

SEPARACIJA UREA HERBICIDA IZ VODE SORPCIONIM PROCESIMA POMOĆU ZEOLITA ZSM-5**SEPARATION OF UREA HERBICIDES FROM WATER BY SORPTION PROCESSES USING ZEOLITE ZSM-5**Branislava Rackov, Mladenka Novaković, Ivana Mihajlović, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad***Oblast –ZAŠTITA ŽIVOTNE SREDINE**

Kratak sadržaj – Osnovni cilj rada jeste ispitivanje separacije urea herbicida iz vode sorpcionim procesima pomoću zeolita ZSM-5. Linuron i izoproturon spadaju u grupu emergentnih supstanci, koje predstavljaju posebnu grupu prirodnih ili sintetizovanih jedinjenja koji su svrstani kao zagađujuće supstance i imaju negativne posledice na životnu sredinu. Uklanjanje ovih herbicida iz vode korišćenjem zeolita ZSM-5 predstavlja dobro rešenje kako sa stanovišta životne sredine tako i sa ekonomskog aspekta.

Ključne reči: Sorpcija, zeolit ZSM-5, urea herbicid, pesticidi

Abstract – The main goal of paper is investigation of urea herbicides separation from water by separation processes using zeolite type ZSM-5. Linuron and isoproturon belong to the group of emerging substances, which represent a special group of natural or synthesized compounds that are classified as pollutants and have negative consequences for the environment. Removal of these herbicides from water using zeolite ZSM-5 is a good solution both from the environmental point of view and from the economic aspect.

Keywords: Sorption, zeolit type ZSM-5, urea herbicide, pesticides

1. UVOD

Upotrebom pesticida u cilju postizanja što veće količine biljnih kultura kao i što boljeg kvaliteta useva dolazi paralelno i do zagađenja životne sredine. Postoji veliki broj različitih vrsta pesticida koji imaju široku primenu, u zavisnosti od njihove glavne namene.

Pesticidi u životnu sredinu dospevaju prilikom različitih procesa [1]. Neki od glavnih procesa dospevanja pesticida u životnu sredinu su proces degradacije i transporta kao posledica antropogenog dejstva. Pesticidi se često mogu naći u površinskim i podzemnim vodama, usled spiranja zemljišta ili kao posledica nepotpunog uklanjanja iz komunalnih otpadnih voda. Prisustvo velike količine pesticida kao i njihov konstantan unos u životnu sredinu može dovesti do trajnih negativnih uticaja kako po životnu sredinu, tako i po zdravlje ljudi.

NAPOMENA:

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

Rad je baziran na ispitivanju separacije urea herbicida iz vode pomoću sorpcionih procesa korišćenjem zeolita vrste ZSM-5. Osnovni cilj rada jeste detaljno opisivanje najvažnijih faktora koji utiču na proces sorpcije, kao i detaljno opisivanje osnovnih karakteristika urea herbicida i zeolita koji se koristio tokom istraživanja.

Tokom istraživanja se konstantno prate faktori kao što su: pH vrednost, uticaj doze ZSM-5, uticaj početne koncentracije urea herbicida i uticaj vremena sorpcije na uklanjanje urea herbicida.

Dobra strana u pogledu upotrebe pesticida jeste da postoje jasno definisane zakonske regulative, kao i definisane maksimalne dozvoljene koncentracije pesticida u životnoj sredini. Ukoliko se zakonska regulativa bude poštovala kao i granične vrednosti ne bi trebalo da dođe do drastičnih posledica na životnu sredinu, kao ni po zdravlje ljudi.

Drastičnim porastom upotrebe pesticida poslednje decenije, porasli su i potencijalni rizici po zdravlje i životnu sredinu na globalnom nivou. Iz ovog razloga raste i potreba za istraživanjem izvora, prostorne raspodele i ponašanja pesticida u vodi, kao i ispitivanja procesa uklanjanja pesticida iz vode.

2. PESTICIDI

Glavna pozitivna karakteristika pesticida jeste povećana proizvodnja biljnih kultura, uz drastično smanjenje bolesti biljaka. Današnja poljoprivreda nije moguća bez upotrebe pesticida, prema nekim proračunima smatra se da bi gubici pojedinih biljnih kultura iznosili između 26 % i 40 % [2].

