

ASISTENCIJA MIKROTALASA U INŽENJERSTVU: SINTEZA NOVIH MEDIJUMA ZA SEPARACIJU EMERGENTNIH POLUTANATA**MICROWAVE-ASSISTED ENGINEERING: SYNTHESIS OF NEW MEDIUM FOR THE EMERGING POLLUTANTS SEPARATION**

Sanja Radović, Olivera Paunović, Sabolč Pap, Maja Turk Sekulić, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad*

Oblast – INŽENJERSTVO ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

Kratak sadržaj – U radu je prikazana sinteza alternativnog low-cost adsorbenta za efikasnu separaciju rezidualnih nivoa emergentnog jedinjenja iz otpadnih voda. Efikasnost implementacije datog separacionog medijuma ispitana je na primeru naproksena, farmaceutika koji se u niskim koncentracionim nivoima javlja u velikom broju otpadnih i površinskih voda. Ispitana je nova metodologija sinteze alternativnog adsorbenta. U rezultatima rada prikazana je kinetička i ravnotežna studija adsorpcionog procesa kao i stepen efikasnosti adsorpcije odabrane emergentne supstance sintetisanim medijumom.

Ključne reči: Adsorpcija, Farmaceutici, Uklanjanje, Low-cost adsorbenti

Abstract – The paper presents the synthesis of an alternative low-cost adsorbent for efficient separation of the residual levels of the emergent compound from wastewater. The efficiency of the implementation of the given separation medium was examined on the case of naproxen, a pharmaceuticals that appears at a low concentration level in a large number of waste and surface waters. A new methodology for the synthesis of an alternative adsorbent was studied. The results of the paper show a kinetic and equilibrium study of the adsorption process, as well as the degree of adsorption efficiency of the selected emergent substance with the synthesized medium.

Keywords: Adsorption, Pharmaceuticals, Removal, Low-cost adsorbents

1. UVOD

Sve učestalija detekcija emergentnih supstanci u otpadnim i površinskim vodama, dovela je do potrebe za ispitivanjem uticaja rezidua datih jedinjenja na zdravlje ljudi i životnu sredinu, kao i do iznalaženja mogućih načina njihovog uklanjanja iz akvatičnih sistema.

Kao jedna od efikasnih difuzionih operacija za separaciju date grupe jedinjenja pokazala se adsorpcija. Dobri adsorbenti su aktivni ugljevi, ali se usled njihove visoke cene traga za ekonomski isplativijim, alternativnim, takozvanim low-cost adsorbentima.

NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Maja Turk Sekulić, vanr. prof.

2. SORPCIONI FENOMENI-ADSORPCIJA

Adsorpcija je difuzionu operacija kojom se iz fluida (tečnosti ili gasova) uklanja jedna ili više komponenti (adsorbat) pomoću čvrstih poroznih materijala, koji se nazivaju adsorbenti. Proces se definiše kao površinski fenomen koncentrisanja hemijskih vrsta (atoma, molekula, jona) na međufaznoj graničnoj površini.

2.1. Aktivni ugalj

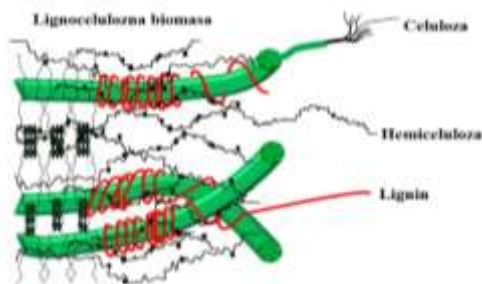
Aktivni ugalj je ugljenični, visoko porozni adsorpcioni medijum koji ima složenu strukturu sastavljenu prvenstveno od atoma ugljenika. Unutrašnje pore u mrežastoj strukturi aktiviranih ugljenika omogućavaju uklanjanje nečistoća iz gasovitih i tečnih medijuma pomoću mehanizma adsorpcije. Na Slici 1 prikazana je struktura aktivnog uglja sintetisanog od koštica ringlova.



