



MD



9. MEMORIJALNI NAUČNI SKUP IZ ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE
„**DOCENT DR MILENA DALMACIJA**“
31.03. - 01.04.2022.

KNJIGA RADOVA



Organizatori



Univerzitet u Novom Sadu

Prirodno-matematički fakultet



Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu
životne sredine

Fondacija "Docent dr Milena Dalmacija"



WasteWaterForce, PROMIS projekat

KNJIGA RADOVA

**IZDAVAČ
GLAVNI UREDNIK**

**9. Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine
„Docent dr Milena Dalmacija“
Prirodno-matematički fakultet, UNS
dr Anita Leovac Maćerak, dr Đurđa Kerkez,
dr Dragana Tomašević Pilipović**

CIP - Katalogizacija u publikaciji
Biblioteke Matice srpske, Novi Sad

502.17(082)

**MEMORIЈАЛНИ научни skup iz zaštite životne sredine "Доцент др Милена Далмација" (9 ;
2022 ; Нови Сад)**

Knjiga radova [Elektronski izvor] / 9. memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine "Docent dr Milena Dalmacija", 31.03. - 01.04.2022, Novi Sad ; [glavni urednik Anita Leovac Maćerak, Đurđa Kerkez, Dragana Tomašević Pilipović]. - Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, 2022. - 1 elektronski optički disk (CD ROM) ; 12 cm

Nasl. sa naslovnog ekrana. - Tiraž 100. - Bibliografija uz svaki rad.

ISBN 978-86-7031-604-1

a) Животна средина - Заштита - Зборници

COBISS.SR-ID 62984969



Naučni odbor:

- dr Miladin Gligorić, redovni profesor u penziji, Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu
- dr Olga Petrović, redovni profesor PMF u penziji, Univerziteta u Novom Sadu
- dr Jasmina Agbaba, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Srđan Rončević, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dragan Radnović, redovni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- dr Dušan Mrđa, redovni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- dr Milena Bečelić-Tomin, redovni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- dr Miljana Prica, redovni profesor FTN, Univerziteta u Novom Sadu
- dr Snežana Maletić, redovni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu
- dr Dejan Krčmar, redovni profesor PMF, Univerziteta u Novom Sadu

Organizacioni odbor:

- dr Đurđa Kerkez, vanredni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dragana Tomašević Pilipović, vanredni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Anita Leovac Mačerak, docent, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Jelena Beljin, docent, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Aleksandra Tubić, vanredni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Marijana Kragulj Isakovski, vanredni profesor PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Vesna Pešić, docent PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- Nada Popsavin, stručni saradnik za odnose sa javnošću, PMF, Univerzitet u Novom Sadu

PRIMENA PROCESA FOTOKATALIZE ZA RAZGRADNJU PESTICIDA U INDUSTRIJSKIM OTPADNIM VODAMA

Aleksandar Jovanović¹, Mladen Bugarčić², Marija Stevanović³, Maja Đolić¹, Anđelka Tomašević³,
Aleksandar Marinković¹

¹Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11060 Beograd,
aleksandarjovanovic.tmf@gmail.com

²Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Bulevar Franš d'Eperea 86, 11000
Beograd

³Institut za pesticide i zaštitu životne sredine, Banatska 31b, 11080 Beograd

Izvod

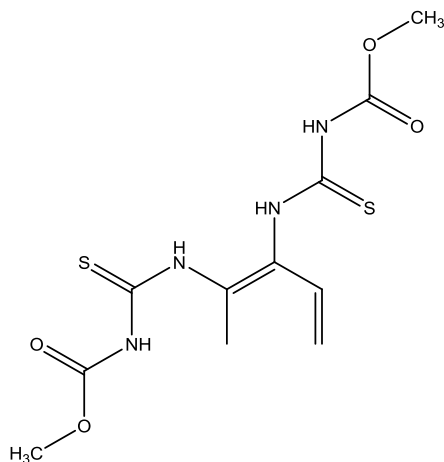
Zagađenje životne sredine, pre svega površinskih i podzemnih voda, upotrebom pesticida usled privredne delatnosti ljudi predstavlja sve veći problem. Primena sredstava zaštite bilja u koncentracijama koje su veće od dozvoljenih, dovelo je do akumulacije i uvećanja koncentracija ovih zagađujućih materija u vodama. Stoga je potrebno primeniti različite procese za njihovo uklanjanje, među kojima fotokataliza zauzima posebnu pažnju. Fotokataliza pripada grupi naprednih oksidacionih procesa (eng. Advanced oxidation processes – AOPs). Naše istraživanje odnosilo se na mogućnost fotokatalitičke razgradnje fungicida tiofanat-metila upotrebom rutil TiO₂ katalizatora pod uticajem UV zračenja. Ispitan je uticaj eksperimentalnih parametara na proces, kao što su masa katalizatora, koncentracija rastvora pesticida kao i rastojanje UV lampe od rastvora, što bi trebalo da pomogne u boljem razumevanju fotokatalize kao procesa u konkretnom sistemu. Utvrđeno je da su optimalni uslovi razgradnje bili pri koncentraciji 5 mg/L pesticida i 0,06 g/L katalizatora, uz konstantu brzine od 0,031 min⁻¹. Stepenu uklanjanja pesticida iznosio je 50% nakon 45 min, dok je za potpunu degradaciju bilo potrebno 120 min.. Optimizovani proces degradacije pesticida pokazuje da primenjeni proces ima zadovoljavajuću efikasnost i da može zameniti konvencionalne tehnike tretmana otpadnih voda.

