

**ТРЕТМАН ОТПАДНЕ ВОДЕ У ЦИЉУ УКЛАЊАЊА КАРБЕНДАЗИМА И
ЛИНУРОНА БИОСОРПЦИЈОМ****TREATMENT OF WASTE WATER IN ORDER TO REMOVE CARBENDAZIM AND
LINURON BY BIOSORPTION**

Вања Олах, Младенка Новаковић, Ивана Михајловић, *Факултет техничких наука, Нови Сад*

Област – Инжењерство заштите животне средине

Кратак садржај – У раду је приказан третман отпадне воде у циљу уклањања карбендазима и линурона биосорпцијом. На почетку рада приказане су основне карактеристике пестицида као и њихов утицај на загађење отпадних вода. У наставку рада описане су методе уклањања пестицида из отпадних вода, процес адсорпције, биосорбенти који се користе и материјал и методе коришћене у експерименталном делу рада. На крају експерименталног дела анализирани су добијени резултати и упоређени са резултатима сличних истраживања.

Кључне речи: уклањање пестицида, адсорпција, отпадне воде

Abstract – The paper presents the treatment of waste water in order to remove carbendazim and linuron by biosorption. At the beginning of the paper, the basic characteristics of pesticides and their impact on wastewater pollution are presented. In the continuation of the work, the methods of removing pesticides from wastewater, the adsorption process, the biosorbents used and the material and methods used in the experimental part of the work are described. At the end of the experimental part, the obtained results were analyzed and compared with the results of other studies.

Keywords: pesticide removal, adsorption, wastewater

1. УВОД

Пестициди представљају супстанце или смеше компоненти које служе за сузбијање и спречавање штеточина (преносиоца болести или нежељених врста животиња или биљака које изазивају штету пољопривредним усевима) које могу паразитирати на животињама или биљкама.

Како би се уништили сви штетни ефекти пестицида из воде, неопходно је применити адекватне методе које служе за елиминисање истих.

Адсорпција представља једну од најпогоднијих техника за елиминисање пестицида из отпадних вода. Примена биосорбената у третману отпадних вода јавила се као потреба за проналажењем јефтинијег

НАПОМЕНА:

Овај рад проистекао је из мастер рада чији ментор је била др Ивана Михајловић, ванр. проф.

адсорбента од активног угља. Највише се као биосорбенти користе природни остаци, отпад из индустрије, пољопривредни отпад, морске алге и микробна биомаса.

У наставку рада описан је експериментални део који се односи на опис метода и материјала коришћених при раду, анализу добијених резултата и анализу и поређење добијених резултата сличних истраживања. Циљ рада је да се одреди степен ефикасности уклањања карбендазима и линурона из узорка комуналне отпадне воде уз коришћење адсорбента формираног од коштица урме.

2. ПЕСТИЦИДИ

Велике количине пестицида у водотоку највише потичу из пољопривреде, међутим постоје и оне које долазе из урбане средине [1]. Поред свих врста пестицида, данас се највише користе хербициди (50%), фунгициди (скоро 30%) и инсектициди (око 15%) [2].

2.1. Карбендазим

Карбендазим је широко коришћен, системски, метаболит беномила и бензимидазол фунгицид широког спектра [3]. Карбендазим има веома малу растворљивост у води, умерено је покретљив и испарљив је. У тлу је постајан, и у воденим системима је веома постајан према одговарајућим условима [4].

2.2. Линурон

Линурон делује тако што инхибира процес фотосинтезе преко блокирања фотолизе воде, најважнији пут његове разградње у земљиште је микробиолошка деградација. Углавном, његова активност, у одређеним количинама примене, нестаје у периоду од 3 до 4 месеца [5].