Slika 1. Mikroskopska struktura aktivnog uglja sintetisanog od koštica ringlova

2.2. Low-cost aktivni ugalj

Različiti biljni materijali, lako dostupni, ekonomski i ekološki prihvatljivi, sve više postaju sve važniji prekursori za proizvodnju ekonomski isplativijeg aktivnog uglja sa specifičnom strukturom i svojstvima [1]. Lignocelulozna biomasa proizvedena od voćnih proizvoda, pokazala se kao obećavajuća vrsta sirovine za proizvodnju ekonomičnih aktivnih ugljeva, naročito zbog svoje lokalne dostupnosti i efikasnosti redukcije po niskoj ceni [2]. Na Slici 2 šematski je prikazana struktura lignocelulozne biomase, a na Slici 3, ringlov čija je koštica korištena tokom eksperimenta za dobijanje low-cost adsorbenta. Kompleksna struktura lignocelulozne biomase predstavlja osnovu potencijala primene navedenih sirovina za sintezu efikasnih adsorpcionih medijuma. Do sada je istraženo više modula primene lignoceluloze biomase u tretmanu otpadnih voda. Prva mogućnost jeste korišćenje sirovih materijala bez ikakvih dodatnih tretmana. Druga mogućnost jeste predtretman lignoceluloznog materijala nekim hemijskim jedinjenjem. Treća mogućnost jeste primena različitih metoda aktivacije i karbonizacija lignoceluloznih medijuma do konačnog proizvoda (aktivnog uglja). Na taj način dobijaju se aktivni ugljevi velike poroznosti i visokog adsorpcionog kapaciteta.



Slika 2. Šematski prikaz strukture lignocelulozne biomase [3]



Slika 3. *Prunus cerasifera Ehrh.*, sirovina za sintezu *low-cost* aktivnog uglja

3. FARMACEUTICI

Industrijske emergentne hemikalije, IEmH, su specifična grupa jedinjenja prepoznatih kao zagađujuće materije, koje se dominantno generišu sintezom u okviru različitih industrijskih grana kao što su hemijska, petrohemijska, metalna i farmaceutska industrija [4]. Sudbina, transport i ekotoksičnost IEmH su za sada nepoznate i u fazi su istraživanja. Jedna od osnovnih fizičko-hemijskih karakteristika emergentnih supstanci jeste pseudoperzistencija.

Kada se farmaceutici nađu u životnoj sredini, efekti se ispoljavaju na takozvanim „*non-target*“ organizmima, u čemu se ogleda njihov negativni uticaj na životnu sredinu. Naproksen je nesteroidni antiinflamatorni lek (engl. *Non-steroidal anti-inflammatory drug-NSAID*). Pripada arilacetatnim kiselinama. Koristi se za smanjenje otoka i za lečenje bolova.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo master rada, rađen je u Laboratoriji za monitoring deponija, otpadnih voda i vazduha na Fakultetu tehničkih nauka, kao što se može videti na Sl.4.



Slika 4. Ispitivanje uticaja pH vrednosti na stepen separacije naproksena, u laboratorijskim uslovima

4.1. Sinteza aktivnog uglja

Aktivni ugalj dobijen je termohemijskom aktivacijom sirove biomase kombinovanjem konvencionalne tehnike zagrevanja i mikrotalasa, uz KOH kao impregnaciono sredstvo.

Koštice ringlova (*Prunus cerasifera Ehrh.*) su ispirane u vodi kako bi se uklonila nečistoća. Zrno je izdrobljeno u mehaničkom mlinu. Samleveni sirovi materijal je postavljen u keramičke posude i izvršena je karbonizacija u električnoj peći. Karbonizacija je postignuta kroz dve faze. Tokom prve faze uzorci su zagrevani brzinom od 10 °C min⁻¹ do 180 °C i držani u narednih 35 minuta. U drugoj fazi, uzorci su karbonizovani sa brzinom od 10 °C min⁻¹ do 500 °C i držani u pećnici u narednih 60 minuta. Posle karbonizacije, materijal je drobljen na sitnije komade, a zatim natopljen u vodenom rastvoru KOH, koncentracije 400 g/l. Posle 24 sata, natopljeni materijal je sušen u pećnici na 110 °C tokom 2 sata i postavljen u keramičke posude i mikrotalasnju peć, gde je termohemijska aktivacija vršena 12 minuta na 700W. Dobijeni proizvod je nekoliko puta ispiran destilovanom vodom dok pH vrednost filtrata nije iznosila 7. Konačno, materijal je sušen u peći na 110 °C, u trajanju od najmanje 3 časa.