Ključne reči: otpadne vode, pesticidi, AOPs, fotokataliza, rutil TiO₂, tiofanat-metil.

Uvod

Zagađenje otpadnih voda predstavlja veliki problem modernog društva. Konstantan industrijski rast i razvoj, kao i povećana proizvodnja hrane doveli su do trajnih posledica po ekosistem. Emisije otpadnih materija, pre svega u vodi, postavljaju pitanje mogućnosti održavanja biološke ravnoteže u životnoj sredini. S obzirom na svakodnevno generisanje novih klasa organskih jedinjenja sa još nepoznatim uticajem po živi svet, potrebno je razvijati nove analitičke tehnike za njihovo detektovanje i ulagati dodatna sredstva u procese za njihovo efikasno uklanjanje. Ukupni troškovi za zaštitu životne sredine u Republici Srbiji za 2020. godinu iznosili su 46,7 milijardi RSD, što je za 10,2% više nego godinu pre nje. Udeo troškova koji su se odnosili na oblast zaštite životne sredine iznosili su 0,8% bruto društvenog proizvoda (BDP-a) [1]. Može se zaključiti da bi sa povećanjem udela BDP-a opredeljenog za prevenciju u zaštiti životne sredine mogli ostvariti zapaženi rezultati koji bi pomogli smanjenju ukupnog zagađenja.

Pesticidi predstavljaju grupu supstanci koji se primenjuju kao sredstva zaštite poljoprivrednih useva od neželjenog dejstva različitih parazita. Prema tome, pesticidi se mogu podeliti u nekoliko većih grupa, među kojima posebno mesto pripada fungicidima. Fungicidi imaju širok spektar dejstava, pre svega da zaštite biljku od gljivičnih infekcija. Takođe, mogu se primeniti kada je potrebno produžiti rok trajanja hrani koju treba transportovati na velike daljine. Tiofanat-metil, odnosno dimetil 4,4'-(o-fenilen)bis(3-tioalofanat), se uveliko koristi za inhibiciju rasta neželjenih štetnih biljaka i gljivica, takođe produžavajući period skladištenja hrane [2]. Sa druge strane, tiofanat-metil (slika 1.) spada u grupu fungicida sa potencijalno toksičnim i štetnim dejstvom na živi svet [3]. Usled povećanog broja stanovnika, time i rastuće proizvodnje hrane kako bi se zadovoljile tržišne potrebe, upotreba preparata za zaštitu bilja je u stalnom porastu. Stoga je potrebno stalno praćenje emisija, što iz industrijskih pogona u kojima se proizvode, što iz procednih voda sa poljoprivrednog zemljišta.



Slika 1. Strukturna formula tiofanat-metila

Do sada korišćeni procesi uklanjanja pesticida pokazuju zadovoljavajuću efikasnost, međutim ekološki otisak koji za sobom ostavljaju nije mali [4]. Upotrebom fizičko-hemijskih, konvencionalnih, postupaka zagađenje se iz jednog agregatnog prenosi u drugo agregatno stanje i time samo prividno rešava problem zagađenja. Tako: 1) nakon procesa koagulacije/flokulacije i taloženja, nastali talog pada na dno taložnika zajedno sa dodatim koagulantom/flokulantom; 2) ukoliko se primenjuje proces flotacije, na površinu bazena izranja flotacioni materijal zajedno sa flotoreagensom; 3) primenom procesa filtracije i adsorpcije, na površini primenjenog filtera ili adsorbenta zadržavaju se polutanti zbog čega je potrebna česta zamena i regeneracija primenjenih filtera i adsorbenata, redom.

