) osnovu *matrice* spektra i dalje dominantno određuje bioulje iz lignocelulozne komponente, što se ogleda kroz karakteristične apsorpcione zone. Uočava se široka traka O–H (oko 3200–3600 cm⁻¹), koja potiče od vode, alkohola i fenola; zatim, alifatični C–H istezaj (2850–2960 cm⁻¹; –CH₃/–CH₂– iz alifatičnih ugljovodonika), izražena karbonilna zona (750–1650 cm⁻¹), koja potiče od ketona, aldehida, karboksilnih kiselina i estara; aromatična C=C zona (1500–1620 cm⁻¹), aromata/konjugovanih sistema, delom i ligninskih derivata, kao i *otisak prsta* (900–1300 cm⁻¹), koji potiče od C–O karakteristične za fenole/alkohole/etere, i C–O–C, i različite deformacije C–H. S obzirom na to da su spektri prikazani kao propustljivost, dublji minimumi odgovaraju većoj apsorpciji, odnosno većem udelu odgovarajućih funkcionalnih grupa (Pereira i dr., 2014; Miandan i dr., 2016).

Dodatak plastike u procesu kopirolize utiče na promenu hemijskog sastava ulja ka manje kiseoničnim, a više ugljovodoničnim komponentama. Poliolefini (PE i PP) deluju kao donori vodonika i radikala, čime doprinose redukciji kiseoničnih jedinjenja iz biomase. Ovaj efekat se u FTIR spektrima vidi kao relativno smanjenje intenziteta široke O–H trake i karbonilne zone (oko 1700 cm⁻¹), uz istovremeno povećanje intenziteta alifatičnih C–H traka (2850–2960 cm⁻¹) i njihovih deformacionih oblika (1375–1465 cm⁻¹). Ovakav deoksigenacioni efekat i povećanje udela ugljovodonika u ulju dobro su dokumentovani u literaturi o kopirolizi biomase i plastike (Zhang i dr., 2014; Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023).

Kada se analiziraju uzorci sa različitim udelima polipropilena (Slika 13), može se uočiti i očekivati trend povećanja relativnog doprinosa alifatičnih C–H traka sa porastom udela plastike. Posebno su izražene trake oko 2915–2950 cm⁻¹ (asimetrično istezanje –CH₃/–CH₂–)

i 2840–2870 cm^{-1} (simetrično istezanje), kao i deformacije oko 1455–1465 cm^{-1} (savijanje – CH_2 -/ $-\text{CH}_3$) i oko 1375 cm^{-1} . U oblasti otiska prsta mogu se identifikovati i doprinosi vibracija karakterističnih za polipropilen, iako se oni preklapaju sa C–O opsegom ulja (Xuan i dr., 2023).



Slika 13. FTIR spektri kukuruza i dodatka polipropilena (PP) i polietilena (PE) u različitim masenim procentima.

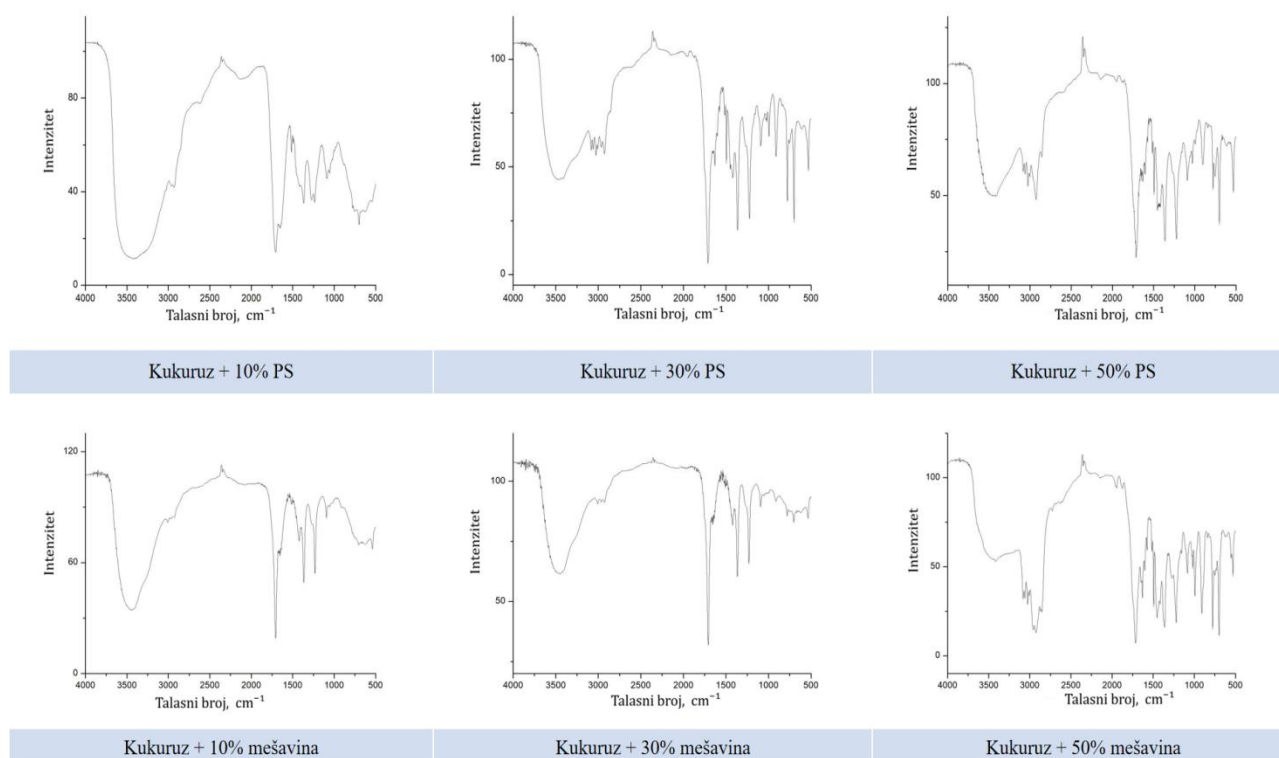
Sa povećanjem udela polipropilena u smeši, uočava se da O–H i karbonilne trake postaju relativno manje dominantne u odnosu na alifatične trake, naročito pri većim udelima plastike (npr. 50%). Ovo se može protumačiti kao povećanje udela ugljovodonika (parafina i olefina) i smanjenje relativnog udela kiseoničnih jedinjenja (fenola, kiselina i karbonila), što je posledica vodonik-donorskog efekta plastike i međusobnih sinergijskih interakcija tokom kopirolize (Zhang i dr., 2014; Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023).

Dodatkom polietilena u različitim odnosima (Slika 13) uočava se sličan trend kao kod polipropilena, ali sa određenim razlikama koje proizilaze iz njegove strukture. Polietilen je linearan polimer tipa $-(\text{CH}_2)_n-$, pa su kod većih udela polietilena izraženije trake karakteristične za $-\text{CH}_2-$ grupe (oko 2848 i 2915 cm^{-1}), kao i deformacije oko 1462 do 1472 cm^{-1} . Posebno su značajne trake u niskofrekventnom području (od 720 do 730 cm^{-1}), koje se pripisuju dugim metilenskim lancima i postaju izraženije sa povećanjem udela polietilena. U regionu ispod 800 cm^{-1} primećuje se naglašeniji alifatični karakter, dok su trake koje odgovaraju C–O vezama (od 1000 - 1260 cm^{-1}) relativno manje izražene. Ovakvi rezultati su u skladu sa poznatim mehanizmima pirolize polietilena, koji dovode do formiranja zasićenih i nezasićenih ugljovodonika (Popov i Knyazev, 2015; Xuan i dr., 2023).

Kod uzoraka gde je kukuruзу dodat polistiren u različitim odnosima (Slika 14) očekuje se da u FTIR spektrima, pored alifatičnih traka, budu prisutne i trake karakteristične za aromatična jedinjenja. Sa porastom udela polistirena mogu se uočiti izraženije trake aromatičnog C=C istezanja u oblasti oko 1490 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} , zatim aromatični C–H istezaj oko 3025–3080 cm^{-1} (često kao *ramena* na visokofrekventnoj strani alifatičnog C–H regiona), kao i karakteristične aromatične C–H van-ravni deformacije oko 700 i 760 cm^{-1} , koje se

vezuju za monosupstituisane aromatične prstenove tipične za stirenske strukture (Maafa i dr., 2021; Lee i dr., 2025).

U FTIR spektrima na Slici 14 primećuje se da sa povećanjem udela polistirena (od 10% ka 50%) dolazi do postepenog naglašavanja aromatičnog karaktera spektra, pri čemu su zone 1500–1600 cm^{-1} i 650–800 cm^{-1} uočljivije u odnosu na niže udele plastike. Međutim, i pri većim udelima polistirena i dalje su prisutne izražene trake karakteristične za kiseonične funkcionalne grupe biomase, kao što su široka O–H i karbonilna zona, što ukazuje na to da doprinos biomase i dalje značajno utiče na ukupni spektar. Ovakvo ponašanje je u skladu sa literaturom koja pokazuje da koproliroliza biomase i polistirena dovodi do povećanja udela aromatičnijih jedinjenja, ali ne eliminiše u potpunosti kiseonične komponente (Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023).



Slika 14. FTIR spektri kukuruza i dodatka polistirena (PS) i mešavine plastika u različitim procentima.

Kod uzoraka sa dodatkom mešavine plastike (Slika 14), FTIR spektri odražavaju kombinovani doprinos poliolefinskih aromatičnih struktura. Sa povećanjem udela plastike dolazi do postepenog povećanja intenziteta alifatičnih C–H traka (2850–2950 cm^{-1}), kao i uočljivijeg prisustva aromatičnih traka u oblasti 1500–1600 cm^{-1} . Kod uzoraka sa 10% mešavine plastike spektar je i dalje dominantno obeležen karakteristikama bioulja iz biomase, sa izraženim O–H i C=O trakama, uz blago pojačane alifatične signale. Kod 30% mešavine plastike izraženiji su i alifatični i aromatični doprinosi, dok se karbonilna zona javlja kao relativno manje dominantna u odnosu na C–H trake. Kod 50% mešavine plastike spektri pokazuju najizraženiji ugljovodonični karakter, sa najdubljim minimumima u C–H regionu i jasnijim aromatičnim signalima u oblasti 700–800 cm^{-1} , dok su trake koje potiču od kiseoničnih funkcionalnih grupa relativno manje dominantne. Ovakav trend govori o povećanju udela ugljovodonika i smanjenju relativnog doprinosa kiseoničnih jedinjenja usled sinergijskog efekta tokom koprolirolize biomase i plastike (Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023).

Kada se posmatra uticaj dodatka plastike na FTIR analizu, važno je napomenuti da se u

spektrima registruju funkcionalne grupe u tečnoj frakciji, a ne direktno od početnih polimera. Tokom procesa kopiroлизe plastika se razgrađuje u smešu niskomolekulskih ugljovodonika, pri čemu poliolefini dominantno daju parafinske i olefinske strukture, dok polistiren doprinosi formiranju aromatičnih i stirenskih derivata. Zbog toga se u FTIR spektrima ne detektuje plastika kao takva, već njen hemijski potpis kroz odgovarajuće C–H i aromatične vibracije.

Rezultati prikazani na spektrima (Slike 13 i 14) ukazuju da sa povećanjem udela plastike dolazi do izraženijeg ugljovodoničnog karaktera ulja, što se manifestuje jačanjem alifatičnih i/ili aromatičnih traka, uz istovremeno relativno smanjenje dopirnosa kiseoničnih funkcionalnih grupa. Međutim, promene u intenzitetu pojedinih traka, naročito O–H regiona, ne moraju direktno značiti apsolutnu koncentraciju jedinjenja, već mogu biti posledica promena u sastavu faza, sadržaju vode i međusobnoj interakciji komponenti u složenoj smeši. Dodatak plastike može smanjiti udeo vodene faze i kiselih jedinjenja, kao i promeniti ratsvorljivost i raspodelu komponenti u ulju, što utiče na relativni intenzitet FTIR signala. Interpretacija rezultata mora se predstavljati uzimajući u obzir kompleksnost sistema i sinergijske efekte tokom kopiroлизe (*Miandan i dr., 2016; Nardella i dr., 2022; Mo i dr., 2023*).

5.5.2. Rezultati GC-MS analize kopiroličkog ulja

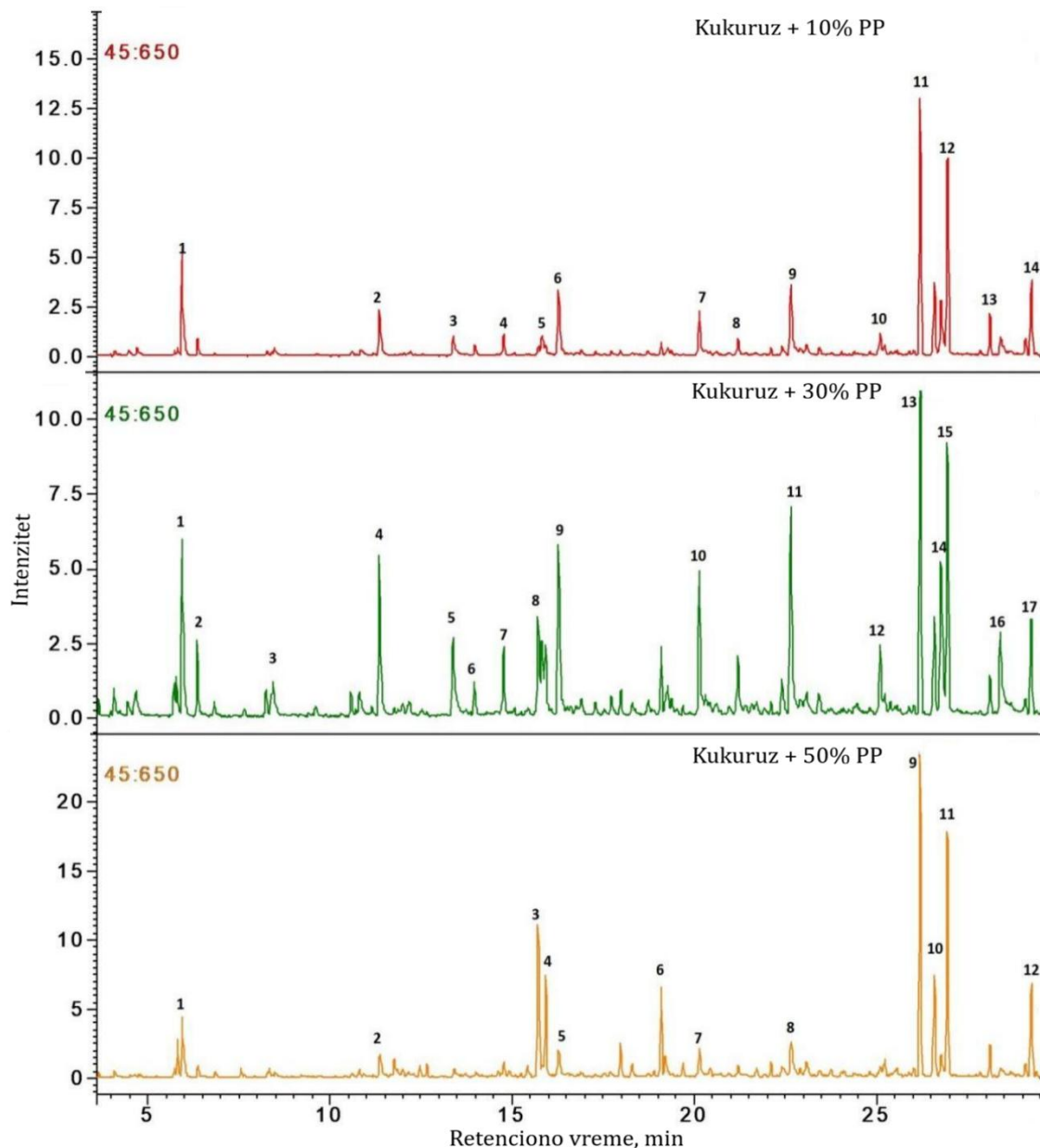
5.5.2.1. Kukururz i polipropilen

Uzorci kopiroličkog ulja su snimljeni GC-MS tehnikom na uređaju Varian 450-GC sa 220-MS, prema uslovima prikazanim u Tabeli 3, a prema dostupnoj biblioteci programa. Praćeni su trendovi *istih pikova* kroz seriju od 10%, 30% i 50% kod svih kopiroličkih tečnih uzoraka. Hromatogrami za uzorak kukuruza i 10%, 30% i 50% polipropilena (PP) su prikazani na Slici 15, a rezultati identifikovanih jedinjenja u Tabeli 19. Na osnovu samih hromatograma vidi se promena sastava sa porastom udela polipropilena: kasniji pikovi (veća retenciona vremena), koji odgovaraju manje polarnim i ugljovodoničnim komponentama, postaju dominantniji, dok je udeo kiseoničnih jedinjenja relativno manji. Vidi se obrazac koji je vrlo karakterističan za prisustvo porekla ugljovodonika iz polipropilena, gde kako raste udeo polipropilena, rastu i pikovi koji odgovaraju olefinima (pretežno alkenima) i njihovim izomerima, što predstavlja karakteristične produkte *random-scission* mehanizma polipropilena, gde dolazi do prenosa vodonika unutar molekula. Očekuje se da, sa povećanjem udela plastike, dolazi do sinergijskog efekta tako što se smanjuje broj kiseoničnih jedinjenja, povećava stabilnost i udeo ugljovodonika i/ili aromata (*Wu i dr., 2020; Nardella i dr., 2022; Singh i dr., 2023*). Za uzorke kukuruza koji su kombinovani sa polipropilenom eksperimentalno je pokazano, kroz određene parametre, da se poboljšava kvalitet ulja i da postoji razlika u odnosu na ulje dobijeno pirolizom biomase.

Pirolizom polipropilena očekuje se da se dobiju proizvodi razgranatih alkena, među kojima se 2,4-dimetil-1-hepten navodi kao glavni marker za identifikaciju, kao i viši homolozi/izomeri razgranatih alkena poput 2,4,6-trimetil-1-nonena i 2,4,6,8-tetrametil-1-undekena (*Kiang i dr., 1980; Fischer i Scholz-Böttcher, 2019; Bouzid i dr., 2022; Gnoffo i Frache, 2024*). Međutim, treba naglasiti da u ovom slučaju identifikacija nije potvrđena standardima, već na osnovu dostupne biblioteke programa, pa nazive jedinjenja treba posmatrati kao verovatne, a ne konačno potvrđene.

Na hromatogramima (Slika 15), pikovi oko 26-27 minuta rastu i ostaju dominantni, što je u skladu sa prisustvom težih, manje polarnih ugljovodonika poreklom iz polipropilena ili njihovih sekundarnih proizvoda reakcije, tako da ovi pikovi pripadaju grupi viših ugljovodonika/olefina. Prema retencionim vremenima, a na osnovu literature, pik koji je numerisan brojem jedan (Slika 15, Tabela 19), prema dostupnoj biblioteci programa, nije

identifikovan. Pošto se javlja pri kratkom retencionom vremenu, verovatnije je da predstavlja lakšu isparljiviju komponentu, poput aldehida, ketona ili lakših furana, s obzirom na to da se intenzitet smanjuje s povećanjem udela polipropilena. Oko 11,37/11,39 minuta u sva tri uzorka identifikovan je fenol. Prisustvo fenola je u skladu sa razgradnjom lignina iz biomase kukuruza. Oko 13,37 minuta u prvom hromatogramu (10% PP) je ciklični keton sa pet ugljenikovih atoma i sa metil i hidroksi grupom, dok pikovi četiri i pet predstavljaju fenole supstituisane metil grupom.



Slika 15. GC-MS hromatogrami: kukuruz + 10% polipropilena (PP) (crveno), kukuruz + 30% polipropilena (PP) (zeleno) i kukuruz + 50% polipropilena (PP) (narandžasto).

Pik pod rednim brojem šest predstavlja metoksi-supstituisani fenol, dok sedam predstavlja fenol sa etil grupom. Pod brojem osam nalazi se pik dihidrobenzofurana, a pod deset alkil-supstituisani gvajakol. Pikovi jedanaest i dvanaest (na 26,21 i 26,97 minutu) označavaju prisustvo alkena visoke molekulske mase, koji su strukturni izomeri. Na mestu trinaest (hromatogram gde je uzorak kukuruza + 10% PP) pokazuje prisustvo alkohola sa dugim ugljovodoničnim lancem (12 C atoma) i na mestu četrnaest alkin sa dvadeset

ugljenikovih atoma. Intenzitet pikova 11 i 12 koji je veći od ostatka na 10% uzorka govori da i mali dodatak polipropilena već formira značajnu frakciju stabilnijih ugljovodonika (što je očekivano kada vodonikom bogata plastika favorizuje sistem ka ugljovodonicima) (Kiang i dr., 1980; Bouzid i dr., 2022).

Tabela 19. Identifikacija jedinjenja iz GC-MS hromatograma: kukuruz + 10% polipropilena (PP), kukuruz + 30% polipropilena (PP) i kukuruz + 50% polipropilena (PP)

Oznaka	Kukuruz + 10% PP	Retenciono vreme, min	Kukuruz + 30% PP	Retenciono vreme, min	Kukuruz + 50% PP	Retenciono vreme, min
1	Nije identifikovano	5,83	Nije identifikovano	5,84	Oktenal	5,83
2	Fenol	11,37	2-furanmetanol	6,36	Fenol	11,39
3	2-hidroksi-3-metil-2-ciklopenten-1-on	13,37	α,β -krotonolakton	8,43	1-dodeken	15,72
4	3-metilfenol	14,77	Fenol	11,37	2-metoksifenol	16,28
5	4-metilfenol	15,82	2-hidroksi-3-metil-2-ciklopenten-1-on	13,38	3,7-dimetil-1,6-dien	19,10
6	2-metoksifenol	16,28	2,3-dimetil-2-ciklopenten-1-on	13,95	2-etilfenol	20,13
7	2-etilfenol	20,14	4-metilfenol	14,77	2,3-dihidrobenzofuran	22,66
8	2-metoksi-4-metilfenol	21,20	1-dodeken	15,72	(Cis)-2-nonadeken	26,21
9	2,3-dihidrobenzofuran	22,66	2-metoksifenol	16,29	3-eikozan	26,59
10	4-etil-gvajakol	25,10	2-etilfenol	20,14	(Trans)-2-nonadeken	26,95
11	(Cis)-2-nonadeken	26,21	2,3-dihidrobenzofuran	22,65	9-eikozan	29,26
12	(Trans)-2-nonadeken	26,97	4-etil-gvajakol	25,10	-	-
13	1-dodekanol	28,12	(Cis)-2-nonadeken	26,20	-	-
14	9-eikozan	29,26	2-metoksi-4-vinilfenol	26,78	-	-
15	-	-	(Trans)-2-nonadeken	26,95	-	-
16	-	-	2,6-dimetilfenol	28,41	-	-
17	-	-	9-eikozan	29,25	-	-

Kod uzorka kukurza i 30% PP (srednji hromatogram, zeleni, Slika 15) uočava se najveća raznovrsnost pikova, odnosno, najsloženiji hromatografski obrazac kod ova tri uzorka. Pik pod brojem jedan, kao i kod prethodnog uzorka, nije identifikovan (Tabela 19) i kao što je već navedeno, može se smatrati da pik potiče od biomase, dok pik dva, na oko 6,36 minutu

odgovara jedinjenju furanmetanolu i u skladu je sa poreklom kiseoničnih jedinjenja iz biomase. Na 8,43 minutu identifikovan je ciklični estar sa petočlanim prstenom, što takođe odgovara biomasi bogatoj ugljenim hidratima. Pikovi četiri i pet odgovaraju fenolnim i cikličnim kiseoničnim jedinjenjima prisutnim i u uzorku sa 10% polipropilena. Šesti pik označava ciklični petočlani keton sa dve metil ili jednom etil grupom. Na 14,77 minutu, 16,29 minutu i 20,14 minutu nalaze se metil-, metoksi- i etil-susptituisani fenoli, što odgovara produktima razgradnje lignina. Pik pod brojem osam je dodeken, dok kasniji pikovi (13, 14, 15 i 17) ukazuju na prisustvo težih, manje polarnih ugljovodonika i alkil-supstituisanih fenola. Kod ovog uzorka se ne vidi samo porast intenziteta pojedinih pikova, već i najveća raspodela različitih grupa jedinjenja, gde su i dalje prisutna biomasi svojstvena fenolna i furanska jedinjenja, ali se istovremeno pojavljuju i jedinjenja koja vode poreklo od polipropilena. Ovakava trend je u skladu sa literaturom o kopirolozi biomase i polipropilena, prema kojoj dodatak polipropilena povećava udeo ugljovodonika i smanjuje relativni značaj kiseoničnih jedinjenja, dok se pri srednjim odnosima često dobija najizraženiji efekat međusobne interakcije biomase i plastike (Wu i dr., 2020). Takođe, poznato je da termička razgradnja polipropilena daje olefinske proizvode nastale *random-scission* mehanizmom, među kojima su karakteristični razgranati alkeni (Kiang i dr., 1980).

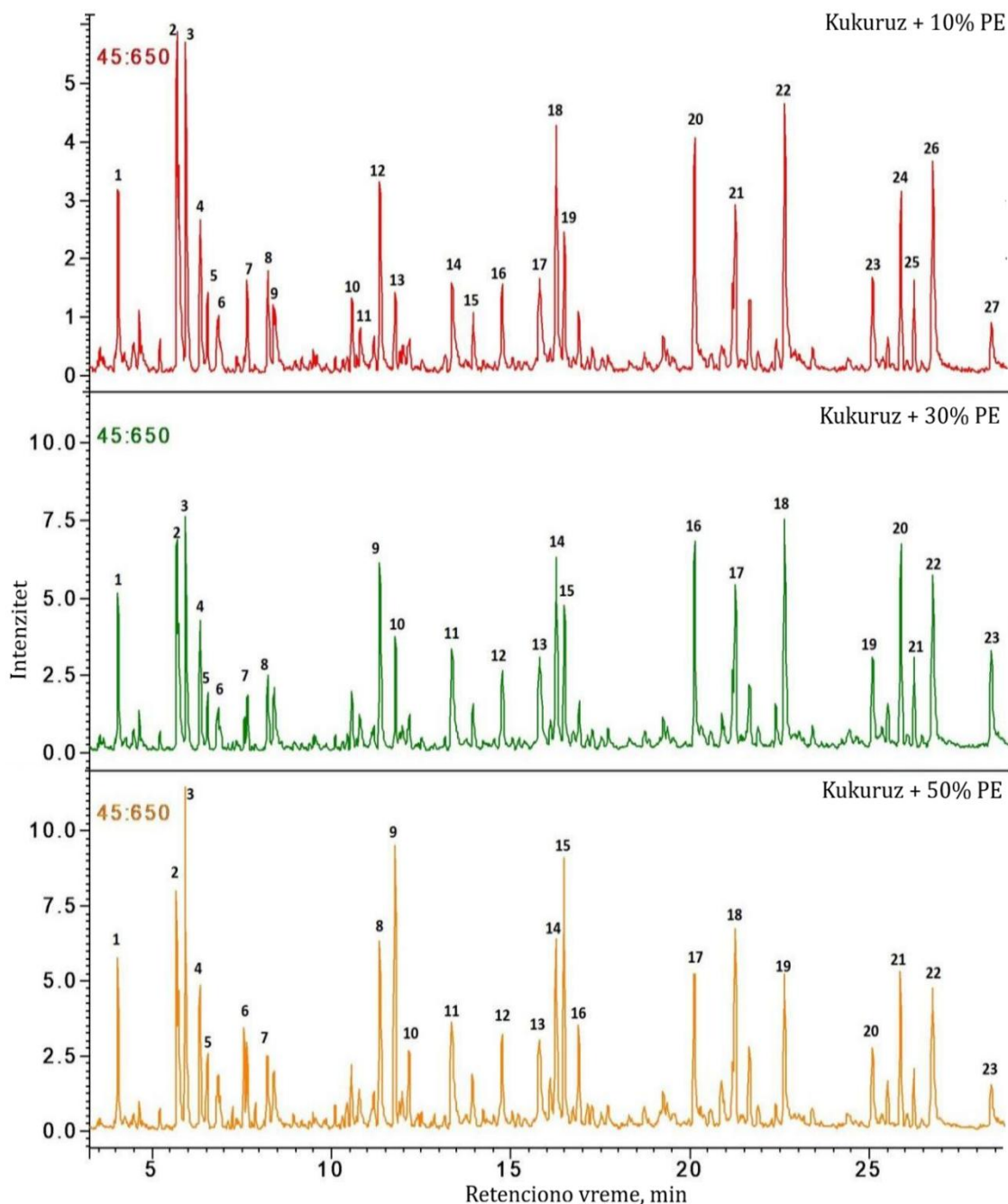
Uzorak kukuruza sa 50% PP (donji, narandžasti hromatogram, Slika 15) obrazac se pojednostavljuje u smislu da ugljovodonici poreklom od polipropilena predstavljaju glavne signale, gde su najdominantniji kasniji pikovi (oko 26–27 minuta), ali je istovremeno jasno vidljiv i srednji par (oko 15–16 minuta). Na 5,83 minutu identifikovan je oktenal, dok pikovi označeni brojevima 2, 3, 4, 6, 7, 8, 10 i 11 odgovaraju jedinjenjima iz prethodnog uzorka označenim brojevima 4, 8, 9, 10, 11, 13, 15 i 17, redom. Pik pod brojem pet predstavlja dien supstituisan sa dve metil grupe, dok pod brojem devet predstavlja izomer eikozina. Sa porastom udela polipropilena raste relativni udeo ugljovodonične frakcije, dok biomasa i njeni fenoli/kiseonični derivati ostaju prisutni u manjoj meri, što može da se prati promenom intenziteta pikova. Veći udeo polipropilena obezbeđuje više vodonika i više radikala koji završavaju kao stabilni olefini, uz istovremeno potiskivanje polimerizacije/ukrštanja biomasa-radikala (relativno manje kiseoničnih jedinjenja u ulju) (Wu i dr., 2020; Nardella i dr., 2022; Okaforobah i dr., 2025). Pikovi u polipropilenskom klasteru rastu sa porastom udela polipropilena što je u skladu sa literaturom (Gnoffo i Frache, 2024).

