



## АНАЛИЗА ПРОЦЕСА УКЛАЊАЊА ИЗОПРОТУРОНА ИЗ ВОДЕ ПРИМЈЕНОМ АКТИВНИХ УГЉЕВА И ЗЕОЛИТА

### ANALYSIS OF ISOPROTURON REMOVAL FROM WATER USING ACTIVATED CARBON AND ZEOLITE

Милица Павићевић, Ивана Михајловић, Младенка Новаковић,  
Факултет техничких наука, Нови Сад

#### Област – ИНЖЕЊЕРСТВО ЗАШТИТЕ ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ

**Кратак садржај** – *Задатак рада јесте анализа процеса уклањања изопротурона из воде примјеном активних угљева и зеолиита. Кроз рад, објашњен је појам пестицида, њихова класификација, начин производње пестицида и њихов утицај на човјека и животну средину. На основу наведеног описан је процес адсорпције одабраног пестицида изопротурона из отпадне воде. Посматран је систем адсорпције на активним угљевима Norit SA2, NORIT HYDRODARCO C и зеолиту типа: ZSM-5. Посматран је утицај одређених параметара на ефикасност уклањања пестицида.*

**Кључне речи:** *Изопротурон, Адсорпција, Активни угаљ, Зеолит*

**Abstract** – *The main task of the paper is to analyze the removal of isoproturon using activated carbon and zeolite. Through the paper, the concept of pesticides, their classification, the method of pesticide production and their impact on humans and the environment are explained. Based on this, the process of adsorption of the selected pesticide isoproturon from water is described. The adsorption system on activated carbons Norit SA2 and NORIT HYDRODARCO C and zeolite type: ZSM-5 was observed. The influence of certain parameters in the efficiency of pesticide removal was observed.*

**Keywords:** *Isoproturon, Adsorption, Activated carbon, Zeolite*

#### 1. УВОД

Посматрајући развој пестицидне индустрије увиђа се њен значајан раст, посебно у последњих неколико година. Развијени пестициди постају све опаснији, као одговор на повећан број нових, отпорнијих штеточина.

Један од пестицида који се користи за сузбијање једногодишњих усколисних и широколисних корова у житарицама у периоду послје сјетве, а прије ницања, као и послје ницања гајене биљке је изопротурон. Изопротурон је изузетно постојан у животној средини и има изузетно високу стабилност.

#### НАПОМЕНА:

Овај рад је проистекао из мастер рада чији је ментор био Др Ивана Михајловић, ванр.проф.

Увиђено је да чак 60% првобитно аплициране количине овог хербицида остаје у земљишту и 3 мјесеца након примјене. Посебна опасност од пестицида пријети воденом екосистему. Процесима спирања, испирања и апсорпције, пестициди доспијевају у водно тијело.

Изопротурон представља опасност по подземне воде. Обзиром на његову ниску тенденцију да се адсорбује за земљиште овај пестицид лако доспјева до подземних вода.

У оквиру ове студије вршени су експерименти уклањања изопротурона процесом адсорпције. Експерименти су вршени за три комерцијална сорбента: активне угљеве Norit SA2 и Norit Hidrodarco C и зеолит типа: ZSM-5. Вршено је поређење ових сорбента у погледу ефикасности уклањања пестицида изопротурона.

#### 2. ПЕСТИЦИДИ

Пестициди су средства намјењена уклањању и контроли штеточина које укључују векторе хуманих и анмалних болести, непожељне биљне и животињске врсте које изазивају штету у току производње, обраде, складиштења, транспорта или употребе животних намирница или пољопривредних култура.

##### 2.1. Физичко-хемијске карактеристике пестицида

Битне физичко-хемијске карактеристике пестицида су: растворљивост пестицида у води, октанол/вода коефицијент, тенденција пестицида да се адсорбује за земљиште, постојаност пестицида у земљишту, односно вријеме полуживота. На основу ових карактеристика се одређује начин уклањања пестицида из воде [1].

##### 2.2. Детекција и судбина пестицида у животној средини

Понашање пестицида у животној средини је условљено хемијском структуром активних материја. Одређени пестициди су хидрофилни и лако доспијевају у воду, други, лако испарљиви лако доспијевају у ваздух. Постоје и они који се уз помоћ микроорганизама и хемијских реакција разграде у земљишту [2].

Судбина пестицида у животној средини је условљена следећим процесима: адсорпција (везивање пестицида

за чврсту фазу земљишта), апсорпција (везивање пестицида за течну фазу), деградација (хемијска, фотохемијска и микробиолошка) и транспорт (испаривање, испирање, спирање и усвајање биљака) [3].