Prilikom rasta populacije raste i sama potreba za hranom, pa tako i upotrebom pesticida, čija se povećana upotreba beleži na svetskom nivou. Prema poslednjim podacima iz 2014. godine količina upotrebljenih pesticida na svetskom nivou iznosi 4 miliona tona godišnje.

2.1. Podela pesticida

Pesticide je moguće podeliti na osnovu više kriterijuma: u zavisnosti od načina delovanja, prema hemijskoj strukturi, na osnovu načina opasnosti na žive organizme, prema vremenu primene, na osnovu oblika proizvodnje i prema vrsti ciljnog štetnog organizma.

Jedna od najčešće upotrebljivanih podela jeste prema vrsti ciljnog štetnog organizma. Na osnovu ove podele pesticidi se dele na: fungicide, herbicide i insekticide. Pored ove podele pesticida uvek se mogu naći i određene podgrupe pesticida.

2.2. Urea herbicidi

Herbicidi su veoma značajni za postizanje visokih prinosa određenih kultura. Urea herbicidi se koriste najčešće u obliku veštačkog đubriva i njihova upotreba je najčešće pre setve. Urea herbicidi imaju uticaj prilikom razvoja određenih kultura, kao i u sistemima fertigacije [3].

Primena uree može biti na dva načina, a to su primena u tečnom ili primena u čvrstom stanju. U čvrstom stanju se uglavnom koristi prilikom osnovne obrade ili prilikom prihranjivanja određene kulture.

Kada se radi o urei koja se nalazi u tečnom stanju ona se upotrebljava fertigacijom. Na ovaj način urea herbicid se unosi u poslednje količine vode za navodnjavanje da ne bi došlo do spiranja sa biljnih kultura.

2.3. Fizičko-hemijske karakteristike urea herbicida

Urea herbicidi su organska jedinjenja: diuron, dimefuron, etudimuron, hlorotoluron, linuron i izoproturon. U radu poseban akcenat stavlja se na ispitivanje linurona i izoproturona koji spadaju u emergentne supstance.

Linuron se primenjuje prilikom regulisanja širenja trave kao i korova. Njegovom primenom bi se podržao rast biljnih vrsta. Linuron u sebi sadrži veoma nizak nivo toksičnosti. Izoproturon je herbicid koji se lako detektuje u površinskim i podzemnim vodama pri koncentracijama većim od $0,1 \text{ g L}^{-1}$. Ova količina predstavlja dozvoljene vrednosti za pijaću vodu u Evropskoj uniji [4].

2.4. Detekcija i sudbina urea herbicida u životnoj sredini

U lancu ishrane, pored direktnog dospevanja pesticida, moguć je i indirektni put pomoću biljke. Pesticid se usvaja korenom biljke, zatim se premešta u jestivi deo biljke. Takođe, životinje prilikom svoje ishrane mogu da konzumiraju kontaminirane biljke, i na taj način je moguća pojava zagađujućih materija u mleku ili mesu.

Određene vrste pesticida mogu da budu prisutne i po nekoliko godina akumulirane u zemljištu. Na ovaj način zagađujuće materije se prenose na useve koji se nalaze na zemljištu, kao i na buduće useve. Usevi koji rastu na ovakvom zemljištu imaju potencijalne fitotoksične efekte kao i negativan uticaj na organizme koji se nalaze u zemljištu. Kvalitet ovakvog zemljišta je znatno narušen, kao i njegova plodnost.

Postoji mnogo načina za dospevanje pesticida u zemljište, to podrazumeva proces transporta, isparavanje, proces transformacije, spiranje sa površine zemljišta proceđivanje kroz zemljišni profil do podzemnih voda. Na iste načine, urea herbicidi mogu da dospeju u životnu sredinu.