5.5.2.2. Kukuruz i polietilen

Kod uzoraka kukuruza i polietilena (PE), najvažnija karakteristika GC/MS profila je pojava homolognih serija linearnih ugljovodonika (*n*-alkani, 1-alkeni i α,ω -alkadieni) koji se javljaju kao ponavljajući „paketi“ pikova. Ovaj obrazac je detaljno opisan u radu González-Pérez i dr. (2015), gde autori navode da polietilen pri termičkoj degradaciji daje tipične triplete: α,ω -dien; 1-alken; *n*-alkan za isti broj ugljenika, pri čemu su 1-alkeni često najintenzivniji (González-Pérez i dr., 2015). Detaljniju GC-MS razradu raspodele proizvoda polietilenskog i polipropilenskog termičkog raspada daju Soják i dr. (2007), gde je pokazano da se dobija homologni niz linearnih C_n ugljovodonika koji se proteže kroz širok opseg retencionih vremena, sa jasnom pravilnošću porasta retencionog vremena sa porastom broja C atoma (Soják i dr., 2007). Što se tiče kopiroloze biomase i polietilena i objašnjenja promena u sastavu ulja (sinergija, H-donor efekti, promene H/C i O/C odnosa), opisuju Nardella i dr. (2022), gde je pokazano da prisustvo poliolefina u smeši sa biomasom dovodi do povećanja udela ugljovodonika i smanjenja relativnog sadržaja kiseoničnih jedinjenja, što se tumači radikalskim mehanizmima i transferom vodonika (Nardella i dr., 2022). Ovakav trend je u skladu sa opštim obrascima termičke degradacije polietilena, gde nastaju homologni nizovi linearnih ugljovodonika i dominira ugljovodonična frakcija proizvoda (Soják i dr., 2007;

González-Pérez i dr., 2015).

Na ova tri hromatograma (kukuruz + 10%, 30% i 50% PE) (Slika 16) obrazac je tipičan za kopirolizu lignoceluloznog materijala (kukuruzni otpad) sa polietilenom. Prisutni su i ugljovodonici iz polietilena, kao i kiseonična jedinjenja iz biomase, s tim da se intenzitet pikova menja sa promenom udela polietilena. Takođe, primećuju se ponavljajući obrasci karakteristični za termičku degradaciju polietilena. Međutim, pošto je u pitanju smeša sa biomasom, a ne čist polietilen, očekuje se da su ti obrasci delimično preklopljeni pikovima biomase i sekundarnih reakcija, pa nisu pravilni kao i u literaturi za polietilen (González-Pérez i dr., 2015).



Slika 16. GC-MS hromatogrami: kukuruz + 10% polietilena (PE) (crveno), kukuruz + 30% polietilena (PE) (zeleno) i kukuruz + 50% polietilena (PE) (narandžasto).

Za uzorak kukuruza i 10% polietilena (gornji, crveni hromatogram, Slika 16) vidi se vrlo gust hromatogram sa mnogo manjih pikova (najverovatnije iz biomase) i nekoliko

izraženih pikova koji podsećaju na polietilensku seriju. Identifikovana jedinjenja su prikazana u Tabeli 20.

Tabela 20. Identifikacija jedinjenja iz GC-MS hromatograma: kukuruz + 10% polietilena (PE), kukuruz + 30% polietilena (PE) i kukuruz + 50% polietilena (PE)

Oznaka	Kukuruz + PE 10 %	Retenciono vreme, min	Kukuruz + PE 30 %	Retenciono vreme, min	Kukuruz + PE 50 %	Retenciono vreme, min
1	Metilbenzen	4,04	Metilbenzen	4,04	Metilbenzen	4,04
2	2-furan-karoksaldehid	5,70	2-furan-karoksaldehid	5,70	2-furan-karoksaldehid	5,68
3	Nije identifikovano	5,84	Nije identifikovano	5,83	Nije identifikovano	5,82
4	2-furanmetanol	6,34	2-furanmetanol	6,35	2-furanmetanol	6,34
5	Etilbenzen	6,55	Etilbenzen	6,55	Etilbenzen	6,55
6	1,4-dimetilbenzen	6,86	1,4-dimetilbenzen	6,86	1-nonanol	7,56
7	1,2-dimetilbenzen	7,66	1,2-dimetilbenzen	7,68	2-metil-2-ciklopenten-1-on	8,20
8	2-metil-2-ciklopenten-1-on	8,22	2-metil-2-ciklopenten-1-on	8,22	Fenol	11,35
9	<i>Trans</i> -1,2,3,4-tetrametilciklobuten	8,38	Fenol	11,35	1-dekanol	11,77
10	2,4-heksadienal	10,81	1-dekanol	11,77	Metil-undekan	12,16
11	(1-metiletil)-benzen	11,19	2-hidroksi-3-metil-2-ciklopenten-1-on	13,36	2-hidroksi-3-metil-2-ciklopenten-1-on	13,36
12	Fenol	11,35	2-metilfenol	14,76	Benzenmetanol	14,76
13	1-dekanol	11,77	4-metilfenol	15,80	3-metilfenol	15,79
14	2-hidroksi-3-metil-2-ciklopenten-1-on	13,36	2-metoksifenol	16,27	2-metoksifenol	16,25
15	2,3-dimetil-2-ciklopenten-1-on	19,95	1-undekanol	16,50	1-undekanol	16,49
16	Benzenmetanol	14,76	3-etilfenol	20,12	1-pentadekan	16,89
17	4-metilfenol	15,80	1-tetradekanol	21,26	2-etilfenol	20,13
18	2-metoksifenol	16,27	2,3-dibenzofuran	22,63	1-tetradekanol	21,27
19	1-undekanol	16,49	4-etil-gvajakol	25,09	2,3-dibenzofuran	22,63
20	4-etilfenol	20,12	Dotriakontanol	25,87	4-etil-gvajakol	25,09
21	2-metoksi- <i>m</i> -krezol	21,19	Nije identifikovano	26,32	1-dotriakontanol	25,88
22	2,3-dihidrobenzofuran	22,65	2-metoksi-4-vinilfenol	26,77	2-metoksi-4-vinilfenol	26,76
23	4-etil-gvajakol	25,09	2,6-dimetoksifenol	28,40	2,6-dimetoksifenol	28,39
24	1-dotriakontanol	25,88	-	-	-	-
25	Nije identifikovano	26,32	-	-	-	-
26	2-metoksi-4-vinilfenol	26,77	-	-	-	-
27	2,6-dimetoksifenol	28,40	-	-	-	-

Prvih pet pikova (Tabela 20) pokazuju jedinjenja koja su identifikovana u sva tri uzorka, gde je pod brojem jedan metilbenzen, pod brojem dva furankarboksaldehid, pod brojem tri nije identifikovano ni jedno jedinjenje prema dostupnoj biblioteci, ali se pretpostavlja da je u pitanju kiseonično jedinjenje koje potiče iz biomase; broj četiri je furanmetanol i pet je etil-supstutuisan benzen. Ovakva identifikacija je karakteristična, aromati mogu poticati i iz plastike i iz sekundarnih reakcija aromatizacije, dok su furan i alkoholi furana tipični za razgradnju hemiceluloze i celuloze (*Wu i dr., 2020; Janu i dr., 2021; Nardella i dr., 2022*).

Prema podacima iz Tabele 20, može se videti da su u svim hromatogramima prisutna i jedinjenja metil-ciklopentenon, fenol, hidroksi-metil-ciklopentenon, fenoli supstutuisani metil, metoksi i etil grupom, undekanol, dihidrobenzofuran, etil-gvajakol, fenol supstutuisan vinil i metoksi grupom i fenol supstutuisan sa dve metoksi grupe. Prisustvo ovih jedinjenja odgovara degradaciji lignoceluloznih komponenti kukuruza: fenoli i metoksi-fenoli potiču dominantno iz lignina, dok ciklopentenoni i furani potiču iz ugljenih hidrata biomase (*Janu i dr., 2021; Saha i Reza, 2021; Singh i dr., 2023*).

Sa porastom udela polietilena (30% i 50%) na hromatogramima se uočava smanjenje složenog šuma sitnih pikova i jasnije izdvajanje dominantnih pikova, što govori da ugljovodonična frakcija postaje značajna, a relativan doprinos visoko kiseoničnih komponenti manji. To je posebno vidljivo kod uzoraka sa 50% polietilena, gde je broj identifikovanih jedinjenja manji, ali su pojedini pikovi intenzivniji i pravilnije raspoređeni, što je i očekivano (*Amalina i dr., 2022; Nardella i dr., 2022; Okaforobah i dr., 2025*). Najvažnija razlika u ova tri uzorka (Slika 16) je u odnosima pikova gde su različiti udeli polietilena, kao i u porastu intenziteta i manjem broju jedinjenja sa porastom udela polietilena.

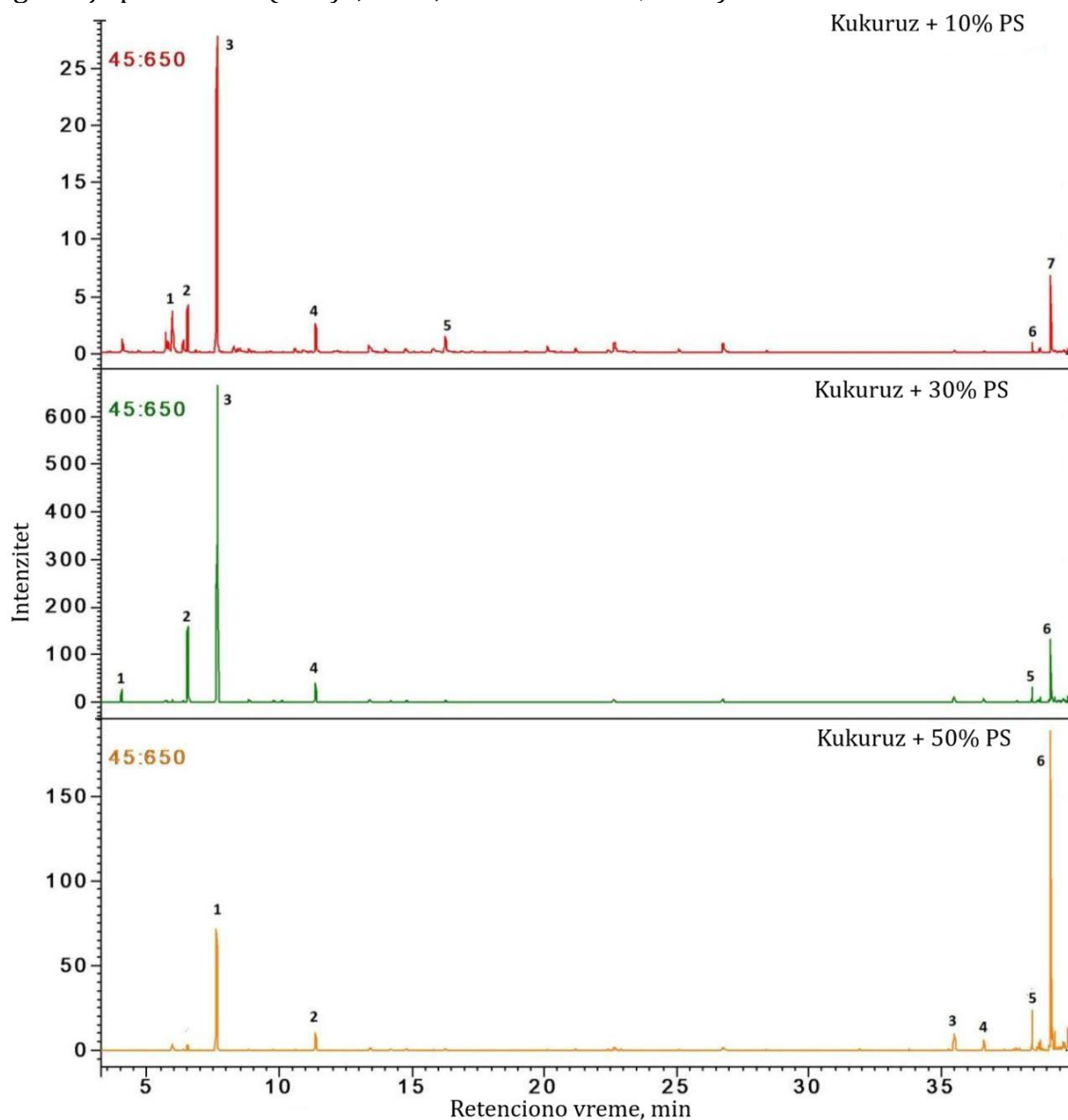
5.5.2.3. Kukuruz i polistiren

GC-MS hromatogrami kukuruza i polistirena u odnosima 10%, 30% i 50% prikazani su na Slici 17. Polistiren, za razliku od poliolefina, nije tipičan donor vodonika u meri u kojoj su to polietilen i polipropilen, već prvenstveno doprinosi sistemu kroz formiranje aromatičnih radikala i produkata depolimerizacije bogatih aromatima. Zbog toga je bolje reći da prisustvo polistirena podstiče aromatizaciju i povećanje udela aromatičnih ugljovodonika, dok se relativni udeo kiseoničnih jedinjenja iz biomase smanjuje (*Rutkowski i Kubacki, 2006; Maafa, 2021; Khatibi i dr., 2024*). To je u skladu i sa rezultatima Jovančićević i dr. (2024), koji pokazuju da proizvodi razgradnje polistirena ostaju dominantni u smešama sa drugim plastikama i da polistiren daje pretežno aromatične produkte (*Jovančićević i dr., 2025*).

Prema hromatogramima na Slici 17 i identifikovanim jedinjenjima iz Tabele 21 može se videti da je broj identifikovanih jedinjenja relativno mali i da su dominantna jedinjenja koncentrisana na početku i na kraju hromatograma. Uzorak kukuruza sa 50% polistirena razblažen je deset puta pre analize, kako zbog visoke koncentracije priustnih jedinjenja ne bi došlo do prljanja kolone. Najizraženiji pik je oko 7,6 minuta i predstavlja stiren, koji je ujedno i najvažniji marker polistirena i očekivani dominantni produkt njegove termičke razgradnje (*Maafa, 2021; Brits i dr., 2024*). Vidi se da sa porastom udela polistirena raste i intenzitet stirena, što je u skladu sa istraživanjima vezanim za polistiren (*Maafa, 2021; Brits i dr., 2024*).

Takođe, karakteristično je da sa porastom udela polistirena raste i pik na 39,1 minutu, koji je u uzorku kukuruza i 50% polistirena najdominantniji pik i prema biblioteci identifikovan je kao tetrahidro-fenil-naftalen, kasno eluirajuće jedinjenje veće molekulske mase. Može se smatrati da taj pik pripada težim aromatičnim ili oligomernim produktima polistirena, što je u skladu sa navodima da polistiren pored monomera daje i dimere, trimere, a u manjim količinama i teže oligomere (*Primpke i dr., 2020; Maafa, 2021; Brits i dr., 2024; Jovančićević i dr., 2024*). Još jedno jedinjenje koje je prisutno u svim uzorcima i čiji intenzitet

raste sa udelom polistirena je benzen supstituisan sa metil i etenil grupom oko 11,37 minuta, što je hemijski logično jer alkil-supstituisani aromati predstavljaju tipične produkte razgradnje polistirena (Maafa, 2021; Dement'ev i dr., 2023).



Slika 17. GC-MS hromatogrami: kukuruz + 10% polistirena (PS) (crveno), kukuruz + 30% polistirena (PS) (zeleno) i kukuruz + 50% polistirena (PS) (narandžasto).

Pik pod brojem jedan prisutan u uzorku kukuruza i 10% PS predstavlja furankarboksaldehid i potiče iz biomase (Tabela 21). Prisustvo ovog jedinjenja ukazuje na doprinos lignocelulozne komponente i da je on značajan, pogotovo kod manjeg udela plastike (Rutkowski i Kubacki, 2006). Primećuje se da, bez ozbira na udeo polistirena, ne dolazi do značajnih promena u samom hromatogramu, već da je u svim uzorcima dominantan manji broj karakterističnih pikova, čiji se međusobni odnosi menjaju sa porastom udela polistirena. Takvo ponašanje je očekivano, jer se pri kopirolizi ne moraju pojavljivati nova dominantna jedinjenja, već se menjaju relativni odnosi između proizvoda iz biomase i aromatičnih proizvoda polistirena (Rutkowski i Kubacki, 2006; Jovančičević i dr., 2024). Prema studijama Dement'ev i dr. (2023) i Maafa (2021), polistiren je sklon da daje strukture poput etilbenzena, benzena, toluena, kao i monomernih/aromatskih produkata, što je u skladu sa rezultatima jer su dominantni stiren i druga aromatična jedinjenja, čime polistiren zadržava svoj

karakterističan mehanizam depolimerizacije (Maafa, 2021; Dement'ev i dr., 2023).

Pikovi obeleženi kao 6 i 7 kod uzorka kukuruza i 10% polistirena, a kao 5 i 6 kod preostala dva uzorka, predstavljaju teže polistirenske oligomere sa višom tačkom ključanja, što podržava i činjenica da izlaze kasno i da rastu sa porastom udela polistirena. Ovakvo tumačenje je opravdano, jer je za polistiren poznato, kao što je prethodno rečeno, da može da daje dimere i trimere, a tetrameri se javljaju u manjim količinama i zavise od uslova pirolize i količine uzorka (Primpke i dr., 2020; Maafa, 2021; Brits i dr., 2024; Jovančićević i dr., 2024). Porast intenziteta oligomernih pikova sa povećanjem udela polistirena je stalan i sa polistirenskim mehanizmom: dominantan je monomer (stiren), uz dimere/trimere kao glavne sekundarne produkte, pri čemu se njihov odnos menja sa uslovima i dostupnošću radikala. U ovom slučaju, porast kasnih pikova sa većim udelom polistirena ukazuje da povećana koncentracija polimera pogoduje nastanku težih aromatičnih proizvoda i oligomera (Primpke i dr., 2020; Maafa, 2021; Brits i dr., 2024).

Sa stanovišta kopirolize lignoceluloznog otpada od kukuruza, prisustvo polistirena menja radikalsku hemiju sistema: stabilizuju se fragmenti iz biomase, podstiče aromatizacija i smanjuje relativni udeo fenolnih, karbonilnih i karboksilnih jedinjenja u ulju, dok raste udeo aromatičnih ugljovodonika. Eksperimentalno je pokazano da dodatak polistirena menja kvalitet ulja tako što smanjuje kiselost i menja hemijsku strukturu ulja ka ugljovodonično-aromatičnom sastavu (Rutkowski i Kubacki, 2006; Khatibi i dr., 2024).

Tabela 21. Identifikacija jedinjenja iz GC-MS hromatograma: kukuruz + 10% polistirena (PS), kukuruz + 30% polistirena (PS) i kukuruz + 50% polistirena (PS)

Oznaka	Jedinjenja Kukuruz + 10% PS	Retenciono vreme, min	Jedinjenja Kukuruz + 30% PS	Retenciono vreme, min	Jedinjenja Kukuruz + 50% PS	Retenciono vreme, min
1	2-furan-karboksaldehid	5,71	1,2,3-cikloheptatrien	4,03	Stiren	7,63
2	Etilbenzen	6,55	Etilbenzen	6,55	(1-metil-etenil)-benzen	11,37
3	Stiren	7,64	Stiren	7,67	Bis-1,1'-(1,2-etanedil)-benzen	35,50
4	(1-metil-etenil)-benzen	11,37	(1-metil-etenil)-benzen	11,37	Bis-1,1'-(1-metil-1,2-etanedil)-benzen	36,62
5	2-metoksifenol	16,27	Bis-1,1'-(1,3-propanedil)-benzen	38,44	Bis-1,1'-(1,3-propanedil)-benzen	38,44
6	Bis-1,1'-(1,3-propanedil)-benzen	38,43	1,2,3,4-tetrahidro-2-fenil-naftalen	39,13	1,2,3,4-tetrahidro-2-fenil-naftalen	39,14
7	1,2,3,4-tetrahidro-2-fenil-naftalen	39,14	-	-	-	-

U literaturi, za kopirolizu kukuruznih stabljika i plastike, produkti iz plastike mogu činiti većinu identifikovanih jedinjenja, što potvrđuje da porast polistirena ne deluje samo kao linearno *dodavanje* novih pikova, nego kvalitativno menja čitav GC-MS profil i odnose između komponenti (Rutkowski i Kubacki, 2006; Jovančićević i dr., 2024).

5.5.2.4. Kukururz i mešavina plastika

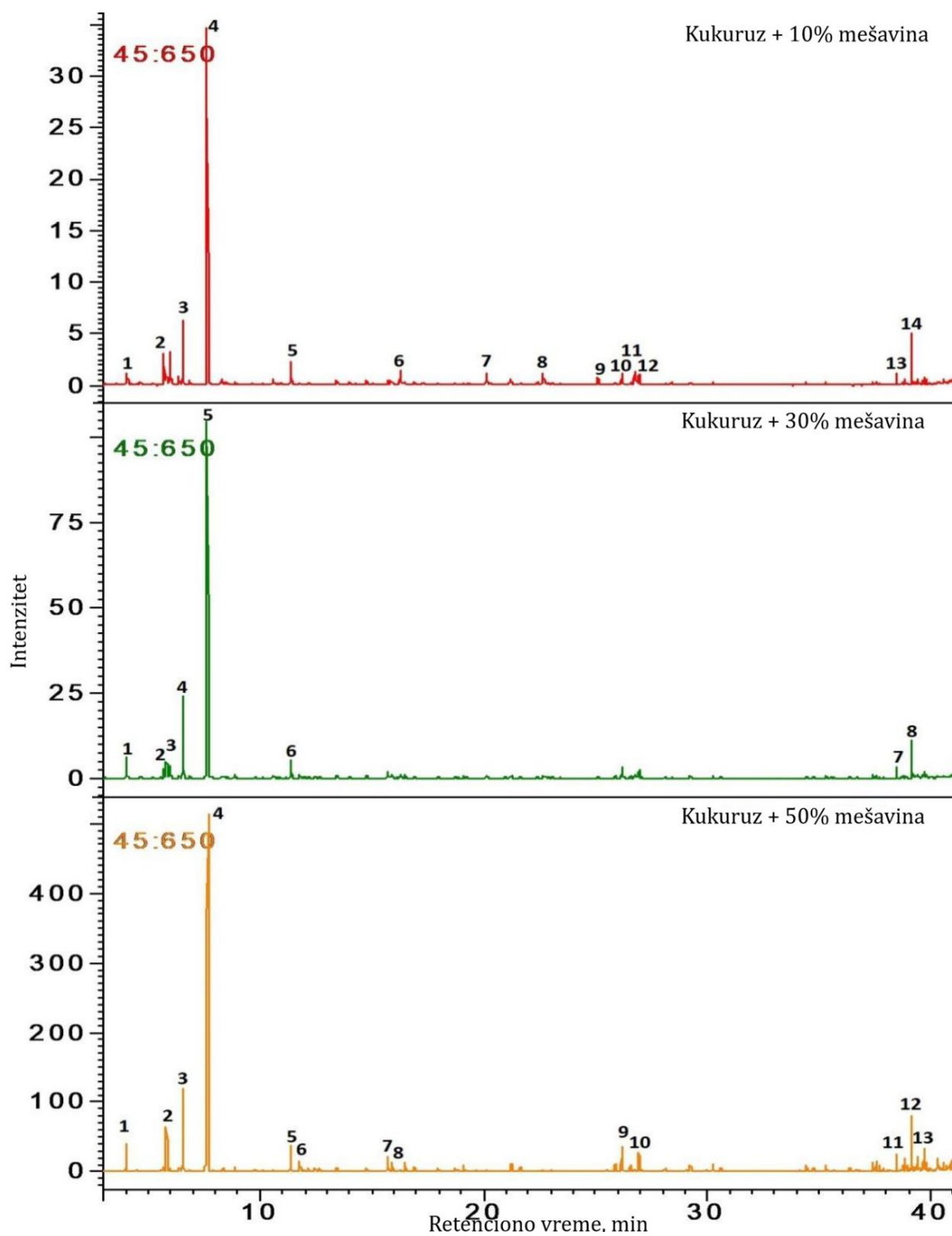
Kada se PP/PE/PS kombinuju, literatura pokazuje da mešanje polimera može dovesti do sinergijskih promena u termičkom raspadu i raspodeli produkata, posebno kod sistema koji sadrže polistiren zajedno sa poliolefinima, pri čemu se odnos aromatičnih i alifatičnih produkata može menjati sa sastavom smeše i uslovima procesa (*Wu i dr., 2020; Maafa, 2021; Nardella i dr., 2022*). Ipak, ovakav efekat zavisi od uslova procesa, pa ga treba smatrati kao moguću, a ne univerzalni mehanizam. Takođe, generalno za kopirrolizu biomase i plastike očekuje se porast ugljovodonika i aromata uz relativno smanjenje kiseoničnih jedinjenja iz biomase, što se objašnjava transferom vodonika, deoksigenacijom i sekundarnim reakcijama aromatizacije (*Rutkowski i Kubacki, 2006; Wu i dr., 2020; Nardella i dr., 2022*).

Prema hromatogramima prikazanim na Slici 18 i identifikovanim jedinjenjima u Tabeli 22, vidi se da su u početnom delu hromatograma prisutna lakša jedinjenja poreklom iz biomase i aromatični proizvodi polistirena, u srednjem delu jedinjenja karakteristična za poliolefinsku frakciju, dok se na kraju hromatograma javljaju teži aromatični i oligomerni produkti, karakteristični pre svega za polistiren. Ovakva podela je u skladu sa retencionim vremenima i očekivanom isparljivošću jedinjenja: lakše komponente eluiraju ranije, a teži oligomeri i kondenzovani aromati kasnije. Takav raspored pikova se slaže sa GC-MS obrascima razgradnje polistirena, kod kojih monomeri eluiraju ranije, a teži molekuli pri višim retencionim vremenima (*Primpke i dr., 2020; Maafa, 2021; Brits i dr., 2024*).

Takođe, zanimljivo je da kod uzorka sa 30% mešavine plastika pikovi deluju slabije izraženi ili se gube, što se može objasniti promenom skaliranja y-ose usled veoma dominantnog pika stirena, zbog čega ostali pikovi vizuelno izgledaju manji. Pored toga, moguća je i promena međusobnih odnosa produkata usled interakcije komponenti unutar same plastične smeše, odnosno promena kinetike razgradnje u zajedničkom sistemu smeše plastika (*Wu i dr., 2020; Nardella i dr., 2022*).