4.2. Uticaj pH vrednosti na redukciju naproksena

Ispitivan je uticaj pH vrednosti na adsorpciju naproksena pomoću aktivnog uglja od koštica ringlova. Za eksperiment su uzete sledeće pH vrednosti: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 i 11. Vrednost pH je podešavana pomoću baze NH₄OH i kiseline HCl.

Početna koncentracija farmaceutika bila je 10 mg/l, dok je vreme mešanja podešeno da bude 180 min. Odmereno je po 20 mg adsorbenta i dodato u deset erlenmajera. Potom je dodata određena zapremina destilovane vode, tako da bi se dobio rastvor zapremine 50 ml.

U svakom erlenmajeru podešena je različita pH vrednost. Uzorci su, zatim, stavljeni na mešalicu, na kojoj su mešani 180 min. Nakon mešanja, uzorci su profiltrirani pomoću filter hartije i nakon toga, iz svakog erlenmajera odmereno je po 0,5 ml rastvora i prebačeno u vijale koje su potom stavljene u HPLC uređaj, kako bi se kvantifikovali rezidualni nivoi naproksena nakon separacije. Na Slici 5 može se videti HPLC uređaj na kome je izvedena analiza.



Slika 5. HPLC uređaj

4.3. Rezultati uticaja pH vrednosti na redukciju naproksena

Uticaj pH vrednosti sistema na adsorpciju naproksena ispitan je pri sledećim pH vrednostima: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 i 11, pri početnoj koncentraciji naproksena od 10 g/l, zapremina sistema bila je 50 ml, a masa aktivnog uglja 20 mg. Na osnovu podataka iz Tabele 1, i korišćenjem formule (1), dobijeni su rezultati koji pokazuju koliko je naproksena po gramu aktivnog uglja adsorbovano pri kojim pH vrednostima, a rezultati su prikazani u Tabeli 2 i grafički na Slici 6.

Tabela 1. pH vrednosti i ravnotežne koncentracije naproksena

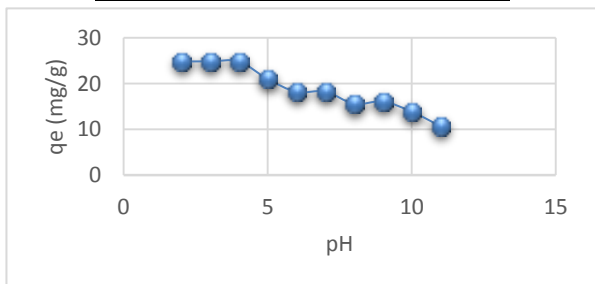
pH	Cr (mg/l)
2	0,078
3	0,062
4	0,078
5	1,607
6	2,718
7	2,697
8	3,765
9	3,570
10	4,451
11	5,716

$$q_e = \frac{[(C_o - C_e) \times V]}{m} \quad (1)$$

q_e - masa adsorbata po masi adsorbenta (mg/g),
 c_o - početna koncentracija farmaceutika (mg/l),
 c_e - ravnotežna koncentracija farmaceutika (mg/l),
 V - zapremina rastvora (l),
 m - masa aktivnog uglja (g).

Tabela 2. Uticaj pH vrednosti na stepen separacije naproksena

pH	q_e (mg/g)
2	24,804
3	24,845
4	24,806
5	20,982
6	18,205
7	18,258
8	15,587
9	16,075
10	13,873
11	10,709

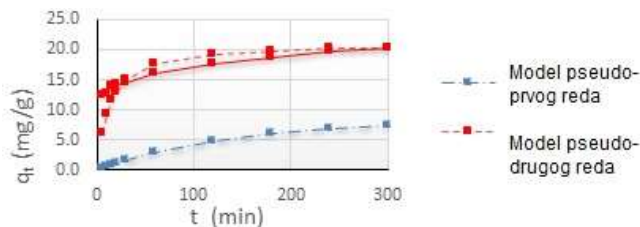


Slika 6. Uticaj pH vrednosti na adsorpciju naproksena

Sa grafika se može uočiti da je optimalna vrednost pH za ovaj eksperiment 7, dakle, neutralna sredina.