**3. МЕТОДЕ УКЛАЊАЊА ПЕСТИЦИДА ИЗ
ОТПАДНЕ ВОДЕ**

Како би се уништили сви штетни ефекти пестицида из воде, неопходно је применити адекватне методе које служе за елиминисање истих. Постоје различите технике које се користе за уклањање пестицида из отпадних вода, оне укључују физичке, хемијске и биолошке методе, али и њихово комбиновање. Од физичких метода углавном се користе филтрација, седиментација, адсорпција и дестилација, а код биолошких метода у употреби су активни муљ,

ротациони системи биолошких контактора, продужена аерација и анаеробни процес. Код хемијских метода углавном се користе коагулација, оксидација, хидролиза, флокулација и преципитација. Сваки метод третмана, од наведених, а и други који су у употреби, има своје недостатке и предности у домену захтева за предtretман, утицаја на животну средину, поузданости, капиталних и оперативних трошкова, производњи муља, ефикасности, оперативности и производње токсичних нуспроизвода [6].

4. ПРОЦЕС АДСОРПЦИЈЕ У ТРЕТМАНУ ПЕСТИЦИДА ИЗ ОТПАДНЕ ВОДЕ

Најчешће коришћена метода физичког третмана јесте адсорпција, представља брзу методу која се примењује како би се уклонили нерастворени, растворени и биолошки полутанти.

Данас, постоји доста адсорбената који се употребљавају у процесу уклањања пестицида из отпадне воде, неки од њих су активни угљ, наноматеријали, пољопривредни отпад, природни материјали, индустријски отпад, разни композитни, некомпозитни материјали и биоадсорбенти [7].

4.1. Јефтине адсорбенти

Употреба адсорбената у третману отпадних вода чија цена је доста скупља, попут активног угља, ће ускоро почети да се замењује употребом јефтенијих и лако доступних адсорбената за уклањање пестицида због све већих истраживања која се спроводе над њима и студија које су објављене. Јефтине адсорбенти могу се добити од индустријских нуспроизвода и отпада, природних материјала или пољопривредног отпада [8].

5. БИОСОРБЕНТИ У ПРОЦЕСУ УКЛАЊАЊА ПЕСТИЦИДА ИЗ ОТПАДНИХ ВОДА

Био - адсорпција представља процес привлачења разних полутаната на ћелијски зид биолошких агенаса али не подразумева оксидацију путем анаеробног или аеробног метаболизма [8].

Велика предност биосорпције у односу на конвенционалне технике јесте ниска цена, мање количине биолошког и хемијског муља, способности издвајања метала и регенерација биосорбента [9].

Биосорбенти могу бити:

- Микробна биомаса (археје, бактерије, микроалге квасца, цијанобактерије и филаментарне гљиве),
- отпад из индустрије (прехрамбени и ферментацијски отпад, анаеробни и активни муљ и др.),
- морске алге (микроалге),
- пољопривредни отпад (отпад од поврћа и воћа, пшеничне мекиње, пиринчана слама, љуске сојиног зрна, пулпа шећерне репе и др.),
- природни остаци (биљни остаци, кора дрвећа, коров, пиљевина и др.),

- други материјали (целулоза, хитозан и други) [10, 11].

6. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ У ЕКСПЕРИМЕНТАЛНОМ ДЕЛУ РАДА

Експериментални део рада заснивао се на процесу уклањања линурона и карбендазима из узорка комуналне отпадне воде. Хемикалије које су коришћене су аналитичке чистоте. За формирање калибрационе криве употребљени су аналитички стандарди линурона (произвођач „LGC standards“, 100 mg, чистоте 99,44%) и карбендазима (произвођач „LGC standards“, 250 mg, чистоте 98,55%). Ацетонитрил (HPLC grade $\geq 99.8\%$, Fisher Scientific), ацетон и метанол (HPLC, $\geq 99.9\%$, Sigma Aldrich) су употребљени при поступку припреме и анализе реалног узорка отпадне воде. Ултрачиста вода припремљена је филтрирањем дестиловане воде кроз систем вакуум филтрације (Supelco® Mobile Phase Filtration Apparatus), уз помоћ стаклених мембранских филтера пречника пора 0,45 μm (MCE Membrane Filter, 0.45 μm величина пора, пречник 47 mm, LLG Labware).