Jedinjenja koja se pojavljuju u svim hromatogramima (Slika 18, Tabela 22) su: furankarbaldehid, etilbenzen, stiren, benzen supstituisan metiltenil grupom, benzen sa dve propandil grupe i tetrahidro-fenil-naftalen. Intenziteti njihovih pikova se menjaju u zavisnosti od udela plastike u odnosu na biomasu, ali se zadržavaju u svim uzorcima. Prisustvo furankarbaldehida potvrđuje da i pri većem udelu plastike deo produkata i dalje potiče iz lignocelulozne frakcije biomase, dok rast stirena i etilbenzena ukazuje na sve izraženiji doprinos plastične komponente polistirena (*Rutkowski i Kubacki, 2006; Nardella i dr., 2022*). Primećen je veći broj kiseoničnih jedinjenja kod uzoraka sa najvećim udelom biomase, a njihov broj i relativni značaj opadaju sa porastom udela plastike, što je u skladu sa literaturom - rastu markeri karakteristični za plastiku (poput stirena za polistiren i kasnijih oligomernih/aromatičnih produkata), dok doprinos biomase postaje slabiji (*Rutkowski i Kubacki, 2006; Wu i dr., 2020; Nardella i dr. 2022*). To se jasno vidi poređenjem uzoraka 10% i 50% mešavine, gde su kasni pikovi na oko 38-39 minutu znatno izraženiji pri većem udelu plastike.

Kada je u pitanju mešavina plastika menja se odnos produkata jer može doći do međusobnog uticaja produkata razgradnje pojedinačnih polimera. Produkti razgradnje polistirena mogu uticati na sekundarne reakcije u sistemu i time menjati raspodelu poliolefina, menjajući odnos ranih aromata prema kasnijim ugljovodicima u zavisnosti od sastava i uslova procesa (*Wu i dr., 2020; Maafa, 2021; Nardella i dr. 2022*).



Slika 18. GC-MS hromatogrami: kukuruz + 10% mešavine (crveno), kukuruz + 30% mešavine (zeleno) i kukuruz + 50% mešavine (narandžasto).

Dodatak mešavine plastika vodi ka izraženijem aromatičnom karakteru ulja i smanjenja udela kiseoničnih jedinjenja.

Tabela 22. Identifikacija jedinjenja iz GC-MS hromatograma: kukuruz + 10% mešavine plastika, kukuruz + 30% mešavine plastika i kukuruz + 50% mešavine plastika

Oznaka	Kukuruz + 10% mešavine	Retenciono vreme, min	Kukuruz + 30% mešavine	Retenciono vreme, min	Kukuruz + 50% mešavine	Retenciono vreme, min
1	Metilbenzen	4,03	1,3,5-cikloheptatrien	4,03	1,3,5-cikloheptatrien	4,03
2	Furan-karbaldehid	5,70	Furan-karbaldehid	5,70	Furan-karbaldehid	5,68
3	Etilbenzen	6,53	Oktenal	5,81	Etilbenzen	6,53
4	Stiren	7,63	Etilbenzen	6,55	Stiren	7,63
5	(1-metiletenil)-benzen	11,37	Stiren	7,64	(1-metiletenil)-benzen	11,37
6	2-metoksifenol	16,27	(1-metiletenil)-benzen	11,37	5-metilundekan	11,77
7	2-etilfenol	20,13	Bis-1,1'-(1,3-propanedil)-benzen	38,44	4-metilfenoll	15,83
8	2,3-dihidrobenzofuran	22,65	1,2,3,4-tetrahidro-2-fenil-naftalen	39,14	2-metoksifenol	16,27
9	4-etil-gvajakol	25,09	-	-	(Cis)-2-nonadeken	26,19
10	1-dotriakontanol	25,86	-	-	(Trans)-2-nonadeken	26,93
11	(Cis)-2-nonadeken	26,18	-	-	Bis-1,1'-(1,3-propanedil)-benzen	38,44
12	2-metoksi-4-vinilfenol	26,76	-	-	1,2,3,4-tetrahidro-2-fenil-naftalen	39,14
13	Bis-1,1'-(1,3-propanedil)-benzen	38,44	-	-	1,3-difenilpropen	39,31
14	1,2,3,4-tetrahidro-2-fenil-naftalen	39,12	-	-	-	-

Posmatrani svi uzorci kopirrolize pokazuju da se sa porastom udela plastike ulje pomera od *biomasi sličnog* sastava (veći sadržaj kiseoničnih jedinjenja) ka ugljovodonično bogatijem sastavu, sa većim udelom alifatičnih i aromatičnih jedinjenja. U sirovoj nafti dominiraju ugljovodonici širokog opsega ugljeničkog broja (od lakih do teških), a hemijski se često opisuje kroz SARA pristup: saturati (*n*-alkani, *izo*-alkani i cikloalkani), aromati (mono- i policiklični aromati), smole i asfalteni (najpolarniji, heteroatomski i najteži deo). Upravo ova podela naglašava ključnu razliku u odnosu na pirolizna ulja dobijena iz biomase. Sirova nafta je pretežno C/H sistem sa relativno malim udelom kiseoničnih funkcionalnih grupa, dok su bioulja dobijena pirolizom biomase bogata kiseoničnim jedinjenjima i zbog toga kiselijska, reaktivnija i termički manje stabilna (Mohan i dr., 2006; Bridgwater, 2012; Speight, 2014). U literaturi o hemiji nafte i SARA frakcijama navodi se da su malteni (saturati, aromati i smole) rastvorni deo, dok su asfalteni nerastvorni u *n*-heptanu ili *n*-pentanu, što predstavlja standardni operativni kriterijum njihove podele (Speight, 2014; Bissada i dr., 2016; Atwah i dr., 2025).

Kada se porede rezultati sa frakcijama i raspodelom frakcija nafte, u seriji kukuruz i polietilen, hromatogrami pokazuju najveću sličnost sa ugljovodoničnim frakcijama nafte, po tome što se javlja veliki broj pikova raspoređenih tokom većeg dela retencionog vremena, što vizuelno podseća na smešu homolognih alifatičnih ugljovodonika. To je tipično za polietilen, koji pri pirolizi daje mešavinu dugolančanih parafina, olefina i voskova (*Soják i dr., 2007; González-Pérez i dr., 2015*). Prisustvo lignocelulozne biomase daje kiseonična jedinjenja (fenoli, furani), ali sa porastom udela polietilena uobičajeno je da se relativni udeo kiseoničnih komponenti smanjuje, a raste udeo alifatičnih ugljovodonika (*Wu i dr., 2020; Nardella i dr., 2022*). Kada se posmatra mehanizam, polietilen predstavlja vodonikom bogatu komponentu koja može doprineti stabilizaciji radikalskih fragmenata biomase, čime se smanjuje sekundarna polimerizacija i olakšava deoksigenacija kroz radikalske reakcije i transfer vodonika. To je u skladu sa studijama u kojoj je ispitivana kopiroliza kukuruznog ostatka i polietilena, gde se navodi da su furani, kiseline i fenoli slabije zastupljeni, uz izraženiju sinergiju i kvalitetnije ulje (*Nardella i dr., 2022*).

Kod uzoraka gde je kukuruzu dodat polipropilen (posebno pri većem udelu polipropilena) vidi se veći intenzitet pikova na višim retencionim vremenima i generalno veći doprinos alifatičnih ugljovodonika, čime se ulje pomera ka ugljovodoničnom sastavu sličnom naftnim frakcijama. Zbog svog sastava, koji se i dalje razlikuje od nafte, ulje može imati veću reaktivnost i nižu oksidacionu stabilnost u odnosu na konvencionalne rafinisane derivate, što zahteva dodatnu obradu. U studiji Wu i dr. (2020) gde je kopirolizovan kukuruz i polipropilen, porast udela polipropilena smanjio je sadržaj kiseonika u ulju i povećao gornju toplotnu moć (*Wu i dr., 2020*).

Kod uzoraka sa polistirenom dominantna je aromatična frakcija, pre svega stiren i etilbenzen, kao i drugih aromatičnih struktura, što ukazuje na potencijal za dobijanje aromatičnih sirovina. U tom smislu, izbor vrste plastike omogućava usmeravanje procesa: polietilen favorizuje linearne alifate, polipropilen razgranate, polistiren aromatična jedinjenja, dok mešavine plastika mogu dati kombinovane profile proizvoda u zavisnosti od sastava i uslova pirolize (*Maafa, 2021; Nardella i dr., 2022; Brits i dr., 2024*).

Kada se posmatra energetska upotrebljivost sirove nafte, mora se uzeti u obzir da sirova nafta sama po sebi nije gotovo gorivo, već sirovina koju je potrebno rafinisati i razdvojiti na frakcije, pa je realnije da se pirolitička ulja pre porede sa njenim frakcijama, nego sa sirovom naftom. Ulja sa višim udelom PE/PP (i delom mešavine) su bliža naftnim destilatima, jer imaju veći odnos C/H, manji sadržaj kiseoničnih funkcionalnih grupa i veći udeo komponenti u opsegu koji može odgovarati benzinskim i dizel frakcijama (*Speight, 2014; Wu i dr., 2020; Nardella i dr. 2022*). Ulja bogata polistirenom su bliža aromatskom benzinskom delu, dok bioulja (dobijena pirolizom biomase) zadržavaju više fenola, kiselina i furana, što nepovoljno utiče na kiselost i korozivnost, hemijsku nestabilnost (polimerizacija i oksidacija), miris i kompatibilnost sa standardima goriva (*Mohani dr., 2006; Bridgwater, 2012; Maafa, 2021*). Zbog toga se sirova bioulja iz biomase najčešće smatraju intermedijernim proizvodom koji zahteva nadogradnju, dok ulja dobijena uz dodatak plastike mogu imati povoljniji početni sastav za dalju preradu.

Od ispitivanih kopirolitičkih uzoraka, kao tečna goriva najperspektivniji su uzorci sa polietilenom i polipropilenom, kao i određene mešavine plastika, jer su bliži naftnim destilatima po elementarnom sastavu i prema GM-MS analizi. To ih čini povoljnijim za dalju obradu u odnosu na ulja dobijena iz biomase, a koja su bogata kiseonikom. Sa druge strane, ulja dobijena iz kopirolize sa polistirenom mogu imati visok energetska sadržaj, ali su izraženija aromatična jedinjenja, pa su po sastavu bliža benzinskoj aromatičnoj frakciji nego dizelu. Zbog toga je ova frakcija pogodna kao petrohemijska sirovina za izdvajanje stirena i drugih aromata.

5.6. Rezultati karakterizacije čvrste frakcije dobijene u peći Carbolite

Prikazani su rezultati karakterizacije čvrste frakcije dobijene u cevnoj peći Carbolite. Karakterizacija uzorka sprovedena je primenom analitičkih metoda: određivanje pH vrednosti, sadržaja vlage i pepela, elementarnog sastava, toplotne moći, ICP-OES i FTIR analize; kako bi se odredila njihova hemijska kompozicija, strukturne karakteristike i osnovna svojstva. Dobijeni podaci, prikazani u Tabeli 23, omogućavaju bolje razumevanje uticaja uslova pirolize na formiranje i kvalitet čvrstog proizvoda. Kako je cilj ovog rada da se ispita kvalitet dobijenih proizvoda i potencijal za njihovo korišćenje kao goriva, rezultati su upoređeni sa podacima o čvrstim gorivima, poput uglja, koksa, drvenog uglja i drveta.

Tabela 23. Rezultati karakterizacije biougla dobijenog u peći Carbolite (prilagođeno iz *Vukićević i dr., 2024*)

Parametri		Uzorci	
		Kn	Kz
pH vrednost		7,74	7,75
Sadržaj vlage, maseni %		6,01	6,47
Sadržaj pepela, maseni %		19,12	12,84
Elementarna analiza, maseni %	C	65,08	69,62
	H	3,51	4,96
	N	1,76	1,64
	S	0	0
Gornja toplotna moć, MJ/kg		25,78	26,24

Sadržaj pepela predstavlja jedan od ključnih parametara za procenu kvaliteta goriva, jer značajno utiče na energetska vrednost, ponašanje tokom sagorevanja i formiranje taloga u procesima konverzije. Prema podacima iz literature, sadržaj pepela u biouglu zavisi od vrste biomase i uslova pirolize, pri čemu se mineralne komponente koncentruju u čvrstom ostatku nakon termičke razgradnje (*Tomczyk i dr., 2020; Uroić Štefanko i Leszczynska, 2020; Chen i dr., 2022*). U analiziranim uzorcima biougla dobijenim pirolizom kukuruzne biomase, sadržaj pepela kretao se u opsegu od oko 12 do 20%. U poređenju sa konvencionalnim čvrstim gorivima, sadržaj pepela u uglju može varirati u širokom opsegu, često između 5 i 50%, dok koks obično sadrži niži udeo mineralnih materija zbog prethodne termičke obrade, a drvo i drveni ugalj imaju značajno niži sadržaj pepela, najčešće ispod 5% (*Katalambula i Gupta, 2009; Vassilev i dr., 2010; Munawer, 2018*). Ovim poređenjem može se ukazati da analizirani biougalj poseduje umeren sadržaj pepela, koji je viši od drveta, ali uporediv sa pojedinim vrstama uglja, što može uticati na njegovo ponašanje tokom sagorevanja.

Sadržaj ugljenika predstavlja jedan od najvažnijih parametara koji određuju gorivne karakteristike čvrstog goriva. U različitim vrstama goriva ovaj sadržaj značajno varira, pri čemu povećanje sadržaja ugljenika obično prati povećanje energetske vrednosti goriva (*Mohan i dr., 2006; Nanda i dr., 2013; Klasson, 2017*). Na primer, sadržaj ugljenika u drvetu iznosi oko 45 do 50%, u drvenom uglju 70 do 85%, u uglju 70 do 90%, dok koks može sadržati i preko 90% ugljenika (*Vassilev i dr., 2010; Mushtaq i dr., 2014; Koveria i dr., 2025*)

Rezultati elementarne analize dobijenog biougla (Tabela 23) pokazuju da je sadržaj ugljenika iznosio 65,08% u uzorku Kn i 69,62% u uzorku Kz. Ove vrednosti ukazuju da su dobijeni materijali značajno obogaćeni ugljenikom u odnosu na početnu biomasu i da se njihov sastav nalazi u opsegu karakterističnom za brojna čvrsta goriva. U poređenju sa navedenim gorivima, biougalj ima veći sadržaj ugljenika od sirovog drveta, ali niži u odnosu na visokokvalitetne ugljeve i koks, što ukazuje na njegov srednji stepen karbonizacije i potencijal za energetska primenu.

Sadržaj vodonika, elementa od značaja za energetske i sagorevajuće karakteristike goriva, kretao se od 3,51 do 4,96%. Veći udeo vodonika u čvrstom gorivu generalno je povezan sa većom toplotnom vrednošću i povoljnijim karakteristikama sagorevanja (Mohan i dr., 2006; Li i Chen, 2018; Vijayaraghavan, 2019). U odnosu na druga goriva, sadržaj vodonika je veći kod drveta i biomase, dok se sa povećanjem stepena karbonizacije (drveni ugalj, ugalj, koks) njegov udeo smanjuje, što je u skladu sa dobijenim rezultatima i ukazuje na napredovanje procesa pirolize (Vassilev i dr., 2010; Liu i dr., 2024).

Sadržaj azota bio je relativno nizak i u opsegu od 1,64 do 1,76%, što je pogodno sa aspekta primene kao goriva zbog manjeg formiranja azotovih oksida tokom sagorevanja (Akhtar i dr., 2018), dok sumpor nije detektovan. Ugalj često sadrži značajne količine sumpora i azota, što dovodi do emisije SO_x i NO_x tokom sagorevanja, dok biomasa i biougalj generalno imaju niže koncentracije ovih elemenata, što predstavlja značajnu ekološku prednost (Munawer, 2018; Ali i dr., 2022).

Kada se ovi rezultati uporede sa literaturnim podacima za biougalj dobijen iz biomase kukuruza, može se uočiti dobra saglasnost. Istraživanja pokazuju da sadržaj ugljenika u biouglju raste sa temperaturom pirolize i najčešće se kreće u opsegu od 60 do 75%, dok sadržaj vodonika obično opada sa povećanjem temperature (Titiladunayo i dr., 2012; Gai i dr., 2014; Elnour i dr., 2019).

Jedan od ključnih parametara za procenu energetskog potencijala biougla jeste njegova toplotna vrednost. Rezultati pokazuju da gornja toplotna moć iznosi 25,78 MJ/kg za uzorak Kn i 26,24 MJ/kg za uzorak Kz. Ove vrednosti su veoma bliske toplotnoj vrednosti drvenog uglja (25 do 30 MJ/kg), dok je niža toplotna vrednost karakteristična za drvo (oko 15 do 20 MJ/kg), a viša za ugalj (20 do 35 MJ/kg) i koks (do 30-32 MJ/kg), u zavisnosti od vrste i sastava (Katalambula i Gupta, 2009; Mushtaq i dr., 2014; Wang i dr., 2019).

Na osnovu poređenja rezultata sa literaturnim podacima može se zaključiti da biougalj dobijen iz biomase kukuruza poseduje hemijski sastav i energetsku vrednost uporedive sa biougljem iz drugih istraživanja. Visok sadržaj ugljenika i relativno visoka toplotna vrednost ukazuju na značajan potencijal ovih materijala za primenu kao alternativno čvrsto gorivo. Takođe, nizak sadržaj azota i sumpora predstavlja dodatnu prednost, jer smanjuje mogućnost formiranja štetnih gasova tokom sagorevanja. U poređenju sa fosilnim gorivima, biougalj predstavlja ekološki prihvatljiviju alternativu, sa nižim emisijama zagađujućih gasova i obnovljivim poreklom, iako još uvek ne dostiže energetske preformanse najkvalitetnijih vrsta uglja i koksa, ali rezultati potvrđuju njegov srednji stepen karbonizacije i prelazni karakter između obnovljivih i fosilnih goriva. Zbog toga biougalj iz biomase kukuruza može predstavljati perspektivan obnovljiv izvor energije koji bi mogao doprineti smanjenju upotrebe fosilnih goriva, s obzirom na to da se dobijene vrednosti za biougalj nalaze između tipičnih vrednosti za biomasu i fosilna goriva.

Rezultati ICP-OES analize ukazuju da analizirani uzorci biougla sadrže različite mineralne elemente koji potiču iz početne biomase i koji mogu značajno uticati na fizičko-hemijska svojstva i potencijalne primene ovih materijala. U Tabeli 24 prikazane su koncentracije glavnih elemenata prisutnih u uzorcima biougla (Kz i Kn), izražene u mg/kg. Među najzastupljenijim elementima su: kalijum (K), kalcijum (Ca), magnezijum (Mg), silicijum (Si), fosfor (P) i sumpor (S), dok su elementi poput bakra (Cu) i aluminijuma (Al) prisutni u znatno manjim koncentracijama.

Rezultati pokazuju da je silicijum najzastupljeniji element u oba uzorka, sa koncentracijama od 37.198 mg/kg u uzorku Kn i 31.705 mg/kg u uzorku Kz. Visok sadržaj silicijuma je karakterističan za biouglove dobijene iz poljoprivredne biomase, posebno iz biljaka kao što su kukuruz, pirinač ili pšenica, koje prirodno akumuliraju silicijum u svojim tkivima, kao i iz čestica zemljišta ili silikatnih minerala. Silicijum se često javlja u obliku silikata ili amorfno SiO₂, koji potiče iz mineralne frakcije biljke i zemljišta (Vassilev i dr.,

2010). Razlika u koncentracijama može se objasniti razlikama u delu biljke koji je korišćen i uslovima u kojima je biljka gajena (sastav zemljišta) (Chen i dr., 2025).

Tabela 24. Rezultati ICP-OES analize čvrste frakcije dobijene u peći Carbolite uzoraka Kn i Kz (prilagođeno iz Vukićević i dr., 2024)

Sadržaj elemenata, mg/kg	Uzorak Kn	Uzorak Kz
Na	<100,00	<100,00
K	16654	18930
Mg	5440	4385
Ca	12949	9474
Cu	17,48	17,65
Al	391,46	250,8
Si	37198	31705
P	3250	2148
S	974,03	594,42
Pb	0,94	<0,25
Cd	<0,15	<0,15
As	<0,25	<0,25
Hg	<0,15	<0,15
Cr ukupni	<100	<100

Kalijum je drugi element po zastupljenosti u analiziranim uzorcima biougla, sa koncentracijama od 18.930 mg/kg u uzorku Kz i 16.654 mg/kg u uzorku Kn, koje su nešto niže od vrednosti navedenih u literaturi (Yu i dr., 2021; Chen i dr., 2025). Poznato je da je kalijum jedan od dominantnih alkalnih metala u pepelu biomase i da ima značajnu ulogu u procesima termičke konverzije, jer može delovati kao katalizator tokom pirolize i gasifikacije biomase. Takođe, prisustvo kalijuma povećava potencijal biougla za primenu u poljoprivredi, jer ovaj element predstavlja važan makronutrijent za rast biljaka (Domingues i dr., 2017). Vrednosti za natrijum pokazuju da je natrijum bio ispod granice detekcije (< 100 mg/kg), što u odnosu na neke podatke iz literature ukazuje na značajno niže vrednosti (Yu i dr., 2021).

Relativno visoke koncentracije kalcijuma i magnezijuma takođe su zabeležene u oba uzorka. U uzorku Kn koncentracija kalcijuma iznosi 12.949 mg/kg, dok u uzorku Kz iznosi 9.474 mg/kg. Magnezijum je prisutan u koncentracijama od 5.440 mg/kg u uzorku Kn i 4.385 mg/kg u uzorku Kz. Ovi elementi su tipični sastojci pepela biomase i često utiču na alkalnost biougla, što može biti značajno za njegovu primenu u poboljšanju kvaliteta zemljišta i regulaciji pH vrednosti (Enders i dr., 2012; Uroić Štefanko i Leszczynska, 2020).

Fosfor je takođe prisutan u relativno značajnim koncentracijama, pri čemu je njegova koncentracija viša u uzorku Kn (3.250 mg/kg) u odnosu na uzorak Kz (2.148 mg/kg). Fosfor predstavlja jedan od ključnih makronutrijenata za biljke i njegovo prisustvo dodatno povećava potencijal biougla za upotrebu u poljoprivrednim sistemima. Sumpor je detektovan u koncentracijama od 594 mg/kg u uzorku Kz i 974 mg/kg u uzorku Kn. Ove vrednosti su relativno niske u poređenju sa nekim drugim vrstama biomase, što je povoljno sa aspekta sagorevanja, jer veće koncentracije sumpora mogu dovesti do emisije SO₂ tokom termičke konverzije (Munawer, 2018). Dobijeni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima za pepelne komponente poljoprivredne biomase. Prema dostupnim istraživanjima, dominantni elementi u pepelu biomase su kalcijum, kalijum, magnezijum i silicijum, dok su fosfor, sumpor, natrijum i aluminijum prisutni u manjim koncentracijama. Ovakav mineralni sastav značajno utiče na ponašanje biomase tokom sagorevanja, kao i na potencijalne primene dobijenog biougla (Vassilev i dr., 2010; Enders i dr., 2012; Domingues i dr., 2017).

Koncentracije mikroelemenata, poput bakra i aluminijuma, znatno su niže.

Koncentracija bakra iznosi približno 17 mg/kg u oba uzorka, dok aluminijum ima koncentraciju od 250 mg/kg u uzorku Kz i 391 mg/kg u uzorku Kn. Prisustvo aluminijuma u biouglju često je povezano sa mineralnim česticama zemljišta koje ostaju vezane za biomasu tokom njenog rasta ili tokom procesa žetve i obrade (*Vassilev i dr., 2010*). U poređenju sa literaturom koja se bavi biougljem dobijenim pirolizom ostataka kukuruza (stabljike i listovi), uočava se da su koncentracije elemenata K, Ca, Mg i P u uzorcima biougla Kn i Kz u opsegu koji je karakterističan za biougljeve dobijene iz poljoprivredne biomase. Sa druge strane, koncentracije Na, a naročito Si, pokazuju izraženiju zavisnost od tipa sirovine i mogućeg prisustva mineralnih primesa, kao što su čestice zemljišta ili mineralni silikati.

Pored ovih elemenata od značaja je analizirati i prisustvo potencijalnih toksičnih elemenata, poput arsena, kadmijuma, olova, žive i hroma, zbog rizika od njihove emisije u životnu sredinu usled sagorevanja ili usled druge primene biougla. Rezultati, prema Tabeli 24, pokazuju da su ove vrednosti relativno niske. Prema *European Biochar Certificate (EBC, 2022)* smernicama za kvalitet biougla maksimalno dozvoljena koncentracije za arsen je 13 mg/kg, dok su rezultati pokazali da su vrednosti manje od 0,25 mg/kg. Za kadmijum, element koji spada među najtoksičnije zbog svoje mobilnosti u životnoj sredini i sposobnosti bioakumulacije u biljkama i organizmima, prema EBC standardu maksimalno dozvoljene vrednosti u biouglju su 1,5 mg/kg, što je više od vrednosti analiziranih u uzorku Kn i Kz (<0,15 mg/kg za oba uzorka). Kod uzorka Kn koncentracija olova je iznosila 0,94 mg/kg, dok je za uzorak Kz bila ispod granice detekcije (<0,25 mg/kg), što je prema EBC standardu dosta niže od maksimalno dozvoljenih 150 mg/kg.

Koncentracija žive kod oba uzorka (<0,15 mg/kg) takođe je manje od maksimalno propisanih vrednosti prema standardu EBC (1 mg/kg). Na kraju, EBC standard propisuje maksimalno dozvoljenu koncentraciju hroma 90 mg/kg, dok rezultati pokazuju da je vrednost manja od 100 mg/kg za oba uzorka. Zbog ograničenja metode, realna koncentracija može biti znatno niža u odnosu na granicu detekcije, što ukazuje da je sadržaj hroma verovatno u prihvatljivom opsegu za biougalj.

Posmatrano u celini, koncentracije toksičnih elemenata su znatno ispod dozvoljenih koncentracija za biougalj prema EBC standardu, što pokazuje da biomasa koja je korišćena kao uzorak nije bila kontaminirana teškim metalima. Ako se biougalj posmatra sa aspekta njegove primene kao čvrstog goriva, niske koncentracije toksičnih elemenata ukazuju da sagorevanjem biougla ne bi trebalo da dođe do značajnih emisija ovih elemenata u atmosferu. Ovo svrstava otpadnu biomasu kukuruza kao ekološki prihvatljivu za korišćenje kao čvrsto gorivo, u poređenju sa nekim drugim gorivima, poput uglja ili industrijskih ostataka.

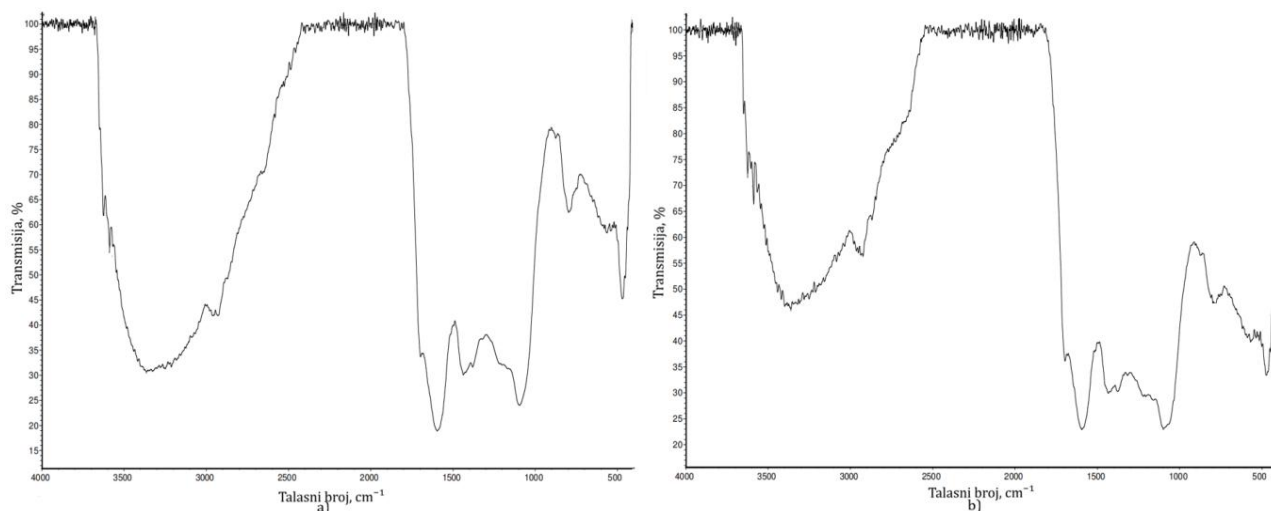
5.6.1. Rezultati FTIR analize čvrstog ostatka dobijenog u peći Carbolite

Rezultati FTIR analize (Slika 19) pružaju informacije o prisustvu različitih funkcionalnih grupa na osnovu kojih se može dobiti više informacija o hemijskoj strukturi biougla. Kod oba spektra (uzorci Kn i Kz) uočava se široka traka u oblasti od približno 3000–3700 cm^{-1} , koja je karakteristična za vibracije istezanja hidroksilnih grupa (O–H). Pojava ovog signala može poticati od adsorbovane vode, fenolnih grupa ili ostataka hidroksilnih funkcionalnih grupa koje su prisutne u samoj strukturi biougla. Dalje, u oblasti 2900–3000 cm^{-1} pojavljuju se trake koje su karakteristične za vibracije istezanja alifatskih C–H veza, čime se ukazuje na prisustvo ostataka alifatskih struktura koje nastaju tokom termičke razgradnje lignoceluloznih komponenti biomase, pre svega celuloze i hemiceluloze (*Mohan i dr., 2006*). Relativno nizak intenzitet ovih traka u odnosu na aromatski region ukazuje na značajan stepen razgradnje alifatičnih komponenti tokom pirolize.