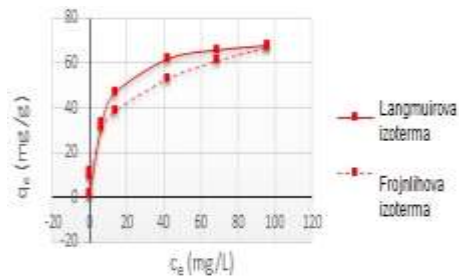
4.4 Modelovanje adsorpcionog procesa

Za potrebe modelovanja adsorpcionog procesa korišteni su kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i Langmuirova i Frojndliхова adsorpciona izoterma. Poređenjem koeficijenata korelacije (R^2) uočava se da se kinetika adsorpcije odvija po modelu pseudo-drugog reda, što je grafički prikazano na Slici 7.



Slika 7. Kinetički modeli adsorpcije

Poređenjem korelacionih koeficijenata za Langmirovu i Frojndliховu izotermu, može se zaključiti da se adsorpcija može bolje opisati Frojndliховom izotermom. Vrednost n veća je od 1, što ukazuje na favorizovanost adsorpcije. Maksimalni adsorpcioni kapacitet aktivnog uglja za naproksena je 73,02 mg/g. Izoterme korištene prilikom modelovanja procesa adsorpcije naproksena prikazane su na Slici 8.



Slika 8. Langmuirova i Frojndliхова adsorpciona izoterma

5. ZAKLJUČAK

U okviru eksperimentalnog rada ispitana je primenljivost low-cost alternativnog aktivnog uglja sintetisanog od koštica ringlova, u domenu redukcije naproksena iz otpadnih i površinskih voda. Utvrđena je promena efikasnosti redukcije naproksena sa promenom pH vrednosti, pri čemu je uočeno da je optimalna vrednost za dati proces 7.

Adsorpcioni proces se može adekvatno prikazati Frojndliховom izotermom, a proces se odvija po modelu pseudo-drugog reda. Opšti zaključak je da se korišteni adsorbent može koristiti za efikasnu redukciju naproksena iz otpadnih i površinskih voda.

6. LITERATURA

- [1] Pap S., Solevic Knudsen T., Radonic J., Maletic S., Saša M. Igetic, Turk Sekulic M., (2017). Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water, Journal of Cleaner Production 162 (2017) 958-972

- [2] Pap, S., Radonic, J., Trifunovic, S., Adamovic, D., Mihajlovic, I., Vojinovic Miloradov, M., Turk Sekulic, M. (2016). Evaluation of the adsorption potential of eco-friendly activated carbon prepared from cherry kernels for the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous wastes, Journal of Environmental Management 184 (2016) 297-306
- [3] Turk Sekulić, M, Pap, S., Stojanović, Z., Bošković, N., Radonić, J., Šolević Knudsen, T. (2018) Efficient removal of priority, hazardous priority and emerging pollutants with Prunus armeniaca functionalized biochar from aqueous wastes: Experimental optimization and modeling. Science of the Total Environment, Vol. 613–614, pp. 736–750
- [4] Vojinovic Miloradov, M., Turk Sekulic, M., Vyviurska O., Španik I., Radonić J., Mihajlović I.(2014). Occurrence, Physico-Chemical Characteristics and Analytical Determination of Emerging Substances, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad.

Kratka biografija:



Sanja Radović rođena je u Novom Sadu 1994. god. Master rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine – Asistencija mikrotalasa u inženjerstvu-Sinteza novih medijuma za separaciju emergentih polutanata odbranila je 2018.god.
kontakt: sanjans_94@hotmail.com



Maja Turk Sekulić rođena je u Novom Sadu 1976. Diplomirala na Tehnološkom fakultetu 2003. godine. Doktorirala 2009. godine na Fakultetu tehničkih nauka. Uža oblast interesovanja – Zelene tehnologije tretmana u domenu inženjerstva zaštite životne sredine.