

**UKLANJANJE KARBENDAZIMA IZ VODE PRIMENOM ADSORBENTA
PRIPREMLJENOG OD OTPADA OD KAFE****REMOVAL OF CARBENDAZIM FROM WATER USING ADSORBENT PREPARED
FROM COFFEE GROUND WASTE**

Dragana Banjac, Ivana Mihajlović, Mladenka Novaković, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad*

**Oblast – INŽENJERSTVO ZAŠTITE ŽIVOTNE
SREDINE**

Kratak sadržaj – Osnovni cilj rada jeste ispitivanje mogućnosti primene novoformiranog adsorbenta od otpada kafe za uklanjanje pesticida karbendazima iz vodenog medijuma. Karbendazim predstavlja emergentni mikropolutant koji se zbog potencijalno negativnih uticaja na akvatični ekosistem nalazi na NORMAN listi emergentnih supstanci. Aktivni ugalj formiran od otpada kafe pokazao se kao ekološki prihvatljiv materijal, niske cene i visokog potencijala za izdavanje analiziranog pesticida iz akvatičnog sistema.

Ključne reči: Adsorpcija, Pesticidi, Otpadna voda

Abstract – The main goal of the paper is to examine the possibility of using the newly formed adsorbent from coffee waste to remove pesticide carbendazim from the aqueous medium. Carbendazim is an emerging micro-pollutant which is on the NORMAN list of emerging substances due to its potential negative impact on the aquatic ecosystem. Activated carbon formed from coffee waste has proven to be an environmentally friendly material, low prices and with high potential for the separation of the analysed pesticide from the aquatic system.

Keywords: Adsorption, Pesticides, Wastewater

1. UVOD

Pesticidi predstavljaju industrijske hemikalije koje pospešuju proizvodnju poljoprivrednih kultura i životnih namirnica. Pored širokog izbora metoda za zaštitu biljaka (mehanička, agrotehnička, fizikalna, biološka), hemijski tretman primenom različitih grupa pesticida je najfrekventiji, jer se odlikuje kao najbrža i najefikasnija metoda.

Ekotoksikološki uticaji pesticida na živi svet su veoma složeni i raznovrsni. Pesticidi imaju negativno dejstvo na korisne insekte, negativan uticaj na ribe, beskičmenjake i ptice, a njihovi efekti se takođe zapažaju i kod čoveka. Pesticidi su emergentne supstance koje se ponašaju i kao endokrini disruptori, što znači da i manje doze pesticida mogu dovesti do interferencija u endokrinom sistemu.

Za pravilno određivanje ponašanja pesticida i njihovog kretanja u prirodi neophodno je poznavanje fizičko-

hemijskih osobina kao što su sorpcija, rastvorljivost, isparljivost i perzistentnost. Na osnovu navedenih osobina moguće je odrediti i mehanizme koji dovode do degradacije pesticida u medijima životne sredine. Poznavanje kretanja pesticida u životnoj sredini je neophodno zbog očuvanja podzemnih voda, kao naših primarnih izvora voda za piće. Spiranje pesticida sa poljoprivrednog zemljišta jedan je od dominantnih načina kontaminacije vodenih medijuma.

Predmet istraživanja u okviru master rada jeste ispitivanje mogućnosti primene nosintetisanih adsorbentata od otpadnih sirovina na bazi otpada od kafe za uklanjanje fungicida karbendazima iz vodene sredine.

U procesima prečišćavanja otpadnih voda, zbog visoke cene i zahtevne regeneracije komercijalnih aktivnih ugljeva, neophodan je pronalazak ekološkog i ekonomskog povoljnog aktivnog uglja. Kafa se proizvodi i koristi u svakodnevnom životu širom sveta, a potrošeni talog kafe predstavlja osnovni otpadni proizvod kafe. Upotrebom otpada od kafe doprinosi se smanjenju količine otpada i daje se nova svrha ovakvim materijalima kao adsorbentima za prečišćavanje vode.

Aktivni ugalj karakteristiše velika specifična površina i obično se koristi kao adsorbent za uklanjanje zagađujućih supstanci. Hemijska ili termalna aktivacija materijala se često primenjuje za proizvodnju aktivnog uglja i zahteva impregnaciju hemikalijama kao što su fosforna kiselina, kalijum hidroksid ili natrijum hidroksid, čime se omogućava razvoj pora na površini adsorbenta.

