

БИОЧАЋ ДОБИЈЕНА ОД ОТПАДНЕ ЛИГНОЦЕЛУЛОЗНЕ БИОМАСЕ КАО АДОРБЕНТ ФОСФАТА ИЗ ВОДЕНОГ РАСТВОРА

BIOCHAR OBTAINED FROM WASTE LIGNOCELLULOSIC BIOMASS AS A PHOSPHATE ADSORBENT FROM WATER SOLUTION

ТАТЈАНА ШОШТАРИЋ¹
ЈЕЛЕНА МИЛОЈКОВИЋ²
ВЛАДИМИР АДАМОВИЋ³
АЊА АНТАНСКОВИЋ⁴
ЗОРИЦА ЛОПИЧИЋ⁵

Оригинални научни рад
DOI: 10.5937/VIK24457S

Резиме: Отпадна лигноцелулозна биомаса из индустрије за прераду воћа и поврћа искоршћена је за производњу биочађи, мултифункционалног материјала, који може да се употреби за везивање фосфата из воде, а након тога као ђубриво за обогаћивање земљишта. Како би се побољшао капацитет везивања фосфата, биочађ добијена процесом споре пиролизе, је подвргнута физичкој модификацији (млевењу), а потом и хемијској модификацији употребом соли метала (магнезијум, гвожђе и калцијум).

¹ Татјана Шоштарић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше Д 'Епера 86, Београд, t.sostaric@itnms.ac.rs; ORCID: 0000-0002-0359-4399

² Јелена Милојковић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше Д 'Епера 86, Београд, j.milojkovic@itnms.ac.rs; ORCID: 0000-0002-6117-0703

³ Владимир Адамовић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше Д 'Епера 86, Београд, v.adamovic@itnms.ac.rs; ORCID: 0000-0002-9644-2430

⁴ Ања Антанасковић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше Д 'Епера 86, Београд, a.antanaskovic@itnms.ac.rs; ORCID: 0000-0003-4088-8748

⁵ Зорица Лопичић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франше Д 'Епера 86, Београд, z.lopicic@itnms.ac.rs; ORCID: 0000-0002-7251-8699

Везивање фосфата је вршено у шаржном сорпционом систему. Модификована биочађ са најбољим сорпционим капацитетом је окарактерисана инструменталним техникама (SEM и FTIR).

Кључне речи: лигноцелулозна биомаса, биочађ, модификација, сорпција, фосфати

Abstract: Waste lignocellulosic biomass from the fruit and vegetable processing industry was utilised to produce biochar, a multifunctional material that can be used to bind phosphate from water and then as a fertilizer for soil enrichment. In order to improve the phosphate binding capacity, the biochar obtained by the slow pyrolysis is subjected to physical modification (grinding) and then to chemical modification with metal salts (magnesium, iron and calcium). Phosphate binding was performed in a batch sorption system. The modified biochar with the best sorption capacity was characterized by instrumental techniques (SEM and FTIR).

Key Words: lignocellulosic biomass, biochar, modification, sorption, phosphate

1. Увод

Као последица интензивне употребе минералних и органских ђубрива за унапређење пољопривредне производње, пољопривредне дренажне воде, утичу на испуштање хранљивих материја у природне водотокове. Прекомерне количине органских материја доводе до процеса еутрофикације, чиме се смањује количина раствореног кисеоника у воденом екосистему изазивајући угињуће водених организама. Нитратни јони (NO_3^-) када су присутни у релативно великим количинама, подстичу раст алги. Фосфатни јони (PO_4^{3-}) такође, могу да подстакну раст алги и да доведу до цветања токсичних модрозелених алги.

Стога примена минералних и органских ђубрива мора одговарати потребама пољопривредних култура за нутријентима; у супротном висока концентрација нутријената не само што може изазвати еутрофикацију вода, већ и довести до дисбаланса киселости воде/земљишта, а тешки метали и штетне материје могу доспети у подземне и површинске воде [1]. Природни водени системи, категоришу се као еутрофичани када је концентрација фосфата већа од $30 \mu\text{g/l}$ [2].

