

UDRUŽENJE ZA TEHNOLOGIJU VODE I SANITARNO INŽENJERSTVO

UDRUŽENJE VODOVODA I KANALIZACIJE SRBIJE

u saradnji sa

PRIVREDNOM KOMOROM SRBIJE,

OPŠTINOM SOKOBANJA

i

JKP NAPREDAK SOKOBANJA

54. KONFERENCIJA

OTPADNE VODE, KOMUNALNI ČVRSTI OTPAD I OPASAN OTPAD

Zbornik radova

2-4. april 2025. godine, SOKOBANJA – Hotel Sunce

Izdavač

UDRUŽENJE ZA TEHNOLOGIJU VODE
I SANITARNO INŽENJERSTVO
Beograd, Terazije 23/IV/416

Za izdavača

Predsednik U.O.Udruženja
Predrag Bogdanović, dipl.inž.građ.

Recenzenti

Prof. dr Milena Bečelić – Tomin, dipl.hem, PMF NS
Prof. dr Đurđa Kerkez, dipl.hem, PMF NS
Prof. dr Vladimir Pavićević, dipl.inž.tehnol, TMF BG

Organizacioni odbor

Ana Veljković, dipl.ecc, predsednik

Izvršno-redakcioni odbor

Prof. dr Milena Bečelić – Tomin, dipl.hem, predsednik, PMF NS
Prof. dr Vladana Rajaković – Ognjanović, dipl.inž.tehnol, GF BG
Prof. dr Đurđa Kerkez, dipl.hem, PMF NS
Prof. dr Vladimir Pavićević, dipl.inž.tehnol, TMF BG
Gordana Perović, dipl.inž.tehnol, UTVSI
Dr Radmila Šerović, dipl.inž.tehnol, MZŽS
Prof. dr Gordana Stefanović, dipl.inž.tehnol, MAŠ. FAK. Niš
Prof. dr Ana Popović, dipl.inž.tehnol, Politehnika BG

Tiraž:

200 primeraka

ISBN: 978-86-81618-20-2

Kompjuterska priprema:

Katarina Čović, Beograd

Štampa:

Planeta print d.o.o.
Beograd

Fotografija sa naslovne strane:

Privatna arhiva Sonje Milovanović

Beograd, 2025.

Svi radovi u zborniku se objavljaju pod CC-BY licencom.

BIOUGALJ KAO EFIKASAN KATALIZATOR ZA AKTIVACIJU PERSULFATA: PREGLED I BUDUĆI PRAVCI ISTRAŽIVANJA

dr Tijana Marjanović Srebro*, dr Tajana Simetić,
prof. dr Jasmina Anočić, dr Tamara Apostolović, MSc Nina Đukanović,
dr Sanja Mutić, prof. dr Snežana Maletić, prof. dr Jelena Beljin

Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju,
biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, 21000, Srbija
e-mail: tijanam@dh.uns.ac.rs

Rezime

Primena biouglja ima značajan potencijal u zaštiti životne sredine, zahvaljujući njegovim povoljnim karakteristikama i mogućnosti proizvodnje od različitih organskih materijala, poput poljoprivrednih ostataka, mulja iz postrojenja za precišćavanje otpadnih voda i otpadnih algi. Posebno se ističe njegova uloga katalizatora u unapređenim oksidacionim procesima (BC-AOPs), naročito u aktivaciji persulfata. Iako mehanizmi ovih procesa još uvek nisu u potpunosti razjašnjeni, istraživanja potvrđuju njihov potencijal u uklanjanju organskih mikropolutanata iz otpadnih voda. Ovaj pregledni rad analizira primenu biouglja kao katalizatora za aktivaciju persulfata u BC-AOPs, kao i metode za poboljšanje njegovih karakteristika.