Takođe, na slici 19, kod oba spektra (uzorak Kn - levo i Kz - desno), pojavljuje se izražena traka oko 1600 cm^{-1} , koja se pripisuje vibracijama dvostrukih veza C=C u

aromatskim strukturama, što ukazuje na povećanje aromatičnosti strukture biougla kao karakteristične posledice procesa karbonizacije tokom pirolize biomase (Keiluweit i dr., 2010; Leng i dr., 2019). Ugalj u svojim FTIR spektrima pokazuje dominantno izražene aromatske strukture sa znatno slabijim prisustvom funkcionalnih grupa sa kiseonikom, dok analizirani biougalj zadržava određene funkcionalne grupe, poput O-H i C-O, što govori o nižem stepenu karbonizacije i većoj hemijskoj reaktivnosti u odnosu na visoko rangirane ugljeve (Chun i dr., 2004; Keiluweit i dr., 2010; Leng i dr., 2019). Trake u oblasti 1300–1450 cm^{-1} karakteristične su za savijanje C-H veza u aromatskim ili alifatskim strukturama, dok se trake u oblasti 1000–1100 cm^{-1} mogu povezati sa vibracijama C-O veza, koje su karakteristične za različite kiseonične funkcionalne grupe nastale tokom razgradnje biomase (Chun i dr., 2004; Cantrell i dr., 2012). U spektrima su takođe uočeni signali u oblasti 400–900 cm^{-1} , koji se mogu pripisati vibracijama Si-O, Si-O-Si ili Al-O-Si veza. Prisustvo ovih traka je u skladu sa rezultatima ICP-OES analize, koja je potvrdila prisustvo silicijuma i aluminijuma u analiziranim uzorcima biougla.

Na osnovu kombinovane analize mineralnog sastava (ICP-OES) i funkcionalnih grupa (FTIR) može se zaključiti da biougalj dobijen iz biomase kukuruza sadrži značajne količine mineralnih elemenata karakterističnih za poljoprivredne ostatke, kao i stabilnu aromatičnu ugljeničnu strukturu formiranu tokom procesa pirolize. Dominantne aromatske C=C strukture i smanjenje inteziteta traka koje potiču od kiseoničnih i alifatičnih funkcionalnih grupa ukazuju na visok stepen karbonizacije i povećanu strukturnu stabilnost biougla, što je u skladu sa literaturnim podacima (Keiluweit i dr., 2010; McCall i dr., 2025).



Slika 19. FTIR spektar čvrste frakcije Kn (a) i Kz (b) (prilagođeno iz Vukićević i dr., 2024).

5.7. Rezultati karakterizacije čvrstog ostatka u peći Nabertherm

U eksperimentalnom delu je navedeno da su uzorci podvrgnuti pirolizi u drugoj peći, Nabertherm, i da su tom prilikom temperature na kojima su se odvijale pirolize bile 400 i 500 $^{\circ}\text{C}$, sa i bez korišćenja acetona (kada su u pitanju tečni proizvodi pirolize). Čvrsti proizvodi prikupljeni su zajedno, bez obzira na to da li je za tečnu frakciju korišćen rastvarač ili ne, jer se čvrsta frakcija dodatno ispirala sa acetonom kako bi se odvojila teška frakcija ulja od čvrstog dela, nakon čega je osušena, izmerena masa, a potom i određen prinos. Prinos je predstavljen u Tabeli 25 i određen je samo prema razlikama u temperaturi, gde su frakcije koje su dobijene sa i bez upotrebe rastvarača spojene u jednu. Na osnovu rezultata može se zaključiti da sa povećanjem temperature dolazi do blagog pada udela čvrste frakcije, što je u skladu sa literaturom - porastom temperature smanjuje se prinos čvrste frakcije, a povećava prinos tečne i gasovite. Ovakav trend je tipičan za pirolizu lignocelulozne biomase i potvrđen

je u brojnim istraživanjima, gde se pri višim temperaturama povećava razgradnja organskih komponenti i formiranje isparljivih proizvoda (*Cantrell i dr., 2012; Suresh Babu i dr., 2024*). Razlika između dve vrste kukuruza je mala, gotovo neznatna, što je posledica sličnog lignoceluloznog sastava.

Tabela 25. Udeo čvrstog proizvoda pirolize dobijenog u peći Nabertherm

Udeo, maseni %	Temperatura	
	400 °C	500 °C
Uzorak Kn	27,47	26,89
Uzorak Kz	30,72	28,92

Nakon toga uzorci su okarakterisani parametrima kao i uzorci dobijeni u peći Carbolite: pH vrednošću, elementarnim sastavom, gornjom toplotnom moći, kao i dodatno SEM i BET analizom. Rezultati su prikazani u Tabelama 26 i 27.

Rezultati prikazani u Tabeli 26 ukazuju na značajne promene u sastavu i svojstvima čvrstog ostatka dobijenog pirolizom pri različitim temperaturama. pH vrednost svih uzoraka je slabo bazna i u opsegu od 7,70 do 8,23, što je karakteristično za čvrste produkte pirolize, zbog koncentrisanja mineralnih komponenti tokom termičke obrade. Slične pH vrednosti (neutralne do blago bazne) prijavljene su i za biougulj dobijen iz poljoprivredne biomase, pri čemu alkalnost raste sa temperaturom usled koncentrisanja pepela (*Cantrell i dr., 2012; Khater i dr., 2024*).

Kada se posmatra elementarni sastav, sa povećanjem temperature dolazi do njene promene. Kod uzorka Kn sadržaj ugljenika opada sa 66,69% na 55,26% pri povećanju temperature sa 400 na 500 °C, dok se sadržaj vodonika smanjuje sa 3,99% na 2,59%. Ovaj trend ukazuje na intenzivno oslobađanje isparljivih komponenti, ali i na relativno povećanje udela mineralne frakcije (pepela), što može dovesti do smanjenja procentualnog udela ugljenika u čvrstom ostatku. Slični trendovi smanjenja relativnog udela ugljenika pri određenim uslovima pirolize mogu se javiti usled povećanja udela pepela i neorganskih komponenti, što je zabeleženo i u literaturi za biouglove iz biomase (*Chun i dr., 2004; Leng i dr., 2019*). Takođe, dolazi do povećanja sadržaja azota i pojave sumpora u niskim udelima pri višoj temperaturi, što može biti povezano sa koncentrovanjem ovih elemenata u čvrstom ostatku nakon termičkog raspada organskih jedinjenja.

Kod uzorka Kz sadržaj ugljenika se povećava sa 61,24% na 63,53% pri povećanju temperature pirolize, dok sadržaj vodonika opada sa 3,86% na 3,26%. Ova promena može da ukaže na napredovanje procesa dehidrogenacije i formiranje stabilnije ugljenične strukture. Ovaj trend povećanja sadržaja ugljenika i smanjenja vodonika sa temperaturom tipičan je za procese karbonizacije biougla (*Keiluweit i dr., 2010; McCall i dr., 2025*). Kada je u pitanju sadržaj azota primećena je gotovo neznatna promena sa porastom temperature, dok se sumpor u uzorku dobijenom na 500 °C više ne detektuje.

Tabela 26. Rezultati karakterizacije čvrstog ostatka dobijenog u peći Nabertherm na dve temperature, 400 i 500 °C

Parametri		Uzorci			
		Kn		Kz	
		400 °C	500 °C	400 °C	500 °C
pH vrednost		7,70	7,91	8,23	8,01
Elementarna analiza, maseni %	C	66,69	55,26	61,24	63,53
	H	3,99	2,59	3,86	3,26
	N	1,23	2,02	1,82	1,87
	S	0	0,65	0,60	0
Gornja toplotna moć, MJ/kg		22,61	27,70	20,49	24,92

Energetska vrednost pokazuje da gornja toplotna moć raste sa povećanjem temperature pirolize kod oba uzorka. Kod uzorka Kn gornja toplotna moć se povećava sa 22,61 MJ/kg na 27,70 MJ/kg, dok kod uzorka Kz raste sa 20,49 MJ/kg na 24,92 MJ/kg. Razlog povećanja gornje toplotne moći povezan je sa smanjenjem sadržaja vodonika i kiseoničnih funkcionalnih grupa, kao i većim stepenom aromatizacije i karbonizacije materijala. Dobijene vrednosti gornje toplotne moći (20 do 28 MJ/kg) nalaze se u opsegu karakterističnom za biougalj iz lignocelulozne biomase, koji prema literaturi može da bude u opsegu od približno 18 do 30 MJ/kg (*Rathnayake i dr., 2021; Suresh Babu i dr., 2024*). U poređenju sa konvencionalnim čvrstim gorivima, ove vrednosti su više od toplotne vrednosti drveta (oko 15 do 20 MJ/kg), približne drevenom uglju (oko 25 do 30 MJ/kg), ali niže od visokokvalitetnih ugljeva i koksa (oko 30 do 35 MJ/kg), što ukazuje da biougalj predstavlja prelazni oblik goriva između biomase i fosilnih goriva (*Speight, 2014, Wang i dr., 2019*).

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da promena temperature pirolize dovodi do promena u elementarnom sastavu i povećanja energetske vrednosti čvrstog ostatka. Ovaj trend povećanja energetske vrednosti sa porastom temperature, uz istovremeno povećanje aromatičnosti i stabilnosti strukture, potvrđen je i u drugim istraživanjima (*Keiluweit i dr., 2010; Leng i dr., 2019*). Uzorci formirani na višoj temperaturi pokazuju povoljnije energetske karakteristike, jer veća gornja toplotna moć omogućava efikasnije sagorevanje i veću energetska iskorišćenost materijala. U odnosu na fosilna goriva, biougalj ima nešto nižu energetska gustinu, ali značajnu prednost u vidu obnovljivog porekla i nižeg sadržaja štetnih elemenata, što ga čini pogodnim kandidatom za održivu energetska primenu.

Rezultati BET analize (Tabela 27) pokazuju razlike u razvijenosti porozne strukture čvrstih proizvoda pirolize dobijenih pri različitim temperaturama za oba kukuruza. Kod uzorka Kn na 400 °C specifična površina iznosi 175,3 m²/g, dok se sa povećanjem temperature na 500 °C smanjuje na 149,5 m²/g. Ova promena može se objasniti delimičnim kolapsom i zatvaranjem pora usled povišene temperature, odnosno procesima sinterovanja i restrukturiranja ugljenične matrice. Takođe, kada se posmatra ukupna zapremina pora, kod uzorka Kn primećuje se da ona opada sa 0,257 cm³/g na 0,224 cm³/g, što dodatno potvrđuje smanjenje ukupne poroznosti. Sličan trend smanjenja poroznosti pri višim temperaturama zabeležen je i u literaturi i povezuje se sa transformacijom strukture i gubitkom isparljivih komponenti (*Leng i dr., 2019; Suresh Babu i dr., 2024*).

S druge strane, kod uzorka Kz primećen je suprotan trend, gde dolazi do povećanja specifične površine sa 41,0 m²/g na 57,3 m²/g, dok se zapremina pora povećava sa 0,100 cm³/g na 0,125 cm³/g. Ovaj trend ukazuje na razvoj nove porozne strukture usled intezivnog oslobađanja isparljivih komponenti i formiranja novih pora tokom pirolize, što je takođe potvrđeno u literaturi za biougljeve iz lignocelulozne biomase (*Keiluweit i dr., 2010; Leng i dr., 2019*). Najčešća širina pora je u opsegu od približno 2,0 do 2,4 nm, što je karakteristično za prisustvo mezopora. Na osnovu raspodele pora, najveći udeo pripada opsegu od 2–10 nm, što je oko 83% i 86%, dok udeo pora čiji je opseg od 10 do 20 nm čini oko 12% i 16%. Ovi rezultati potvrđuju da mezopore dominantno doprinose ukupnoj poroznosti materijala.

Dobijene vrednosti specifične površine (40 do 175 m²/g) nalaze se u opsegu karakterističnom za biougalj iz lignocelulozne biomase, koji prema literaturi može varirati od nekoliko desetina do nekoliko stotina m²/g (*Rathnayake i dr., 2021; Suresh Babu i dr., 2024*). U poređenju sa konvencionalnim čvrstim gorivima, biougalj pokazuje veću specifičnu površinu od većine prirodnih ugljeva, ali manju od aktivnog uglja, što ukazuje na njegov potencijal za kombinovanu primenu kao gorivo i adsorbens.

Uticaj mezoporne strukture na primenu kao čvrsto gorivo je značajan, jer veća specifična površina i razvijenija mreža pora omogućavaju bolji pristup kiseonika tokom sagorevanja. Takođe, povećana poroznost doprinosi većoj reaktivnosti čvrste frakcije i efikasnijoj oksidaciji ugljenika. Zbog toga, uzorci sa većom specifičnom površinom i

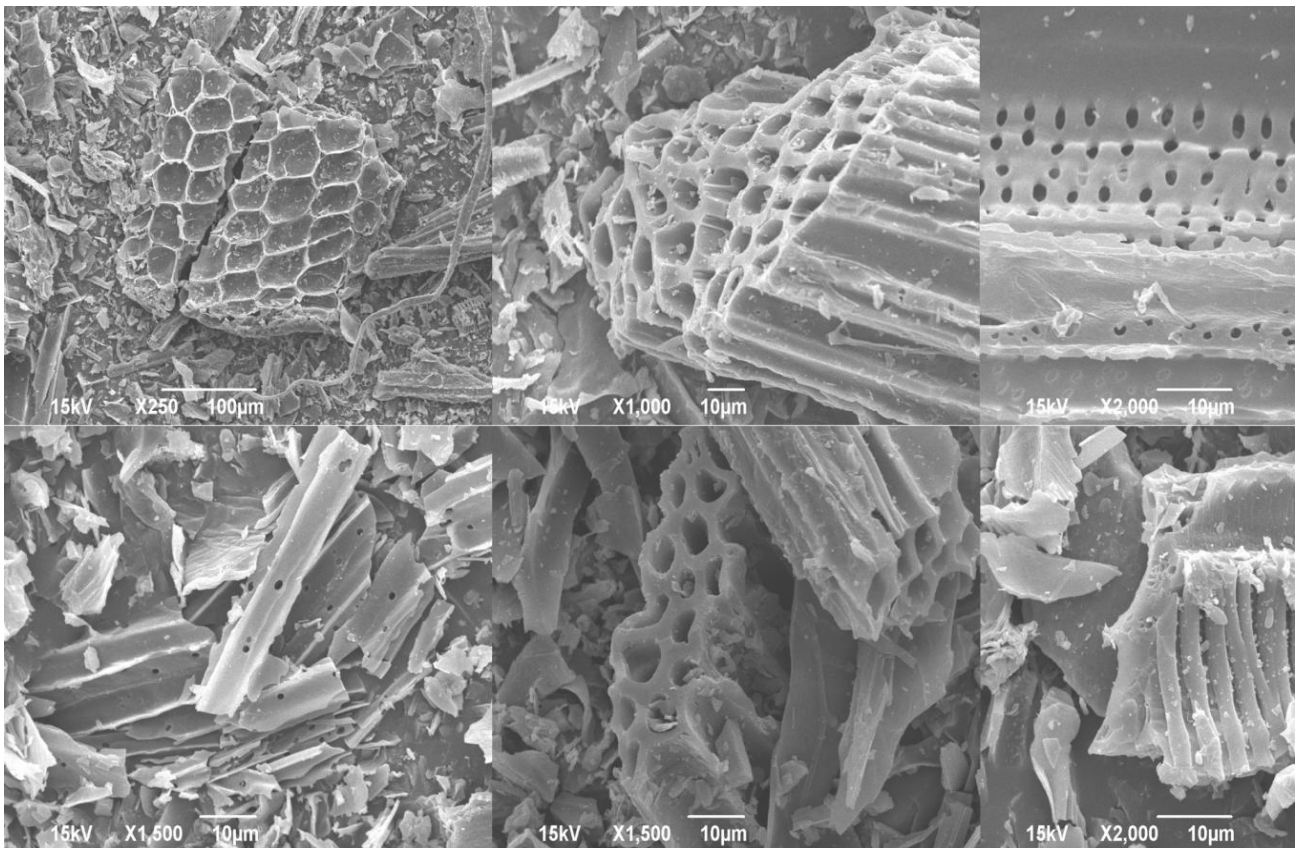
razvijenijom poroznom strukturom mogu pokazati bržu kinetiku sagorevanja i povoljnije energetske karakteristike, što je u skladu sa ponašanjem poroznih čvrstih goriva u procesima termičke konverzije.

Tabela 27. Rezultati BET analize čvrstog ostatka dobijenog u peći Nabertherm - specifična površina i veličina pora

Uzorak	BET specifična površina (m ² /g)	Adsorpciona kumulativna zapremina pora (cm ³ /g)	Najfrekventnija širina pora (dV/dD) (nm)	Medijana širine pora (nm)
Kn 400°C	175,3	0,257	2,207	4,227
Kn 500°C	149,5	0,224	2,395	4,219
Kz 400°C	41,0	0,100	2,066	4,931
Kz 500°C	57,3	0,125	2,350	4,823
Uzorak	Opseg veličina pora (%)		Zapremina pora (cm ³ /g)	
	2,00 - 10,00	10,00 - 20,00	2,00 - 10,00	10,00 - 20,00
Kn 400°C	86,31	12,29	0,222	0,032
Kn 500°C	85,95	12,38	0,193	0,028
Kz 400°C	83,07	16,53	0,083	0,017
Kz 500°C	83,86	15,47	0,105	0,019

SEM snimci čvrstog proizvoda pirolize uzorka Kn (Slika 20) pokazuje izraženu poroznu i heterogenu mikrostrukturu. Ovakva struktura je posledica termičke razgradnje organskog materijala biomase tokom procesa pirolize. Može se uočiti da, na manjim uvećanjima, struktura izgleda poput saća, odnosno ćelijske strukture, gde su jasno izražene šupljine i kanali, što ukazuje na delimično očuvanje lignocelulozne strukture biomase. Razvijena mreža makropora i mezopora i kanali koji su se formirali oslobađanjem gasovitih produkata tokom termičke degradacije jasno su vidljivi pri većim uvećanjima. Primećuje se da su zidovi jasno definisani, a pore međusobno povezane, što pokazuje da je struktura polazne biomase još uvek u određenoj meri relativno očuvana (na 400 °C, gornji red Slika 20).

Pri temperaturi od 500 °C (donji red, Slika 20) dolazi do intenzivnijih promena. Prvobitne ćelijske strukture su više degradirane i formiraju se nepravilne i fragmentisane čestice, pri čemu površina materijala postaje hrapavija i heterogenija, sa većim brojem otvorenih pora i pukotina. Ove promene su posledica intenzivnijeg uklanjanja isparljivih komponenti i napredovanja procesa karbonizacije, što je u skladu sa literaturom za biougalj (*Keiluweit i dr., 2010; Leng i dr., 2019; Suresh Babu i dr., 2024*). Ovakve morfološke karakteristike ukazuju na to da čvrsti proizvod pirolize može imati povoljne osobine za primenu kao čvrsto gorivo, jer kombinacija razvijenije poroznosti i povećanog sadržaja ugljenika doprinosi boljoj reaktivnosti i efikasnijem sagorevanju.



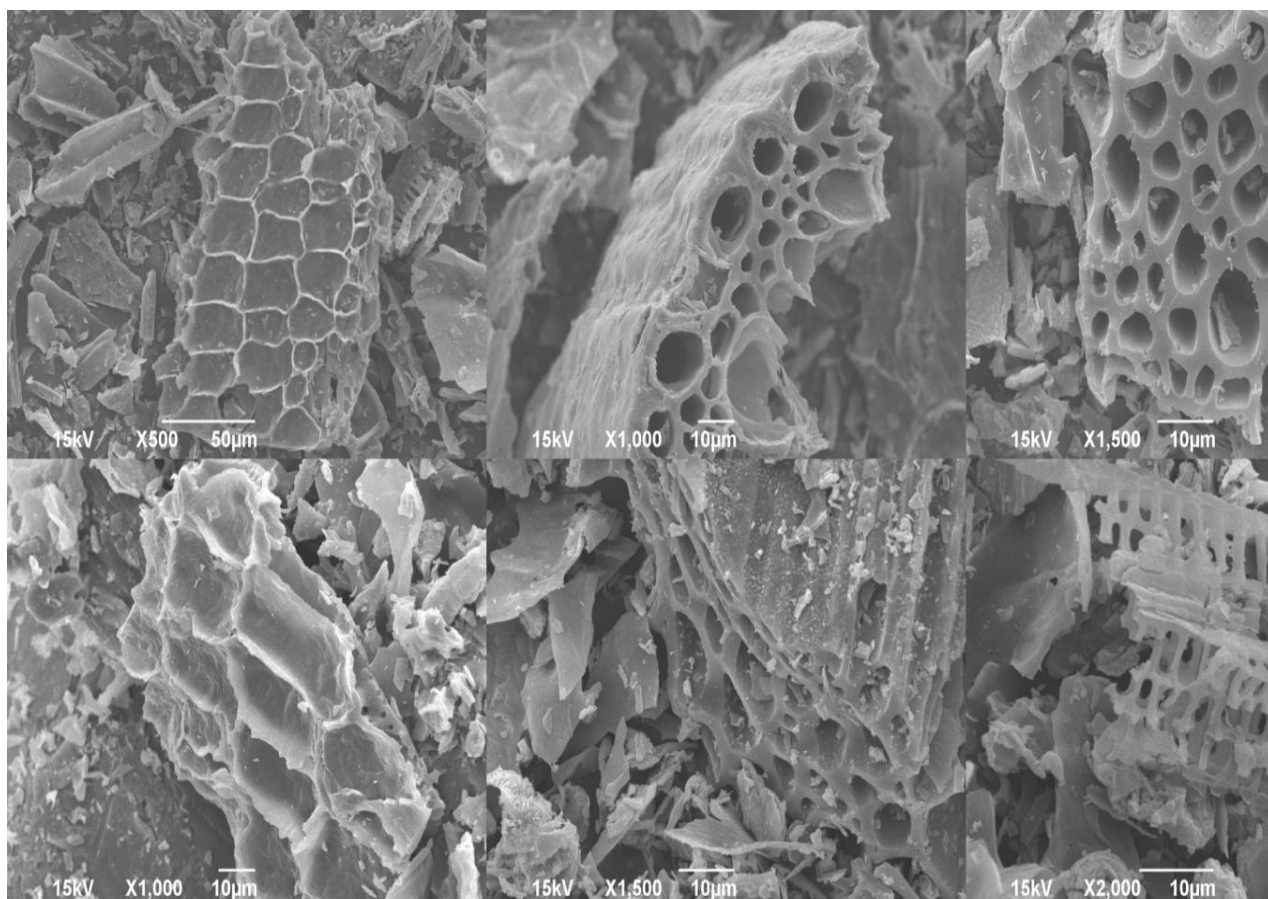
Slika 20. Prikaz SEM snimaka uzorka Kn na 400 °C (gornji deo) sa uveličanjem od 250 ,1000 i 2000 puta, i na 500 °C (donji deo) sa uveličanjem od 1500 i 2000 puta.

SEM snimak čvrstog proizvoda pirolize uzorka Kz (Slika 21) takođe pokazuje karakterističnu strukturu saća koja je na 400 °C (gornji deo, Slika 21) još uvek očuvana u određenoj meri, sa jasno izraženom mrežastom strukturom. Strukutra pokazuje da tokom pirolize na 400 °C dolazi do delimične termičke degradacije organskih komponenti, dok je osnovni skelet biomase još uvek očuvan. Na većim uvećanjima uočljive su makropore i kanali različitih dimenzija, nastali oslobađanjem gasovitih produkata tokom procesa pirolize. Ovakva porozna struktura pogoduje lakšem protoku gasova i povećava dostupnost reaktivnih mesta tokom sagorevanja.

Na višoj temperaturi (500 °C) uočavaju se izraženije strukturne promene (donji deo, Slika 21), gde su delovi lignocelulozne ćelijske strukture deformisani ili razoreni, dok čestice imaju nepravilne i fragmentisane oblike, a površina materijala postaje hrapavija i heterogenija, sa većim brojem pukotina, otvorenih pora.

SEM snimci uzoraka Kn i Kz pokazuje da oba čvrsta proizvoda pirolize zadržavaju karakterističnu ćelijsku strukturu biomase na temperaturi od 400 °C, dok sa povećanjem temperature na 500 °C, dolazi do izraženije fragmentacije, povećanja poroznosti i transformacije strukture usled intenzivnije karbonizacije.

U poređenju sa konvencionalnim čvrstim gorivima, kao što su ugalj i koks, koji imaju kompaktnu i manje izraženu ćelijsku strukturu, biougalj pokazuje znatno razvijeniju i nasleđenu poroznu morfologiju biomase, što može doprineti većoj reaktivnosti tokom sagorevanja. Razvijena poroznost i hrapava površina kod oba uzorka mogu doprineti boljem pristupu kiseonika tokom sagorevanja i većoj reaktivnosti materijala. Zbog toga oba čvrsta proizvoda pirolize pokazuju morfološke karakteristike pogodne za primenu kao čvrsta goriva sa dobrom reaktivnošću i stabilnim sagorevanjem.



Slika 21. Prikaz SEM snimaka uzorka Kz na 400 °C (gornji deo) sa uveličanjem od 500, 1000 i 1500 puta; i na 500 °C (donji deo) sa uveličanjem od 1000, 1500 i 2000 puta.

Kombinovanjem SEM i BET analiza, i elementarnog sastava, rezultati pokazuju da sa povećanjem temperature pirolize dolazi do razvoja porozne strukture, povećanja aromatičnosti i promena u hemijskom sastavu biougla. SEM i BET rezultati potvrđuju formiranje razvijenije mreže pora, dok FTIR analiza ukazuje na dominaciju aromatskih struktura, što zajedno doprinosi većoj stabilnosti i reaktivnosti materijala. Ovakve strukture i hemijske karakteristike svrstavaju biouglj između biomase i konvencionalnih čvrstih goriva, sa potencijalom za efikasnu energetska i adsorpcionu primenu.

5.8. Rezultati karakterizacije kopiroličkog čvrstog ostatka

Čvrsti uzorci dobijeni kopirolizom uzorka Kn i različitog plastičnog otpada (PP, PE, PS i mešavine ove tri vrste plastike) u udelima od 10% i 50% okarakterisani su sledećim parametrima: pH vrednošću, gornjom toplotnom moći, elementarnom analizom, SEM, BET i FTIR analizom. Rezultati pH vrednosti, gornje toplotne moći i elementarne analize prikazani su u Tabeli 28.