У досадашњој пракси проучавање су различите технике за уклањање фосфата из отпадних вода, укључујући хемијске преципитације [3], јонске измене [4], микробиолошку деградацију [5], и адсорпцију [6]. Међу наведеним методама, адсорпција је најопширније истражена и коришћена техника, због своје једноставности, високе ефикасности, и исплативост, и због тога што се може користити самостално или у комбинацији са другим методама.

У последње време, међу испитиваним сорбентима за уклањање фосфата, биочађ је привукла велику пажњу захваљујући високом капацитету адсорп-

ције, који произилази од њене порозности, велике специфичне површине и присуства карбоксилних група [7]. Биочађ се може лако произвести од биомасе резличитог порекла, поступком пиролизе, на високим температурама и у анаеробним условима. Предности овог поступка су ниски трошкови производње и еколошка прихватљивост. Међутим, да би се постигло максимално уклањање фосфата, биочађ је неопходно модификовати солима метала (калцијум, магнезијум, гвожђе). Важно је истаћи да сорбент који је адсорбовао фофатне јоне (употребљени сорбент) је могуће даље употребљавати, као оплемењивач земљишта за побољшање његових својстава (као што су плодност, катјонски капацитет измене и рН вредност, стабилизација/имобилизација присутних метала итд.), али и као ђубриво.

У овом раду, тежећи ка поштовању принципа циркуларне економије за фосфатна ђубрива, коришћена је лигноцелуозна отпадна биомаса, пореклом из индустрије за прераду воћа и поврћа, у циљу формулисања ефикасног материјала (биочађи) са мултифункционалном применом у области спречавања загађења и ремедијације животне средине. За формулацију биочађи одабране су коштице шљива, имајући у виду да је Србија један од водећих произвођача шљиве у свету (према извештају Организације за храну и пољопривреду Уједињених нација) и да њиховом прерадом/производњом настају велике количине отпада, који се, нажалост, или сагорева или одлаже на отвореним депонијама.

Како би се допринело минимизирању отпада, биочађ до-бијена од коштица шљива поступком споре пиролизе, подвргнута је различитим третманима модификације у циљу повећања капацитета за везивање фосфата. Како би се формулисао крајњи мултифункционални производ, материјал који је показао најбоље сорпционе перформансе, одабран је за даља испитивања.

2. Материјал и методе

2.1. Полазна биомаса

Узорци коштица шљиве (КШ) преузети су из локалног предузећа за прераду воћа „Фрувита“, Србија. Након пријема, узорци су сушени на собној температури. У зависности од потреба експеримента узорци су или млевени или су мануелно уситњени.

2.2. Пиролиза

Нативна и хемијски модификована биомаса је пиролизована у пећи (Nabertherm 1300, Немачка) при следећим оперативним условима: брзина загревања 10 °C/min, време контакта 1,5 h, температура пиролизе 500°C и проток аргона 200 ml/min. Након пиролизе, биочађ је уситњена и просејана на гранулацију од

0,1 до 0,5 mm и осушена на 105°C током 6 h. Добијена биочађ означена је као КШ-Б.