Iz tog razloga, razvijani su novi, unapređeni oksidacioni procesi kako bi se navedeni problemi rešili na optimalan način. Primenom ovih procesa, proizvodnja degradacije prisutnog organskog zagađenja bi trebalo da bude CO₂ i H₂O. Posebno mesto među ovim procesima zauzima heterogena fotokataliza. Ona predstavlja proces formiranja visoko reaktivnih parova elektronsupljina (e⁻-h⁺) na površini korišćenog katalizatora pod UV zračenja [5]. Na taj način dolazi do degradacije velikih organskih molekula na manje molekule, odnosno kraće lance. Optimizacijom procesa moguće je na ekološki, ekonomski i energetski povoljan način primeniti ovaj proces i izvršiti njegovu intenzifikaciju („scale up“).

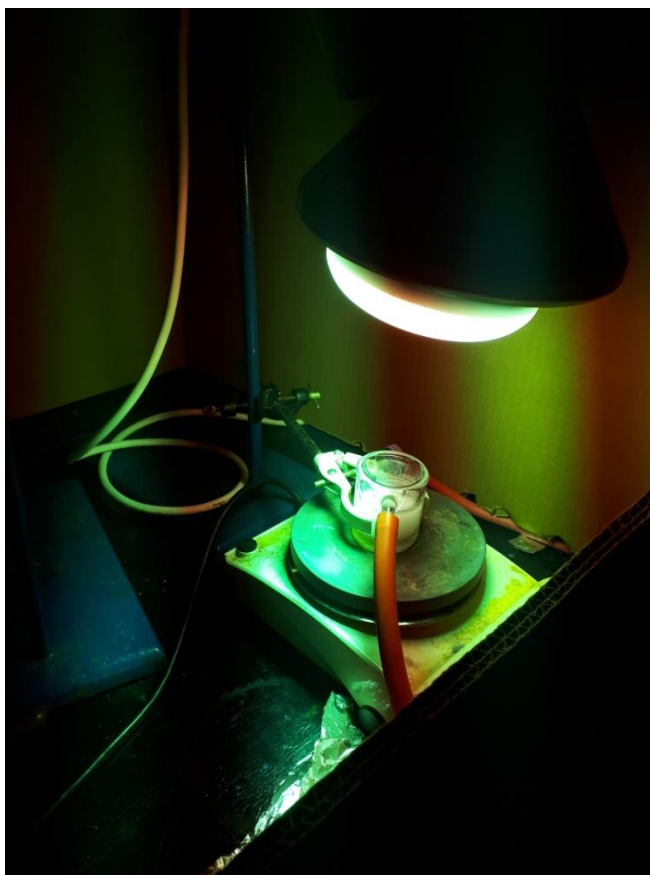
Ekperimentalni deo

Korišćene hemikalije i metode

Pesticid tiofanat-metil (Agrosava) korišćen je za pripremu vodenih rastvora koji su podvrgavani fotodegradaciji. Za sve fotokatalitičke eksperimente korišćen je rutil TiO_2 katalizator (Sigma Aldrich). Fotokatalitički eksperimenti su odigravani u reaktoru sa duplim zidom radi održavanja konstantne temperature tokom procesa, a sistem je opremljen UV lampom Osram (300W, UVA:UVB=13,6:3) (slika 2.). Degradacija je praćena pomoću UV spektrofotometra (Shimadzu 1800). Za pripremu rastvora korišćena je dejonizovana voda ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

Fotokatalitički eksperimenti

Rastvori tiofanat metila su pripremljeni pripremom dve različite koncentracije u dejonizovanoj vodi (5 mg/L i 10 mg/L) uz pomoć ultrazvuka. Za početne eksperimente, 2,5; 5 i 10 mg rutil TiO_2 katalizatora je dodato u fotokatalitički reaktor zajedno sa 150 mL gore pomenutih rastvora fungicida. Pripremljeni uzorci su ostavljeni da se mešaju u mraku 30 min da bi se suspenzija homogenizovala, nakon čega su rastvori izloženi zračenju Sunčeve svetlosti. U određenim periodima (30, 45, 60, 90, 120, 150 min), 3,0 mL rastvora je uzeto, propušteno kroz Amtast PVDF 0,20 μm filter za špic, dok je na UV spektrofotometru zabeležena apsorbancija pomoću koje određivana trenutna koncentracija. Kinetika degradacije tiofanat-metila je praćena na 262,0 nm. Fotolitički eksperimenti su sprovedeni isto kao i svaka fotokatalitička proba osim upotrebe katalizatora.