Uticaj ključnih parametara, kao što su pH, početna koncentracija karbendazima, masa formiranog adsorbenta, vreme kontakta i temperatura, proučavani su u laboratorijskim uslovima i na šaržnom nivou. Takođe su proučavane kinetika adsorpcije, adsorpciona ravnoteža, termodinamika i desorpcija karbendazima.

2. PESTICIDI U ŽIVOTNOJ SREDINI

Način na koji pesticidi dospevaju u životnu sredinu je prvi korak u određivanju njihove sudbine. Početna distribucija je određena metodom primene, koncentracije, vremenske odrednice, vremenskih uslova, učestalosti i mesta primene. Takođe na distribuciju u životnoj sredini utiču i faktori kao što su: oblik zemljišta- topografija, tip vegetacije i njena gustina, uslovi zemljišta i blizina vodnih tela [1]. Uslovi životne sredine najviše su određeni medijumom u kom se nalaze, bilo to zemljište, vazduh ili voda. Zajedno, ovi faktori pomažu u određivanju količine

NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Ivana Mihajlović, vanr. prof.

i načina na koji pesticidi dospevaju u vazduh, zemljište, vodu, biljke, životinje i ljude. Fizičke i hemijske osobine određuju da li će se pesticid kretati kroz zemlju (mobilnost u zemljištu), kolika je tendencija rastvaranja u vodi (rastvorljivost), i koja je verovatnoća da će se pojaviti u vazduhu (isparljivost). Pesticidi se u prirodi transportuju difuzijom na kratke razdaljine, a na duže trase sorpcijom (na biljke, zemljište i druge površine) i zatim transferom mase (masenim protokom) [2].

Za uklanjanje pesticida dostupne su različite tehnike: fotokatalitička razgradnja, oksidacija, aerobna razgradnja, nanofiltracione membrane, ozonizacija, koagulacija, tečna ekstrakcija, ekstrakcija na čvrstoj fazi i adsorpcija. Adsorpcija je široko primenjivana tercijarna tehnika za prečišćavanje različitih medijuma životne sredine. Utvrđeno je da je adsorpcija superiornija od ostalih tehnika za ponovnu upotrebu vode u pogledu početnih troškova, fleksibilnosti i jednostavnosti dizajna, lakoće rada i neosetljivosti na toksične polutante. Posebno je izražena adsorpcija na aktivnom uglju, ali u poslednje vreme istraživanja su usmerena u sintezi i primeni drugih vrsta adsorbenata [3].

3. MATERIJAL I METODE

Eksperimentalni deo istraživanja je sproveden u Laboratoriji za monitoring životne i radne sredine, na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, na Fakultetu tehničkih nauka.

Hemikalije korišćene u istraživanja su analitičkog kvaliteta. Koncentracija osnovnog rastvora karbendazima ($C_9H_9N_3O_2$) korišćena za eksperimente adsorpcije je iznosila 200 mg/L. Eksperimentalna istraživanja su izvedena u laboratorijskom i šaržnom nivou na sobnoj temperaturi.

Za optimizaciju adsorpcionog procesa, osnovni parametri su ispitivani: pH vrednost vodenog rastvora, doza adsorbenta, početna koncentracija pesticida, kontaktno vreme i temperatura [4]. Za modifikaciju pH vrednosti akvatičnog rastvora, korišćeni rastvori hlorovodonične kiseline (0.1M HCl) i amonijum hidroksida (1M NH_4OH).

Priprema aktivnog uglja od taloga kafe je sprovedena na sledeći način. Prvi korak u pripremi aktivnog uglja je podrazumevao pranje taloga kafe pomoću destilovane vode da bi se eliminisale nečistoće, prašina i rastvorljive supstance u vodi. Otpad kafe je zatim sušen 24h u sušnici (Memmert, Nemačka) na 60°C pre aktivacije. Dobijeni proizvod je impregniran tokom 24 h rastvorom fosforne kiseline (H_3PO_4) u koncentraciji od 30%. Odnos između impregnacionog sredstva (30% H_3PO_4) i prekursora je iznosio 3:1.