3. ADSORPCIONI PROCESI

U adsorpcionim procesima interakcija se odvija između adsorbenta i adsorbata. Adsorbent predstavlja fazu na čijoj površini dolazi do povećanja koncentracije određene komponente, dok je adsorbat adsorbovana komponenta. Prilikom dolaska do interakcije dve faze sistema dolazi i do povećanja koncentracije čestica na površini čvrste faze.

Adsorpcija predstavlja prirodan proces povećanja koncentracije rastvorka na samoj površini čvrste faze.

Proces adsorpcije može da se odvija u velikom broju različitih heterogenih sistema životne sredine.

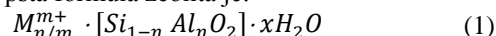
Postoje dve vrste adsorpcije i to su: fizička adsorpcija (fizisorpcija) i hemisorpcija (hemisorpcija). Razliku između ove dve vrste adsorpcije čini fizičko-hemijska veza između adsorbenta i adsorbata. Kod fizičke adsorpcije adsorbat se vezuje za adsorbent vodoničnom vezom i Van der Walsovim silama.

Termodinamička ravnoteža postiže se u trenutku kada dođe do izjednačavanja brzine desorpcije i adsorpcije. Za sistem adsorbent-adsorbat, ravnotežna količina čestica koje su adsorbovane zavisi od pritiska i temperature. Proces može biti opisan na dva načina, a to su: adsorpcionim izobarama i adsorpcionim izotermama. Kada sistem ima konstantnu temperaturu proces se opisuje adsorpcionim izotermama.

Pošto je proces adsorpcije veoma kompleksan on se opisuje različitim modelima izoterma. Izoterme koje se najčešće koriste u adsorpcionim analizama su: Langmirova izoterma, Frojndlihova izoterma i Temkinova izoterma.

4. ZEOLITI

Zeoliti su jedni od najpoznatijih i najviše upotrebljivanih adsorbentata. Njihova prednost jeste velika dostupnost i rasprostranjenost u prirodi. U pogledu životne sredine zeoliti imaju veliku ulogu jer imaju veliki sorpcioni kapacitet za jone toksičnih metala. Opšta formula zeolita je:



Postoji oko 40 različitih vrsta zeolita koji imaju specifična fizička i hemijska svojstva. Najpoznatiji zeoliti su: kabazit, filipsit, natrolit, mordenit, analcim i klinoptilolit [5]. Osnovna podela zeolita može biti na dve vrste, a to su: prirodni i sintetski. Sintetski zeoliti u većini slučajeva nastaju kristalizacijom reakcionog gela pri povišenoj temperaturi i pritisku.

Jedna od najvažnijih osobina zeolita jeste poroznost odnosno porozna struktura. Zeoliti imaju specifičnu strukturu kanala kao i šupljina u njihovoj rešetki. Njihova glavna karakteristika je velika unutrašnja površina. Kada postoji velika unutrašnja površina ona postaje dostupna za veliki broj različitih hemijskih reakcija i za sorpciju.

Zeoliti imaju veliku primenu koja obuhvata veliki broj ljudskih aktivnosti, kao što su poljoprivreda, industrija, cementna industrija kao i u procesima katalize. U oblasti životne sredine najveća primena zeolita ogleda se u remedijaciji zemljišta i pri tretmanu otpadnih voda. Zeoliti zbog svog sastava i strukture imaju uglavnom primenu kao jonoizmenjivači. Takođe, zeoliti su se pokazali kao veoma dobri detoksikanti i antioksidansi. Velika primena zeolita postoji u medicini, iz razloga velikog kapaciteta sorpcije jona metala, mikrotoksina i radionuklida.

5. MATERIJAL I METODE

U radu je korišćen ZSM-5 zeolit bez ikakvih modifikacija za uklanjanje urea herbicida, linurona i izoproturona. Urea herbicidi su analizirani pomoću hromatografa visokih performansi, HPLC-DAD. Odvajanje je izvršeno kolonom Eclipse XDB-C18, $3 \times 15 \text{ mm}$, veličina čestice

3,5 nanometara. Temperatura kolone je bila 30 °C, zapremina ubrizgavanja uzorka 10 µL i protok od 0,4 ml min⁻¹. Mobilnu fazu čini smeša vode (A) i acetonitrila (B). Početak binarnog gradijenta bio je sa 25 % B u prvom minutu, a zatim se linerano povećao na 50 % B u pet minuta, a na samom kraju primenjeno je početno stanje od 25 % B u sedmom minutu. Maksimalna korišćena talasna dužina bila je 215 µm.