2.3. Модификација КШ пре пиролизе

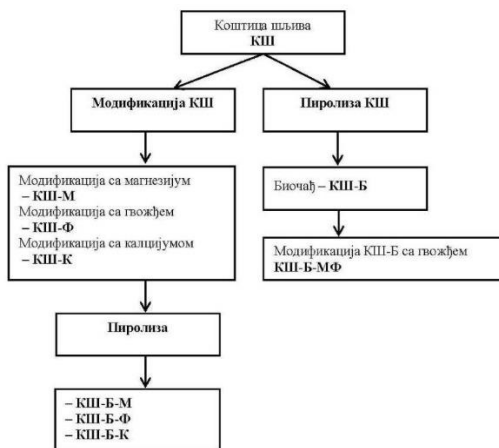
Модификација са магнезијум: целе коштице шљива (КШ) су коришћене у процесу модификовање, користећи $MgCl_2$, према следећој процедури: 10 g узорка КШ је помешано са 200 ml воденог раствора 2M $MgCl_2$. Суспензија је мешана 24 h на орбиталном шејкеру (Heidolph Unimax 1010, USA), брзином 180 обр/мин. Након тога, вршено је упаравање на 80°C и чврст остатак је потом сушен на 105°C током 24 h. Након тога узорак је подвргнут поступку пиролизе и добијени материјал је означен као КШ-Б-М.

Модификација са гвожђем: мануелно уситњене коштице шљива су модификоване са 1M $FeCl_3 \times 6H_2O$ у односу 1:1. Суспензија је мешана један сат на магнетној мешалици на 80°C, а остатак је потом сушен на 105°C током 24 h. Након пиролизе, добијени материјал је означен као КШ-Б-Ф.

Модификација са калцијумом: поступак је исти као и у предходном случају, само што је узорак модификован са 1M $CaCl_2 \times H_2O$. Након пиролизе добијени материјал је означен као КШ-Б-К.

2.4. Модификација КШ-Б са гвожђем након пиролизе

Узорак биочађи КШ-Б (10 g) је помешан са (3 g Fe из) $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ у 500 ml дестиловане воде и загреван на 50°C. Како би се pH вредност суспензије подесила на 11, додавана је 0,05 M NaOH, и потом је суспензија мешана 1 h на мешалици.



Слика 1. Шематски прикази добијања различитих узорака биочађи
Figure 1. Scheme of preparation of biochar samples

Након тога узорак је испиран дестилованим водом док се рН вредност није усталила на рН 7. Модификована биочађ је вакумски филтрира и затим сушена преко ноћи на 50°C у сушници. Након пиролизе, добијени материјал је означен као КШ-Б-МФ.

На слици 1 дат је шематски приказ поступака који су вршени. На левој страни дијаграма приказан је редослед поступака пре пиролизе, као и сви добијени материјали, док је на десној страни дијаграма приказан поступак добијања биочађи КШ-Б-МФ, где је најпре вршена пиролиза КШ а тек након тога је уследила модификација предходно добијене биочађи.

2.5. Карактеризација биочађи

Одређивање вредности рН раствора суспензије (pH_{sus}) свих добијених материјала је рађено методом описаном у стандарду ASTM D6851-02. Морфологија узорка биочађи је анализирана помоћу скенирајуће електронске микроскопије (СЕМ), користећи JEOL JSM-6610 LV модел (JEOL Ltd., Јапан), док је за испитивање функционалних група на површини узорака коришћен Thermo Nicolet 6700 FTIR (International Equipment Trading Ltd., САД) (у опсегу од 400–4000 cm^{-1}).

