

UDK: 662.71:546.3(045)=163.41

Primljen: 22.11.2021.

NAUČNI RAD

Prerađen: 29.11.2021.

Oblast: Materijali i hemijske tehnologije

Prihvaćen: 30.11.2021.

**ELEMENTARNI SASTAV I ANALIZA  
MIKRO METALA U ĆUMURU**

**ELEMENTAL COMPOSITION AND ANALYSIS OF  
MICRO METALS IN CHARCOAL SAMPLES**

Marina Udilanović<sup>1</sup>, Vesna Krstić<sup>2,3</sup>, Andrija Ćirić<sup>1</sup>, Zorka Stanić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Department of Chemistry, University of Kragujevac,  
Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia,  
E-mail: marinainka95@gmail.com

<sup>2</sup>Mining and Metallurgy Institute Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor, Serbia

<sup>3</sup>University of Belgrade, Technical Faculty Bor, VJ 12, 19210 Bor, Serbia

**Izvod**

Ćumur se tradicionalno proizvodi od različitih vrsta drveta, pa je sve veća potreba za kontrolom kvaliteta proizvedenog ćumura (aktivnog uglja). Za procenu kvaliteta ćumura kao goriva (potencijalni materijal sa raznovrsnom primenom), izvršeno je određivanje elementarnog sastava (sadržaj C, H, N, S u procentima), kao i mikro analiza devet uzoraka ćumura. Ćumur sadrži različite koncentracije elemenata u tragovima. Nakon kisele digestije, određivanje mikro elemenata (As, Cd, Cu, Cd, Pb, Mn, Ni, Mn, Mo, Sb, Sn, B, Be, Ba i Zn) u ispitivanim uzorcima je izvršeno primenom ICP-MS instrumentalne tehnike. Dobijeni rezultati su pokazali da devet ispitivanih uzoraka ćumura, sadrži mikro elemente u tragovima, u prihvatljivom opsegu koncentracija, sa ukupnim opsegom od 0,9 mg/kg (Sb) do 59,45 mg/kg (Mn).

**Ključne reči:** ćumur, mikro elementi, elementarna analiza, ICP analiza, zaštita životne sredine

**Abstract**

Since charcoal is traditionally produced from different types of wood, there is a growing need to control the quality of produced charcoal (activated carbon). To assess the quality of charcoal as a fuel, the elemental composition (content C, H, N, S) was determined, as well as the micro-analysis of nine charcoal samples. Charcoal contains different concentrations of trace elements. After acid digestion, determination of micro elements (As, Cd, Cu, Cd, Pb, Mn, Ni, Mn, Mo, Sb, Sn, B, Be, Ba and Zn) in the tested samples was performed using the ICP-MS instrumental techniques. The obtained results showed that the nine tested samples of charcoal contained the micro elements in the acceptable range of concentrations, with a total range from 0.9 mg/kg (Sb) up to 59.45 mg/kg (Mn).

**Keywords:** charcoal, trace elements, elemental analysis, ICP analysis, environmental protection

## 1. UVOD

Drvo i proizvodi od njega se i dalje koriste u urbanim i ruralnim sredinama, kao primarno gorivo za grejanje, pripremu hrane, građevinski i sorbentni materijal [1,2]. Proces karbonizacije drveta (piroliza) dovodi do koncentrovanja ugljenika, oslobađanja isparljivih organskih jedinjenja i gubitka vlage tokom zagrevanja, uz povećanje kalorijske vrednosti [3,4]. Piroliza drveta, praktikovana vekovima, može se opisati kao spor proces sa direktnim termičkim razlaganjem organskog matriksa u veoma ograničenoj količini kiseonika, na temperaturi od 300 – 500°C, sa osnovnom svrhom da se dobije čvrsto gorivo, dobro poznat kao drveni ugalj tj. ćumur [5]. Prema podacima Organizacije Ujedinjenih nacija za hranu i poljoprivredu (FAO), u 2017. godini u svetu je proizvedeno 51,2 miliona tona ćumura [6]. Iz FAO baze podataka, u Republici Srbiji je u 2018. godini proizvedeno 26000 tona ćumura [7].