Rezultati eksperimentalnih istraživanja modelovani su pomoću tri modela ravnotežnih adsorpcionih izoterma: Langmirovim, Frojndlihovim i Temkinovim modelom. Kinetika procesa adsorpcije modelovana je pomoću najčešće korišćenih kinetičkih modela: pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda.

6. REZULTAT I DISKUSIJE

Tokom razvoja metoda prečišćavanja svi parametri važni za efikasnost metode su optimizovani (pH vrednost, kontaktno vreme, temperatura, masa adsorbenta, početna koncentracija selektovanih pesticida).

Eksperimentalna ispitivanja su rađena pri različitim pH vrednostima, različitim koncentracijama ZSM-5, različitim vremenima sorpcije i različitim početnim koncentracijama urea herbicida.

6.1. Uticaj pH vrednosti na uklanjanje urea herbicida iz vode

Najveći procenat efikasnosti se postigao za linuron i iznosi 92,45 %, prilikom vrednosti pH od 3,0. Kada je u pitanju izoproturon njegova efikasnost iznosila je 91,83 % pri vrednosti pH=5. Urea herbicid je bio u kontaktu 60 minuta sa adsorbensom, proces se odigravao pri sobnoj temperaturi. Vrednost pH koja je uzimana kao optimalna jeste pH=7.

6.2. Uticaj doze ZSM-5 na uklanjanje urea herbicida iz vode

Najveća efikasnost uklanjanja linurona postignuta je sa koncentracijama od 40, 50, 60 g L⁻¹. Pri ovim koncentracijama procenat uklanjanja urea herbicida iznosio je 88 %. Najveća efikasnost uklanjanja izoproturona postignuta je sa 5,0 g L⁻¹. Procenat uklanjanja urea herbicida iznosio je 90 %.

6.3. Uticaj početne koncentracije urea herbicida na proces sorpcije

Za slučaj linurona i izoproturona uzimale su se sledeće koncentracije: 2, 4, 5, 6, 8, 10, 12 i 15 mg L⁻¹. Dugi faktori koji su se uzimali u obzir su masa adsorbenta, sobna temperatura, pH vrednost rastvora i vreme kontakta. Bili su podešeni na optimalne vrednosti.

Efikasnost uklanjanja linurona i izoproturona je povećana sa 78,32 % na 92,38 % i sa 58,97 % na 95,70 %. Kada su koncentracije urea herbicida povećane efikasnost uklanjanja se smanjuje. Najveća efikasnost linurona je postignuta pri najmanjoj koncentraciji od 2 mg L⁻¹, masa adsorbenta iznosila je 2 mg L⁻¹, pri istim vrednostima vremena kontakta i pH vrednosti.

Izoproturon je imao najveću efikasnost pri početnoj koncentraciji od 2 mg L⁻¹. Vrednost pH iznosila je 7,0, dok je vreme kontakta iznosilo 5 minuta, masa adsorbenta iznosila je 3 mg L⁻¹.

6.4. Uticaj vremena sorpcije na uklanjanje urea herbicida iz vode

Ispitivanje i istraživanje sorpcije urea herbicida određuje se pri različitim vremenskim intervalima i različitim koncentracijama linurona i izoproturona. Početna koncentracija ove dve komponente iznosila je 5 mg L⁻¹. Kontaktno vreme koje je bilo potrebno za efikasno uklanjanje linurona iznosilo je 20 minuta, njegova efikasnost iznosila je 92,13 %.

Efikasnost uklanjanja izoproturona za kontaktno vreme od 15 minuta iznosila je 93,2 %. Ukoliko bi se vreme sorpcije produžilo došlo bi do značajnog poboljšanja kapaciteta sorpcije linurona i izoproturona.