Tabela 28. Rezultati pH vrednosti, gornje toplotne moći i elementarne analize za kopirolizne čvrste uzorke (prilagođeno iz *Vukićević i dr., 2026*)

Čvrsti ostatak	pH	Gornja toplotna moć, MJ/kg	Elementarna analiza, maseni %		
			C	N	S
Kn + 10% polipropilen (PP)	7,06	16,1	60,51	1,39	0,30
Kn + 50% polipropilen (PP)	6,84	19,9	69,02	1,48	0,33
Kn + 10% polietilen (PE)	6,69	20,7	69,95	1,84	0,39
Kn + 50% polietilen (PE)	6,87	17,4	69,93	0,96	0,36
Kn + 10% polistiren (PS)	7,2	17,3	65,04	1,23	0,31
Kn + 50% polistiren (PS)	7,04	16,1	67,43	1,21	0,35
Kn + 10% mešavina	6,73	32,7	61,07	1,28	0,31
Kn + 50% mešavina	6,72	27,3	69,07	1,05	0,29

Rezultati dodatka otpadne plastike biomasi kukuruza tokom procesa kopiroлизe na 500 °C u trajanju od 30 minuta pokazuju da dolazi do promena karakteristika čvrste frakcije. Prema Tabeli 28, pH vrednost je u opsegu od 6,69 do 7,20 što je nešto niže u odnosu biougla dobijen pirolizom same biomase (između 7 i 8). Ovo smanjenje pH vrednosti može se povezati sa smanjenjem udela alkalnih mineralnih komponenti po jedinici mase čvrstog ostatka usled dodatka plastike, što je u skladu sa zapažanjima da mineralna frakcija biomase dominantno utiče na alkalnost čvrste frakcije (*Domingues i dr., 2017*). Različiti udeli i vrste plastike nisu imali značajan uticaj na pH vrednost, što je posledica uskog opsega vrednosti. Neutralna pH vrednost čvrste frakcije predstavlja povoljno svojstvo sa aspekta energetskog korišćenja, jer se smanjuje potencijal za koroziju i agresivno hemijsko ponašanje materijala tokom skladištenja i sagorevanja.

Kada je u pitanju gornja toplotna moć, uočavaju se značajne razlike između uzoraka. Povećanjem udela polipropilena dolazi do povećanja gornje toplotne moći, što ukazuje da prisustvo poliolefina doprinosi formiranju struktura bogatih ugljenikom i povećanju energetske gustine. Ovakav trend je u skladu sa literaturom, gde je pokazano da dodatak plastike tokom kopiroлизe može povećati sadržaj ugljenika i energetsku vrednost čvrstog ostatka usled sinergijskih reakcija između biomase i plastike (*Wang i dr., 2019*). Kod uzoraka sa polietilenom primećen je drugačiji trend - maksimalna vrednost postiže se pri 10% dodatka (20,7 MJ/kg), dok povećanje na 50% dovodi do njenog smanjenja (17,4 MJ/kg). Ovo ukazuje na postojanje optimalnog odnosa biomasa-plastika, što je u skladu sa literaturnim podacima gde se navodi da povećanje udela plastike može dovesti do preusmeravanja produkata u gasnu i tečnu fazu, čime se smanjuje energetski sadržaj čvrste frakcije (*Seah i dr., 2023; Zulkafli i dr., 2023*). Uzorci koji sadrže polistiren pokazuju relativno stabilne vrednosti gornje toplotne moći (16,1 i 17,3 MJ/kg). Ovakvo ponašanje može se objasniti činjenicom da se polistiren razlaže uglavnom depolimerizacijom u aromatična jedinjenja koja prelaze u tečnu fazu, pa njegov doprinos čvrstoj frakciji ostaje ograničen (*Seah i dr., 2023; Zulkafli i dr., 2023*).

Čvrsta frakcija dobijena iz smeše plastika pokazuje značajno povećanje gornje toplotne moći. Uzorak sa 10% mešavine plastika ima vrednost od 32,7 MJ/kg, dok uzorak sa 50% mešavine ima 27,3 MJ/kg. Dobijene vrednosti su znatno više od tipičnih vrednosti čvrstog ostatka (18-30 MJ/kg) i približavaju se vrednostima visokokaloričnih fosilnih goriva, kao što su koks i visokorangirani ugljevi (vrednosti od oko 30 do 35 MJ/kg), što ukazuje na poboljšanje u odnosu na polaznu biomasu i značajan energetski potencijal dobijenog materijala (*Klasson, 2017*). Povećanje energetske vrednosti može se objasniti sinergijskim reakcijama između lignocelulozne biomase i različitih tipova polimera, uključujući procese prenosa vodonika, aromatizacije i sekundarne karbonizacije, što je potvrđeno u literaturi o kopiroлизi biomase i plastike (*Suresh Babu i dr., 2024*).

Elementarna analiza potvrđuje promene u hemijskom sastavu čvrste frakcije. Sadržaj ugljenika kreće se između 60,51 i 69,95%, pri čemu se uočava trend povećanja sa većim udelom plastike. Ovaj trend je u skladu sa procesima deoksigenacije i povećanja udela fiksnog ugljenika tokom pirolize, što je karakteristično i za biougalj proizveden pri višim temperaturama (*Uroić Štefanko i Leszczynska, 2020*). Iako uzorak sa 10% mešavine plastika ima najvišu toplotnu vrednost (32,7 MJ/kg), njegov sadržaj ugljenika (61,07%) nije najveći, što ukazuje na nelinearne sinergijske efekte između biomase i plastike, a ne samo na direktnu zavisnost između sadržaja ugljenika i energetske vrednosti (*Wang i dr., 2019; Seah i dr., 2023*).

Sadržaji azota (0,96 do 1,84%) i sumpora (0,29 do 0,39%) su relativno niski, što predstavlja značajnu prednost u odnosu na neka fosilna goriva. Nizak sadržaj sumpora smanjuje potencijalne emisije SO_x gasova tokom sagorevanja, dok nizak sadržaj azota doprinosi smanjenju NO_x emisije, što je važno za ekološki prihvatljivu energetska primenu.

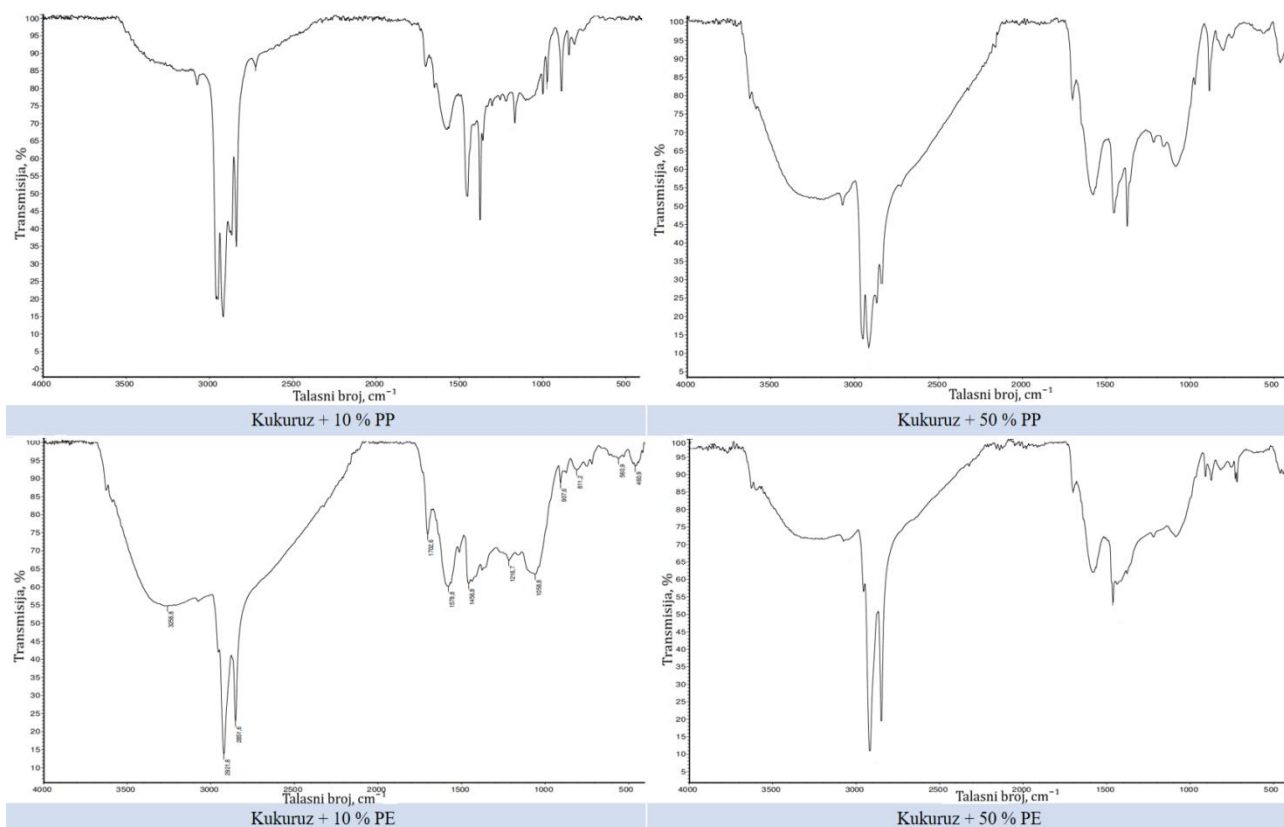
Rezultati pokazuju da kopiroaliza kukuruzne biomase sa plastikom može značajno unaprediti svojstva čvrstog ostatka, naročito pri umerenim udelima mešavine plastika (10%). Dobijeni materijal, posebno u slučaju mešavine plastika, pokazuje energetske karakteristike koje ga pozicioniraju između biougla i fosilnih čvrstih goriva, čime predstavlja potencijalno alternativno gorivo sa poboljšanim preformansama i prihvatljivim ekološkim profilom.

Na slikama 22 i 23 prikazani su FTIR spektri čvrstih proizvoda kopiroalize biomase kukuruza sa 10% i 50% plastike (PP, PE, PS i mešavine). FTIR analiza čvrstog ostatka dobijenog iz kukuruza i njegovih smeša sa plastičnim polimerima (PP, PE i PS, i mešavinom) pokazala je prisustvo različitih funkcionalnih grupa nastalih tokom termičke degradacije biomase i plastike. Identifikovane funkcionalne grupe ukazuju na promene u hemijskoj strukturi čvrstog ostatka, koje direktno utiču na energetska svojstva materijala i njegov potencijal za primenu kao čvrsto gorivo.

Kod uzoraka sa dodatkom polipropilena (Slika 22) primećuje se smanjenje široke trake u oblasti 3000–3700 cm⁻¹, što je karakteristično za prisustvo hidroksilne grupe ili adsorbovane vlage. Ovakvo ponašanje je očekivano usled prisustva plastike, siromašne kiseonikom, gde tokom kopiroalize dolazi do smanjenja sadržaja kiseonika u čvrstom ostatku. Sa energetskeg aspekta, ovo je povoljno jer viši odnos C/O i niži sadržaj polarnih grupa obično doprinosi višoj toplotnoj vrednosti goriva. Istovremeno su izražene trake u oblasti od oko 2850–2950 cm⁻¹, koje odgovaraju alifatičnim C–H vibracijama (–CH₃ i –CH₂– grupe), karakterističnim za produkte razgradnje poliolefina. Povećano prisustvo ovih ugljovodoničnih struktura ukazuje na veći sadržaj energetske bogatih C–H veza, što može doprineti povećanju energetske vrednosti čvrstog ostatka. Takođe se zapaža smanjenje intenziteta traka oko 1000–1100 cm⁻¹, koje se pripisuju C–O i C–O–C vezama iz celuloze, hemiceluloze i kiseoničnih derivata lignina, što potvrđuje redukciju kiseoničnih funkcionalnih grupa i formiranje strukture bogatije ugljenikom (*Janu i dr., 2021; Saha i Reza, 2021; Mo i dr., 2023; Singh i dr., 2023*).

FTIR spektri uzoraka sa dodatkom polietilena (Slika 22) pokazuju dominantne trake alifatičnih C–H vibracija oko 2850 i 2920 cm⁻¹, što je karakteristično za polietilen i druge alifatične ugljovodonike u čvrstom ostatku. Sa povećanjem udela polietilena smanjuje se intenzitet i širina trake u oblasti 3000–3700 cm⁻¹, kao i intenzitet traka koje odgovaraju C–O funkcionalnim grupama. To ukazuje da kopiroaliza sa polietilenom doprinosi smanjenju kiseonika u materijalu, povećanju sadržaja ugljenika i većem stepenu karbonizacije.

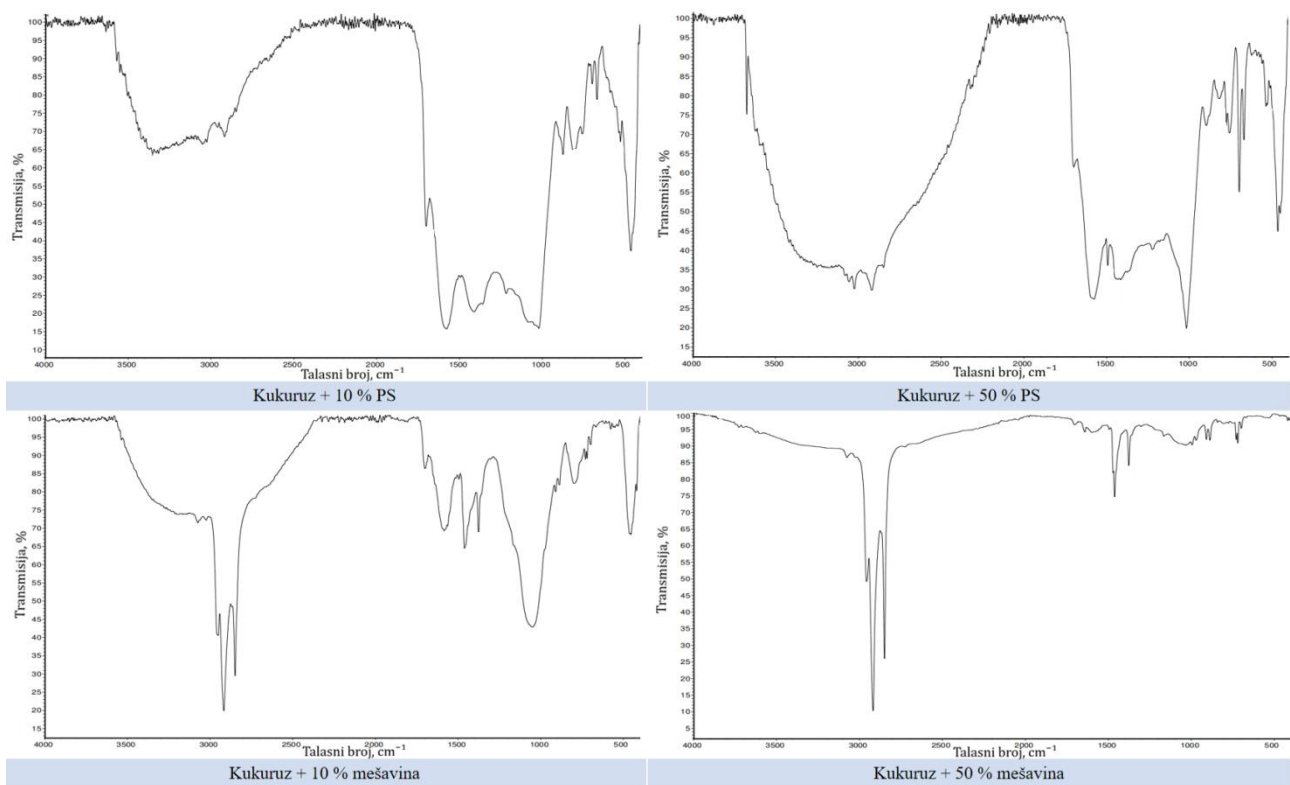
Na prikazanim spektrima (Slika 22) uzorak sa 50% polietilena pokazuje nešto malo izraženije alifatične signale i slabije trake sa kiseonikom u odnosu na uzorak sa 10% polietilena, što potvrđuje trend promene hemijske strukture sa povećanjem udela plastike. Ovakvi rezultati u saglasnosti su sa literaturnim podacima, gde je navedeno da kopiroaliza biomase sa polietilenom povećava odnos H/C, smanjuje sadržaj kiseonika i poboljšava gorivne karakteristike čvrste frakcije (*Suriapparao i dr., 2018; Dyer i dr., 2021; Nardella i dr., 2022; Okaforobah i dr., 2025*).



Slika 22. FTIR spektri čvrstih proizvoda kopirolize kukuruza sa polipropilenom (PP) i polietilenom (PE) u udelima 10% i 50%.

Uzorci sa polistirenom (Slika 23) pokazuju izražene trake karakteristične za aromatične strukture. Trake nešto iznad 3000 cm⁻¹ odgovaraju aromatičnim C–H vibracijama, dok trake u oblasti 1450-1600 cm⁻¹ potiču od vibracija aromatičnih C=C veza u benzenskim prstenovima. Kod pojedinih uzoraka uočljive su i trake u oblasti 700-900 cm⁻¹, koje odgovaraju deformacijama aromatičnih C–H veza van ravni, tipičnim za derivate stirena i kondenzovane aromatične strukture. Prisustvo ovih signala ukazuje na izraženiju aromatizaciju čvrstog ostatka usled dodatka polistirena, što može doprineti većoj energetskej gustini materijala, većoj termičkoj stabilnosti i sporijem sagorevanju. Istovremeno, trake karakteristične za kiseonične funkcionalne grupe slabijeg su intenziteta ili su delimično *maskirane* aromatičnim signalima, čime se potvrđuje smanjenje sadržaja kiseoničnih jedinjenja tokom kopirolize, što je i očekivano za termičku obradu polistirena (Maafa, 2021; Seah i dr., 2023; Khatibi i dr., 2024).

Kod uzoraka sa mešavinom plastika prisutne su istovremeno karakteristike alifatičnih i aromatičnih struktura, što se ogleda kroz izražene trake C–H vibracija oko 2850-2920 cm⁻¹ i signale aromatičnih grupa u oblasti 1450-1600 cm⁻¹. Takav kombinovani hemijski sastav ukazuje da mešoviti plastični otpad može doprineti formiranju čvrstog ostatka sa uravnoteženim sadržajem isparljivih komponenti, fiksnog ugljenika i stabilnih aromatičnih struktura.

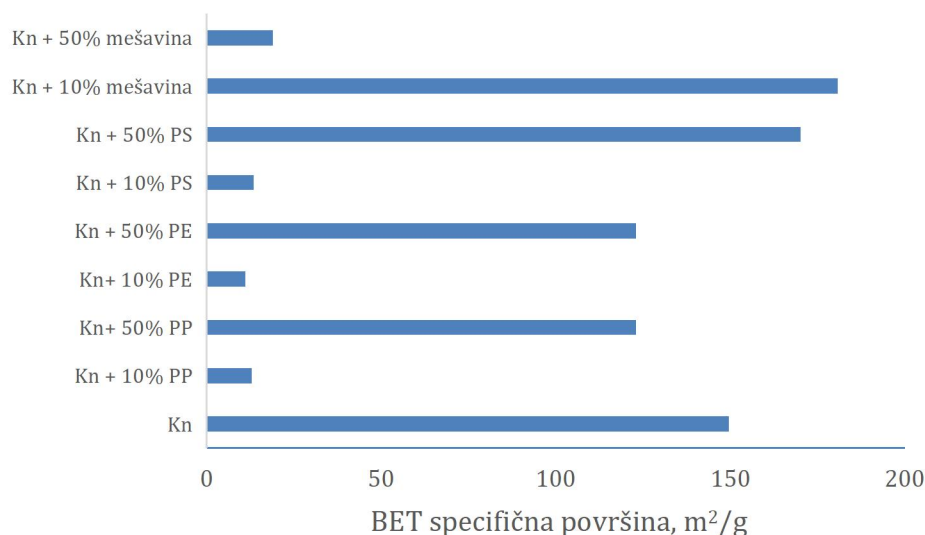


Slika 23. FTIR spektri čvrstih proizvoda kopirrolize kukuruza sa polistirenom (PS) i mešavinom plastika u udelima 10% i 50%.

Rezultati FTIR analize pokazuju da kopirroliza kukuruza sa plastičnim polimerima dovodi do značajnih promena u hemijskoj strukturi čvrstog ostatka: smanjuje se prisustvo funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik, a povećava sadržaj alifatičnih i aromatičnih ugljovodoničnih struktura. To ukazuje na viši stepen karbonizacije i poboljšani energetski potencijal čvrste frakcije kopirrolize. U poređenju sa sirovom biomasom, ovakav čvrsti ostatak ima manju polarnost, nižu higroskopnost, veću hemijsku stabilnost i potencijalno višu toplotnu vrednost. Zbog toga čvrsti proizvod kopirrolize može biti interesantan kao čvrsto gorivo ili dodatak gorivima na bazi ugljenika (*Hassan i dr., 2016; Biswas i Sharma, 2021; Xiong i dr., 2021; Ghai i dr., 2022; Amalina i dr., 2022; Balde i dr., 2025*).

Morfologija površine analizirana je BET metodom. BET analiza pokazala je da specifična površina čvrste frakcije dobijene iz biomase kukuruza iznosi $149,50 \text{ m}^2/\text{g}$ (Slika 24). Biomasa bogata celulozom i ligninom tokom pirolize razvija izraženu poroznu strukturu, što dovodi do povećanja specifične površine i adsorpcionog kapaciteta biougla (*Domingues i dr., 2017; Suresh Babu i dr., 2024*).

Kod kopirrolize kukuruza sa plastičnim polimerima dobijeni su čvrsti ostaci sa značajno promenjenom specifičnom površinom. Najniža vrednost zabeležena je kod mešavine kukuruza sa 10% polietilena, gde je specifična površina iznosila $11,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Slične niske vrednosti dobijene su i za mešavine sa 10% polipropilena i 10% polistirena (oko $12\text{--}14 \text{ m}^2/\text{g}$). Smanjenje specifične površine može se objasniti taloženjem i rekondenzacijom produkata razgradnje plastike na površini biougla, pri čemu dolazi do zatvaranja pora i smanjenja dostupne površine za adsorpciju (*Seah i dr., 2023; Hongthong i dr., 2024*).



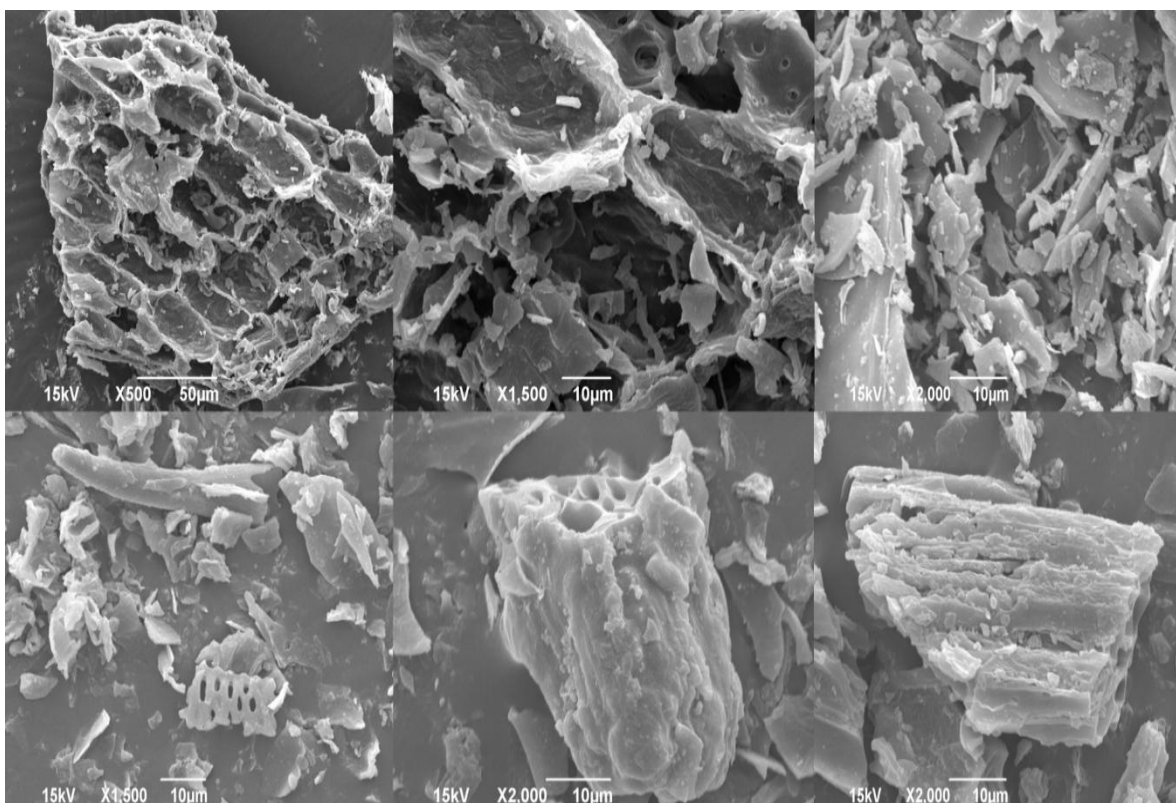
Slika 24. BET specifična površina čvrstih uzoraka kopirolize kukuruza sa polipropilenom (PP), polietilenom (PE), polistirenom (PS) i mešavinom plastika u odnosima 10% i 50%.

Povećanje udela polimera u pojedinim slučajevima dovodi do porasta specifične površine. Na primer, kod mešavine kukuruza sa 50% polipropilena i 50% polistirena dobijeni su čvrsti ostaci sa površinom približno 150 m²/g i 170 m²/g, respektivno. Ovakav trend ukazuje na to da pri višim udelima plastike dolazi do intenzivnijeg oslobađanja isparljivih komponenti i formiranja nove porozne strukture, što je u skladu sa mehanizmima sinergije tokom kopirolize biomase i plastike (*Seah i dr., 2023; Suresh Babu i dr., 2024*).

Najveća vrednost specifične površine dobijena je kod uzoraka sa 10% mešavina plastika i iznosi oko 180,5 m²/g. Ovakva vrednost ukazuje na postojanje optimalnog odnosa biomasa-plastika, pri kojem dolazi do najefikasnijeg razvoja mikroporozne strukture usled kombinovanih efekata devolatilizacije biomase i razgradnje polimera. Dobijene vrednosti specifične površine nalaze se u opsegu karakterističnom za biougalj iz lignocelulozne biomase, koji prema literaturi može varirati od oko 10 m²/g do nekoliko stotina m²/g, u zavisnosti od uslova pirolize i aktivacije (*Amalina i dr., 2022; Balde i dr., 2025*). U poređenju sa konvencionalnim čvrstim gorivima, kao što su prirodni ugljevi, koji u većini slučajeva imaju relativno nisku specifičnu površinu (najčešće ispod 50 m²/g), čvrsta frakcija pokazuje razvijenu poroznu strukturu, što je posledica nasleđene lignocelulozne strukture i procesa devolatilizacije tokom pirolize (*Domingues i dr., 2017; Suresh Babu i dr., 2024*).

SEM snimci potvrđuju rezultate BET metode. Kod uzoraka sa većom specifičnom površinom uočena je razvijena porozna struktura sa otvorenim porama i izraženim kanalnim (tubularnim) strukturama, dok su kod uzoraka sa niskom površinom pore delimično zatvorene sitnim česticama degradiranih plastičnih polimera (Slike 25 i 26). Razvoj pora tokom pirolize dovodi do povećanja specifične površine čvrstog ostatka i njegovog adsorpcionog kapaciteta, što je u skladu sa rezultatima BET analize i uočenim morfološkim karakteristikama.