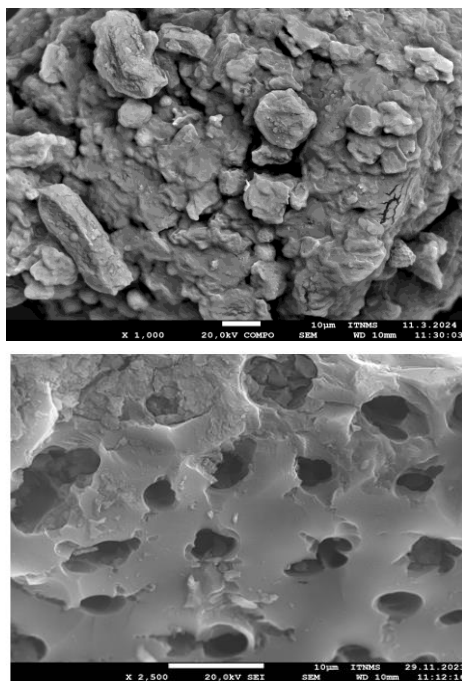
2.6. Сорпциони експерименти

У циљу одређивања афинитета испитиваних узорака према јонима фосфата, урађени су прелиминарни експерименти сорпције у шаржном систему. Као полазни раствор коришћен је раствор KH_2PO_4 концентрације 80 mg/l (PO_4^{3-}). Оперативни услови су били следећи: концентрација сорбента 2g/L, време контакта 120 минута и рН вредност раствора 5,5 (није одржавана константном током сорпционих експеримента). Узорци су мешани на шејкеру (180 обрт/мин, $T=25^\circ\text{C}$). Након 24 h, одређивана је количина преосталих PO_4^{3-} јона у раствору, спектрофотометријском методом, коришћењем фотометра MD 610 (Lovibond, Немачка).

3. Резултати и дискусија

Резултати приказани у овом раду су део већег пројекта који има за циљ развој новог концепта који полазећи од сировина окарактерисаних као отпад, преко њихове термохемијске модификације, као карајњи циљ има формулацију производа који могу побољшати и квалитет воде и својства земљишта. У раду је испитана синтеза и модификација биочађи како би се добио материјал са оптималним карактеристикама за уклањање фосфата. На основу ефикасности циљане модификације, сорбент са најбољим сорпционим перформансама је одабран и окарактерисан.

Након пиролизе, биочађ, разликује се од полазног материјала, јер као последица овог термичког третмана, порозност и специфична површина материјала се повећавају. Развијена порозна структура (слика 2) и увећана специфична површина биочађи не само што дају боља сорпциона својства, већ и имају вишеструки бенефит за земљиште: утиче на водни капацитет земљишта и на апсорпцију растворљивих органских и неорганских хранљивих материја из земљишта, док, присуство микроорганизама на површини биочађи додатно повећава укупни угљеник у земљишту [8]. Такође, још једна предност биочађи као оплемењивача земљишта је секвестрација угљеника, која произилази из чињенице да биочађ може да апсорбује атмосферски угљен-диоксид.



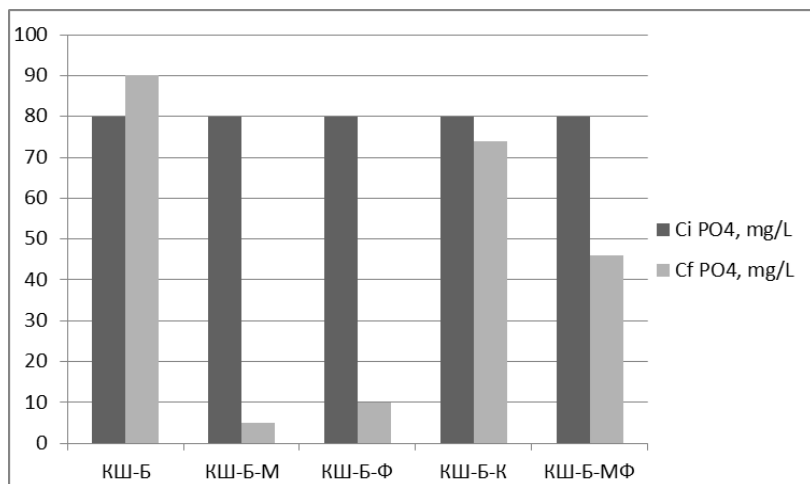
Слика 2. Микрографије нативног узорака КШ - лево и биочађи КШ-Б – десно
Figure 2. Micrographs of native samples KŠ - left and biochart KŠ-B - right

