



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I ZAŠTITU
ŽIVOTNE SREDINE



UTICAJ KARAKTERISTIKA ODABRANIH UGLJENIČNIH MATERIJALA NA ADSORPCIJU HLOORPIRIFOS-METILA

Jevrosimov Irina, Kragulj Isakovski Marijana, Apostolović Tamara, Beljin
Jelena, Maletić Snežana, Rončević Srđan, Agbaba Jasmina



Cilj rada



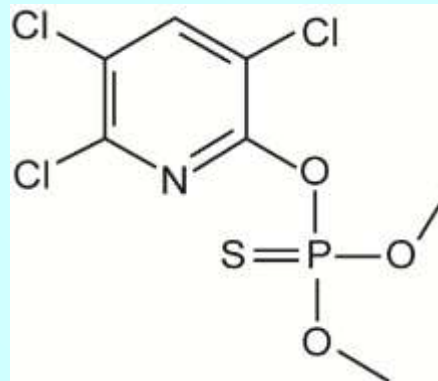
Cilj ovog rada bio je da se ispita **adsorpcioni potencijal** odabranih biougļjeva poreklom od razliĉitih biomasa rezanaca šećerne repe (*Beta vulgaris*) i energetske biljke *Miscanthus giganteus* za uklanjanje hlorspirifos-metila iz vodenog matriksa. Dodatno, ispitan je **uticaj karakteristika odabranih ugljeniĉnih materijala** na adsorpciju jedinjenja od interesa. Adsorpcioni potencijal ispitan je na osnovu statičkih eksperimenata adsorpcije koji obuhvataju ispitivanje kinetike adsorpcije odabranog jedinjenja na ugljeniĉnim materijalima, kao i ispitivanje adsorpcionih izoterma.

Uvod

Generalno, **zagadenje vode** podrazumeva narušavanje prirodnih karakteristika vodenih ekosistema i kao takva ne može se koristiti za vodu za piće.

Organofosforni pesticidi predstavljaju organska jedinjenja, kao i derivate fosfora, kao što su fosforna, fosfonska, fosfinska i tiofosforna kiselina, koje su veoma razgradive i uglavnom u obliku estara, amida ili tiola.

Transport pesticida do vodenih ekosistema odigrava se putem procesa ispiranja, oticanja, podzemne drenaže i prskanja.



Slika 1. Hemijska struktura hlorpirifos-metil jedinjenja

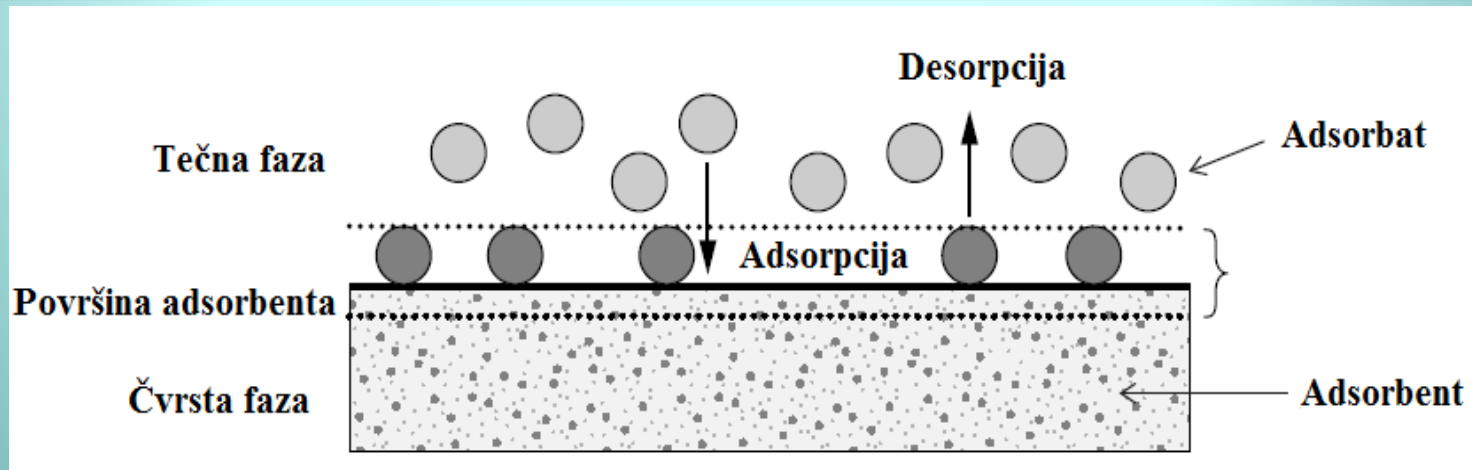
Uvod

Jedna od najaktuelnijih i najprimenjivijih tehnika koja se koristi za uklanjanje pesticida iz vodenog rastvora jeste **adsorpcija**. Adsorpcija je proces efikasnog prečišćavanja voda u cilju smanjenja koncentracije prisutnih polutanata.