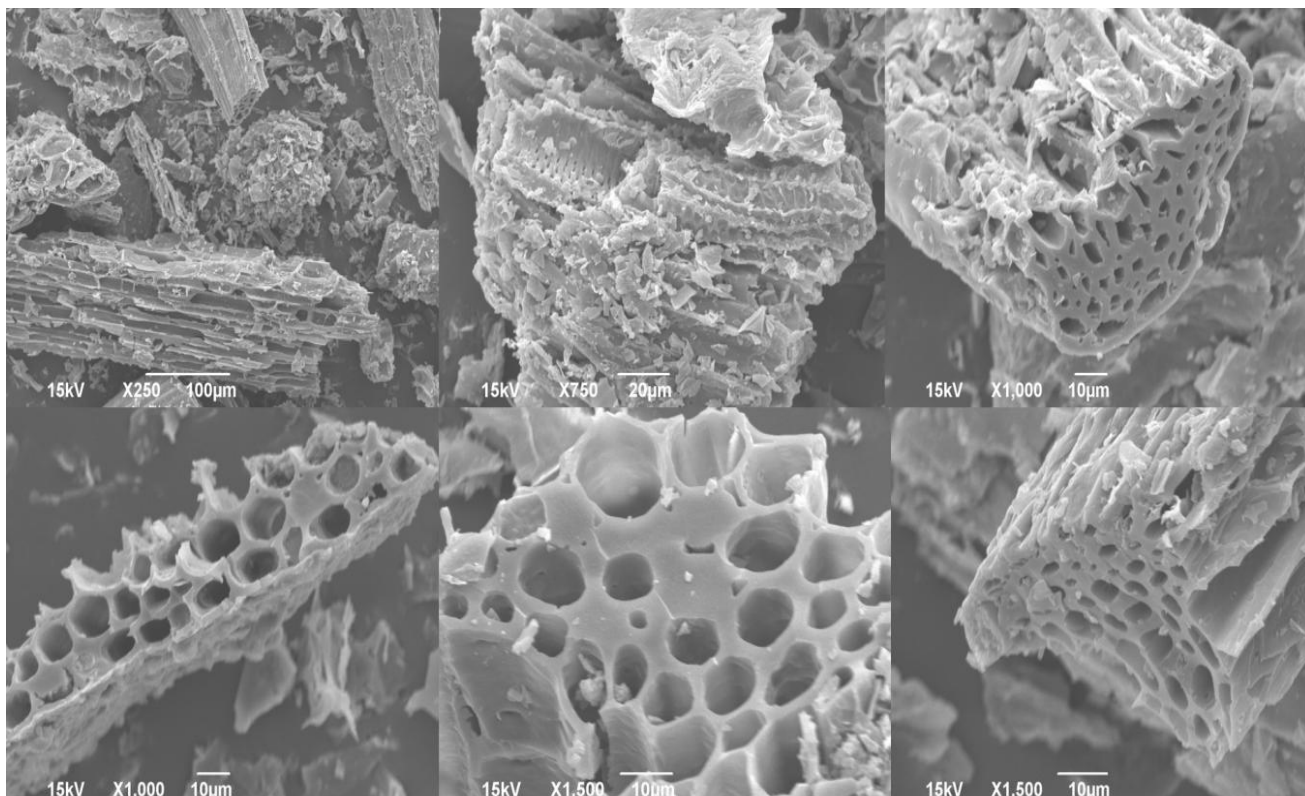
Na SEM snimcima uzoraka sa polietilenom (Slika 25) jasno se uočava da povećanje udela plastike menja teksturu čvrstog ostatka. Kod uzoraka sa manjim udelom plastike prisutne su šupljine, kanali i otvorene pore različitih dimenzija, što ukazuje na intenzivnije izdvajanje isparljivih komponenti i formiranje dostupne unutrašnje strukture. Nasuprot tome, kod većeg udela plastike površina je kompaktnija, sa prisustvom aglomerisanih i istopljenih fragmenata koji mogu delimično da blokiraju pore i smanje pristupačnu specifičnu površinu.



Slika 25. Rezultati SEM snimaka 10% (gornji red) i 50% (donji red) polietilena u kopirolizi sa biomasom kukuruza Kn.

Kod uzoraka sa 10% mešavine plastike (Slika 26) uočava se izražena struktura saća, pri čemu su zadržani delovi prirodne lignocelulozne strukture biomase, ali uz istovremeno formiranje novih pora i pukotina. Ovakva kombinacija očuvane biljne matrice i razvijene poroznosti govori o sinergijskom efektu kopirolize biomase i plastike, gde organska matrica biomase služi kao skelet za razvoj pora, dok razgradnja plastike doprinosi dodatnom oslobađanju gasovitih proizvoda i modifikaciji površine.

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturom. Xiong i dr. (2021) navode da viša poroznost i veća specifična površina nastaju usled intenzivnijeg otpuštanja isparljivih materija i otvaranja unutrašnje strukture biougla (*Xiong i dr., 2021*). Janu i dr. (2021) ističu da temperatura i sastav sirovine značajno utiču na razvoj pora i površinsku morfologiju (*Janu i dr., 2021*). Amalina i dr. (2022) i Balde i dr. (2025) pokazuju da prisustvo blokiranih ili zatvorenih pora smanjuje adsorpciona svojstva, dok razvijena mreža otvorenih pora povećava potencijal primene materijala kao adsorbenta ili energetskog čvrstog goriva (*Amalina i dr., 2022; Balde i dr., 2025*).



Slika 26. Rezultati SEM snimaka 10% mešavine plastika u kopirolizi sa biomasom kukuruza Kn.

Rezultati FTIR analize, elementarnog sastava i gornje toplotne moći pokazuju da dodatak plastike tokom pirolize biomase kukuruza menja hemijsku strukturu i gorivna svojstva dobijenog čvrstog ostatka. FTIR spektri ukazuju na smanjenje intenziteta traka koje odgovaraju O-H i C-O funkcionalnim grupama, što upućuje na smanjenje sadržaja kiseoničnih jedinjenja i veću deoksigenaciju materijala tokom kopirolize. Istovremeno se povećava udeo aromatičnih C=C struktura, dok se alifatične C-H strukture delimično smanjuju ili transformišu, što je karakteristično za procese karbonizacije i aromatizacije tokom pirolize. Elementarna analiza potvrđuje ove promene jer uzorci sa dodatkom plastike pokazuju povećan sadržaj ugljenika (do približno 70%), što je u korelaciji sa povećanjem toplotne vrednosti. U skladu sa tim, povećanje udela PP dovodi do porasta gornje toplotne moći čvrstog ostatka, dok kod PE i PS postoji optimalan udeo plastike pri kojem se postiže najveća energetska vrednost, nakon čega dolazi do njenog smanjenja zbog prelaska većeg dela ugljovodoničnih produkata u gasnu i tečnu fazu. Posebno izražen efekat uočen je kod uzoraka sa mešavinom plastika, gde se pri dodatku 10% plastika dobija čvrsti ostatak sa vrlo visokom vrednosti gornje toplotne moći (32,7 MJ/kg), što ukazuje na snažan sinergijski efekat između različitih tipova polimera i lignocelulozne biomase. Ovaj efekat može se objasniti kombinacijom reakcija prenosa vodonika, aromatizacije i sekundarne karbonizacije tokom kopirolize na 500 °C, koje dovode do formiranja stabilnih ugljeničnih struktura bogatih energetskim vezama C-C i C-H. Relativno nizak sadržaj sumpora (0,29–0,39%) i umeren sadržaj azota dodatno ukazuju na povoljne karakteristike čvrstog ostatka sa aspekta emisija tokom sagorevanja. Neutralne pH vrednosti takođe sugerišu da dobijeni materijal nema izraženo korozivna svojstva i može se stabilno skladištiti. Rezultati pokazuju da kopiroliza biomase kukuruza sa plastikom može značajno uticati na gorivna svojstva čvrstog proizvoda, pri čemu umereni dodatak plastike, posebno mešavine polimera, omogućava dobijanje čvrstog goriva sa energetskim karakteristikama koje se približavaju vrednostima karakterističnim za neka konvencionalna fosilna goriva, poput koksa.

7. ZAKLJUČCI

U ovom istraživanju ispitana je mogućnost valorizacije otpadne biomase kukuruza primenom procesa pirolize, kao i kopirolyze sa različitim vrstama i odnosima plastika, a u cilju dobijanja tečnih i čvrstih proizvoda sa unapređenim energetske svojstvima. Posebna pažnja posvećena je uticaju hemijskog sastava biomase, temperature procesa, načinu kondenzacije i razdvajanja para, kao i dodatka materijala kako bi se postigao bolji kvalitet proizvoda.

Eksperimentalni deo obuhvatao je pirolizu biomase u peći Carbolite, gde je analiziran uticaj sastava sirovine na formiranje tečne i čvrste faze, kao i pirolizu u peći Nabertherm, pri temperaturama od 400 i 500 °C, uz razdvajanje proizvoda na laku i tešku tečnu frakciju i primenu rastvarač-potpomožnute kondenzacije. Na taj način omogućena je procena uticaja temperature i frakcionisanja na prinos, hemijski sastav i energetske karakteristike tečne i čvrste frakcije.

Pored samostalne pirolize biomase, u radu je sprovedena i kopirolyza biomase kukuruza sa različitim vrstama plastičnog otpada (polietilen, polipropilen, polistiren i njihove mešavine) u više masenih odnosa. Cilj ovog dela istraživanja bio je sagledavanje sinergijskih efekata između biomase i plastike, odnosno mogućnost poboljšanja kvaliteta tečne i čvrste frakcije kroz povećanje sadržaja ugljovodonika, smanjenje kiseoničnih jedinjenja i povećanje toplotne moći proizvoda.

Na osnovu dobijenih rezultata, zaključci se mogu podeliti u tri sekcije.

7.1. Karakterizacija biomase i piroliza u peći Carbolite

Na osnovu sprovedenih ispitivanja potvrđeno je da hemijski sastav biomase kukuruza ima presudan uticaj na tok pirolize, raspodelu proizvoda i kvalitet dobijenih frakcija. Uzorci sa većim sadržajem lignina pokazali su veću termičku stabilnost i veći prinos čvrstog ostatka, dok uzorci bogatiji celulozom i hemicelulozom su favorizovali formiranje tečne faze.

Termogravimetrijska analiza pokazala je da se razgradnja biomase odvija u više temperaturnih zona, pri čemu lignin doprinosi sporijoj i stabilnijoj degradaciji, dok celuloza i hemiceluloza izazivaju intenzivniji gubitak mase u srednjem temperaturnom opsegu. Time je potvrđeno da izbor sirovine direktno određuje ponašanje materijala tokom termičke konverzije.

Analizirani uzorci biomase pokazali su povoljne početne karakteristike za termičku preradu, uključujući nizak sadržaj vlage i pepela, kao i zadovoljavajuću toplotnu moć, što potvrđuje da kukuruzna biomasa predstavlja pogodnu sirovinu za proizvodnju alternativnih goriva i vrednih produkata pirolize.

Hemijski sastav biomase utiče na prinos i sastav bioulja. Biomasa bogatija celulozom i hemicelulozom dala je veći prinos tečne frakcije, dok je veći sadržaj lignina pogodovao formiranju čvrstih i gasovitih produkata.

Bioulja dobijena iz uzoraka sa većim sadržajem ugljenika imala su povoljnije odnose H/C i C/O, kao i višu gornju toplotnu moć, što potvrđuje vezu između elementarnog sastava i energetske potencijala proizvoda.

Iako su analizirana bioulja pokazala nizak sadržaj pepela i prihvatljive vrednosti visokoznosti, njihov povišen sadržaj vode, kiseoničnih jedinjenja i izražena kiselost predstavljaju ograničenje za direktnu upotrebu bez dodatne dorade.

FTIR i GC-MS analiza potvrdile su prisustvo fenola, furana, ketona i drugih kiseoničnih jedinjenja, pri čemu raspodela ovih komponenti zavisi od razgradnje osnovnih

lignoceluloznih komponenti biomase. To ukazuje da se izborom sirovine može delimično kontrolisati hemijski profil bioulja.

Formiranje čvrste frakcije bilo je nešto malo izraženije kod uzorka sa većim sadržajem lignina, što potvrđuje da lignin doprinosi većem ostatku nakon termičke razgradnje.

Dobijeni čvrsti ostatak posedovao je viši sadržaj ugljenika u odnosu na polaznu biomasu i bolja energetska svojstva, što ukazuje na potencijal njegove primene kao alternativnog čvrstog goriva.

Nizak sadržaj pepela i heteroelemenata ukazuje na mogućnost čistijeg sagorevanja u poređenju sa pojedinim konvencionalnim gorivima, uz manji rizik od taloženja i korozije u sistemima za sagorevanje.

7.2. Piroliza u peći Nabertherm i razdvajanje frakcija sa i bez rastvarača

Povećanje temperature pirolize sa 400 na 500 °C, u većini slučajeva, dovelo je do većeg prinosa tečne faze i poboljšanja njenih energetskih svojstava, što je posledica intenzivnije razgradnje biomase i formiranja stabilnijih organskih jedinjenja.

Primena acetona tokom kondenzacije značajno je povećala prinos bioulja lakih frakcija, jer je omogućila efikasnije zadržavanje lako ispraljivih komponenti koje bi se bez rastvarača izgubile u gasnoj fazi.

Prisustvo acetona smanjilo je sadržaj vlage i kiseonika u ulju, poboljšalo hemijsku stabilnost i povećalo gornju toplotnu moć, čime je potvrđena efikasnost rastvarač-potpomognute kondenzacije.

Razdvajanje proizvoda na laku i tešku frakciju pokazalo je razlike u sastavu: lake frakcije sadržale su više aldehida, ketona i drugih lakih kiseoničnih jedinjenja, dok su teške frakcije bile bogatije fenolnim i aromatičnim jedinjenjima veće molekulske mase.

Fenolna jedinjenja bila su dominantna u svim frakcijama, što potvrđuje značajan doprinos lignina u formiranju bioulja, dok su GC-MS i FTIR analize dale međusobno usaglašene rezultate o hemijskom sastavu proizvoda.

Optimalniji uslovi za dobijanje kvalitetnijeg bioulja postignuti su pri 500 °C uz frakcionisanje i primenu acetona, kada su istovremeno unapređeni prinos, sastav i energetska svojstva tečne faze.

Povećanjem temperature sa 400 na 500 °C smanjen je prinos čvrste frakcije, što je posledica intenzivnijeg prelaska organske materije u gasnu i tečnu fazu.

Viša temperatura dovela je do većeg stepena karbonizacije bioulja što se ogleda u smanjenju sadržaja vodonika i kiseonika, porastu aromatičnosti strukture i povećanju gornje toplotne moći.

SEM prikazi i BET analiza pokazale su da temperatura utiče na razvoj poroznosti, pri čemu može doći do razvoja novih pora i do njihovog delimičnog kolapsa.

Dobijeni biougalj posedovao je razvijenu poroznu strukturu sa dominantnim mezoporama i specifičnom površinom do oko 175 m²/g, što ukazuje da, osim kao gorivo, može imati i potencijal i kao adsorpcioni materijal.

7.3. Kopyroliza biomase i plastike

Dodatak plastike tokom kopyrolize promenio je kvalitet tečnog proizvoda kroz smanjenje sadržaja valge, pepela i kiseoničnih jedinjenja, uz povećanje udela ugljovodonika i gornje toplotne moći, u odnosu na pirolizu biomase.

Polistiren se pokazao kao najpovoljniji dodatak za unapređenje kvaliteta ulja, jer je doveo do izraženog smanjenja vlage i povećanja sadržaja ugljenika, uz formiranje

aromatičnih jedinjenja sa relativno visokom energetsom vrednošću.

Sa porastom udela plastike sistem se sve više usmeravao ka ugljovodoničnoj frakciji, dok su srednji udeli plastike često davali najsloženiji sastav proizvoda usled izraženijih međusobnih interakcija biomase i plastike.

Mešavine plastika nisu davale prost zbir pojedinačnih produkata, već su pokazale sinergijske i antagonističke efekte, što otvara mogućnost ciljane kontrole sastava ulja izborom vrste i odnosa komponenti u smeši.

Kopioliza je značajno izmenila hemijski sastav čvrstog ostatka povećanjem sadržaja ugljenika i smanjenjem sadržaja kiseonika, čime su unapređena gorivna svojstva čvrste frakcije.

Umeren dodatak plastike (oko 10%) dao je najveće poboljšanje energetske karakteristika, dok je pri većim udelima deo ugljovodonika prelazio u tečnu i gasnu fazu, pa je energetski efekat bio manje izražen.

Poliolefini (PP i PE) doprineli su povećanju gornje toplotne moći čvrstog ostatka usled formiranja energetske bogatih ugljovodoničnih struktura, dok je uticaj polistirena na čvrstu fazu bio manji jer se dominantno transformisao u gasovite i tečne aromatične produkte.

Mešavina plastika pokazala je najizraženiji sinergijski efekat, pri čemu je dobijen čvrsti ostatak veoma visoke toplotne moći, približne vrednostima kvalitetnih ugljeva i koksa. SEM prikazi, BET i FTIR analize potvrdile su da dodatak plastike utiče i na morfologiju, poroznost i stepen karbonizacije čvrste faze, pa se dobijeni materijal može razmatrati ne samo kao gorivo, već i kao potencijalni funkcionalni materijal.

Na osnovu svih rezultata, sa promenom procesnih uslova, načina kondenzacije, kao i dodatka materijala bogatog ugljovodonicima, može se ciljano upravljati kvalitetom tečne i čvrste frakcije, čime piroliza i kopioliza predstavljaju fleksibilne procese u upravljanju poljoprivrednog, ali i plastičnog otpada. Buduća istraživanja treba da budu usmerena na detaljnije razumevanje sinergijskih mehanizama tokom procesa pirolize i kopiolize, i optimizaciju procesnih uslova. Zatim, fokus treba da bude na uključivanju pogodnih katalizatora, kombinovanju sa nekim drugim materijalima bogatim ugljovodnikom, regeneraciji rastvarača ili korišćenje nekih drugih uslova za koje ni bi bio potreban rastvarač, kao i uvođenje naknadnog tretmana dobijenih proizvoda, a sve to u cilju unapređenja kvaliteta tečne i čvrste frakcije i njihove primene u industrijske svrhe.

8. LITERATURA

- Abnisa, F., Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., & Sahu, J. N. (2013). Characterization of bio-oil and bio-char from pyrolysis of palm oil wastes. *Bioenergy Research*, 6(2), 830–840. <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9313-8>
- Adahchour, M., Beens, J., & Brinkman, U. A. T. (2008). Recent developments in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1186(1–2), 67–108. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.01.002>
- Adebo, O. A., Oyeyinka, S. A., Adebisi, J. A., Feng, X., Wilkin, J. D., Kewuyemi, Y. O., Abrahams, A. M., & Tugizimana, F. (2021). Application of gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS)-based metabolomics for the study of fermented cereal and legume foods: A review. *International Journal of Food Science and Technology*, 56(4), 1514–1534. <https://doi.org/10.1111/ijfs.14794>
- 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>
- Ajayi, S. M., Olusanya, S. O., Didunyemi, A. E., Abimbade, S. F., Olumayede, E. G., & Akintayo, C. O. (2025). Physicochemical properties of oil palm biomass waste fibres and its cellulose for engineering applications: a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(5), 6545–6555. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05486-5>
- Akhtar, A., Krepl, V., & Ivanova, T. (2018). A combined overview of combustion, pyrolysis, and gasification of biomass. *Energy and Fuels*, 32(7), 7294–7318. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01678>
- Akhtar, J., & Amin, N. A. S. (2011). A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1615–1624. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.054>
- Albornoz-Palma, G., Ching, D., Valerio, O., Mendonça, R. T., & Pereira, M. (2020). Effect of lignin and hemicellulose on the properties of lignocellulose nanofibril suspensions. *Cellulose*, 27(18), 10631–10647. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03304-5>
- Ali, L., Palamanit, A., Techato, K., Ullah, A., Chowdhury, M. S., & Phoungthong, K. (2022). Characteristics of biochars derived from the pyrolysis and co-pyrolysis of rubberwood sawdust and sewage sludge for further applications. *Sustainability*, 14(7). <https://doi.org/10.3390/su14073829>
- Ali Shah, T., Zhihe, L., Zhiyu, L., & Andong, Z. (2023). Composition and Role of Lignin in Biochemicals. Lignin - Chemistry, Structure, and Application. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.106527>
- Aller, D., Bakshi, S., & Laird, D. A. (2017). Modified method for proximate analysis of biochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.01.012>

- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Sulaiman, H., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). Biochar production techniques utilizing biomass waste-derived materials and environmental applications – A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 100134. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100134>
- Anene, A. F., Fredriksen, S. B., Sætre, K. A., & Tokheim, L. A. (2018). Experimental study of thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste components. *Sustainability*, 10(11). <https://doi.org/10.3390/su10113979>
- Anshu, K., Kenttämä, H. I., & Thengane, S. K. (2024). A comprehensive review on co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and polystyrene. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 205, 114832. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114832>
- Anwar, Z., Gulfraz, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.02.003>
- Aravind, S., Kumar, P. S., Kumar, N. S., & Siddarth, N. (2020). Conversion of green algal biomass into bioenergy by pyrolysis. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(3), 829–849. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00990-2>
- ASTM International. (2019). ASTM E871-82(2019): Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels. ASTM International.
- ASTM International. (2020). ASTM E1755-01(2020): Standard test method for ash in biomass. ASTM International.
- ASTM International. (2024). ASTM E70-24: Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode. ASTM International.
- Atwah, I., Alsaif, M., Usman, M., & Abualreesh, M. (2025). Accelerating saturate, aromatic, resin, asphaltene (SARA) analysis for high-fidelity petroleum profiling via μ SARA-HPLC. *ACS Omega*, 10(26), 27806–27818. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c00439>
- Ayarde-Henríquez, L., Lupi, J., & Dooley, S. (2024). Hemicellulose pyrolysis: mechanism and kinetics of functionalized xylopyranose. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(16), 12820–12837. <https://doi.org/10.1039/d3cp06094b>
- Balde, M. S., Karakiş, R., & Ateş, A. (2025). Estimation of specific surface area and higher heating value of biochar and activated carbon produced by pyrolysis and physico-chemically assisted pyrolysis of biomass using an artificial neural network (ANN). *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(16), 23047–23070. <https://doi.org/10.1007/s13399-025-06728-w>
- Beauchemin, D. (2008). Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 80(12), 4455–4486. <https://doi.org/10.1021/ac8006945>
- Becerra-Pérez, L. A., Rincón, L. E., & Posada-Duque, J. A. (2022). Logistics and costs of agricultural residues for cellulosic ethanol production. *Energies*, 15(12). <https://doi.org/10.3390/en15124480>
- Benedini, L., Dalsgaard Jensen, C., Ahrenfeldt, J., & Birk Henriksen, U. (2024). Production and characterization of two-step condensation bio-oil from pyrolysis. *Journal of*

Analytical and Applied Pyrolysis, 183. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106744>

- Bentsen, N. S., Felby, C., & Thorsen, B. J. (2014). Agricultural residue production and potentials for energy and materials services. *Progress in Energy and Combustion Science*, 40(1), 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.09.003>
- Bharti, S. K., & Roy, R. (2012). Quantitative ¹H NMR spectroscopy. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 35, 5–26. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.02.007>
- Bissada, K. K. A., Tan, J., Szymczyk, E., Darnell, M., Mei, M., & Zhou, J. (2016). Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). *Organic Geochemistry*, 95, 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.007>
- Biswas, S., & Sharma, D. K. (2021). A review on the co-processing of biomass with other fuels sources. *International Journal of Green Energy*, 18(8), 793–811. <https://doi.org/10.1080/15435075.2021.1880914>
- Bonechi, C., Consumi, M., Donati, A., Leone, G., Magnani, A., Tamasi, G., & Rossi, C. (2017). Biomass: An overview. *Bioenergy systems for the future: Prospects for biofuels and biohydrogen*, 3–42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101031-0.00001-6>
- Bouزيد, N., Anquetil, C., Dris, R., Gasperi, J., Tassin, B., & Derenne, S. (2022). Quantification of microplastics by pyrolysis coupled with gas chromatography and mass spectrometry in sediments: challenges and implications. *Microplastics*, 1(2), 229–239. <https://doi.org/10.3390/microplastics1020016>
- BP plc. (2020). BP statistical review of world energy 2020. London: BP plc. Preuzeto sa: www.bp.com/statisticalreview (pristup 8. 3. 2026)
- Brebu, M., & Vasile, C. (2010). Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, 44(9), 353. <https://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf>
- Brenner, I. B., Vats, S., & Zander, A. T. (1999). A new CCD axially viewed ICP atomic emission spectrometer for simultaneous multi-element geoanalysis. Determination of major and minor elements in silicate rocks. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 14(8), 1231–1237. <https://doi.org/10.1039/a904791c>
- Brewer, C. E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J. A., & Brown, R. C. (2009). Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environmental progress and sustainable energy*, 28(3), 386–396. <https://doi.org/10.1002/ep.10378>
- Bridgwater, A. v. (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>
- Bridgwater, A. v, Meier, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479–1493. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5)
- Brits, M., van Poelgeest, B., Nijenhuis, W., van Velzen, M. J. M., Béen, F. M., Gruter, G. J. M., Brandsma, S. H., & Lamoree, M. H. (2024). Quantitation of polystyrene by pyrolysis-GC-MS: The impact of polymer standards on micro and nanoplastic analysis. *Polymer Testing*, 137. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2024.108511>

- Bulsink, P., Nguyen, L., Gupta, M., Collard, F. X., Funke, A., Jaaidi, J., & Bronson, B. (2025). Interlaboratory study of sample homogeneity impact on CHNS, water, and ICP Analysis of biomass liquefaction oils. *Energy and Fuels*, 39(29), 14223–14236. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c01309>
- Calixto, G. Q., Melo, D. M. A., Melo, M. A. F., & Braga, R. M. (2022). Analytical pyrolysis (Py-GC/MS) of corn stover, bean pod, sugarcane bagasse, and pineapple crown leaves for biorefining. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 39(1), 137–146. <https://doi.org/10.1007/s43153-021-00099-1>
- Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., & Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, 107, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.084>
- Carrasco Díaz, A., Abdelouahed, L., Brodu, N., Montes-Jiménez, V., & Taouk, B. (2024). Upgrading of pyrolysis bio-oil by catalytic hydrodeoxygenation, a review focused on catalysts, model molecules, deactivation, and reaction routes. *Molecules*, 29(18). <https://doi.org/10.3390/molecules29184325>
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J. M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F., & Aymonier, C. (2011). Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.067>
- Cassia, R., Nocioni, M., Correa-Aragunde, N., & Lamattina, L. (2018). Climate change and the impact of greenhouse gasses: CO₂ and NO, friends and foes of plant oxidative stress. *Frontiers in Plant Science*, 9. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.00273>
- Chen, D., Cen, K., Zhuang, X., Gan, Z., Zhou, J., Zhang, Y., & Zhang, H. (2022). Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. *Combustion and Flame*, 242. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112142>
- Chen, H. (2014). Chemical composition and structure of natural lignocellulose. *Biotechnology of lignocellulose: Theory and practice*, 25-71. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6898-7_2
- Chen, L., Al-Dhabi, N. A., Ai, W., Sun, S., Peng, Y., Gao, C., Zhuo, Y., Tang, W., Zhou, Y., & Sun, C. (2025). Impact of low-temperature pyrolysis on ash and physicochemical properties of straw biochar: Multivariate analysis and implications for agricultural and environmental use. *Industrial Crops and Products*, 224. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.120431>
- Chen, Y., Fang, Y., Yang, H., Xin, S., Zhang, X., Wang, X., & Chen, H. (2019). Effect of volatiles interaction during pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin at different temperatures. *Fuel*, 248, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.070>
- Chesson, A. (1988). Lignin-polysaccharide complexes of the plant cell wall and their effect on microbial degradation in the rumen. *Animal Feed Science and Technology*, 21(2–4), 219–228. [https://doi.org/10.1016/0377-8401\(88\)90104-6](https://doi.org/10.1016/0377-8401(88)90104-6)

- Chun, Y., Sheng, G., Chiou, G. T., & Xing, B. (2004). Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environmental Science and Technology*, 38(17), 4649–4655. <https://doi.org/10.1021/es035034w>
- Çit, I., Sinağ, A., Yumak, T., Uçar, S., Misirlioğlu, Z., & Canel, M. (2010). Comparative pyrolysis of polyolefins (PP and LDPE) and PET. *Polymer Bulletin*, 64(8), 817–834. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0225-x>
- Czernik, S., & Bridgwater, A. v. (2004). Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy and Fuels*, 18(2), 590–598. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>
- Dada, T. K., Sheehan, M., Murugavelh, S., & Antunes, E. (2023). A review on catalytic pyrolysis for high-quality bio-oil production from biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(4), 2595–2614. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01391-3>
- Dao Thi, H., Djokic, M. R., & van Geem, K. M. (2021). Detailed group-type characterization of plastic-waste pyrolysis oils: By comprehensive two-dimensional gas chromatography including linear, branched, and di-olefins. *Separations*, 8(7). <https://doi.org/10.3390/separations8070103>
- Das, P., & Tiwari, P. (2019). Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments. *Thermochimica Acta*, 679. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178340>
- Dement'ev, K. I., Bedenko, S. P., Minina, Y. D., Mukusheva, A. A., Alekseeva, O. A., & Palankoev, T. A. (2023). Catalytic Pyrolysis of Polystyrene Waste in Hydrocarbon Medium. *Polymers*, 15(2). <https://doi.org/10.3390/polym15020290>
- Demirbaş, A. (1997). Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*, 76(5), 431–434. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)85520-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)85520-2)
- Demirbaş, A. (2001). Relationships between lignin contents and heating values of biomass. *Energy Conversion and Management*, 42(2), 183–188. [https://doi.org/10.1016/s0196-8904\(00\)00050-9](https://doi.org/10.1016/s0196-8904(00)00050-9)
- Deng, J., Yi, B., Mašek, O., Yuan, X., Hwang, S. Y., Ong, H. C., Hua, Z., & Ok, Y. S. (2025). Co-pyrolysis of biomass and plastic waste into carbon materials with environmental applications: a critical review. *Green Chemistry*, 27(22), 6320–6341. <https://doi.org/10.1039/d4gc04842c>
- Dimitriadis, A., Chryssikou, L. P., Meletidis, G., Terzis, G., Auersvald, M., Kubička, D., & Bezergianni, S. (2021). Bio-based refinery intermediate production via hydrodeoxygenation of fast pyrolysis bio-oil. *Renewable Energy*, 168, 593–605. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.12.047>
- Dimitriadis, A., Meletidis, G., Pfisterer, U., Auersvald, M., Kubička, D., & Bezergianni, S. (2022). Integration of stabilized bio-oil in light cycle oil hydrotreatment unit targeting hybrid fuels. *Fuel Processing Technology*, 230, 107220. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107220>
- Dodić, S. N., Zekić, V. N., Rodić, V. O., Tica, N. L., Dodić, J. M., & Popov, S. D. (2010). Situation and perspectives of waste biomass application as energy source in Serbia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9), 3171–3177.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.06.012>