### 2.3. Физичко - хемијске карактеристике изопротурона и његова судбина у животној средини

Изопротурон (IUPAC 3-(4-изопропилфенил)-1,1-диметилуреа) је активна супстанца намјењена сузбијању једногодишњих усколисних и широколисних корова у житарицама у периоду послје сјетве, а прије ницања, као и послје ницања гајене биљке. Физичко-хемијске карактеристике изопротурона приказане су у табели 1.

Табела 1. Физичко-хемијске карактеристике изопротурона

| Молекуларна маса (g/mol) | log Kow | Растворљивост у води (mg/l) | Хенријева константа (Pa m <sup>3</sup> /mol) | Притисак паре (Pa при 20°C) |
|--------------------------|---------|-----------------------------|--|-----------------------------|
| 206.289                  | 2.87    | 65                          | 1,46 · 10 <sup>-5</sup>                      | 5,5 · 10 <sup>-3</sup>      |

### 3. АДОРПЦИОНИ ПРОЦЕСИ У ПРЕЧИШЋАВАЊУ ВОДА

Адсорпција је процес приликом кога долази до промјене концентрације одређених компоненти на граничној површини фаза хетерогеног система. Долази до расподјеле компоненти између раствора и чврсте фазе или гасовите и чврсте фазе. Површина чврсте фазе садржи привлачне силе молекула, атома или јона. Ове привлачне силе нису засићене. До засићења долази када се вежу молекули гасова (уколико је чврста фаза у додиру са гасовитом фазом) или молекули или јони раствора (уколико је чврста фаза у додиру са течном фазом). Као последица адсорпције, биљежи се повећање концентрације молекула, атома или јона на чврстој површини.

Супстанца која се овом приликом адсорбује назива се адсорбат, док је адсорбент (сорбент) или супстрат супстанца на којој се адсорпција врши.

Адсорпција обухвата процес физичке и хемијске адсорпције. Кључна разлика је у карактеру веза између адсорбента и адсорбата.

У природи се најчешће одвија адсорпција мјешовите природе, односно дијелом физичка, а дијелом хемијска.

Веома битна карактеристика је и адсорпциона равнотежа, она се постиже у тренутку када се брзине адсорпције и десорпције изједначе. При контакту раствора и чврсте фазе долази до адсорпције одређених молекула на површини сорбента, самим тим се временом концентрација адсорбата на површини чврсте фазе повећава. Упоредо се одвија и процес десорпције, при коме се адсорбоване честице враћају назад у течну фазу [4].

### 4. АКТИВНИ УГЉЕВИ

Активни угаљ је чврсти, порозни материјал који се веома често користи као адсорбент. Од елементарног угља се разликује због одсуства нечистоћа и оксидиране површине. Под термином активни угаљ

подразумијева се широк опсег угљеничних материјала чија је заједничка карактеристика велика специфична површина [5].

Разлог његове широке употребе је способност адсорбовања већине органских једињења, али и велика унутрашња површина и волумен пора.

Методe за добијање активног угља се дијеле на процес хемијског и физичког активирања. Познато је да активни угаљ који је настао физичком активацијом има нижу специфичну површину од активног угља насталог хемијском активацијом. Предност се даје хемијској активацији и због ниске енергије и оперативних трошкова, већег приноса угљеника, веће површине као и веће микропорозне структуре.

### 4.1. Структура активног угља и употреба у процесу адсорпције

Активни угаљ је састављен из 88% С, 6-7% О, 1% S, 0.5% Н, 0.5% N, док је остатак пепео неорганског састава [5]. Елемент који значајно варира, унутар састава активног угља је кисеоник. Удио кисеоника се креће од 1-20 % и зависи од полазног материјала и процеса активације.

Активни угљеви нису потпуно аморфне структуре. Управо због неуређености у структури, као и одступања у паралелном везању слојева, активни угљеви имају порозну структуру са површином и до 2500 m<sup>2</sup>/g. Специфична запремина пора је у распону 0.20 - 0.60 cm<sup>3</sup>/g [6, 7].

Општи принципи адсорпције на активним угљевима су [7]:

- Ефикасност адсорпције расте са порастом унутрашње површине сорбента;

- Што је већа честица адсорбата, то је процес адсорпције бољи, све док величина честице адсорбата не постане сметња усљед немогућности уласка у пору сорбента;

- Порастом температуре долази до смањења ефикасности адсорпције;

- Што су органска једињења мање поларна (растворљива у води), то је њихова адсорпција боља;

- Неоргански јони се адсорбују интеракцијама са површинским функционалним групама адсорбената, али у мањем степену него органске супстанце.