Mikro elementi se mogu kategorisati u tri klase – neisparljive, isparljive (isparavanje tokom sagorevanja) i visoko isparljive. U korelaciji sa ovom klasifikacijom, neki mikro elementi (Mn, Ti, Ni, V, Cr, Cu, Co, Zn, Pb, Cd i As) mogu se ipak naći u proizvodima sagorevanja ćumura, dok se drugi mogu potpuno osloboditi u gasnoj fazi (živa, hlor i brom) [8-10]. Dobro je poznato da drveće ima različitu sposobnost akumulacije i translociranje metala od korena do lišća [11]. Dakle, elementi u tragovima, u manjoj ili većoj koncentraciji, vlaga, pepeo, ugljenik, vodonik, azot, sumpor, različiti isparljivi elementi čine drvo i ćumur složenim organskim materijalima [12]. Neki elementi u ćumuru se mogu klasifikovati u tri grupe, na osnovu njihovog opsega koncentracija: glavni elementi (procenat C, H, O, N, S – iznad 1000 ppm), makro elementi (Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Ti – između 100 i 1000 ppm) i halogeni (F, Cl, Br, I – 100-1000 ppm), i mikro – ispod 100 ppm [13]. Danas se radi na razvijanju novih tehnika ili na unapređivanju postojećih, kako bi se obezbedila niska cena i zelena tehnologija radi rešavanja različitih problema u zaštiti živote sredine [14-16].

Poslednjih godina, praćenje i određivanje nivoa mikro elemenata je u sve većem fokusu, zbog zaštite životne sredine, kontrole kvaliteta i uticaj istih na zdravlje ljudi. U ovom radu, u cilju utvrđivanja kvaliteta ćumura, i njegova potencijalna upotreba kao aktivnog uglja, prikazana je elementarna analiza i analiza prisutnih mikro elemenata, primenom ICP tehnike, za devet uzoraka ćumura, proizvedenih od različitih vrsta drveta.

## 2. MATERIJALI I METODE

### 2.1. Uzorkovanje i priprema uzoraka

U ovom istraživačkom radu uzorkovano je 9 različitih čumura sa teritorije Sela Podgorac, opština Boljevac. U cilju proizvodnje čumura, drvena masa je postavljena u peć (ćumurana) na 20 dana (neophodno vreme za nepotpuno sagorevanje-pirolizu drveta). Piroliza i gasifikacija se obično dešavaju unutar samog drveta ili blizu njegove površine, u odsustvu kiseonika i dešava se na temperaturama između 350°C i 500°C [17]. Čumur se zatim spontano hladio nekoliko dana unutar peći. Nakon ovog perioda, izvršeno je uzorkovanje. Svi uzorci su upakovani u plastične PET kese, a masa reprezentativnog početnog uzorka bila je 1 kg. Uzorci su obeleženi na sledeći način: C1 (Crna topola - *Populus nigra*), C2 (Evropska bukva - *Fagus silvatica L.*), C3 (Cer - *Quercus cerris L.*), C4 (Divlja trešnja - *Prunus avium L.*), C5 (Jasen - *Fraxinus excelsior L.*), C6 (Vrba - *Salix alba L.*), C7 (Divlja šljiva - *Prunus cerasifera*), C8 (Javor - *Acer platanoides L.*) i C9 (Divlja jabuka - *Malus silvestris*). Nakon uzorkovanja, uzorci čumura su osušeni, samlevani i prosejani.

### 2.2. Elementarna analiza, dobijanje pepela i kiselinska digestija

Za određivanje ukupnog sadržaja ugljenika, vodonika i azota u uzorcima čumura korišćen je analizator elemenata ugljenika/vodonika/azota CHN628 (Leco, SAD). Sadržaj sumpora je određen korišćenjem EMIA-920V2 analizatora ugljenika/sumpora (proizvodnje Horiba, Japan). U cilju analize čumura na mikro elemente, 9 uzoraka čumura je metodom spaljivanja prevedeno u pepeo prema ASTM D6357 – 11 proceduri. Sa ciljem da se napravi dovoljna i reprezentativna količina pepela za određivanje sadržaja mikro elemenata u uzorcima čumura, 50,0 g svakog uzorka čumura je izmereno i pretvoreno u pepeo. Priprema uzoraka za ICP-MS (model Agilent 7700, Agilent Technologies) analizu uključivala je kiselu digestiju uzoraka pepela. Rekalkulacija dobijenih rezultata za sadržaj mikro elemenata u dobijenom pepelu na početnu masu čumura, je urađena prema formulama u ASTM D6357 – 11 standardnoj metodi.