Nakon impregnacije, uzorci su isprani destilovanom vodom dok nije postignuta pH vrednost između 4,5 do 5, potom su oprani uzorci sušeni na 110°C tokom 24 h. Materijal je zatim karbonizovan u peći za žarenje na 600°C. Nakon hlađenja na sobnoj temperaturi i ispiranja destilovanom vodom, materijal je sušen u peći 6 sati na 110°C. Poslednji korak je podrazumevao drobljenje i prosejavanja radi dobijanja čestica veličine između 100 i 200 μ m.

Vrednost pH rastvora utiče na hemiju odabranih pesticida, kao i na prirodu i aktivnost funkcionalnih grupa adsorpcionog medijuma. Uticaj pH proučavan je u opsegu pH od 3 do 10. Početna koncentracija karbendazima je iznosila 5 mg/L, a koncentracija formiranog sorbenta je iznosila 1,0 g/L.

Uticaj doze adsorbenta na proces adsorpcije karbendazima je ispitivan u opsegu doza od 0,01 do 0,12 g. Kako bi se uspostavio uniformni kontakt između adsorbenta i karbendazima, korišćena je mehanička mešalica (Unimax 1010) sa brzinom mešanja od 140 rpm.

Za uticaj vremena kontakta, adsorpcioni eksperimenti su sprovedeni dodavanjem fiksne doze impregniranog aktivnog uglja i koncentracije pesticida. Kinetika adsorpcije je praćena u različitim vremenskim intervalima u opsegu od 5 min do 120 min. Uticaj početne koncentracije karbendazima je ispitivan za koncentracije od 2 do 15 mg/L. pH vrednost početnog rastvora je iznosila 4,8.

Preliminarni adsorpcioni kinetički eksperiment pokazao je da je 20 minuta bilo dovoljno za postizanje adsorpcione ravnoteže. Uzorci su filtrirani kroz 0,45 μ m membranske filtere.

Izotermni, kinetički i termodinamički parametri su takođe eksperimentalno ispitivani. Kinetika adsorpcije ispitivana je pomoću Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda i modela intračestične (eng. *intraparticulate*) difuzije. Adsorpciona ravnoteža je ispitivana primenom tri izotermna modela: Langmirova, Frojndlihova i Temkinova izoterma.

Termodinamički parametri kao što su promena entalpije (ΔH°), promena Gibsove slobodne energije (ΔG°) i promena entropije (ΔS°) izračunati su sa Van't Hoffovih krivih koje predstavljaju funkciju $\ln KL$ prema $1/T$ za karbendazim na talogu od kafe na različitim temperaturama (298, 308 i 318 K).

Rezidualna koncentracija karbendazima je nakon tretmana analizirana pomoću uređaja za tečnu hromatografiju visokih performansi (HPLC-DAD). Izdvajanje analiziranog analita je sprovedeno na stacionarnoj koloni Eclipse XDB-C18 (3x150mm, veličina čestica 3,5 μ m). Protok mobilne faze je iznosio 0,4ml/min, temperatura kolone 30°C i zapremina injektovanja uzorka 10 μ L. Mobilna faza se sastojala od ultračiste vode (H_2O) i acetonitrila (ACN). Gradijentno eluiranje je sprovedeno prema sledećem režimu: odnos mobilnih faza je iznosio 75% H_2O i 25% ACN (1 minut), zatim se linearno povećao na 50% H_2O (5 minut), i u sedmoj minuti se smanjio na početni odnos od 25%ACN. Identifikacija i kvantifikacija karbendazima je određena na talasnoj dužini od 215 nm [5].

Adsorpcioni kapacitet, q_e i procenat adsorbovanog karbendazima, %Ads, izračunati su korišćenjem izraza (1) i (2):

$$q_e = \frac{(c_0 - c_f)}{m} \times V \quad (1)$$

$$\%Ads = \frac{(c_0 - c_f)}{c_0} \times 100 \quad (2)$$

gde je:

c_0 - početna koncentracija karbendazima (mg/L), c_f finalna koncentracija karbendazima (mg/L), m - masa adsorbenta (g) i V - zapremina rastvora (mL).