### 5. ЗЕОЛИТИ

Природни зеолити су хидратисани алуминосиликатни минерали који су се формирали током различитих геолошких периода. Углавном су се формирали дејством воде на вулкански пепео или као последица хлађења магме.

Природни зеолити су хемијски и термички стабилни, али се трансформишу у друге минерале под дејством климатских услова, метаморфозних стања или хидротермалних алтернација. Користе се у процесима јонске измјене, омекшавања воде, адсорпције али и као биолошки активатори и катализатори [8].

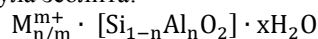
Синтетски зеолити настају кристаллизацијом реакционог гела, најчешће у условима повишене температуре и притиска.

## 5.1. Структура зеолита, њихове карактеристике и употреба у процесима адсорпције

Мрежу канала и шупљина у кристалним алуносиликатима чине Al и Si јони тетраедарски координисани са јонима кисеоника, који дијеле са другим, заједничким Al и Si тетраедрима. Тако формиран примарни тетраедри се даље могу везивати у секундарне полиедарске градивне јединице.

Основна јединица структуре зеолита је  $TO_4$  тетраедрон. T је најчешће силицијум, алуминијумов атом/јон или фосфор у алуминофосфату ( $SiO_4$ ,  $AlO_4$ ,  $PO_4$  и др.).

Општа формула зеолита:



гдје је:

$M_{n/m}^{m+}$  - измјениви катјон наелектрисања  $m^+$ , и степеном супституције силицијума алуминијумом у алумосиликатној решетци  $n$ ;

$[Si_{1-n}Al_nO_2]$  – алумосиликатна решетка;

$xH_2O$  – зеолитска вода.

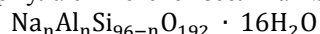
Зеолити који имају већи садржај Al показују хидрофилни карактер, што даље доводи до сорпције јако поларних молекула (вода) и управо се из овог разлога користе као средства за сушење. Уколико, на другу страну, дође до повећања садржаја Si у зеолиту, повећава се хидрофобни карактер, што даље омогућује зеолиту сорпцију мање поларних молекула [9].

Најважније својство зеолита је његова порозна структура. Због специфичне структуре канала и шупљина у решетки, унутрашња површина је велика, самим тим велики је и простор за различите реакције и сорпцију.

Уколико су димензије молекула који треба да се сорбује мање од димензија пора и канала, процес сорпције се одвија и на спољним кристалографским равнима и у порима и каналима.

## 5.2. Синтетски зеолит ZSM-5

Хемијска формула синтетског зеолита ZSM-5 је:



ZSM-5 је главни представник пентазил зеолита чија је структура заснована на дуплим петопрстеним секундарним градивним јединицама.

ZSM-5 потпада под високосиликатне зеолите, а однос Si/Al је 10-100 или виши. Потпуно силикатна форма ZSM-5 је хидрофобна и користи се за екстракцију органских молекула из водених средина.

ZSM-5 поседује кисела својства и због односа алуминијума и силицијума (поседује већи садржај силицијума), има средњу величину пора.

Одликује се присуством правих канала елиптичног пресека, који су испресјечани синусоидалним каналима кружног пресека (отвора  $5.3 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$  и  $5.1 \text{ \AA} \times 5.5 \text{ \AA}$ ) [10].

## 6. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ

Материјали и модификације кориштене у оквиру овог експеримента:

Адсорбенти - Унутар овог експеримента, као адсорбенти за уклањање изопротурона су коришћени активни угљеви Norit SA2 и Norit Hidrodarco C, као и зеолит ZSM-5 без модификација.

Хемикалије - Изопротурон је добијен из LGC (Њемачка). HCl је добијен из J.T.Baker (САД), а  $NH_4OH$  из Centrohem (Србија).

Инструменти - HPLC-DAD (Agilent 120), мјешалица (Heidolph Unimax 1010), pH метар (модел PHD 21), вага (KERN).

Сви подаци су приказани у облику: средња вриједност  $\pm$  стандардно одступање од три понављања. Подаци су анализирани коришћењем анализе варијансе (ANOVA) и Tukeyevog теста, помоћу софтвера Microsoft Office Excel 2007.

Приликом вршења експеримента, приликом дозирања сорбента, додавале су се различите количине (од 0,01 до 3 g) у раствор изопротурона (50 mL). Експеримент је вршен при pH 7. Ерленмајери су затим постављени на шејкер (Unimax 1010) и раствори су мијешани при 140 обртаја, 30 мин на собној температури. Иста процедура се спроводила за сва три сорбента: Norit SA2, Norit Hydrodarco C и зеолит типа: ZSM-5.