### 2.3. Evaluacija metode

Evaluacija metode je urađena određivanjem granice detekcije (LOD) i granice kvantifikacije (LOQ). Dobijene vrednosti za LOD, LOQ i koeficijente korelacije (R) analiziranih elemenata primenom ICP-MS tehnike date su u tabeli 1.

**Tabela 1.** Dobijene vrednosti za LOD, LOQ i koeficijent korelacije R

| Element | LOD<br>( $\mu\text{g/kg}$ ) | LOQ<br>( $\mu\text{g/kg}$ ) | R      |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|--------|
| As      | 0.12                        | 1.21                        | 1.0000 |
| Pb      | 0.09                        | 0.89                        | 0.9996 |
| Cr      | 0.07                        | 0.70                        | 0.9999 |
| Co      | 0.01                        | 0.09                        | 1.0000 |
| Mn      | 0.62                        | 6.23                        | 1.0000 |
| Mo      | 0.07                        | 0.74                        | 0.9999 |
| Ni      | 0.40                        | 3.96                        | 1.0000 |
| Zn      | 0.57                        | 5.73                        | 1.0000 |
| Cu      | 0.62                        | 6.19                        | 0.9995 |
| Sb      | 0.01                        | 0.04                        | 0.9995 |
| B       | 1.76                        | 17.60                       | 0.9998 |
| Sn      | 0.05                        | 0.49                        | 0.9997 |
| Cd      | 0.02                        | 0.22                        | 0.9999 |
| Ba      | 0.28                        | 2.75                        | 0.9999 |
| Be      | 0.03                        | 0.32                        | 1.0000 |

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Sadržaji procenta C, H, N i S u analiziranim uzorcima ćumura, dati su u tabeli 2. Vidljivo je da je najveća vrednost sadržaja ispitivanih elemenata dobijena za uzorak C3 (za sadržaj % C); C8 (sadržaj % H); C1 (sadržaj % N); i C4 (sadržaj % S).

**Tabela 2.** Elementarna analiza uzoraka ćumura

| Uzorak | C (%) | H (%) | N (%) | S (%) |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| C1     | 74.48 | 3.67  | 0.83  | 0.08  |
| C2     | 82.96 | 2.91  | 0.44  | 0.05  |
| C3     | 85.70 | 2.59  | 0.49  | 0.07  |
| C4     | 67.20 | 4.82  | 0.40  | 0.10  |
| C5     | 82.18 | 3.50  | 0.38  | 0.03  |
| C6     | 77.97 | 4.10  | 0.26  | 0.05  |
| C7     | 78.62 | 3.66  | 0.43  | 0.05  |
| C8     | 76.73 | 4.13  | 0.31  | 0.05  |
| C9     | 82.04 | 2.88  | 0.33  | 0.04  |

Koncentracije mikro elemenata u uzorcima pepela dobijenog spaljivanjem (suva mineralizacija) rekalkulisane su prema ASTM D6357 – 11 standardnoj metodi. Uzorci su analizirani u pet ponavljanja. Takođe, sa uzorcima je analiziran i slepi uzorak za kontrolu kvaliteta. Prosečne vrednosti koncentracija mikro elemenata u uzorcima pepela se smanjuju sledećim redosledom: Mn > Ba > Zn > B > Cu > Cr > Ni > Pb > As > Co > Cd > Sn > Mo > Sb > Be. Bakisgan i saradnici [18] određivali su mikro elemente u pepelu iz turskog biougla, a imali su sledeći red koncentracije: Fe > Mn > Zn > Cu > Ni > Cr > Pb > Co, što je veoma slično našem redu koncentracije. Sakib i Backstrom [19] su istraživali raspodelu mikro elemenata u 13 pepela iz mešanog drvenog uglja. Red koncentracije koji su dobili je Cu > Zn > Pb > Cr > Ni > Sb > As. Rekalkulisane koncentracije mikro elemenata u uzorcima pepela na početnu masu čumura data je sledećim redosledom: C7 > C8 > C2 > C6 > C5 > C3 > C9 > C1 > C4 i prikazana u tabeli 3.