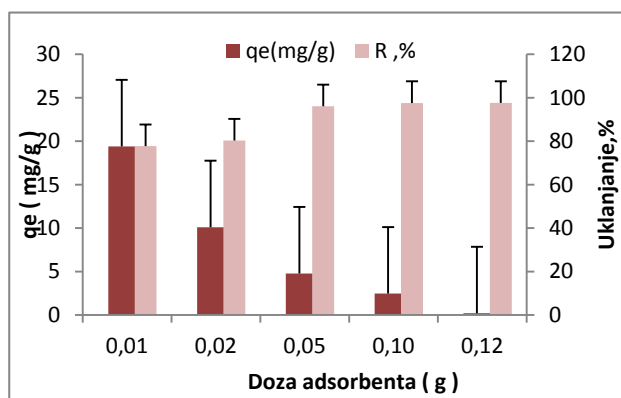
4. REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu sprovedenih eksperimentalnih ispitivanja, može se zaključiti da pH vrednost nema značajan uticaj na efikasnost uklanjanja karbendazima. Maksimalna efikasnost uklanjanja od 95,83% je postignuta pri vrednosti pH 5.

Visoka efikasnost uklanjanja karbendazima pri nižim vrednostima pH može biti posledica veće koncentracije i pokretljivosti vodoničnih jona u rastvoru. Na osnovu rezultata ispitivanja uticaja pH na efikasnost adsorpcije pesticida, kao optimalna pH vrednost za dalje eksperimentalna istraživanja je određena u vrednosti pH 5.

Sa povećanjem doze adsorbenta, efikasnost uklanjanja karbendazima kretala se u rasponu od 77,73 % do 97,65 %, sa povećanjem doze adsorbenta od 0,2 do 2,4 g/L. Sa daljim porastom doze adsorbenta, efikasnost uklanjanja je dostigla konstantne vrednosti koje ukazuju na veći broj aktivnih mesta na površini adsorbenta.

Statistička analiza je pokazala da postoji značajna razlika ($P \leq 0,05$) između različitih doza aktivnog uglja pri pH 5 za kontaktno vreme od 30 min. Optimalna doza aktivnog uglja je iznosila 1,00 g/L (Slika 1).



Slika 1. Uticaj doze adsorbenta na proces adsorpcije karbendazima ($c_0=5$ mg/L, $t = 30$ min, pH 4.8)

Procenat uklanjanja karbendazima za vreme kontakta od 20 minuta je iznosio 95,13 %, u dozama 1,00 i 2,00 g/L adsorbenta i pH vrednosti 5. Daljim porastom vremena kontakta, ne postiže se poboljšanje kapaciteta adsorpcije karbendazima.

Porast u procentu uklanjanja karbendazima je primećen sa 52,69 % na 99,32%. Efikasnost uklanjanja je smanjena prilikom porasta koncentracije pesticida. Primećena je značajna razlika ($P \leq 0,05$) između koncentracija karbendazima od 2 do 15 mg/L.

Najveća efikasnost uklanjanja od 99,32 % registrovana je kod 2 mg/L kada je doza adsorbenta bila 1,00 g/L, pri pH 5 i vremenu kontakta od 20 minuta. Pri početnoj koncentraciji karbendazima od 15 mg/L, maksimum adsorpcije je dostignut na 9,66 mg/g.

4.1. Kinetički modeli

Prema dobijenim rezultatima, model pseudo-prvog reda nije bio adekvatan za opisivanje kinetike adsorpcije karbendazima na analiziranom sorbentu uzimajući u obzir da je vrednost korelacije bila niska. Utvrđeno je da model pseudo-drugog reda najbolje opisuje adsorpcioni proces sa visokom vrednošću koeficijenta korelacije $r=0,999$. Teorijske vrednosti za adsorpcioni kapacitet dobijene modelom pseudo-drugog reda su bliske vrednostima eksperimentalnih rezultata. Na osnovu primenjenih kinetičkih modela, može se zaključiti da adsorpcija karbendazima na novoformiranom sorbentu odvija u skladu sa mehanizmom reakcije drugog reda i prema procesima hemisorpcije.

4.2. Termodinamička studija

Negativne vrednosti ΔH° ukazuju na egzotermnu prirodu adsorpcije, što objašnjava smanjenje efikasnosti adsorpcije pesticida kako temperatura raste. Vrednosti za $\Delta H^\circ < 20$ kJ/mol potvrđuju da je fizisorpcija dominantan proces na površini adsorbenta.