Први корак у карактеризацији формулисаних биочађи било је утврђивање вредност рН суспензије. Овај параметар се може сматрати показатељем укупне доминације киселих, односно, базних функционалних група присутних на површини чврсте фазе узорака. Добијене су следеће вредности: $pH_{sus}=8,68$ код КШ-Б, $pH_{sus}=10,35$ код КШ-Б-М, $pH_{sus}=1,93$ код КШ-Б-Ф, $pH_{sus}=6,77$ код КШ-Б-К и $pH_{sus}=7,23$ код КШ-Б-МФ. На основу ових резултата може се закључити да су површине узорака КШ-Б, КШ-Б-К и КШ-Б-МФ благо алкалне, док је код

узорка КШ-Б-М доминантно присуство базних група. Узорак КШ-Б-Ф се издваја од свих осталих узорака према вредности рН суспензије која износи 1,93. Ова јако кисела реакција може се приписати различитим факторима: пре свега самом поступку модификације, али и као последица комбинације киселих функционалних група формианих током пиролизе, присуства оксида гвожђа, заосталих хлоридних јона. Гвожђе(III) хлорид хексахидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (који је коришћен за модификацију) се понаша као Луисова киселина.

Процес пиролизе, посебно у присуству FeCl_3 , може подстаћи формирање киселих функционалних група као што су карбоксилне киселине, феноли на површини биочађи. Ове групе доприносе укупној киселости биочађи. Оксиди гвожђа формиани током пиролизе (као што су Fe_2O_3 или Fe_3O_4) у реакцији са водом дају ниску вредност рН. У нискотемпературном третману ($< 400^\circ\text{C}$) дешавају се процеси разлагања и Fe подлеже променама: $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeOCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. Међутим, на вишим температурама ($> 400^\circ\text{C}$), аморфни угљеник може превести Fe_2O_3 у Fe_3O_4 , Fe , CO_2 и CO .

У наставку истраживања поређена су сорпциона својства добијених узорака биочађи (слика 3). Биочађ добијена од нативног материјала КШ-Б у својој структури садрже фосфор, који у воденом раствору прелази у лако приступачне фосфате, што су и резултати експеримента потврдили.

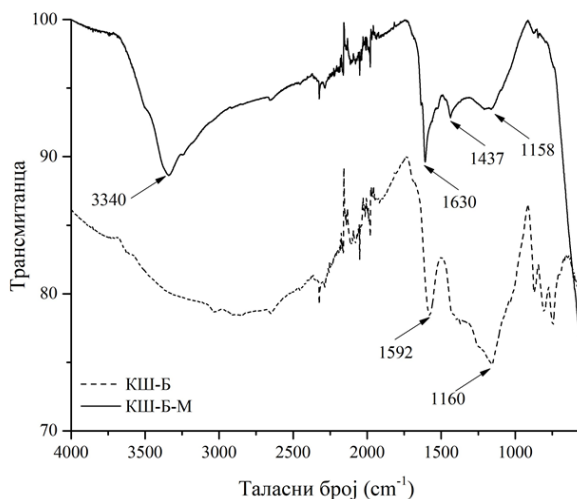


Слика 3. Уклањање фосфата из раствора употребом различито модификованих биочађи

Figure 3. Phosphate removal from solution using modified biochars

Са слике 3, јасно се уочава да узорци КШ-Б-М и КШ-Б-Ф имају највећи афинитет према фосфатним јонима. За даља испитивања одбран је узорак са

најбољим сорпционим перформансама КШ-Б-М, док је узорак КШ-Б-Ф одбачен због веома ниске вредност рН суспензије ($pH_{sus}=1.93$).