- Domingues, R. R., Trugilho, P. F., Silva, C. A., de Melo, I. C. N. A., Melo, L. C. A., Magriotis, Z. M., & Sánchez-Monedero, M. A. (2017). Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PLoS ONE*, 12(5), e0176884. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176884>
- Dyer, A. C., Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2021). Catalytic co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a route to upgraded bio-oil. *Journal of the Energy Institute*, 97, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.03.022>
- Elliott, D. C. (2007). Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy and Fuels*, 21(3), 1792–1815. <https://doi.org/10.1021/ef070044u>
- Elliott, D. C., Hart, T. R., Neuenschwander, G. G., Rotness, L. J., & Zacher, A. H. (2009). Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 28(3), 441–449. <https://doi.org/10.1002/ep.10384>
- Elliott, D. C., Meier, D., Oasmaa, A., van de Beld, B., Bridgwater, A. v., & Marklund, M. (2017). Results of the International Energy Agency round Robin on fast pyrolysis bio-oil production. *Energy and Fuels*, 31(5), 5111–5119. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03502>
- Elnour, A. Y., Alghyamah, A. A., Shaikh, H. M., Poulouse, A. M., Al-Zahrani, S. M., Anis, A., & Al-Wabel, M. I. (2019). Effect of pyrolysis temperature on biochar microstructural evolution, physicochemical characteristics, and its influence on biochar/polypropylene composites. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(6), 1149. <https://doi.org/10.3390/app9061149>
- 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>
- Enders, A., & Lehmann, J. (2012). Comparison of wet-digestion and dry-ashing methods for total elemental analysis of biochar. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 43(7), 1042–1052. <https://doi.org/10.1080/00103624.2012.656167>
- European Biochar Certificate (EBC). (2022). European biochar certificate: Guidelines for a sustainable production of biochar (Version 10.1). *European Biochar Foundation*. <https://www.european-biochar.org>
- Eze, W. U., Umunakwe, R., Obasi, H. C., Ugbaja, M. I., Uche, C. C., & Madufor, I. C. (2021). Plastics waste management: A review of pyrolysis technology. *Clean Technologies and Recycling*, 1(1), 50–69. <https://doi.org/10.3934/ctr.2021003>
- Faaij, A. P. C. (2006). Bio-energy in Europe: Changing technology choices. *Energy Policy*, 34(3), 322–342. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2004.03.026>
- Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095>

- Ferrell, J. R., Olarte, M. v., Christensen, E. D., Padmaperuma, A. B., Connatser, R. M., Stankovikj, F., Meier, D., & Paasikallio, V. (2016). Standardization of chemical analytical techniques for pyrolysis bio-oil: history, challenges, and current status of methods. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 10(5), 496–507. <https://doi.org/10.1002/bbb.1661>
- Fischer, M., & Scholz-Böttcher, B. M. (2019). Microplastics analysis in environmental samples-recent pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry method improvements to increase the reliability of mass-related data. *Analytical Methods*, 11(18), 2489–2497. <https://doi.org/10.1039/c9ay00600a>
- Fontoura, B. M., Judd, N., Schmittling, M., Gross, M. D., Jones, B. T., & Donati, G. L. (2025). Diluted acid and microwave-assisted extraction for trace element determination in biochar by ICP-OES and ICP-MS. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry*, 12(48), 213–229. <https://doi.org/10.30744/brjac.2179-3425.AR-129-2024>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2026). FAOSTAT: Crops and livestock products. <https://www.fao.org/faostat/> (pristupljeno 8. marta 2026)
- Gai, X., Wang, H., Liu, J., Zhai, L., Liu, S., Ren, T., & Liu, H. (2014). Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *PLoS ONE*, 9(12). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113888>
- Galhano dos Santos, R., Ventura, P., Bordado, J. C., & Mateus, M. M. (2017). Direct and efficient liquefaction of potato peel into bio-oil. *Environmental Chemistry Letters*, 15(3), 453–458. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0620-8>
- García Gómez, J. O., Rodríguez Olalde, N. E., Vargas Tah, A. A., Rito-Palomares, M., Nápoles-Rivera, F., & Castro Montoya, A. J. (2021). Alternative acetone–water separation process through the application of aqueous two-phase systems. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 96(3), 578–582. <https://doi.org/10.1002/jctb.6621>
- García, T., Veses, A., López, J. M., Puértolas, B., Pérez-Ramírez, J., & Callén, M. S. (2017). Determining bio-oil composition via chemometric tools based on infrared spectroscopy. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(10), 8710–8719. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01483>
- Garcia-Garcia, G., Martín-Lara, M. Á., Calero, M., & Blázquez, G. (2024). Environmental impact of different scenarios for the pyrolysis of contaminated mixed plastic waste. *Green Chemistry*, 26(7), 3853–3862. <https://doi.org/10.1039/d3gc04396g>
- George, N., & Kurian, T. (2014). Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) waste. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(37), 14185–14198. <https://doi.org/10.1021/ie501995m>
- 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>
- Ghai, H., Sakhuja, D., Yadav, S., Solanki, P., Putatunda, C., Bhatia, R. K., Bhatt, A. K., Varjani, S., Yang, Y. H., Bhatia, S. K., & Walia, A. (2022). An overview on co-pyrolysis of biodegradable and non-biodegradable wastes. *Energies*, 15(11). <https://doi.org/10.3390/en15114168>

- Ghatge, S., Yang, Y., Ahn, J. H., & Hur, H. G. (2020). Biodegradation of polyethylene: a brief review. *Applied Biological Chemistry*, 63(1). <https://doi.org/10.1186/s13765-020-00511-3>
- Gnoffo, C., & Frache, A. (2024). Identification of plastics in mixtures and blends through pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Polymers*, 16(1). <https://doi.org/10.3390/polym16010071>
- González-Pérez, J. A., Jiménez-Morillo, N. T., de la Rosa, J. M., Almendros, G., & González-Vila, F. J. (2015). Pyrolysis-gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry of polyethylene. *Journal of Chromatography A*, 1388, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.039>
- Górecki, T., Harynuk, J., & Panić, O. (2004). The evolution of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC). *Journal of Separation Science*, 27(5–6), 359–379. <https://doi.org/10.1002/jssc.200301650>
- Gupta, R. B., & Demirbas, A. (2012). Bio-oil from biomass pyrolysis. *Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants*, 140–157. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511779152.010>
- Hasan, M. M., Rasul, M. G., Jahirul, M. I., & Mofijur, M. (2024). Fuelling the future: Unleashing energy and exergy efficiency from municipal green waste pyrolysis. *Fuel*, 357. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129815>
- Hassan, H., Lim, J. K., & Hameed, B. H. (2016). Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresource Technology*, 221, 645–655. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.026>
- Hernandez-Mena, L. E., Pecora, A. A. B., & Beraldo, A. L. (2014). Slow pyrolysis of bamboo biomass: Analysis of biochar properties. *Chemical Engineering Transactions*, 37, 115–120. <https://doi.org/10.3303/CET1437020>
- Hong, Z., Zhong, F., Niu, W., Zhang, K., Su, J., Liu, J., Li, L., & Wu, F. (2020). Effects of temperature and particle size on the compositions, energy conversions and structural characteristics of pyrolysis products from different crop residues. *Energy*, 190. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116413>
- Hongthong, S., Sangsida, W., Wongcharee, S., Chanthakhot, A., Aunghitipan, P., Suwannahong, K., Kreetachat, T., & Rioyo, J. (2024). Enhanced biochar production via co-pyrolysis of biomass residual with plastic waste after recycling process. *International Journal of Chemical Engineering*, 2024(1), 1176275. <https://doi.org/10.1155/2024/1176275>
- Hossain, M. T., Shahid, M. A., Mahmud, N., Habib, A., Rana, M. M., Khan, S. A., & Hossain, M. D. (2024). Research and application of polypropylene: a review. *Discover Nano*, 19(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-023-03952-z>
- 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>
- Humera Farheen, V., Aslam Abdullah, M., & Ganesh Moorthy, I. (2026). Lignocellulosic

bioethanol production: a review on pretreatment strategies, biofuel separation, and artificial intelligence/machine learning – based sustainable optimization. *Current Research in Biotechnology*, 11, 100355. <https://doi.org/10.1016/j.crbiot.2025.100355>

Institute for Standardization of Serbia. (2005). SRPS ISO 10694:2005: Kvalitet zemljišta— Određivanje organskog i ukupnog ugljenika posle suvog sagorevanja (elementarna analiza). Institute for Standardization of Serbia.

Institute for Standardization of Serbia. (2005). SRPS ISO 13878:2005: Kvalitet zemljišta— Određivanje sadržaja ukupnog azota suvim sagorevanjem (elementarna analiza). Institute for Standardization of Serbia.

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.

Institute for Standardization of Serbia. (2019). SRPS ISO 15178:2019: Kvalitet zemljišta— Određivanje ukupnog sumpora suvim sagorevanjem. Institute for Standardization of Serbia.

Institute for Standardization of Serbia. (2011). SRPS EN ISO 12937:2011: Petroleum products—Determination of water—Coulometric Karl Fischer titration method (ISO 12937:2000). Institute for Standardization of Serbia.

International Energy Agency: Renewables 2024, <https://www.iea.org/reports/renewables-2024/global-overview> (pristupljeno 30.3.2026).

Isailović, J., Vukićević, E., Antić, M., Schwarzbauer, J., Ignjatović, L., Gajica, G., & Antić, V. (2024). Pyrolysis of corn stalks: The potential of using bio-oil as a fuel. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 89(12), 1675–1687. <https://doi.org/10.2298/jsc240110043i>

Isailović, J., Vukićević, E., Schwarzbauer, J., Lević, S., Antić, M., Brčeski, I., Jovančićević, 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>

Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 6(25), 4497–4559. <https://doi.org/10.1039/c5py00263j>

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>

Jerzak, W., Acha, E., & Li, B. (2024). Comprehensive review of biomass pyrolysis: conventional and advanced technologies, reactor designs, product compositions and yields, and techno-economic analysis. *Energies*, 17(20). <https://doi.org/10.3390/en17205082>

Jovančićević, I., Antić, 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>

- Kakaras, E., Ahladas, P., & Syrmopoulos, S. (2002). Computer simulation studies for the integration of an external dryer into a Greek lignite-fired power plant. *Fuel*, 81(5), 583–593. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00146-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00146-6)
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Karn, A., Thakur, S., & Shrestha, B. (2022). Extraction and characterization of cellulose from agricultural residues: wheat straw and sugarcane bagasse. *Journal of Nepal Chemical Society*, 43(1), 93–98. <https://doi.org/10.3126/jncs.v43i1.47034>
- Katalambula, H., & Gupta, R. (2009). Low-grade coals: A review of some prospective upgrading technologies. *Energy and Fuels*, 23(7), 3392–3405. <https://doi.org/10.1021/ef801140t>
- Keegstra, K. (2010). Plant cell walls. *Plant Physiology*, 154(2), 483–486. <https://doi.org/10.1104/pp.110.161240>
- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M., & Kleber, M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology*, 44(4), 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>
- Khater, E. S., Bahnasawy, A., Hamouda, R., Sabahy, A., Abbas, W., & Morsy, O. M. (2024). Biochar production under different pyrolysis temperatures with different types of agricultural wastes. *Scientific Reports*, 14(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-52336-5>
- Khatibi, M., Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2024). Improving the quality of bio-oil using the interaction of plastics and biomass through copyrolysis coupled with nonthermal plasma processing. *Energy and Fuels*, 38(2), 1240–1257. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c04082>
- Khelil, I., Al-Muntaser, A. A., Varfolomeev, M. A., Hakimi, M. H., Suwaid, M. A., Saeed, S. A., Nurgaliev, D. K., Al-Fatesh, A. S., & Osman, A. I. (2024). Innovations in crude-oil characterization: A comprehensive review of LF-NMR applications. *Energies*, 17(14). <https://doi.org/10.3390/en17143416>
- Kiang, J. K. Y., Uden, P. C., & Chien, J. C. W. (1980). Polymer reactions—Part VII: Thermal pyrolysis of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2(2), 113–127. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(80\)90033-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(80)90033-6)
- Kim, P., Johnson, A., Edmunds, C. W., Radosevich, M., Vogt, F., Rials, T. G., & Labbé, N. (2011). Surface functionality and carbon structures in lignocellulosic-derived biochars produced by fast pyrolysis. *Energy and Fuels*, 25(10), 4693–4703. <https://doi.org/10.1021/ef200915s>
- Klasson, K. T. (2017). Biochar characterization and a method for estimating biochar quality from proximate analysis results. *Biomass and Bioenergy*, 96, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.10.011>

- Koveria, A., Kieush, L., Zuber, J., Himcinschi, C., Vogt, C., & Richter, J. (2025). Extra-carbonization of biochar pellets obtained after co-torrefaction and co-pyrolysis with bituminous coal. *Results in Engineering*, 28. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.108204>
- Kumar, A., Preetam, A., & Pant, K. K. (2023). An integrated eco-friendly and efficient approach towards heavy metal removal from industrial wastewater and co-generating bio-oil using wheat straw via hydrothermal liquefaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110217>
- Kumar, A., Swarnalatha, A. P., Shwetha, J., Saravanan, P., Hatamleh, A. A., Al-Dosary, M. A., Mani, R.R., Chung, W.J., Chang, S.W. & Ravindran, B. (2024). Pyrolysis behaviour and synergistic effect in co-pyrolysis of wheat straw and polyethylene terephthalate: A study on product distribution and oil characterization. *Heliyon*, 10(17). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e37255>
- 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>
- Lazzari, E., Schena, T., Marcelo, M. C. A., Primaz, C. T., Silva, A. N., Ferrão, M. F., Bjerck, T., & Caramão, E. B. (2018). Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. *Industrial Crops and Products*, 111, 856–864. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.005>
- Lee, H. W., & Park, Y. K. (2018). Catalytic pyrolysis of polyethylene and polypropylene over desilicated beta and AL-MSU-F. *Catalysts*, 8(11). <https://doi.org/10.3390/catal8110501>
- Lee, S. W., Jeong, S. J., Hidajat, M. J., Kim, B. S., Hwang, D. W., & Yun, G. N. (2025). Sustainable chemical recycling of waste polystyrene via catalytic pyrolysis over waste shell-derived calcium oxide catalysts. *ACS Omega*, 10(43), 51406–51418. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c06944>
- Leng, L., Huang, H., Li, H., Li, J., & Zhou, W. (2019). Biochar stability assessment methods: A review. *Science of the Total Environment*, 647, 210–222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.402>
- Leng, L., Yuan, X., Huang, H., Jiang, H., Chen, X., & Zeng, G. (2014). The migration and transformation behavior of heavy metals during the liquefaction process of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 167, 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.119>
- Leng, L., Yuan, X., Huang, H., Peng, X., Chen, H., Wang, H., Wang, L., Chen, X., & Zeng, G. (2015). Distribution behavior and risk assessment of metals in bio-oils produced by liquefaction/pyrolysis of sewage sludge. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(23), 18945–18955. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5031-4>
- Li, M., Tang, Y., Ren, N., Zhang, Z., & Cao, Y. (2016). Effect of mineral constituents on temperature-dependent structural characterization of carbon fractions in sewage sludge-derived biochar. *Journal of Cleaner Production*, 172, 3342–3350. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.090>

- Li, S., & Chen, G. (2018). Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and biochar derived at different pyrolysis temperatures. *Waste Management*, 78, 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.048>
- Li, X., Shen, Q., Zhang, D., Mei, X., Ran, W., Xu, Y., & Yu, G. (2013). Functional groups determine biochar properties (pH and EC) as studied by two-dimensional ¹³C NMR correlation spectroscopy. *PLoS ONE*, 8(6), e65949. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0065949>
- Li, Y., Gupta, R., Zhang, Q., & You, S. (2023). Review of biochar production via crop residue pyrolysis: Development and perspectives. *Bioresource Technology*, 369, 128423. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128423>
- Liaqat, S., Sun, Z., Zeng, Y., Maeda, N., & Liu, J. (2024). Technical challenges and corrosion research progress in bio-crude co-processing. *Chemical Engineering Journal*, 499. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155981>
- Lior, N. (2008). Energy resources and use: The present situation and possible paths to the future. *Energy*, 33(6), 842–857. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.09.009>
- Liu, N., Huang, H., Huang, X., Li, R., Feng, J., & Wu, Y. (2024). Co-pyrolysis behavior of coal and biomass: synergistic effect and kinetic analysis. *ACS Omega*, 9(29), 31803–31813. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03053>
- Liu, Y., He, Z., & Uchimiya, M. (2015). Comparison of biochar formation from various agricultural by-products using FTIR spectroscopy. *Modern Applied Science*, 9(4), 246. <https://doi.org/10.5539/mas.v9n4p246>
- Liu, Z., & Phillips, J. B. (1991). Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface. *Journal of Chromatographic Science*, 29(6), 227–231. <https://doi.org/10.1093/chromsci/29.6.227>
- Lu, Q., Yang, X. C., Dong, C. Q., Zhang, Z. F., Zhang, X. M., & Zhu, X. F. (2011). Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(2), 430–438. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>
- Lu, X., & Gu, X. (2022). A review on lignin pyrolysis: pyrolytic behavior, mechanism, and relevant upgrading for improving process efficiency. *Biotechnology for Biofuels and Bioproduct*, 15(1). <https://doi.org/10.1186/s13068-022-02203-0>
- Maafa, I. M. (2021). Pyrolysis of polystyrene waste: A review. *Polymers*, 13(2), 1–30. <https://doi.org/10.3390/polym13020225>
- Malucelli, L. C., Silvestre, G. F., Carneiro, J., Vasconcelos, E. C., Guiotoku, M., Maia, C. M. B. F., & Carvalho Filho, M. A. S. (2020). Biochar higher heating value estimative using thermogravimetric analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139(3), 2215–2220. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08597-8>
- Mansor, A. M., Lim, J. S., Ani, F. N., Hashim, H., & Ho, W. S. (2019). Characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin of MD2 pineapple biomass. *Chemical Engineering Transactions*, 72, 79–84. <https://doi.org/10.3303/CET1972014>

- Marchal, R., Penet, S., Solano-Serena, F., & Vandecasteele, J. P. (2003). Gasoline and diesel oil biodegradation. *Oil & Gas Science and Technology*, 58(4), 441-448. <https://doi.org/10.2516/ogst:2003027>
- Marriott, P., & Shellie, R. (2002). Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Trends in Analytical Chemistry TrAC*, 21(9-10), 573-583. [https://doi.org/10.1016/s0165-9936\(02\)00814-2](https://doi.org/10.1016/s0165-9936(02)00814-2)
- Mati, A., Buffi, M., Dell'orco, S., Lombardi, G., Ruiz Ramiro, P. M., Kersten, S. R. A., & Chiaramonti, D. (2022). Fractional condensation of fast pyrolysis bio-oil to improve biocrude quality towards alternative fuels production. *Applied Sciences*, 12(10). <https://doi.org/10.3390/app12104822>
- McCall, M. A., Watson, J. S., Tan, J. S. W., & Sephton, M. A. (2025). Biochar stability revealed by FTIR and machine learning. *ACS Sustainable Resource Management*, 2(5), 842-852. <https://doi.org/10.1021/acssusresmg.5c00104>
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00118-3)
- Meena, M. K., Anand, S., & Ojha, D. K. (2023). Interdependency of pyrolysis and combustion: a case study for lignocellulosic biomass. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 148(12), 5509-5519. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12090-8>
- Mehta, P. S., & Anand, K. (2009). Estimation of a lower heating value of vegetable oil and biodiesel fuel. *Energy and Fuels*, 23(8), 3893-3898. <https://doi.org/10.1021/ef900196r>
- Meng, J., Moore, A., Tilotta, D. C., Kelley, S. S., Adhikari, S., & Park, S. (2015). Thermal and storage stability of bio-oil from pyrolysis of torrefied wood. *Energy and Fuels*, 29(8), 5117-5126. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00929>
- Menya, E., Olupot, P. W., Storz, H., Lubwama, M., & Kiros, Y. (2018). Characterization and alkaline pretreatment of rice husk varieties in Uganda for potential utilization as precursors in the production of activated carbon and other value-added products. *Waste Management*, 81, 104-116. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.050>
- Miandad, R., Barakat, M. A., Aburizaiza, A. S., Rehan, M., & Nizami, A. S. (2016). Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 822-838. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>
- Michailof, C. M., Kalogiannis, K. G., Sfetsas, T., Patiaka, D. T., & Lappas, A. A. (2016). Advanced analytical techniques for bio-oil characterization. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 5(6), 614-639. <https://doi.org/10.1002/wene.208>
- Mo, F., Ullah, H., Zada, N., & Shahab, A. (2023). A review on catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics waste as a thermochemical conversion to produce valuable products. *Energies*, 16(14). <https://doi.org/10.3390/en16145403>
- Mohammed, I. Y., Kazi, F. K., Abakr, Y. A., Yusuf, S., & Abdur Razzaque, M. (2015). Novel method for the determination of water content and higher heating value of pyrolysis oil. *BioResources*, 10(2). <https://doi.org/10.15376/biores.10.2.2681-2690>

- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, 20(3), 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Movasaghi, Z., Rehman, S., & Rehman, I. U. (2008). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43(2), 134–179. <https://doi.org/10.1080/05704920701829043>
- Mukherjee, A., Zimmerman, A. R., & Harris, W. (2011). Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163(3–4), 247–255. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.04.021>
- Mullen, C. A., & Boateng, A. A. (2008). Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy crops. *Energy and Fuels*, 22(3), 2104–2109. <https://doi.org/10.1021/ef700776w>
- 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>
- Munera-Echeverri, J. L., Martinsen, V., Strand, L. T., Zivanovic, V., Cornelissen, G., & Mulder, J. (2018). Cation exchange capacity of biochar: An urgent method modification. *Science of the Total Environment*, 642, 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.017>
- Mushtaq, F., Mat, R., & Ani, F. N. (2014). A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 555–574. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.073>
- Nanda, S., Mohanty, P., Pant, K. K., Naik, S., Kozinski, J. A., & Dalai, A. K. (2013). Characterization of North American lignocellulosic biomass and biochars in terms of their candidacy for alternate renewable fuels. *Bioenergy Research*, 6(2), 663–677. <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9281-4>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127170>
- Nayanathara Thathsarani Pilapitiya, P. G. C., & Ratnayake, A. S. (2024). The world of plastic waste: A review. *Cleaner Materials*, 11. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2024.100220>
- Netsch, N., Vogt, J., Richter, F., Straczewski, G., Mannebach, G., Fraaije, V., Tavakkol, S., Mihan, S., & Stapf, D. (2023). Chemical recycling of polyolefinic waste to light olefins by catalytic pyrolysis. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 95(8), 1305–1313. <https://doi.org/10.1002/cite.202300078>
- Nizamuddin, S., Baloch, H. A., Mubarak, N. M., Riaz, S., Siddiqui, M. T. H., Takkalkar, P., Tunio, M. M., Mazari, S., & Bhutto, A. W. (2019). Solvothermal liquefaction of corn stalk: physico-chemical properties of bio-oil and biochar. *Waste and Biomass Valorization*, 10(7), 1957–1968. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0206-0>
- Nolte, M. W., & Liberatore, M. W. (2010). Viscosity of biomass pyrolysis oils from various feedstocks. *Energy and Fuels*, 24(12), 6601–6608. <https://doi.org/10.1021/ef101173r>

- Nomanbhay, S., Salman, B., Hussain, R., & Ong, M. Y. (2017). Microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass—a contribution to power Africa. *Energy, Sustainability and Society*, 7(1). <https://doi.org/10.1186/s13705-017-0126-z>
- Oasmaa, A., Elliott, D. C., & Korhonen, J. (2010). Acidity of biomass fast pyrolysis bio-oils. *Energy and Fuels*, 24(12), 6548–6554. <https://doi.org/10.1021/ef100935r>
- Oasmaa, A., Peacocke, C., Gust, S., Meier, D., & McLellan, R. (2005). Norms and standards for pyrolysis liquids. End-user requirements and specifications. *Energy and Fuels*, 19(5), 2155–2163. <https://doi.org/10.1021/ef040094o>
- Okaforobah, U. E., Ezenwa, O. N., Okeke, J. C., & Okaforobah, C. S. (2025). Catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste: a comprehensive review. *International Journal of Biomass Utilization and Sustainable Energy (IJBUSE)*, 3, 82-99. <https://doi.org/10.58915/ijbuse.v3.2025.2741>
- Ondrovič, T., Hájeková, E., Mikulec, J., Peller, A., Slezáčková, M., & Danč, L. (2025). Assessing and improving quality of pyrolysis oil and its fractions from waste polyolefins for refinery use. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 64(43), 20820–20834. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5c02341>
- Osman, A. I., Farghali, M., Ihara, I., Elgarahy, A. M., Ayyad, A., Mehta, N., Ng, K. H., Abd El-Monaem, E. M., Eltaweil, A. S., Hosny, M., Hamed, S. M., Fawzy, S., Yap, P. S., & Rooney, D. W. (2023). Materials, fuels, upgrading, economy, and life cycle assessment of the pyrolysis of algal and lignocellulosic biomass: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 21(3), 1419–1476. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01573-7>
- Oyebanji, J. A., Okekunle, P. O., Lasode, O. A., & Oyedepo, S. O. (2018). Chemical composition of bio-oils produced by fast pyrolysis of two energy biomass. *Biofuels*, 9(4), 479–487. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1284473>
- Oyedun, A. O., Gebreegziabher, T., & Hui, C. W. (2013). Co-pyrolysis of biomass and plastics waste: A modelling approach. *Chemical Engineering Transactions*, 35, 883–888. <https://doi.org/10.3303/CET1335147>
- Pandey, M. P., & Kim, C. S. (2011). Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chemical Engineering and Technology*, 34(1), 29–41. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>
- Paradela, F., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I., & Lapa, N. (2009). Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 11(1), 115–122. <https://doi.org/10.1007/s10098-008-0176-1>
- Parikh, J., Channiwala, S. A., & Ghosal, G. K. (2005). A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*, 84(5), 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.10.010>
- Park, K. B., Jeong, Y. S., Guzelciftci, B., & Kim, J. S. (2020). Two-stage pyrolysis of polystyrene: Pyrolysis oil as a source of fuels or benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes. *Applied Energy*, 259. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114240>
- Park, L. K. E., Liu, J., Yiacoymi, S., Borole, A. P., & Tsouris, C. (2017). Contribution of acidic components to the total acid number (TAN) of bio-oil. *Fuel*, 200, 171–181.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.022>

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).

<https://doi.org/10.3390/biomass5030054>

Pauli, G. F., Chen, S. N., Simmler, C., Lankin, D. C., Gödecke, T., Jaki, B. U., Friesen, J. B., McAlpine, J. B., & Napolitano, J. G. (2014). Importance of purity evaluation and the potential of quantitative ¹H NMR as a purity assay. *Journal of Medicinal Chemistry*, 57(22), 9220–9231. <https://doi.org/10.1021/jm500734a>

Pereira, F. B., Romani, A., Ruiz, H. A., Teixeira, J. A., & Domingues, L. (2014). Industrial robust yeast isolates with great potential for fermentation of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 161, 192–199.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.043>

Pereira, L., Domingues-Junior, A. P., Jansen, S., Choat, B., & Mazzafera, P. (2018). Is embolism resistance in plant xylem associated with quantity and characteristics of lignin? *Trees - Structure and Function*, 32(2), 349–358.