Исти поступак је обављен при одређивању времена контакта, осим што је вријеме мијешања било у интервалу 5 – 90 минута. Овај поступак је спроведен за сва три комерцијална сорбента.

Почетна концентрација изопротурона је била 2, 4, 5, 6, 8, 10, 12 и 15 mg/L. Приликом вршења експеримента дозирао се сорбент (Norit SA2, Norit Hydrodarco C и зеолит ZSM-5), прилагођавало се контактено вријеме и вриједност pH раствора, све у циљу постизања оптималних резултата. Ерленмајери су се мијешали на шејкеру при 140 обртаја у минути на собној температури. Услиједило је реаговање унутар раствора и његова филтрација кроз мембранске филтере ( $\varnothing 125 \text{ mm}$ ).

## 7. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈЕ

### 7.1. Утицај pH на уклањање изопротурона из воде

У табели 1 је дат приказ максималног степена уклањања изопротурона за сва три комерцијална сорбента, посматрајући pH као кључни фактор.

Табела 1. Утицај pH вриједности на степен уклањања изопротурона

| Сорбент            | pH | Степен уклањања изопротурона |
|--------------------|----|------------------------------|
| Norit SA2          | 7  | 90.12 %                      |
| NORIT HYDRODARCO C | 3  | 83.21 %                      |
| ZSM – 5            | 5  | 92.55 %                      |

### 7.2. Утицај дозе сорбента на уклањање изопротурона из воде

Приликом вршења експеримента уочено је да уклањање изопротурона у процесу адсорпције зависи од дозе сорбента. У табели 2. дат је приказ оптималних доза сорбента за најбоље уклањање изопротурона.

Табела 2. Оптималне дозе сорбента

| Сорбент            | Оптимална доза (g/L) за уклањање изопротурона |
|--------------------|---|
| Norit SA2          | 0.16  |
| NORIT HYDRODARCO C | 0.20  |
| Зеолит ZSM-5       | 3.00  |

### 7.3. Утицај времена сорпције на уклањање изопротурона

Након извршеног експеримента закључено је да се оптимално вријеме контакта мијења у зависности од сорбента који се користи. Најкраће оптимално вријеме постигнуто је адсорпцијом на активном угљу Norit SA2, а најдуже на зеолиту ZSM-5. Добијени резултати су приказани у табели у наставку (табела 3).

Табела 3. Оптимално вријеме за уклањање изопротурона

| Сорбент            | Оптимално вријеме (мин) за уклањање изопротурона |
|--------------------|--|
| Norit SA2          | 20.00  |
| NORIT HYDRODARCO C | 30.00  |
| ZSM-5              | 60.00  |

### 7.4. Утицај почетне концентрације изопротурона на процес сорпције

Закључено је да ниже концентрације изопротурона утичу на већи степен уклањања. Ово се може објаснити са већом слободном адсорпционом површином. Уколико је мања концентрација адсорбата, лакше дође до везивања за адсорпциону површину, него у случају велике концентрације адсорбата, гдје брзо дође до заузимања слободних адсорпционих мјеста.

### 7.5. Адсорпционе изотерме за сорпцију изопротурона из воде

Адсорпционе изотерме приказују опис интеракције загађујућих супстанци са адсорпционим материјалима.

Интеракција између одабраног пестицида и три посматрана комерцијална сорбента моделирана је помоћу три изотерме: Лангмирове, Фројндлихове и Темкинове. Модел који најприближније описује ове интеракције, поново је био условљен коришћеним сорбентом. Адсорпција на активном угљу Norit SA2 и NORIT HYDRODARCO C најбоље је представљена Фројндлиховом адсорпционом изотермом. Уклањање помоћу зеолита типа ZSM – 5 најбоље је приказано Фројндлиховом и Темкиновом изотермом.

### 7.6. Кинетички модели адсорпције изопротурона из воде

Да би се одредио корак који дефинише брзину процеса, као и механизам адсорпције користе се кинетички модели адсорпције. Најчешће коришћени кинетички модели, који се користе за анализирање експерименталних резултата добијених мјерењем су псеудо-првог и псеудо-другог реда.

У случају адсорпције на активном угљу Norit SA2, процес сорпције се покорави кинетици псеудо-првог

реда, док се адсорпција на активном угљу NORIT HYDRODARCO C и зеолиту типа ZSM – 5 покорави кинетици псеудо-другог реда.