**Tabela 3.** Izračunata koncentracija mikro elemenata (mg/kg) u uzorcima čumura, primenjenom procedurom ASTM D6357 – 11, koristeći podatke o ukupnom sadržaju vlage, sadržaju pepela i koncentraciji analiziranih mikro elemenata u uzorcima dobijenog pepela

| Uzorak  | C1     | C2     | C3     | C4     | C5     | C6     | C7     | C8     | C9     |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Element |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| As      | 0.0147 | 0.0413 | 0.0170 | 0.0495 | 0.0147 | 0.1008 | 0.0135 | 0.0967 | 0.0050 |
| Pb      | 0.0363 | 0.0991 | 0.0118 | 0.1037 | 0.1131 | 0.0811 | 0.0455 | 1.08   | 0.0194 |
| Cr      | 0.2231 | 0.5383 | 0.1697 | 0.1376 | 0.1343 | 0.2960 | 0.1236 | 0.5669 | 0.1272 |
| Co      | 0.0134 | 0.0672 | 0.0211 | 0.0231 | 0.0077 | 0.1071 | 0.0061 | 0.0409 | 0.0023 |
| Mn      | 1.45   | 54.55  | 17.62  | 2.37   | 1.07   | 59.45  | 0.5121 | 15.31  | 0.2201 |
| Mo      | 0.0077 | 0.0024 | 0.0048 | 0.0085 | 0.0272 | 0.0281 | 0.0180 | 0.0211 | 0.0111 |
| Ni      | 0.0422 | 0.5233 | 0.1079 | 0.1818 | 0.0507 | 0.0872 | 0.0500 | 0.3400 | 0.0192 |
| Zn      | 1.15   | 2.77   | 1.15   | 4.50   | 1.69   | 8.92   | 0.3729 | 3.81   | 0.1733 |
| Cu      | 0.4308 | 1.66   | 0.2826 | 1.51   | 1.05   | 2.25   | 0.8706 | 3.51   | 0.2218 |
| Sb      | 0.0022 | 0.0064 | 0.0009 | 0.0061 | 0.0030 | 0.0035 | 0.0026 | 0.0636 | 0.0009 |
| B       | 0.7215 | 1.42   | 0.2548 | 6.27   | 0.6288 | 3.35   | 1.24   | 3.83   | 0.2411 |
| Sn      | 0.0068 | 0.0212 | 0.0080 | 0.0291 | 0.0163 | 0.0222 | 0.0108 | 0.0364 | 0.0082 |
| Cd      | 0.0034 | 0.0347 | 0.0151 | 0.0891 | 0.0018 | 0.0803 | 0.0014 | 0.0443 | 0.0252 |
| Ba      | 0.8754 | 28.11  | 1.57   | 2.79   | 2.40   | 4.04   | 0.9782 | 9.28   | 0.7780 |
| Be      | 0.0003 | 0.0038 | 0.0002 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0001 | 0.0016 | 0.0001 |

Teški metali iz različitih čvrstih goriva na bazi ugljenika mogu se eliminisati termičkim razlaganjem, putem njihove isparljivosti. Pošto dobijeni pepeo sadrži značajnu količinu mikro elemenata, veoma je važno znati mobilnost i karakteris-

tike ispiranja nekih elemenata u pepelu, u slučaju ako bi se takav pepeo koristio za dobijanje cementa i betona, koristio kao đubrivo ili bi se deponovao na podlogu, zemljište ili dr.

Jelonek i saradnici [20] analizirali su podatke prema standardu kvaliteta EN 1860-2:2005 (E) i predložili da sadržaj nečistoća bude manji od 1%.

#### 4. ZAKLJUČAK

Uzorci ćumura sadrže u proseku 78,65% ugljenika i 0,43% azota, što ukazuje da će se većina ugljenika pretvoriti u ugljen-dioksid i azot-oksidi, koji će se kao takvi emitovati u okolni vazduh. Uzorci pepela dobijeni sagorevanjem uzorka ćumura na 500°C sadrže najveće koncentracije As, Pb, Zn, Mn, Cu, Ba, Cr i Cd, što znači na ćumur kao materijal koji se najvećim delom sastoji od ugljenika, dobro vezuje i jako male koncentracije nekih metala/metaloida, pri čemu ipak ne dolazi do njihovog značajnog gubitka tokom sagorevanja ćumura. Ipak, bitno je dobro okarakterisati nastali pepeo, radi njegove dalje upotrebe. Ako pretpostavimo da su mikro elementi analizirani u 9 uzorka ćumura mineralne nečistoće, onda je zbir ukupnih nečistoća u svih devet uzorka ćumura ispod 1% (0,0029%) kao što je naznačeno u literaturnim podacima. Na osnovu ovog rezultata može se pretpostaviti da su analizirani ćumuri visokog nivoa čistoće i kao takvi bezbedni da dalje korišćenje u različitim oblastima zaštite životne sredine.

#### ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku: ugovori broj: 451-03-68/2020-14/200122; 451-03-9/2021-14/200122 i 451-03-9/2021-14/200052.

#### LITERATURA

- [1] M. Balat, K. Bozbas, Wood as an Energy Source: Potential Trends, Usage of Wood, and Energy Politics, *Energ. Source. Part A*, 28 (2006) 837–844.
- [2] R.M. Karthik, L. Philip, Sorption of pharmaceutical compounds and nutrients by various porous low-cost adsorbents, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (2021) 104916.
- [3] Y. Liu, Y. Shen, Three-dimensional modelling of charcoal combustion in an industrial scale blast furnace, *Fuel*, 258 (2019) 116088.

- 
- [4] J.D. Bustos-Vanegas, M. Arêdes Martinsa, A. Gomes Freitas, J. Mellmann, Experimental characterization of self-heating behavior of charcoal from eucalyptus wood, *Fuel*, 244 (2019) 412–418.
- [5] S. Maiti, S. Dey, S. Purakayastha, B. Ghosh, Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source, *Bioresour. Technol.*, 97 (2006) 2065–2070.
- [6] Food and Agricultural Organization. Forestry Production and Trade; FAO: Rome, Italy, 2019; Vol. 2019.
- [7] <http://www.fao.org/faostat/en/#search/wood%20charcoal> (date of access: 17.01.2021.).
- [8] J. Tejada, J. Wiedenmann, B. Gall, B. Kaiser, O. Greißl, S. Unterberger, A. Kappler, H. Thorwarth, Trace element behavior in wood-fueled heat and power stations in terms of an urban mining perspective, *Fuel*, 267 (2020) 116887.
- [9] R. Meij, Trace element behavior in coal-fired power plants, *Fuel Process. Technol.*, 39 (1994) 199–217.
- [10] C. Feng, M. Zhang, H. Wu, Trace elements in various individual and mixed biofuels: abundance and release in particulate matter during combustion, *Energy Fuels*, 32 (2018) 5978–5989.
- [11] I.D. Pulford, C. Watson, Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees - A review, *Environ. Int.*, 29 (2003) 529–540.
- [12] E. Kabir, K-H. Kim, J-W. Ahn, One-Feel Hong, Jong Ryeul Sohn, Barbecue charcoal combustion as a potential source of aromatic volatile organic compounds and carbonyls, *J. Hazard. Mater.*, 174 (2010) 492–499.
- [13] F. Vejahati, Z. Xu, R. Gupta, Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – A review, *Fuel*, 89 (2010), 904–911.
- [14] T. Urošević, Z. Sovrlić, M. Milivojević, S. Đorđievski, M. Jovanović, J. Petrović, I. Svrkota. Influence of mass biosorbents - citrus fruits peels on sorption of heavy metals, *Bakar/Copper*, 41(2) (2016) 19-27.
- [15] B. Pešovski, D. Simonović, V. Krstić, Different types of nanomaterials for the wastewater Treatment, *Bakar/Copper*, 43(2) (2018) 65-80.
- [16] D. Simonović, B. Pešovski, V. Krstić, Electrochemical synthesis of ferrate (VI) for the wastewater treatment, *Mining and Metallurgy Engineering Bor*, 3-4 (2018) 49-54.
- [17] Simple Technologies for Charcoal Making, Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO, 1983, ISBN 92-5-101328-1, Rome, Italy.

- [18] C. Bakisgan, A.G. Dumanli, Y. Yürüm, Trace elements in Turkish biomass fuels: Ashes of wheat straw, olive bagasse and hazelnut shell, *Fuel*, 88 (2009) 1842–1851.
- [19] N. Saqib, M. Bäckström, Chemical association and mobility of trace elements in 13 different fuel incineration bottom ashes, *Fuel*, 172 (2016), 105-117.
- [20] Z. Jelonek, A. Drobniak, M. Mastalerz, I. Jelonek, Environmental implications of the quality of charcoal briquettes and lump charcoal used for grilling, *Sci. Tot. Environ.*, 747 (2020) 141267.