Ključne reči: biougalj, persulfat, remedijacija životne sredine

BIOCHAR AS AN EFFECTIVE CATALYST FOR PERSULFATE ACTIVATION: A REVIEW AND FUTURE RESEARCH DIRECTIONS

Abstract

The use of biochar shows great potential for environmental protection due to its favorable properties and ability to be produced from various organic materials, such as agricultural residues, wastewater sludge, and algae. Its role as a catalyst in biochar-assisted advanced oxidation processes (BC-AOPs), particularly in the activation of persulfate, is especially noteworthy. Although the mechanisms of these processes are not yet fully understood, research confirms their potential in the removal of organic micropollutants from wastewater. This review examines the use of biochar as a catalyst for persulfate activation in BC-AOPs processes, as well as methods for improving its properties.

Keywords: biochar, persulfate, environmental remediation

UVOD

U poslednjim godinama, sve više istraživanja posvećeno je tretmanu otpadnih voda koje sadrže organske mikropolutante. Unapređeni oksidacioni procesi (*eng. advanced oxidation processes, AOPs*) prepoznati su kao efikasno rešenje za njihovo uklanjanje [1], pri čemu tehnologije poput npr. Fenton procesa, fotokatalize, aktivacije persulfata pokazuju pozitivne rezultate. Ipak, ovi procesi se suočavaju sa značajnim izazovima. Na primer, gvožđe se tokom Fenton procesa teško regeneriše, dok metalni katalizatori, uključujući gvožđe, mogu da dovedu do agregacije, što smanjuje njihovu efikasnost i povećava troškove primene procesa [2].

Eksponencijalni rast istraživanja na temu biouglja u AOPs dodatno potvrđuje njegov značaj. Dok je 2014. godine na ovu temu objavljeno samo pet radova, 2021. godine broj takvih radova premašuje 360 (pretraga je obavljena po ključnim rečima na platformi Web of Science, jednoj od vodećih baza podataka za naučne publikacije) [3]. Prethodna istraživanja su se bavila pripremom i modifikacijom biouglja, mehanizmima degradacije u sistemu u kom se biougalj primenjuje kao katalizator u unapređenim oksidacionim procesima (*eng. biochar-assisted advanced oxidation processes, BC-AOPs*) [4, 5, 6]. Ipak, postoje značajne praznine u znanju. Na primer, veze između svojstava biouglja i njegove katalitičke efikasnosti još uvek nisu u potpunosti istražene. Takođe, mehanizmi razgradnje i metode regeneracije biouglja kao katalizatora zahtevaju dodatna istraživanja. Zaključno, biougalj predstavlja ekološki i ekonomski održivu alternativu za katalizatore u AOPs, a dalje istraživanje u ovoj oblasti ključno je za razvoj i širu primenu ovog materijala u remedijaciji životne sredine.

Cilj ovog preglednog rada je da analizira i sumira trenutno znanje o upotrebi biouglja kao katalizatora u aktivaciji persulfata za efikasno uklanjanje organskih mikropolutanata. Takođe, rad se fokusira na istraživanje aktuelnih dostignuća, izazova i ograničenja u ovoj oblasti, kao i na identifikaciju budućih pravaca, sa naglaskom na primenu u zaštiti životne sredine.

SVOJSTVA BIOUGLJA I NJIHOV UTICAJ NA KATALITIČKU AKTIVNOST

Različita svojstva biouglja, koja zavise od vrste sirovine, uslova pripreme i metoda modifikacije, mogu značajno uticati na njegovu katalitičku aktivnost. Ključni faktori uključuju specifičnu površinu (*eng. specific surface area, SSA*), poroznost, kiseonične funkcionalne grupe (*eng. oxygen-containing functional groups, OFGs*), površinsko nanelektrisanje, elektrohemiska svojstva i elementarni sastav. Takođe, postoji niz pristupa za unapređenje ovih karakteristika i poboljšanje katalitičkih performansi biouglja.