## 8. ЗАКЉУЧАК

Посматрајући утицај рН вриједности на адсорпцију изопротурона примјеном комерцијалних сорбената, довело је до закључка да оптимална рН зависи од коришћеног сорбента. Тако, за Norit SA2 она износи 7, за NORIT HYDRODARCO C износи 3, док за зеолит тип ZSM – 5 износи 5. Највећи степен уклањања је при сорпцији на зеолиту тип ZSM-5 и износи 92.55 %.

Приликом вршења експеримената гдје је главни акценат био на утицају дозе сорбента на процес адсорпције, увиђено је да се оптимална доза сорбента разликује од једног до другог. Тако, у случају Norit SA2 она износи 0.16 g/L, за NORIT HYDRODARCO C износи 0.20 g/L, док за зеолит типа ZSM – 5 износи 3 g/L. У погледу дозе, Norit SA2 показује високу ефикасност при веома малим дозама.

Као још једна битна карактеристика у погледу ефикасности уклањања изопротурона из воде, узето је и контактено вријеме. И овдје је закључено да оптимално вријеме контакта зависи од коришћеног сорбента. У погледу поређења ова три комерцијална сорбента, закључено је да Norit SA2 постиже максималну ефикасност за свега 20 минута и зато предњачи испред остала два сорбента.

И почетна концентрација адсорбата утиче на његов степен уклањања. Овом студијом се дошло до закључка да ниже концентрације изопротурона значе и већи степен уклањања.

У случају адсорпције на активном угљу Norit SA2, процес сорпције се покорави кинетици псеудо-првог реда, док се адсорпција на активном угљу NORIT HYDRODARCO C и зеолиту типа ZSM – 5 покорави кинетици псеудо-другог реда.

Интеракција између одабраног пестицида и три посматрана комерцијална сорбента моделирана је помоћу три изотерме: Лангмирове, Фројндлихове и Темкинове. Модел који најприближније описује ове интеракције, поново је био условљен коришћеним сорбентом. Тако је адсорпцију на активном угљу Norit SA2 и NORIT HYDRODARCO C најбоље представила Фројндлихова адсорпциона изотерма. Уклањање помоћу зеолита типа ZSM – 5 најбоље је приказано Фројндлиховом и Темкиновом изотермом.

## 9. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ali Mohamed Ali Hgeig, 2020, Utilization of exhausted coffee waste and date stones for removal of pesticides from aquatic media, doctoral dissertation, Novi Sad,
- [2] Bagi F, Bodnar K. 2012. Fitomedicina, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad
- [3] Đurović A., 2018, Razvoj metoda za hronopotenciometrijsko određivanje odabranih pesticida u vodi, Novi Sad

- [4] Momčilović M.Z., 2012, Kinetički i ravnotežni parametri adsorpcionih procesa pri uklanjanju pojedinih štetnih katjonskih sastojaka iz vodenih rastvora aktivnim ugljevima dobijenih hemijsko-termičkom obradom srži ploda divljeg kestena i šišarke crnog bora, Niš
- [5] Kordić B., 2019, Ispitivanje uticaja odabranih amida na adsorpciju nitro derivata fenola iz vodene sredine na aktivnom uglju, Novi Sad
- [6] Bansal R.C., Goyal M., 2015, *Activated carbon adsorption*, Taylor & Francis Group, Boca Raton. ISBN: 08247534
- [7] Worch E., 2012, *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes and Modeling*, Walter de Gruyter, Berlin/Boston
- [8] Jiang N i sar. 2019. Adsorption of triclosan, trichlorophenol and phenol by high-silica zeolites: Adsorption efficiencies and mechanisms, *Separation and Purification Technology*, Elsevier B.V. Amsterdam
- [9] Barrer R.M., 1978, *Zeolites and Clay Minerals as sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London
- [10] Widayat W. Annisa A.N. 2017. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Catalyst at Different Temperatures, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 214, 012032.

#### Кратка биографија:



**Милица Павићевић** рођена је у Требињу 1997. год. Дипломирала је на Факултету техничких наука 2020. године из области Инжењерства заштите животне средине.



**Ивана Михајловић** рођена је у Бору 1984. године. Од 2020. године је ванредни професор на Факултету техничких наука у Новом Саду, на катедри за Инжењерство заштите животне средине.



**Младенка Новаковић** одбранила је 2021. године докторску дисертацију на Факултету техничких наука из области Инжењерства заштите животне средине. Тренутно је запослена на Факултету техничких наука у звању истраживач сарадник.