Узорак комуналне отпадне воде је коришћен за поступак испитивања ефикасности уклањања селектованих пестицида из реалног узорка. Пре самог експеримента, узорак је профилтриран кроз квантитативни филтер папир како би се уклониле све чврсте материје. Стандардни раствори линурона и карбендазима су припремљени растварањем 10 mg стандардних раствора у 100 mL ацетона (финална концентрација износила је 100 mg/L). Течна хроматографија високих перформанси је примењивана за праћење детекција у промени концентрација пестицида. За анализу је коришћен HPLC DAD систем (Agilent Technologies, Немачка), тип 1260. Екстракција припремљених узорка пре извођења анализа на HPLC-у спроведена је на уређају за чврсто – течну екстракцију (MilliporeSigma™ Supelco™ Visiprep™ SPE Vacuum Manifold).

7. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

7.1. Анализа резултата

Експериментални део рада подразумевао је процес уклањања линурона и карбендазима из узорка комуналне отпадне воде. У процесу адсорпције коришћен је адсорбент формиран карбонизацијом и хемијском активацијом коштица урме. У табели 1 приказани су резултати адсорпционог експеримента. Почетна концентрација оба пестицида била је 1,00 mg/L, након процеса адсорпције проценат уклањања карбендазима је износио 88%, а линурона 98,50%. Према добијеним резултатима закључено је да адсорбент добијен од коштица урме веома ефикасно уклања наведена два типа пестицида из комуналне отпадне воде.

Табела 1. Добијени резултати

Пестицид	Концентрација пре адсорпције (mg/L)	Концентрација након адсорпције (mg/L)	Процент уклањања (%)
Карбендазим	1,00	0,120	88,00
Линурон	1,00	0,015	98,50

7.2. Поређење и резултати других истраживања

Различита истраживања су рађена на тему уклањања карбендазима и линурона из водених медијума уз коришћење различитих адсорбената. Једно такво истраживање рађено је на уклањању пестицида карбендазима из воденог медијума уз употребу новоформираног адсорбента од отпада кафе од стране Ванјас D. и др. (2021). Према истраживању Ванјас D. и др. (2021) на ефекат уклањања карбендазима уз употребу адсорбента од отпада кафе, рН није играо битну улогу, али је истраживање вршено при рН 5. Битну улогу су играли контактано време и концентрација пестицида. Са повећањем дозе адсорбента од 0,2 до 2,4 g/L ефикасност уклањања карбендазима била је од 77,73 % до 97,65 %. Међутим, анализа је показала да повећањем контактано времена се не постиже побољшање капацитета адсорпције карбендазима и да је највећа ефикасност уклањања била при контактном времену од 20 мин. Поред тога повећана концентрација пестицида довела је до смањене ефикасности, где се видела драстична разлика ефикасности уклањања при концентрацији од 2 mg/L и 15 mg/L карбендазима. Највећа ефикасност уклањања је била 99,32%, и она је забележена при рН 5 и времену контакта од 20 минута код 2 mg/L карбендазима када је доза адсорбента била 1,00 g/L. Сагледавањем резултата датог истраживања и резултата истраживања добијених при употреби адсорбента од кошница урме установљено је да је могуће уклањање пестицида карбендазима из водених медијума уз употребу различитих врста адсорбената, али да је најефикасније деловање датих адсорбената при концентрацији пестицида карбендазима од 1mg/L до 2 mg/L [12].

Ali N. и др. (2021) спровели су истраживање везано за уклањање линурона из водених раствора уз помоћ активног угља NORIT SA2 као адсорбента. На процес уклањања линурона уз помоћ поменутог адсорбента знатно су утицали рН вредност, почетна концентрација линурона, контактано време и доза NORIT SA2. Битну улогу при проценту уклањања линурона игра рН, резултати су показали да при рН 7 је степен уклањања највећи, а при повећању дозе адсорбента са 0,04 на 0,08 g/L ефикасност адсорпције линурона смањила се са 118,50 на 20,04 mg/g. Такође, према анализи добијених резултата адсорпција линурона је евалуирана према варираним почетним концентрацијама од 2 до 15 mg/L, где се капацитет повећао са 24,00 mg/g до 177,25 mg/g, респективно. Показало се да је највећа ефикасност при уклањању линурона са адсорбентом активним угљем NORIT SA2 добијена при рН 7, у првих 10 до 20 минута и да је ефикасност опадала како се почетна концентрација