Слика 4 ФТИР спектри узорка КШ-Б и КШ-Б-М
Figure 4 FTIR spectra of samples KŠ-B and KŠ-B-M

Како би се утврдило да ли је дошло до промена у површинским функционалним групама после модификације, одабрани узорак КШ-Б-М је подвргнут ФТИР анализи. ФТИР спектри КШ-Б и модификованог узорка КШ-Б-М су приказани на слици 4. У области између 3.700 и 3.000 cm^{-1} , у ФТИР спектрима оба узорка, могу се уочити траке са пиком, која потиче од присуства О-Н групе у адсорбованој води [9]. Код узорка КШ-Б-М, два пика на 1630 и 1437 cm^{-1} , могу се приписати ароматичној вибрацији у структури лигнина [10]. Пик на 1158 cm^{-1} указује на присуство С-О деформације метокси групе у лигнину. На 458 cm^{-1} може се детектовати мали пик, који одговара периклазу (MgO), који је потврђује присуство метала и у сагласности са модификацијом примењеном на полазном узорку [11].

4. Закључак

Резултати приказани у овом раду представљају део обимнијих истраживања која имају за циљ да испитају синтезу, модификацију и карактеризацију биочађи како би се добио материјал са оптималним карактеристикама за уклањање фосфата. Добијени резултати, послужиће и као основа за креирање производа који ће се даље примењивати као додатак земљишту. Прелиминарна

испитивања су показала да се формулисана биочађ КШ-Б.М добијена из отпадне биомасе може користити као материјал за уклањање фосфата из контаминираних вода, пружајући могућности у развоју јефтиног и високо ефикасног материјала за решавање проблема еутрофикације. У исто време, бенефити су двоструки: минимизирање отпада и употреба искоришћеног сорбента у ремедијацији земљишта и као „зелено“ фофатно ђубриво.

5. Захвалница

Истраживања је финансирао Министарство науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије број 451-03-66/2024-03/200023, као и Фонд за науку Републике Србије кроз програм „Призма” и пројекат под називом „From Waste to Food and Soil Enrichment-minimizing waste by applying circular economy in fruits/vegetables processing industry“, акроним „Wastebridge” број 7439.

6. Литература

- [1] Далмација Б, Агбаба Ј, Рончевић С, *Технологија заштите вода*, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, 2019.
- [2] Wetzel R, *Limnology, Lake and River Ecosystems*. Vol. 3. San Diego etc, Academic Press, an imprint of Elsevier. 2015.
- [3] Chen Q, Yao Y, Li X, Lu J, Zhou J, Huang Z, Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, *Journal of Water Process Engineering*, 26, 289–300, 2018.
- [4] Bui T. H, Hong S. P, Yoon J, Development of nanoscale zirconium molybdate embedded anion exchange resin for selective removal of phosphate, *Water Research* 134, 22–31, 2018.
- [5] Zuo W, Yu, Y, Huang H, Making waves: microbe-photocatalyst hybrids may provide new opportunities for treating heavy metal polluted wastewater, *Water Research*, 195, 116984, 2021.
- [6] Fei Y, H, Y. H, Design, synthesis, and performance of adsorbents for heavy metal removal from wastewater. *Journal of Materials Chemistry, A* 10, 1047–1085, 2022.
- [7] Ou W, Lan X, Guo J, Cai A, Liu P, Liu N, Liu Y, Lei Y, Preparation of iron/calcium-modified biochar for phosphate removal from industrial wastewater, *Journal of Cleaner Production* 383,135468, 2023.
- [8] Panwar N. L, Pawar A, Salvi, B. L, Comprehensive review on production and utilization of biochar, *SN Applied Sciences* 1, 168, 2019.
- [9] M. Đošiћ, S. Eraković, A. Janković, M. Vukašinović-Sekulić, I. Z. Matić, J. Stojanović, K. Y. Rhee, V. Mišković-Stanković, S.J. Park, *J. Ind. Eng. Chem*, 47 (2017) 336.

- [10] Pehlivan E, Non-Catalytic and Catalytic Conversion of Fruit Waste to Synthetic Liquid Fuel via Pyrolysis. *Processes*, 11, 2536, 2023.
- [11] Wang P. Zhi M. Cui G. Chu Z. Wang S, A comparative study on phosphate removal from water using *Phragmites australis* biochars loaded with different metal oxides. *R. Soc. Open Sci*, 8, 201789, 2021.