<https://doi.org/10.1007/s00468-017-1574-y>

Pires Costa, L., Vaz De Miranda, D. M., & Pinto, J. C. (2022). Critical evaluation of life cycle assessment analyses of plastic waste pyrolysis. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 10(12), 3799–3807. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00265>

Polin, J. P., Peterson, C. A., Whitmer, L. E., Smith, R. G., & Brown, R. C. (2019). Process intensification of biomass fast pyrolysis through autothermal operation of a fluidized bed reactor. *Applied Energy*, 249, 276–285.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.04.154>

Popov, K. v., & Knyazev, V. D. (2015). Initial stages of the pyrolysis of polyethylene. *Journal of Physical Chemistry A*, 119(49), 11737–11760.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b07440>

Praspaliauskas, M., Pedišius, N., Čepauskienė, D., & Valantinavičius, M. (2020). Study of chemical composition of agricultural residues from various agro-mass types. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(4), 937–948.

<https://doi.org/10.1007/s13399-019-00457-7>

Primpke, S., Fischer, M., Lorenz, C., Gerdts, G., & Scholz-Böttcher, B. M. (2020). Comparison of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and hyperspectral FTIR imaging spectroscopy for the analysis of microplastics. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412(30), 8283–8298. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02979-w>

Puri, L., Hu, Y., & Naterer, G. (2024). Critical review of the role of ash content and composition in biomass pyrolysis. *Frontiers in Fuels*, 2.

<https://doi.org/10.3389/ffuel.2024.1378361>

Qu, T., Guo, W., Shen, L., Xiao, J., & Zhao, K. (2011). Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(18), 10424–10433.

<https://doi.org/10.1021/ie1025453>

- Ragaert, K., Delva, L., & van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69, 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
- Ranjan, S., Chaitali, R. O. Y., & Sihna, S. K. (2023). Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS): a comprehensive review of synergistic combinations and their applications in the past two decades. *Journal of Analytical Sciences and Applied Biotechnology*, 5(2), 72–85. <https://doi.org/10.48402/IMIST.PRSM/jasab-v5i2.40209>
- Rathnayake, D., Ehidihamhen, P. O., Egene, C. E., Stevens, C. v., Meers, E., Mašek, O., & Ronsse, F. (2021). Investigation of biomass and agricultural plastic co-pyrolysis: Effect on biochar yield and properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105029>
- Ray, A. (2020). Characterization of biochars from various agricultural by-products using FTIR spectroscopy, SEM focused with image processing. *International Journal of Agriculture Environment and Biotechnology*, 13(4). <https://doi.org/10.30954/0974-1712.04.2020.6>
- Raza, M., Lee, J. Y., & Cha, J. (2022). Microplastics in soil and freshwater: Understanding sources, distribution, potential impacts, and regulations for management. *Science Progress*, 105(3). <https://doi.org/10.1177/00368504221126676>
- Razzak, S. A., Haddad, H., Nawaz, A., & Hossain, M. M. (2025). Review for the synergistic effects in catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic waste: Pathways to sustainable energy. *Next Sustainability*, 6, 100157. <https://doi.org/10.1016/j.nxsust.2025.100157>
- Republički zavod za statistiku. (2026). Biljna proizvodnja. <https://www.stat.gov.rs/sr-latn/oblasti/poljoprivreda-sumarstvo-i-ribarstvo/biljna-proizvodnja> (pristupljeno 8. marta 2026).
- Reyman, D., Saiz Bermejo, A., Ramirez Uceda, I., & Rodriguez Gamero, M. (2014). A new FTIR method to monitor transesterification in biodiesel production by ultrasonication. *Environmental Chemistry Letters*, 12(1), 235–240. <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0440-4>
- Rony, Z. I., Rasul, M. G., Jahirul, M. I., & Hasan, M. M. (2025). Properties of pyrolysis oils derived from different organic wastes for assessing their suitability for engine fuel. *Energy Conversion and Management: X*, 25. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2025.100875>
- Rowland, S. M., Martinez, R., Wrasman, C. J., Iisa, K., Nimlos, M. R., & Griffin, M. B. (2024). Thermal reactivity of bio-oil produced from catalytic fast pyrolysis of biomass. *Energy and Fuels*, 38(20), 19626–19638. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c03430>
- Rutkowski, P., & Kubacki, A. (2006). Influence of polystyrene addition to cellulose on chemical structure and properties of bio-oil obtained during pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 47(6), 716–731. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.05.017>
- Saha, N., & Reza, M. T. (2021). Effect of pyrolysis on basic functional groups of hydrochars. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(4), 1117–1124.

<https://doi.org/10.1007/s13399-019-00504-3>

- Sarkar, S., Skalicky, M., Hossain, A., Brestic, M., Saha, S., Garai, S., Ray, K., & Brahmachari, K. (2020). Management of crop residues for improving input use efficiency and agricultural sustainability. *Sustainability*, *12*(23), 1–24. <https://doi.org/10.3390/su12239808>
- 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>
- Seah, C. C., Tan, C. H., Arifin, N. A., Hafriz, R. S. R. M., Salmiaton, A., Nomanbhay, S., & Shamsuddin, A. H. (2023). Co-pyrolysis of biomass and plastic: Circularity of wastes and comprehensive review of synergistic mechanism. *Results in Engineering*, *17*. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100989>
- Senneca, O., Cerciello, F., Russo, C., Wütscher, A., Muhler, M., & Apicella, B. (2020). Thermal treatment of lignin, cellulose and hemicellulose in nitrogen and carbon dioxide. *Fuel*, *271*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117656>
- Serrano, D. P., Aguado, J., & Escola, J. M. (2000). Catalytic cracking of a polyolefin mixture over different acid solid catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *39*(5), 1177–1184. <https://doi.org/10.1021/ie9906363>
- Serras-Malillos, A., Perez-Martinez, B. B., Iriondo, A., Acha, E., Lopez-Urionabarrenechea, A., & Caballero, B. M. (2024). Quantification of the composition of pyrolysis oils of complex plastic waste by gas chromatography coupled with mass spectrometer detector. *RSC Advances*, *14*(14), 9892–9911. <https://doi.org/10.1039/d4ra00226a>
- Shah, A. M., Zhang, H., Shahid, M., Ghazal, H., Shah, A. R., Niaz, M., Naz, T., Ghimire, K., Goswami, N., Shi, W., Xia, D., & Zhao, H. (2025). The vital roles of agricultural crop residues and agro-industrial by-products to support sustainable livestock productivity in subtropical regions. *Animals*, *15*(8). <https://doi.org/10.3390/ani15081184>
- Shaw, A., Zhang, X., Kabalan, L., & Li, J. (2021). Mechanistic and kinetic investigation on maximizing the formation of levoglucosan from cellulose during biomass pyrolysis. *Fuel*, *286*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119444>
- Shen, D., Jin, W., Hu, J., Xiao, R., & Luo, K. (2015). An overview on fast pyrolysis of the main constituents in lignocellulosic biomass to valued-added chemicals: Structures, pathways and interactions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *51*, 761–774. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.054>
- Shezi, M., Sakhakarmy, M., Adhikari, S., & Kiambi, S. L. (2025). Stabilization of the bio-oil organic phase via solvent-assisted hydrotreating, Part 1: investigating the influence of various solvents. *Bioengineering*, *12*(5). <https://doi.org/10.3390/bioengineering12050537>
- Shinde, R., Shahi, D. K., Mahapatra, P., Singh, C. S., Naik, S. K., Thombare, N., & Singh, A. K. (2022). Management of crop residues with special reference to the on-farm utilization

methods: A review. *Industrial Crops and Products*, 181.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114772>

Shiskova, I., Stratiev, D., Sotirov, S., Sotirova, E., Dinkov, R., Kolev, I., Stratiev, D. D., Nenov, S., Ribagin, S., Atanassov, K., Yordanov, D., & van den Berg, F. (2024). Predicting petroleum SARA composition from density, sulfur content, flash point, and simulated distillation data using regression and artificial neural network techniques. *Processes*, 12(8). <https://doi.org/10.3390/pr12081755>

Siddiqui, S. A., Singh, S., Bahmid, N. A., Shyu, D. J. H., Domínguez, R., Lorenzo, J. M., Pereira, J. A. M., & Câmara, J. S. (2023). Polystyrene microplastic particles in the food chain: Characteristics and toxicity. A review. *Science of the Total Environment*, 892. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164531>

Sims, R. E. (2004). Bioenergy options for a cleaner environment: in developed and developing countries. 1st ed.; Elsevier: Oxford, UK; 141-168. eBook ISBN: 9780080527949

Singh, B. P., Cowie, A. L., & Smernik, R. J. (2012). Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature. *Environmental Science and Technology*, 46(21), 11770–11778. <https://doi.org/10.1021/es302545b>

Singh, M., Salaudeen, S. A., Gilroyed, B. H., Al-Salem, S. M., & Dutta, A. (2023). A review on co-pyrolysis of biomass with plastics and tires: recent progress, catalyst development, and scaling up potential. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(10), 8747–8771. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01818-x>

Smerald, A., Rahimi, J., & Scheer, C. (2023). A global dataset for the production and usage of cereal residues in the period 1997–2021. *Scientific Data*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41597-023-02587-0>

Smets, K., Adriaensens, P., Vandewijngaarden, J., Stals, M., Cornelissen, T., Schreurs, S., Carleer, R., & Yperman, J. (2011). Water content of pyrolysis oil: Comparison between Karl Fischer titration, GC/MS-corrected azeotropic distillation and ¹H NMR spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(2), 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.10.010>

Smets, K., Roukaerts, A., Czech, J., Reggers, G., Schreurs, S., Carleer, R., & Yperman, J. (2013). Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake: Product yield and characterization of the pyrolysis liquid. *Biomass and Bioenergy*, 57, 180–190. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.07.001>

Smil, V. (1999). Crop Residues: Agriculture's Largest Harvest: Crop residues incorporate more than half of the world's agricultural phytomass. *Bioscience*, 49(4), 299-308. <https://doi.org/10.2307/1313613>

Soják, L., Kubinec, R., Jurdáková, H., Hájeková, E., & Bajus, M. (2007). High resolution gas chromatographic-mass spectrometric analysis of polyethylene and polypropylene thermal cracking products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(2), 387–399. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.09.012>

Soprych, P., & Czerski, G. (2025). The use of biomass ash as a catalyst in the gasification process—a review. *Energies*, 18(21). <https://doi.org/10.3390/en18215653>

- Sørmo, E., Dublet-Adli, G., Menlah, G., Flatabø, G. Ø., Zivanovic, V., Carlsson, P., Almås, Å., & Cornelissen, G. (2024). Heavy metals in pyrolysis of contaminated wastes: phase distribution and leaching behaviour. *Environments - MDPI*, 11(6).
<https://doi.org/10.3390/environments11060130>
- Speight, J. G. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press.
<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>
- Starnes, W. H., Jr. (2002). Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Progress in Polymer Science*, 27(10), 2133–2170.
[https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(02\)00063-1](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(02)00063-1)
- Staš, M., Chudoba, J., Auersvald, M., Kubička, D., Conrad, S., Schulzke, T., & Pospíšil, M. (2017). Application of orbitrap mass spectrometry for analysis of model bio-oil compounds and fast pyrolysis bio-oils from different biomass sources. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 230–238.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.02.002>
- Stefanidis, S. D., Kalogiannis, K. G., Iliopoulou, E. F., Michailof, C. M., Pilavachi, P. A., & Lappas, A. A. (2014). A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 143–150.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.013>
- Strahan, G. D., Mullen, C. A., & Boateng, A. A. (2011). Characterizing biomass fast pyrolysis oils by ¹³C NMR and chemometric analysis. *Energy and Fuels*, 25(11), 5452–5461.
<https://doi.org/10.1021/ef2013166>
- Strassner, J. E. (1968). Effect of pH on interfacial films and stability of crude oil-water emulsions. *Journal of Petroleum Technology*, 20(03), 303-312.
<https://doi.org/10.2118/1939-PA>
- Sun, T., Zhang, L., Yang, Y., Li, Y., Ren, S., Dong, L., & Lei, T. (2022). Fast pyrolysis of cellulose and the effect of a catalyst on product distribution. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(24).
<https://doi.org/10.3390/ijerph192416837>
- Suresh, A., Alagusundaram, A., Kumar, P. S., Vo, D. V. N., Christopher, F. C., Balaji, B., Viswanathan, V., & Sankar, S. (2021). Microwave pyrolysis of coal, biomass and plastic waste: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 9(5), 3609–3629.
<https://doi.org/10.1007/s10311-021-01245-4>
- Suresh Babu, K. K. B., Nataraj, M., Tayappa, M., Vyas, Y., Mishra, R. K., & Acharya, B. (2024). Production of biochar from waste biomass using slow pyrolysis: Studies of the effect of pyrolysis temperature and holding time on biochar yield and properties. *Materials Science for Energy Technologies*, 7, 318–334.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2024.05.002>
- Suriapparao, D. v., Boruah, B., Raja, D., & Vinu, R. (2018). Microwave assisted co-pyrolysis of biomasses with polypropylene and polystyrene for high quality bio-oil production. *Fuel*

Processing Technology, 175, 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.019>

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>

Tessarolo, N. S., Silva, R. V. S., Vanini, G., Casilli, A., Ximenes, V. L., Mendes, F. L., de Rezende Pinho, A., Romão, W., de Castro, E. V. R., Kaiser, C. R., & Azevedo, D. A. (2016). Characterization of thermal and catalytic pyrolysis bio-oils by high-resolution techniques: ¹H NMR, GC × GC-TOFMS and FT-ICR MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.11.007>

Thibanyane, N., Agachi, P., & Danha, G. (2019). Effects of biomass/coal copyrolysis parameters on the product yield: A review. *Procedia Manufacturing*, 35, 477–487. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.07.007>

Titiladunayo, I. F., McDonald, A. G., & Fapetu, O. P. (2012). Effect of temperature on biochar product yield from selected lignocellulosic biomass in a pyrolysis process. *Waste and Biomass Valorization*, 3(3), 311–318. <https://doi.org/10.1007/s12649-012-9118-6>

Tomczyk, A., Sokołowska, Z., & Boguta, P. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 19(1), 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>

Tursi, A. (2019). A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), 962–979. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3>

Uroić Štefanko, A., & Leszczynska, D. (2020). Impact of biomass source and pyrolysis parameters on physicochemical properties of biochar manufactured for innovative applications. *Frontiers in Energy Research*, 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00138>

United States Department of Agriculture. (2026). World Agricultural Supply and Demand Estimates (WASDE). <https://www.usda.gov/oce/commodity/wasde> (pristupljeno 8. marta 2026)

U.S. Environmental Protection Agency. (1996). Method 3052: Microwave-assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. U.S. Environmental Protection Agency.

Vassilev, S. v., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>

Venderbosch, R. H., & Prins, W. (2010). Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 178–208. <https://doi.org/10.1002/bbb.205>

Veses, A., López, J. M., García, T., & Callén, M. S. (2018). Prediction of elemental composition, water content and heating value of upgraded biofuel from the catalytic cracking of pyrolysis bio-oil vapors by infrared spectroscopy and partial least square regression models. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 132, 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.010>

- Vijayaraghavan, K. (2019). Recent advancements in biochar preparation, feedstocks, modification, characterization and future applications. *Environmental Technology Reviews*, 8(1), 47–64. <https://doi.org/10.1080/21622515.2019.1631393>
- Vukićević, E., Isailović, J., Gajica, G., Antić, V., & Jovančićević, 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>
- 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>
- Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., & Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520(1–2), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
- Waheed, Q. M. K., Nahil, M. A., & Williams, P. T. (2013). Pyrolysis of waste biomass: Investigation of fast pyrolysis and slow pyrolysis process conditions on product yield and gas composition. *Journal of the Energy Institute*, 86(4), 233–241. <https://doi.org/10.1179/1743967113Z.000000000067>
- Wang, G., Dai, Y., Yang, H., Xiong, Q., Wang, K., Zhou, J., Li, Y., & Wang, S. (2020a). A review of recent advances in biomass pyrolysis. *Energy and Fuels*, 34(12), 15557–15578. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03107>
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- Wang, X., Ma, D., Jin, Q., Deng, S., Stančin, 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106127>
- Wang, Y., Han, Y., Hu, W., Fu, D., & Wang, G. (2020b). Analytical strategies for chemical characterization of bio-oil. *Journal of Separation Science*, 43(1), 360–371. <https://doi.org/10.1002/jssc.201901014>
- Wei, H. H., Liu, Y. L., & Chen, D. Y. (2015). Analysis of corn straw pyrolysis bio-oil composition. *Applied Mechanics and Materials*, 737, 14–19. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.737.14>
- Wei, J., Liang, G., Alex, J., Zhang, T., & Ma, C. (2020). Research progress of energy utilization of agricultural waste in China: Bibliometric analysis by citespace. *Sustainability*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/su12030812>
- Weldesemayat Sileshi, G., Barrios, E., Lehmann, J., & Tubiello, F. N. (2025). An organic matter database (OMD): consolidating global residue data from agriculture, fisheries,

forestry and related industries. *Earth System Science Data*, 17(2), 369–391.

<https://doi.org/10.5194/essd-17-369-2025>

Wohlert, M., Benselfelt, T., Wågberg, L., Furó, I., Berglund, L. A., & Wohlert, J. (2022). Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything. *Cellulose*, 29(1).

<https://doi.org/10.1007/s10570-021-04325-4>

Wu, F., Ben, H., Yang, Y., Jia, H., Wang, R., & Han, G. (2020). Effects of different conditions on co-pyrolysis behavior of corn stover and polypropylene. *Polymers*, 12(4).

<https://doi.org/10.3390/POLYM12040973>

Wu, L., Moteki, T., Gokhale, A. A., Flaherty, D. W., & Toste, F. D. (2016). Production of fuels and chemicals from biomass: condensation reactions and beyond. *Chem*, 1(1), 32–58.

<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.05.002>

Wyman, C. E., Decker, S. R., Himmel, M. E., Brady, J. W., Skopec, C. E., & Viikari, L. (2005). Hydrolysis of cellulose and hemicellulose. *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility*, 1, 1023-1062.

https://hydrolysis_of_cellulose_and_hemicellulose.pdf

Xiong, Z., Huanhuan, Z., Jing, W., Wei, C., Yingquan, C., Gao, X., Haiping, Y., & Hanping, C. (2021). Physicochemical and adsorption properties of biochar from biomass-based pyrolytic polygeneration: effects of biomass species and temperature. *Biochar*, 3(4), 657–670.

<https://doi.org/10.1007/s42773-021-00102-5>

Xuan, W., Yan, S., & Dong, Y. (2023). Exploration of pyrolysis behaviors of waste plastics (polypropylene plastic/polyethylene plastic/polystyrene lastic): macro-thermal kinetics and micro-pyrolysis mechanism. *Processes*, 11(9).

<https://doi.org/10.3390/pr11092764>

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>

Yi, W., Wang, X., Zeng, K., Yang, H., Shao, J., Zhang, S., & Chen, H. (2021). Improving bio-oil stability by fractional condensation and solvent addition. *Fuel*, 290.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119929>

Yin, C.Y. (2011). Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 90(3), 1128–1132.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>

Yu, J., Guo, Q., Gong, Y., Ding, L., Wang, J., & Yu, G. (2021). A review of the effects of alkali and alkaline earth metal species on biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, 214.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106723>

Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., & Yao, H. (2016). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Management*, 48, 300–314.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.041>

Yuan, X., Leng, L., Huang, H., Chen, X., Wang, H., Xiao, Z., Zhai, Y., Chen, H., & Zeng, G. (2015). Speciation and environmental risk assessment of heavy metal in bio-oil from liquefaction/pyrolysis of sewage sludge. *Chemosphere*, 120, 645–652.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.010>

- Zhang, H., Nie, J., Xiao, R., Jin, B., Dong, C., & Xiao, G. (2014). Catalytic co-pyrolysis of biomass and different plastics (polyethylene, polypropylene, and polystyrene) to improve hydrocarbon yield in a fluidized-bed reactor. *Energy and Fuels*, 28(3), 1940–1947. <https://doi.org/10.1021/ef4019299>
- Zhang, J., Sekyere, D. T., Niwamanya, N., Huang, Y., Barigye, A., & Tian, Y. (2022). Study on the staged and direct fast pyrolysis behavior of waste pine sawdust using high heating rate TG-FTIR and Py-GC/MS. *ACS Omega*, 7(5), 4245–4256. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05907>
- Zhang, L., Shen, C., & Liu, R. (2014). GC-MS and FT-IR analysis of the bio-oil with addition of ethyl acetate during storage. *Frontiers in Energy Research*, 2(1). <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00003>
- Zhang, N., Li, S., Xiong, L., Hong, Y., & Chen, Y. (2015). Cellulose-hemicellulose interaction in wood secondary cell-wall. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 23(8). <https://doi.org/10.1088/0965-0393/23/8/085010>
- Zhou, H., Long, Y., Meng, A., Chen, S., Li, Q., & Zhang, Y. (2015). A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA. *RSC Advances*, 5(34), 26509–26516. <https://doi.org/10.1039/c5ra02715b>
- Zhou, X., Li, W., Mabon, R., & Broadbelt, L. J. (2017). A critical review on hemicellulose pyrolysis. *Energy Technology*, 5(1), 52–79. <https://doi.org/10.1002/ente.201600327>
- Zulkafli, A. H., Hassan, H., Ahmad, M. A., Mohd Din, A. T., & Wasli, S. M. (2023). Co-pyrolysis of biomass and waste plastics for production of chemicals and liquid fuel: A review on the role of plastics and catalyst types. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(1). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104389>

Biografija

Jelena (Nebojša) Isailović, rođena je 25.12.1996. godine u Šapcu, Republika Srbija. Osnovnu školu „Janko Veselinović“ završila je u Cerovcu, a srednju Medicinsku školu „Dr Andra Jovanović“ u Šapcu.

Osnovne akademske studije na studijskom programu Hemija životne sredine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu završila je školske 2019/20. godine, odbranom završnog rada pod naslovom „Sorpcioni kapacitet različitih tipova zemljišta za neke elemente retkih zemalja“, pod mentorstvom redovnog profesora dr Ilije Brčeskog, pri Katedri za opštu i neorgansku hemiju, čime je stekla zvanje diplomiranog hemičara.

Master akademske studije na studijskom programu Hemija životne sredine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu završila je školske 2020/21. godine, odbranom završnog rada pod naslovom „Frojdlihove adsorpcione izoterme za neke elemente retkih zemalja na različitim tipovima zemljišta“, pod mentorstvom redovnog profesora dr Ilije Brčeskog, pri Katedri za opštu i neorgansku hemiju, čime je stekla zvanje master hemičara.

Doktorske akademske studije na studijskom programu Hemija na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2021/22. godine, pod mentorstvom redovnog profesora dr Branimira Jovančičevića, pri Katedri za primenjenu hemiju.

Od 2021. do 2024. bila je zaposlena na Poljoprivrednom fakultetu Univerziteta u Beogradu u zvanju istraživač pripravnik, a od 2024. godine na Rudarskom institutu u Beogradu radi kao istraživač saradnik u Laboratoriji za zaštitu životne i radne sredine.

Tokom zaposlenja na Poljoprivrednom fakultetu bila je angažovana kao saradnik za izvođenje laboratorijskih vežbi na Poljoprivrednom fakultetu Univerziteta u Beogradu na kursevima: Opšta hemija, Analitička hemija i Organska hemija, na studijskim programima: Tehnologija konzervisanja i vrenja, Tehnologija animalnih proizvoda, Tehnologija ratarskih proizvoda, Mikrobiologija hrane i Upravljanje bezbednošću i kvalitetom u proizvodnji hrane. Takođe, u školskoj 2021/2022. godini bila je angažovana na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu za izvođenje laboratorijskih vežbi iz predmeta Hemija (studentima Biološkog fakulteta) i predmeta Praktikum iz neorganske hemije (studentima Hemijskog fakulteta, studijski program: Hemija životne sredine).

Spisak naučnih radova i saopštenja sa skupova koji su proistekli iz doktorske disertacije

Radovi u međunarodnim časopisima

M21

1. Isailović, J., Vukićević, E., Schwarzbauer, J., Lević, S., Antić, M., Brčeski, I., Jovančićević, 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>

M22

1. Isailović, J., Vukićević, E., Antić, M., Schwarzbauer, J., Ignjatović, L., Gajica, G., & Antić, V. (2024). Pyrolysis of corn stalks: The potential of using bio-oil as a fuel. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 89(12), 1675–1687. <https://doi.org/10.2298/jsc240110043i>

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u celini

1. J. Isailović, E. Vukićević, G. Gajica, B. Jovančićević, J. Schwarzbauer, V. Antić. The energy potential of the products obtained by pyrolysis of agricultural waste. Mining and Geology today - III International Symposium, Belgrade, Serbia, 28-29 November 2024, <https://doi.org/10.5937/RGD240033I>

Saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu

1. J. Isailović, E. Vukićević, G. Gajica, B. Jovančićević, J. Schwarzbauer, V. Antić. Pyrolysis of agricultural residues and plastic waste: characterization of liquid fraction and feedstock composition influence. *IX International Congress "Engineering, Environment and Materials in process industry"- EEM2025*, Bijeljina, Bosna i Hercegovina, 2-4. April 2025. Book of Abstracts, p. 39, ISBN 978-99955-81-52-7.

2. J. Isailović, E. Vukićević, G. Gajica, M. Antić, B. Jovančićević, J. Schwarzbauer, V. Antić. Characterisation of the liquid fractions obtained in the co-pyrolysis of waste from corn and polystyrene. *24th European Meeting on Environmental Chemistry*, Alicante, Spain, 26-29 November 2024, Book of Abstracts, p. 228, <https://hdl.handle.net/10045/149821>

3. J. Isailović, D. Savić, E. Vukićević, I. Jovančićević, G. Gajica, M. Antić, B. Jovančićević, J. Schwarzbauer, V. Antić. Physicochemical characteristics of bio-fuel obtained by pyrolysis of corn waste. *23rd European Meeting on Environmental Chemistry*, Budva, Crna Gora, 3-6 December 2023, Book of Abstracts, p. 104, ISBN 978-9940-9059-2-7.

4. J. Isailović, D. Savić, E. Vukićević, I. Jovančićević, G. Gajica, M. Antić, B. Jovančićević, J. Schwarzbauer, V. Antić. Comparison of off-line pyrolysis of commercial biopolymers and biomass samples. *22nd European Meeting on Environmental Chemistry*, Ljubljana, Slovenia, 5-8 December 2022, Book of Abstracts, p. 108, ISBN 978-961-297-035-2.

Saopštenja sa nacionalnog skupa štampana u izvodu

1. J. Isailović, E. Vukićević, D. Savić, I. Jovančićević, G. Gajica, M. Antić, B. Jovančićević, J. Schwarzbauer, V. Antić. Utilization of agricultural waste to obtain bio-oil with useful physicochemical parameters. *9th Symposium Chemistry and Environmental Protection - ENVIROCHEM2023*, Kladovo, Serbia, 4-7 June 2023, Book of Abstracts, p. 189. ISBN 978-86-7132-082-5.

Prilog

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: Jelena N. Isailović

Broj indeksa: DH05/2021

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Ispitivanje energetskog potencijala otpadne biomase kukuruza na osnovu hemijske karakterizacije tečnih i čvrstih proizvoda pirolize

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

Potpis autora

U Beogradu, _____

Prilog

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Jelena N. Isailović

Broj indeksa: DH05/2021

Studijski program: Hemija

Naslov rada: **Ispitivanje energetskeg potencijala otpadne biomase kukuruza na osnovu hemijske karakterizacije tečnih i čvrstih proizvoda pirolize**

Mentor: redovni profesor dr Branimir Jovančičević

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala radi pohranjivanja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

Prilog

Izjava o korišćenju

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

Ispitivanje energetskog potencijala otpadne biomase kukuruza na osnovu hemijske karakterizacije tečnih i čvrstih proizvoda pirolize

koja je moje autorsko delo.

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

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

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

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci je sastavni deo ove izjave).

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