Materijali koji se u velikom broju koriste za uklanjanje organskih polutanata iz vodenog rastvora jesu **ugljenični materijali**, kao što su **biougljevi**.

Biougalj je opisan kao proizvod bogat ugljenikom koji je rezultat termohemijske konverzije otpadne biomase u uslovima u odsustvu kiseonika i na temperaturama iznad 250°C.

Sadržaj celuloze, hemiceluloze, kao i lignin u biomasi predstavljaju važan faktor koji utiče na fizičko-hemijska svojstva biouglja.



Slika 2. Proces adsorpcije (modifikovano iz Worch, 2012)

Eksperimentalni deo

Eksperimentalni deo ovog rada obuhvatao je:

- 1. Termalnu konverziju otpadne biomase-proizvodnju biougljeva** - poreklom od rezanaca šećerne repe (*Beta vulgaris*) i energetske biljke *Miscanthus giganteus* koja je podrazumevala proces **spore pirolize na 400°C** u pirolitičkoj peći Model Naberthem S27 u inertnoj atmosferi upotrebom odgovarajućeg temperaturnog programa.
- 2. Fizičko-hemijsku karakterizaciju odabranih ugljeničnih materijala** – koja je obuhvatila elementarnu analizu biougljeva (CHNS/O elementarni analizator (Vario EL III Elementar)), zatim ispitivanje specifične površine, mikropora, ukupne zapremine mezopora, srednjeg radijusa pora ispitivanih materijala (AutosorbTM i Quantochrome Instruments, USA). *Specifična površina (SSA) - BET metoda (Brunauer-Emmett-Teller). Zapremina mezopora - desorpcione izoterme BJH (Barrett-JoynerHalenda) modela, zapremina mikropora -metoda t-testa i HK (Horvath-Kawazoe).*
- 3. Statičke eksperimente sorpcije (adsorpcionu kinetiku i izoterme)**
Odmerena je određena masa odabranog sorbenta u staklene vijale
Osnovni rastvor 0,01 M CaCl₂ i 100 mg/L NaN₃ (background rastvor) u vodi
Osnovni rastvor hlorspirifos-metil jedinjenja (1000 µg/mL) u metanolu
Kinetički eksperimenti adsorpcije 180 rpm na horizontalnoj mešalici (IKA-Werke KS501 digital), 30 min - 96 h.
Početna koncentracija hlorspirifos-metila u vodi oko 200 µg/L za eksperimente kinetike, dok je za adsorpcione izoterme ispitivani opseg bio od 100-1000 µg/L. Usled određivanja sorpcionih izoterma korišćeno je ravnotežno vreme koje je ustanovljeno iz kinetičkih eksperimenata sorpcije.
Izdvajanje supernatanta u drugi vijal i tečno-tečna ekstrakcija svih uzoraka sa heksanom
Heksanski ekstrakt prebačen u vijale za gasnohromatografsku analizu (GC 7890A/ MSD 5975C). Provera potencijalnog gubitka sorbata – kontrolni vijal.



Piroliza



Rezultati i diskusija

Karakterizacija ispitivanih ugljeničnih materijala

Tabela 1. Elementarna analiza ispitivanih ugljeničnih materijala

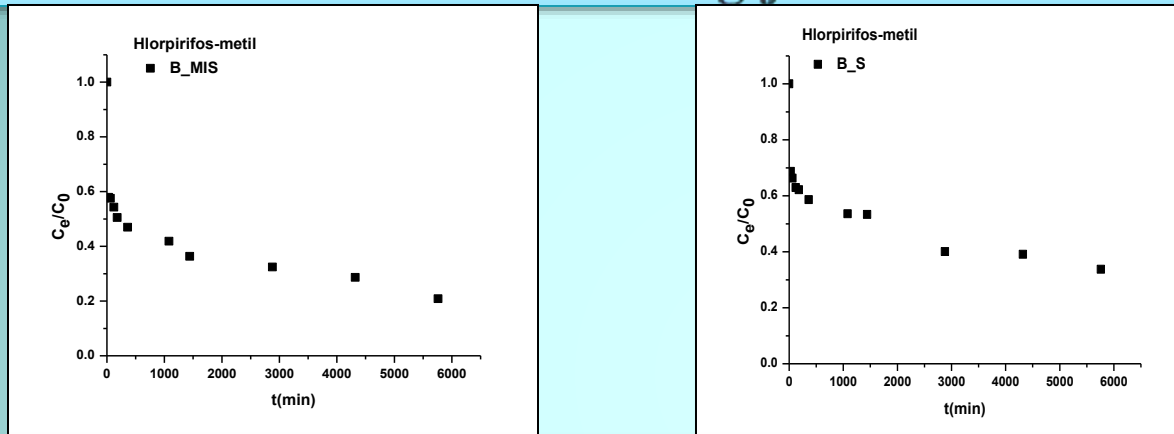
Adsorbenti	C	H	O	N	S	O/C	H/C
Elementarna analiza (%)							
B_MIS	68,3	1,33	28,3	0,66	0,23	0,31	0,23
B_S	50,1	1,77	41,2	0,21	0,23	0,62	0,42