Površinska svojstva biouglja igraju ključnu ulogu u adsorpcionim i katalitičkim procesima, što značajno utiče na efikasnost uklanjanja organskih mikropolutanata. SSA i poroznost biouglja mogu uticati na kapacitet adsorpcije i distribuciju katalitički aktivnih mesta [7]. OFGs mogu doprineti reakcijama sa mikropolutantima putem vodoničnih veza, π - π interakcija i elektrostatickih interakcija, čime potencijalno poboljšavaju katalitičku aktivnost [8, 9]. Ova svojstva biouglja mogu se optimizovati izborom odgovarajućih sirovina, uslovima pripreme i primenom specifičnih metoda modifikacije.

Primarne sirovine, poput kukuruzne slame, piljevine i kore pomela, daju biougalj sa većom SSA i zapreminom pora u poređenju sa sekundarnim sirovinama, kao što su npr. mulj, prehrambeni otpad, stajnjak. Ovo može biti posledica većeg sadržaja pepela u sekundarnim sirovinama, koji blokira pore i smanjuje njihovu efikasnost u procesu adsorpcije [10, 11]. Takođe, temperatura pirolize ima značajnu ulogu u formiranju površinskih svojstava biouglja. Viša temperatura može povećati specifičnu površinu i zapreminu pora uklanjanjem isparljivih materija i širenjem grafitnog sloja [12, 13]. Međutim, prekomerno visoke temperature mogu smanjiti efikasnost biouglja, što je posledica gubitka funkcionalnih grupa i promena u strukturi [14]. Na nižim temperaturama biougalj može sadržati veći broj funkcionalnih grupa, dok duže vreme zadržavanja i umerena brzina zagrevanja (do 10°C/min) doprinosi razvoju porozne strukture [15].

Površinsko naneletrisanje biouglja takođe može igrati značajnu ulogu u interakcijama sa organskim mikropolutantima i oksidantima, pri čemu pH rastvora može imati uticaj na njegovu prirodu. Kada je pH rastvora niža od tačke nultog nanelektrisanja (pH_{pzc}), površina biouglja postaje pozitivno nanelektrisana [16]. Ovo površinsko nanelektrisanje može omogućiti adsorpciju organskih mikropolutanata i oksidanata suprotнog nanelektrisanja putem elektrostaticke privlačnosti, što može povećati njihovu verovatnoću kontakta sa reaktivnim kiseoničnim vrstama (ROS) i reakciju oksidanata sa katalitički aktivnim mestima. Dodatno, deprotoonacija površinskog nanelektrisanja može doprineti stvaranju slobodnih radikala, što potencijalno može unaprediti katalitičke procese.

Sumarno, razumevanje i optimizacija svojstava biouglja, kroz pažljiv izbor sirovina i kontrolisane uslove pripreme, od ključne su važnosti za poboljšanje katalitičke aktivnosti biouglja u procesu uklanjanja organskih mikropolutanata.

BIOUGALJ KAO EFIKASAN KATALIZATOR ZA AKTIVACIJU PERSULFATA

Sulfatni radikali, koji igraju ključnu ulogu u mnogim AOPs, uglavnom se proizvode iz persulfata (PS) i peroksimonosulfata (PMS). Persulfat je molekul

sa simetričnom strukturom i standardnim redukcionim potencijalom od 2,01 V u odnosu na standardnu vodonikovu elektrodu (*eng. standard hydrogen electrode, SHE*) [17]. Zbog svoje jednostavne primene, niske cene, ekološke prihvatljivosti i mogućnosti ponovne upotrebe, persulfat je postao veoma popularan u istraživanjima [18].

Aktivacija persulfata (PS) može se postići različitim metodama, uključujući termičku, UV, elektrohemiju i ultrazvučnu aktivaciju. Među katalizatorima, biougalj se izdvaja kao ekonomično i efikasno rešenje. Aktivacija PS pomoći biouglja odvija se:

- **Radikalским putem:** Katalitički aktivna mesta na biouglju raskidaju peroksidnu vezu pri čemu se generišu sulfatni ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), hidroksil (HO^{\cdot}) i superoksidni ($\text{O}_2^{\cdot+}$) radikali.
- **Ne-radikalским putem:** Obuhvataju generisanje singletnog kiseonika (${}^1\text{O}_2$), transfer elektrona i formiranje površinskih kompleksa.