адсорбента повећавала. Сагледавањем резултата датог истраживања и резултата истраживања добијених при употреби адсорбента од кошница урме установљено је да је могуће уклањање пестицида линурона из водених ресурса уз употребу различитих врста адсорбената, као и да при нижим почетним концентрацијама пестицида у испитиваном узорку се увек очекује већа ефикасност уклањања линурона [13].

Khalfaoui M. и др. (2015) вршили су истраживање на ефекат уклањања линурона уз употребу адсорбента припремљеног од модификоване целулозе биљке *Juncus acatus*. Модификација влакана вршена је путем хемијског третмана уз употребу dietilentriamina, након чега су напуњена Cu (II) јонима. У истраживању температура је била битан фактор, адсорпција линурона је проучавана у различитим температурним условима, док је рН током читавог истраживања био 7. Количина адсорбованог линурона опадала је са порастом температуре од 20 °C до 80 °C, што је указало на егзотермну природу процеса адсорпције, а адсорбент је имао k вредност од 64,8 mg/g на 20 °C. Према добијеним резултатима, утврђено је да ниже температуре подржавају сорпцију полутаната. Поред тога модификација влакана са Cu (II) јонима повећала је афинитет адсорбента према линурону. Према датој студији установљено је да је биосорбент коришћен у процесу ефикасан за уклањање линурона из воденог раствора, тиме је закључено да поред адсорбента од кошница биљака, адсорбент од модификоване целулозе биљака такође даје значајне резултате [14].

У истраживању Belaroui L.S. и др. (2018) проучавана је сорпција линурона уз употребу палигорскита модификованог магнетним гвожђем. Испитивање је вршено на три врсте наночестица палигорскита за задржавање хербицида линурона у води: пречишћени палигорскит, палигорскит модификован магнетним оксидима гвожђа и синтетизован хидротермалним третманом. Неки битни параметри у датом процесу били су време контакта, температура, почетна концентрација адсорбата као и маса адсорбента. Према резултатима студије, највећи ефекат уклањања линурона одговарао је нижим масама адсорбента за три типа материјала и износио је 0,05 g. Варијација у процентуалном уклањању линурона са временом контакта је процењена до 24 h. Брза адсорпција линурона догодила се у првих 160 минута, након тога адсорпција је постала спорија и скоро постигла равнотежу након 480 минута за три узорка. Степен уклоњености је износио око 83% на палигорскит синтетизован хидротермалним третманом, 55% на палигорскит модификован магнетним оксидима гвожђа и 27% на пречишћени палигорскит. Добијени резултати су показали да се палигорскит модификован магнетним оксидима гвожђа може ефикасно користити као потенцијално јефтин адсорбент за уклањање линурона из загађених вода [15].

8. ЗАКЉУЧАК

Све већа појава пестицида у воденим ресурсима постала је светска брига. Већина њих су биоакумулативни, постојани и токсични за животну средину и здравље људи, па чак и у малим концентрацијама. Уколико се пестициди користе одговорно, представљају главни елемент у пољопривреди који помаже у заштити усева и семена од нежељених биљака, бактерија, гљивица, глодара и инсеката. Међутим, уколико се не користе на прави начин могу да доведу до великих загађења са трајним последицама. Због тога је неопходно одабрати праву методу за пречишћавање отпадних вода од пестицида, али и поред тога акценат је на томе да се употреба пестицида смањи и замени другим одрживим решењима. Према предностима које обухвата, адсорпција је најпогоднија техника за елиминисање загађујућих супстанци из отпадних вода и највише је коришћена. Употреба јефтенијих материјала за адсорпцију је обећавајући процес за елиминисање неорганских и органских полутаната у воденом раствору. Биосорбенти поред тога што на ефикасан начин елиминишу пестициде из отпадних вода, такође су лако доступни и јефтини, због тога је њихова употреба препоручљива.