Tabela 2. Fizičke karakteristike ispitivanih biougljeva

Adsorbenti	SSA (m ² /g)	Mikropore (cm ³ /g)		Mezopore (cm ³ /g)	Radijus pora (Å)	Zapremina pora (cm ³ /g)
	BET	t-test	HK	BJH	Srednji	Ukupna
B_MIS	260	0,087	0,1042	0,023	10,4	0,1357
B_S	20,6	0,003	0,0086	0,016	25,5	0,0263

Rezultati i diskusija

Rezultati kinetike adsorpcije hlorpirifos-metil jedinjenja na ispitivanim biougljevima

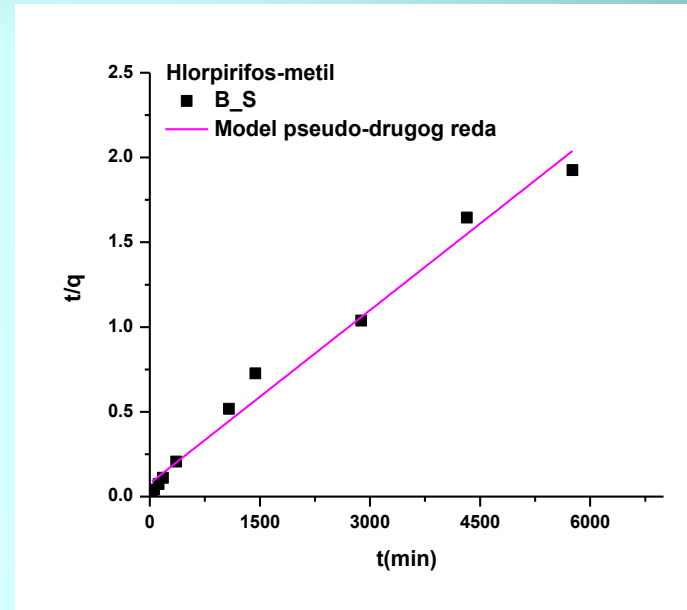
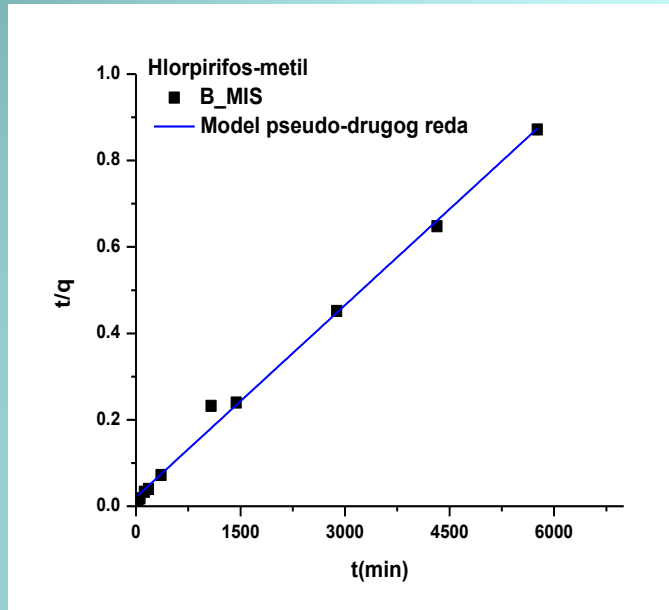


Slika 3. Kinetika adsorpcije hlorpirifos-metil jedinjenja na ispitivanim biougljevima

Tabela 3. Parametri kinetičkih modela za opisivanje adsorpcije hlorpirifos-metil jedinjenja na ispitivanim biougljevima