Katalitička aktivnost biouglja povezana je sa prisustvom OFGs, defektnih mesta i $\text{sp}^2\text{-C}$ strukture na sledeći način:

- **OFGs:** Grupa -COOH i -OH deluju kao donori elektrona, aktivirajući PS i proizvodeći radikale $\text{SO}_4^{\cdot-}$ i HO^{\cdot} . Smanjenje sadržaja ovih grupa nakon reakcije ukazuje na njihovu ključnu ulogu.
- **Defektne mesta:** Strukturni defekti, poput ivica i praznina u ugljeniku, stvaraju aktivne centre koji omogućavaju transfer elektrona na PS.
- **$\text{sp}^2\text{-C}$ strukture:** Elektroni u $\text{sp}^2\text{-C}$ ometaju elektronsku rezonancu i omogućavaju generisanje $\text{SO}_4^{\cdot-}$ i HO^{\cdot} . Slobodni π -elektroni u aromatičnim prstenovima dodatno doprinose katalitičkoj aktivnosti.

Značajno smanjenje sadržaja OFGs, $\text{sp}^2\text{-C}$ i π -elektrona nakon reakcije potvrđuje njihovu ključnu ulogu u aktivaciji PS. Ovi mehanizmi čine biougalj efikasnim katalizatorom za uklanjanje organskih mikropolutanata iz vode [3].

PRIMENA BIOUGLJA U UNAPREĐENIM OKSIDACIONIM PROCESIMA ZA UKLANJANJE ORGANSKIH MIKROPOLUTANATA

Organski mikropolutanti, koji obuhvataju farmaceutske proizvode i proizvode za ličnu higijenu (*eng. pharmaceutical and personal care products, PPCPs*) često se ispuštaju u životnu sredinu usled prekomerne upotrebe. Tradicionalne biološke metode vode ne postižu potpunu efikasnost prilikom njihovog uklanjanja. U tom kontekstu, biougalj kao katalizator u unapređenim oksidacionim procesima pokazuje značajan potencijal.

Jedan od primera je upotreba biouglja proizvedenog iz stabljike kukuruza kao katalizatora za aktivaciju PMS za oksidaciju bisfenola A (BPA) [19]. Pokazano je da ovaj sistem može potpuno ukloniti BPA za samo 8 minuta, sa visokom efikasnošću zahvaljujući visokom stepenu grafitizacije biouglja i uvođenju prelaznih metala koji omogućavaju proizvodnju reaktivnih vrsta,

kao što su SO_4^{2-} i ${}^1\text{O}_2$. Osim toga, biougalj obogaćen metalima, kao što je gvožđe, može značajno poboljšati degradaciju organskih mikropolutanata poput karbamazepina. Li et al. (2019) su koristili magnetski fotokatalizator ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BiOBr}/\text{BC}$) koji je postigao uklanjanje 95,5% karbamazepina u roku od 3 sata pod LED svetлом, čime su dokazali visoku efikasnost biouglja u aktivaciji oksidacionih agenasa [20]. Istraživanja su takođe pokazala da biougalj može uspešno aktivirati PMS u cilju uklanjanja ibuprofena. Wang et al. (2022) su koristili porozni biougalj modifikovan gvožđem i azotom za degradaciju ibuprofena, postigavši uklanjanje do 92% u 60 minuta [21].