4.3. Adsorpcione izoterme

Prema dobijenim podacima, najveća vrednost koeficijenta korelacije je dobijena pomoću Frojndlihovog modela i iznosila je 0.995. Prema Langmirovom modelu, adsorpcioni kapacitet za karbendazim je iznosio 11.918 mg/g (Tabela 1). Dobijeni rezultati su u skladu sa hipotezom Langmuirove izoterme koja pretpostavlja da se adsorpcija odvija samo na određenim lokalizovanim mestima na površini i da je površina energetski homogena. Teorijski i eksperimentalni maksimalni adsorpcioni kapaciteti su u dobroj saglasnosti.

Tabela 1. Parametri Langmir, Frojndlich i Temkin modela za adsorpciju karbendazima na aktivnom uglju formiranog od kafe

	$q_{max,exp}$ (mg/g)	11.400
Langmir	q_{max} (mg/g)	11.918
	K_L (L/mg)	30.487
	r	0.990
Frojndlich	K_f	7.622
	$1/n$	0.378
	r	0.995
Temkin	B (J/L)	2.149
	A	46.247

5. ZAKLJUČAK

Pesticidi predstavljaju emergentne kontaminante koji zbog prvobitne uloge u poljoprivredi doprinose u različite medijume životne sredine. Zbog konstantne emisije pesticida i negativnih uticaja na akvatični ekosistem, primena adekvatnog tretmana za uklanjanje pesticida iz vodene sredine je neophodna.

Adsorpcija predstavlja tercijarnu i separacionu tehniku koja je efikasna u uklanjanju širokog dijapazona organskih i neorganskih polutanata. Nedostatak komercijalnih aktivnih ugljeva je visoka cena, stoga je neophodno pronaći alternativno rešenje. Aktivan ugalj proizveden od poljoprivrednog otpada predstavlja adekvatnu zamenu za komercijalne ugljeve.

Proučavanje interakcije između odabranog pesticida i analiziranog adsorbenta, modelovano je pomoću tri izoterme: Langmirove, Frojndlihove i Temkinove izoterme koje su pokazale zadovoljavajuće koeficijente linearne korelacije ($r > 0.900$).

Kinetika adsorpcije karbendazima se može najbolje opisati pomoću modela pseudo-drugog reda. Fosforna kiselina korišćena kao impregnaciono sredstvo je pogodna za formiranje visoko poroznog aktivnog uglja od otpada kafe.

Na osnovnih eksperimentalnih rezultata, može se zaključiti da novoformirani aktivni ugalj ima visoku tendenciju za uklanjanje emergentnog pesticida karbendazima iz akvatičnog sistema. Dalja istraživanja bi trebala usmeriti u primeni analiziranog adsorbenta u realnim postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda.

6. LITERATURA

- [1] Živančev Nevena, 2019. Analiza korelacije mehanizama rasprostiranja i koncentracionih nivoa pesticida u podzemnoj vodi. Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad
- [2] Vojinović Miloradov M., Turk Sekulić M., Radonić J., Milić N., Grujić-Letić N., Mihajlović I., Milanović M. "Industrial emerging chemicals in the environment". *Hemijska industrija* Vol. 68 (1), pp. 51-62, 2014.
- [3] Mihajlović Ivana, Mirjana Vojinović Miloradov, Dragan Adamović, Applied Physical and Chemical Principles in Environmental Engineering, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad, 2018, ISBN 978-86-6022-127-0
- [4] Sabolč P., 2017, Novi adsorpcioni medijumi za separaciju neorganskih polutanata otpadnih voda bazirani na termohemijskoj konverziji biomase, FTN, Novi Sad
- [5] Hgeig A. M. A., 2020. Utilization of exhausted coffee waste and date stones for removal of pesticides from aquatic media, FTN, Novi Sad

Kratka biografija:



Dragana Banjac rođena je u Novom Sadu, 1992. god. Diplomirala je na Fakultetu tehničkih nauka 2015. godine iz oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine.



Ivana Mihajlović rođena je u Boru 1984. godine. Od 2020. god. vanredni profesor je na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu, na katedri za Inženjerstvo zaštite životne sredine.



Mladenka Novaković odbranila je 2014. godine master rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine. Trenutno je zaposlena na Fakultetu tehničkih nauka u zvanju istraživač saradnik.