Model pseudo-prvog reda						
Adsorbenti	Jedinjenje	R^2	q_e eksperimentalno ($\mu\text{g/g}$)	k_1 (min^{-1})	q_e teorijski ($\mu\text{g/g}$)	SSE (%)
B_MIS	Hlorpirifos-metil	0,883	6670	0,999	2969	0,51
B_S	Hlorpirifos-metil	0,902	2995	0,999	1638	0,24
Model pseudo-drugog reda						
Adsorbenti	Jedinjenje	R^2	q_e eksperimentalno ($\mu\text{g/g}$)	$k_2 \cdot 10^{-6}$ ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	q_e teorijski ($\mu\text{g/g}$)	SSE (%)
B_MIS	Hlorpirifos-metil	0,995	6670	1,07	6750	0,00
B_S	Hlorpirifos-metil	0,984	2995	1,42	2940	0,06

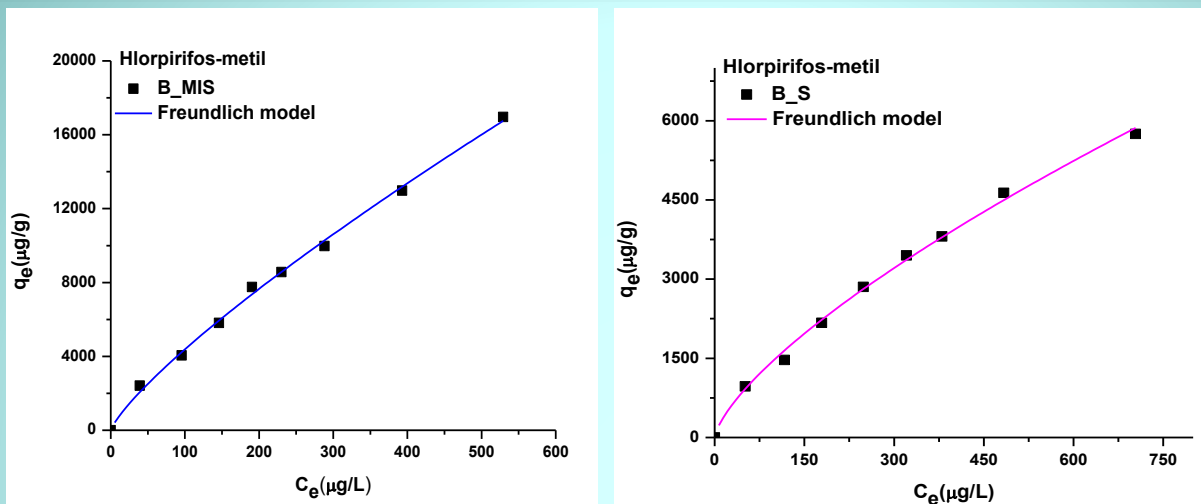
Rezultati i diskusija



Slika 4. Grafički prikaz modela pseudo-drugog reda za opisivanje adsorpcije hlorpirifos-metil jedinjenja na ispitivanim ugljeničnim materijalima

Rezultati i diskusija

Rezultati adsorpcionih izotermi za hlorspirifos-metil na odabranim biougljevima



Slika 3. Freundlich-ov model adsorpcionih izotermi za opisivanje adsorpcije ispitivanog jedinjenja na odabranim adsorbentima

Tabela 4. Parametri Freundlichov-og modela za adsorpcione izoterme

Freundlich model							
Jedinjenje	Adsorbenti	R^2	n	K_F (µg/g)/(µg/L) ⁿ	Log K_d		
					0.01 S_w	0.1 S_w	0.5 S_w
Hlorpirifos-metil	B_MIS	0,996	0,805	108	5,30	5,11	4,97
	B_S	0,995	0,707	57	5,17	4,87	4,67



Zaključak

Adsorpcija hlorspirifos-metil jedinjenja se bolje opisuje **modelom pseudo-drugog reda**, kao i da se kapaciteti adsorpcije dobijeni na osnovu eksperimentalnih podataka (q_e) poklapaju sa teorijskim q_e vrednostima prilikom primene ovog modela.

Veći adsorpcioni koeficijent (K_F) zapažen je za **B_MIS** što direktno korelira sa znatno većom specifičnom površinom u odnosu na specifičnu površinu **B_S**, a takođe može biti povezano sa sastavom polazne sirovine.

Stoga, **biougalj** kao visoko stabilan materijal bogat ugljenikom, okarakterisan velikom specifičnom površinom, poroznošću i aromatičnošću ima veliki potencijal za adsorpciju različitih vrsta organskih polutanata iz vodene sredine, a dodatno može se primenjivati i u druge svrhe kao dodatak u zemljište, za sekvestraciju ugljenika, za filtraciju vode i prvenstveno za remedijaciju životne sredine.



Zahvalnica

Istraživanja je finansiralo Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Ev.br. 451-03-66/2024-03/200125 i 451-03-65/2024-03/200125).