REGENERACIJA BIOUGLJA KAO KATALIZATORA

Regeneracija biouglja nakon katalitičkih reakcija suočava se sa izazovima koji mogu značajno uticati na njegovu dalju efikasnost. Među ključnim problemima su gubitak mase, SSA i zapremina pora, što dovodi do smanjenja broja aktivnih mesta [22, 23]. Površina biouglja može biti prekrivena produktima reakcije, čime se dodatno smanjuje katalitička aktivnost. Takođe, izluživanje metalnih jona i pasivacija metalnih oksida mogu doprineti njegovoj deaktivaciji [24].

Najčešće korištene metode za regeneraciju biouglja uključuju pirolitičku obradu i eluciju. Pirolitička obrada uklanja proekte reakcije sa površine biouglja, obnavlja katalitički aktivna mesta, SSA i zapreminu pora [25]. Na primer, pirolitička obrada biouglja dobijenog iz topole na $300\text{ }^\circ\text{C}$ tokom dva sata omogućila je efikasnost uklanjanja polutanata od 90% [26]. Elucija, koja koristi ultračistu vodu ili alkohol, efikasno otkriva katalitički aktivna mesta i ima prednosti poput jednostavnne primene i nižih troškova [27]. Međutim, pri eluciji postoji rizik oslobođanja produkata reakcije sa većom toksičnošću od početnih [28].

Iako je pirolitička obrada energetski zahtevna, elucija predstavlja pristupačniju alternativu koja brzo obnavlja aktivna mesta i smanjuje troškove regeneracije. U budućnosti, dodatna istraživanja treba usmeriti na optimizaciju ovih metoda kako bi se postigla održivija i ekonomičnija regeneracija biouglja kao katalizatora.

UMESTO ZAKLJUČKA

Buduća istraživanja u oblasti BC-AOP tehnologija treba da se usmere na nekoliko ključnih pravaca. Pre svega, potrebno je proceniti efikasnost i primenjivost ovih tehnologija u tretmanu realnih otpadnih voda, koje često sadrže različite vrste organskih mikropolutanata u odnosu na laboratorijske simulacije. Dalje, istraživanja bi trebalo da istraže kombinaciju BC-AOP tehnologija sa drugim metodama, poput bioloških tretmana, kako bi se povećala efikasnost uklanjanja mikropolutanata. Razvoj „zelenih

modifikatora" za biougalj je od suštinskog značaja kako bi se smanjili rizici od potencijalne kontaminacije prilikom hemijskih modifikacija. Takođe, posebnu pažnju treba posvetiti neistraženim mogućnostima biouglja, uključujući aktivaciju sulfitima perjodatima ili persirćetnom kiselinom, kao i opsežnijim istraživanjima vezanim za uklanjanje mikropolutanata iz vode.

ZAHVALNICA

Ovo istraživanje sprovedeno je uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, #10810, Sustainable solutions in environmental chemistry: exploring biochar potential-EnviroChar.