6.5. Adsorpcione izoterme za sorpciju urea herbicida iz vode

Proučavanje interakcije između odabranih pesticida i adsorbenta, modelovano je pomoću tri izoterme. Langmirove, Frojndlihove i Temkinove izoterme koje su pokazale zadovoljavajuće koeficijente korelacije.

Adsorpcija linurona na zeolitu, tipa: ZSM-5 je najbolje definisana Temkinovom izotermom, a izoproturon je dobro opisan Frojndlihovim i Temkinovim modelom.

6.6. Kinetički modeli adsorpcije urea herbicida iz vode

Kinetika procesa uklanjanja pesticida iz vode predstavljena je pomoću kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (Tabela 1). Rezultati kinetike adsorpcije najbolje su odgovalali modelu *pseudo-drugog reda*.

Tabela 1. Kinetički modeli adsorpcije

		Linuron	Izoproturon
q_e, exp (mg g ⁻¹)		0.115	1.525
Model pseudo-prvog reda	q_e (mg g ⁻¹)	0.015	0.432
	K_1 (min ⁻¹)	0.013	0.050
	r	0.941	0.993
Model pseudo-drugog reda	q_e (mg g ⁻¹)	0.115	1.555
	K_2 (g mg ⁻¹ .min ⁻¹)	4.212	0.275
	r	0.999	0.999

7. ZAKLJUČAK

Glavni cilj rada bilo je ispitivanje uklanjanja pesticida iz vode sorpcionim procesima pomoću zeolita ZSM-5. Pesticidi imaju za cilj pospešivanje proizvodnje poljoprivrednih kultura, kao i životnih namirnica. U pogledu ekološke strane pesticida kao i na živi svet njihova primena je veoma kompleksna i složena.

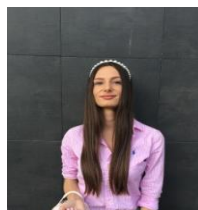
Eksperimentalno ispitivanje interakcije između pesticida urea herbicida, modelovano je pomoću Langmirove, Frojndlihove i Temkinove izoterme. Ove izoterme su se pokazale kao sasvim zadovoljavajuće, sa koeficijentom linearne korelacije ($r > 0,900$). Adsorpcija linurona na zeolitu, tipa: ZSM-5 je najbolje definisana Temkinovom izotermom, a izoproturon je dobro opisan Frojndlihovim i Temkinovim modelom. Uklanjanje urea herbicida sa stanovišta kinetičkog modela najbolje opisuje reakcija pseudo - drugog reda.

Na osnovu dobijenih rezultata može da se zaključi da se ZSM-5 zeolit može uspešno da koristi bez ikakve modifikacije prilikom uklanjanja urea herbicida iz vode. Ovakva vrsta sorbenta predstavlja pozitivnu stranu pogotovo sa ekonomskog aspekta. Takođe, pored ekonomskog aspekta prednosti ovog sorbenta su da je pokazao visok stepen uklanjanja urea herbicida, linurona i izoproturona.

8. LITERATURA

- [1] Živančev Nevena, 2019. Analiza korelacije mehanizma rasprostiranja i koncentracionih nivoa pesticida u podzemnoj vodi. Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad
- [2] Hgeig A., 2020. Utilization of exhausted coffe waste and date stones for removal of pesticides from aquatic media, FTN, Novi Sad
- [3] Mechakra H., Sehilia T., Kribechea M. A., Ayachib A. A., Rossignolc S, George C., 2015. Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 317, 140-150.
- [4] Martens D. A. and Bremner J. M., 2008. Influence of herbicides on transformations of urea nitrogen in soil, Journal of Environmental Science and Health, Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 28, 377-395.
- [5] Mihajlović Kostić Marija, 2016. Sorpcija jona olova, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora na prirodnom i modifikovanom zeolitu. Tehnološko-Metalurški fakultet, Beograd.

Kratka biografija:



Branislava Rackov rođena je u Novom Sadu, 1992. godine. Diplomirala je na Fakultetu tehničkih nauka 2019. godine iz oblasti Inženjerstvo zaštite životne sredine.



Mladenka Novaković je odbranila 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.



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.