Поређењем добијених резултата експерименталног дела рада и анализом добијених резултата из сличних истраживања установљено је да је степен ефикасности уклањања линурона и карбендазима веома висок уз примену биосорбента, као и других врста адсорбената. Због добрих резултата примене биосорбента коришћеног у раду потребно је предузети остале мере да се испитају утицаји других биосорбената на ефикасност уклањања пестицида, како би се у потпуности прешло на примену јефтенијих адсорбената.

9. ЛИТЕРАТУРА

- [1] Manahan S.E., "Fundamentals of Environmental Chemistry", CRC Press LLC, Boca Raton, 2001.
- [2] Čížek J, Vadjon V, "Pesticidi i okoliš", Hrvatska paneuropska unija, Zagreb, 2006.
- [3] Tetko I.V, Tanchuk V.Y, Kasheva T.N, Villa A.E , "Estimation of Aqueous Solubility of Chemical Compounds Using E-State Indices" Chem Inf. Comput. Sci. 41: 1488—1493, 2001.
- [4] <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/116.htm>, (pristupljeno u aprilu 2024.)
- [5] Janjić V, "Karbamidi", Institut za istraživanja u poljoprivredi „Srbija", Beograd, 1998.
- [6] Saleh I.A, Zouari N, Al-Ghouti M.A, "Removal of pesticides from water and wastewater: chemical, physical and biological treatment approaches", Environmental Technology & Innovation 19, 2020.
- [7] Fu.F, Wang Q, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review", Journal of Environmental Management. 92, pp. 407-418, 2011.
- [8] Arumugam N, Chelliapan S, Kamyab H, Thirugnana S, Othman N, Nasri N.S, "Treatment of wastewater using seaweed: A review". Int. J. Environ. Res. Publ. Health 15 (12), 2018.

[9] Vasić V, Kukić D, Šćiban M, Prodanović J, "Primena otpadne biomase za uklanjanje teških metala iz vode", Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, 2022.

[10] Park D, Yun Y.S, Park J.M, "The past, present, and future trends of bio-sorption", Biotechnol. Bioproc. Eng. 15 (1), 2010.

[11] Dhankhar R, Hooda A, "Fungal biosorption: an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions", Environ. Technol. 32 (5) 2011.

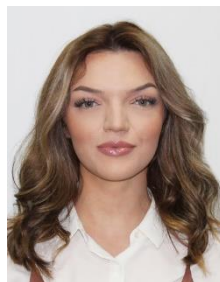
[12] Banjac D, Mihajlović I, Novaković M, "Uklanjanje karbendazima iz vode primenom adsorbenta pripremljenog od otpada od kafe", Zbornik radova Fakulteta tehničkih nauka, Novi Sad, 2021.

[13] Hgeig A, Novaković M, Sremački M, Petrović M, Mihajlović I, "Removal of linuron from water using activated carbon (NORIT SA2)", Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, 2021.

[14] Khalfaooui M, Ghali A.E, Aguir C, Zaineb M, Hassen M, Baouab V, Lamine A.B, "Study on adsorption of herbicide onto functionalized cellulose extracted from Juncus acutus L. plant: Experimental results and theoretical modeling", Industrial Crops and Products 67, pp. 169–178, 2015.

[15] Belaroui L.S, Ouali A, Bengueddach A, Lopez G.A, Peña A, "Adsorption of linuron by an Algerian palygorskite modified with magnetic iron" Applied Clay Science, 2018.

Кратка биографија:



Вања Олах рођена је 1999. године у Новом Саду. Дипломски рад на Факултету техничких наука из области Инжењерство заштите животне средине одбранила је 2022.год.



Младенка Новаковић је одбранила 2021. докторску дисертацију на Факултету техничких наука. Тренутно је запослена на Факултету техничких наука у звању асистента са докторатом.



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