LITERATURA

1. M. Coha, G. Farinelli, A. Tiraferri, M. Minella, D. Vione, Chemical Engineering Journal, 414, 128668 (2021)
2. T. Xu, Y. Zhu, J. Duan, Y. Xia, T. Tong, L. Zhang, D. Zhao, Chemical Engineering Journal, 395, 124991 (2020)
3. T. Jiang, B. Wang, B. Gao, N. Cheng, Q. Feng, M. Chen, S. Wang, Journal of Hazardous Materials, 442, 130075 (2023)
4. P. Bhavani, M. Hussain, Y.K. Park, Journal of Cleaner Production, 330, 129899 (2022)
5. P.V. Nidheesh, A. Gopinath, N. Ranjith, A. P. Akre, V. Sreedharan, M. Suresh Kumar, Chemical Engineering Journal, 405, 126582 (2021)
6. X. Pan, Z. Gu, W. Chen, Q. Li, Science of the Total Environment, 754, 142104 (2021)
7. A. Kumar, G. Sharma, M. Naushad, A.H. Al Muhtaseb, A. Kumar, I. Hira, T. Ahamed, A. A. Ghfar, F. J. Stadler, Journal of Environmental Management, 231, 1164 (2019)
8. Y. Zhao, X. Yuan, X. Li, L. Jiang, H. Wang, Journal of Hazardous Materials, 409, 124893 (2021)
9. Y. Tu, Z. Peng, J. Huang, X. Wu, L. Kong, Z. Liang, L. Yang, Z. Lin, Industrial & Engineering Chemistry Research, 59, 1809 (2020)
10. J. H. Chu, J. K. Kang, S. J. Park, C. G. Lee, Journal of Water Process Engineering, 37, 101455 (2020)
11. Q. Gan, H. Hou, S. Liang, J. Qiu, S. Tao, L. Yang, W. Yu, K. Xiao, B. Liu, J. Hu, Y. Wang, J. Yang, Science of the Total Environment, 725, 138299 (2020)
12. Y. Meng, Z. Li, J. Tan, J. Li, J. Wu, T. Zhang, X. Wang, Chemical Engineering Journal, 429, 130860 (2022)
13. K. Zhu, X. Wang, M. Geng, D. Chen, H. Lin, H. Zhang, Chemical Engineering Journal, 374, 1253 (2019)
14. K. Luo, Q. Yang, Y. Pang, D. Wang, X. Li, M. Lei, Q. Huang, Chemical Engineering Journal, 374, 520 (2019)
15. R. Li, X. Lu, B. Yan, N. Li, G. Chen, Z. Cheng, L. Hou, S. Wang, X. Duan, Chemical Engineering Journal, 440, 135897 (2022)
16. L. Kemmou, Z. Frontistis, J. Vakros, I.D. Manariotis, D. Mantzavinos, Catalysis Today, 313, 128 (2018)
17. E. Brillas, I. Sires, M.A. Oturan, Chemical Reviews, 109, 6570 (2009)
18. Y. Wu, J. Guo, Y. Han, J. Zhu, L. Zhou, Y. Lan, Chemosphere, 44, 1 (2001)
19. Y. Li, S. Ma, S. Xu, H. Fu, Z. Li, K. Li, K. Sheng, J. Du, X. Lu, X. Li, S. Liu, Chemical Engineering Journal, 387, 124094 (2020)

20. S. Li, Z. Wang, X. Zhao, X. Yang, G. Liang, X. Xie, *Chemical Engineering Journal*, 360, 600–611 (2019)
21. J. Wang, Y. Zhao, C. Li, Z. Yu, Y. Zhang, Y. Li, X. Tan, S. Liu, S. Wang, X. Duan, *Science of the Total Environment*, 836, 155670 (2022)
22. Z. Chen, Z. He, M. Zhou, M. Xie, T. He, Y. Zhao, X. Chen, Y. Wu, Z. Xu, *Chemosphere*, 284, 131260 (2021)
23. X. Peng, M. Wang, F. Hu, F. Qiu, H. Dai, Z. Cao, *Journal of Alloys and Compounds*, 770, 1055 (2019)
24. I. Hussain, M. Li, Y. Zhang, Y. Li, S. Huang, X. Du, G. Liu, W. Hayat, N. Anwar, *Chemical Engineering Journal*, 311, 163 (2017)
25. H. Meng, C. Nie, W. Li, X. Duan, B. Lai, Z. Ao, S. Wang, T. An, *Journal of Hazardous Materials*, 399, 123043 (2020)
26. K. Zhu, X. Wang, M. Geng, D. Chen, H. Lin, H. Zhang, *Chemical Engineering Journal*, 374, 1253–1263 (2019)
27. S. Rajabi, A. Nasiri, M. Hashemi, *Chemosphere*, 286, 131872 (2022)
28. M. He, Z. Xu, D. Hou, B. Gao, X. Cao, Y.S. Ok, J. Rinklebe, N.S. Bolan, D.C.W. Tsang, *Nature Reviews Earth & Environment*, 3 (7), 444 (2022)