Slika 2. Korišćeni reaktorski sistem za fotokatalitičke eksperimente

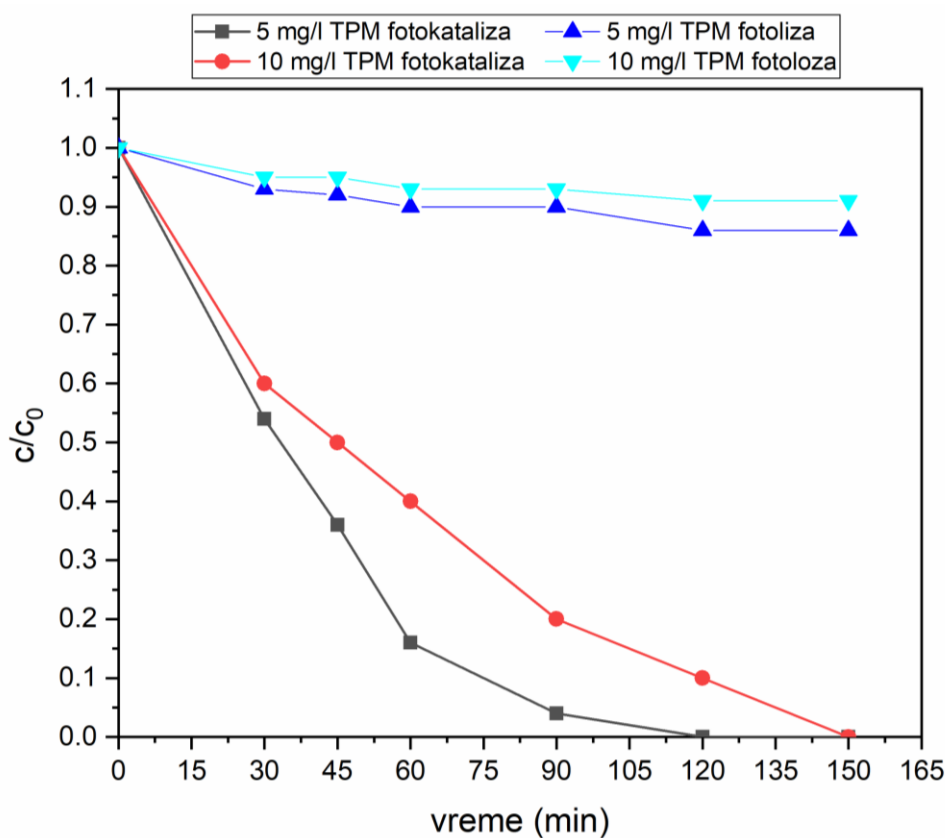
Rezultati i diskusija

Uticaj mase katalizatora

Ispitivan je uticaj dodate mase katalizatora na brzinu odigravanja hemijske reakcije degradacije pesticida. U reaktor je dodavano, redom, 2,5; 5 i 10 mg katalizatora zajedno sa 150 mL rastvora pesticida. Na osnovu dobijenih rezultata, utvrđeno je da su najbolji parametri degradacije dobijeni prilikom upotrebe koncentracije od 0,06 mg/L, pri čemu je brzina reakcije iznosila $0,031 \text{ min}^{-1}$. Upotrebom manje količine katalizatora, brzina reakcije fotodegradacije bila je $0,011 \text{ min}^{-1}$, što se može objasniti nedovoljnom masom katalizatora, tj. nedovoljnom koncentracijom aktivnih mesta na površini fotokatalizatora. Dodatkom veće mase (10 mg), stepen degradacije je bio sličan kao kad je dodato 2,5 mg katalizatora, što se može objasniti nemogućnošću da UV zraci dopru do molekula pesticida kao i potencijalnom koagulacijom rutila TiO_2 . Određena brzina reakcije bila je $0,009 \text{ min}^{-1}$.

Uticaj koncentracije pesticida

Za fotokatalitičke eksperimente pripremljeni su rastvori dve koncentracije pesticida, 5 mg/L i 10 mg/L. Ispitano je kako povećanje koncentracije utiče na brzinu degradacije pesticida. Prema dobijenim rezultatima, utvrđeno je da sa povećanjem koncentracije rastvora tiofanat-metila, brzina reakcije opada, tj. stepen degradacije je manji (slika 3.). Redom su određivane konstante brzine $0,031 \text{ min}^{-1}$ i $0,011 \text{ min}^{-1}$, za koncentracije od 5 mg/L i 10 mg/L, pri dodatku 0,06 g/L katalizatora.



Slika 3. Uticaj korišćene koncentracije tiofanat metila na brzinu odigravanja degradacije (0,06 g/L katalizatora)

Uticaj udaljenosti lampe od reaktorskog sistema

Variranjem udaljenosti izvora zračenja od reaktorskog sistema, utvrđeno je da se najbolji rezultati dobijaju pri udaljenosti od 25 cm. Pri manjim rastojanjima, dolazilo je pregrevanja sistema, te i do blagog isparavanja rastvora. Pri većim udaljenjima, efikasnost procesa fotokatalize nije bila zadovoljavajuća.

Zaključak

Fotokatalitička degradacija tiofanat metila korišćenjem katalizatora na bazi rutila je veoma efikasna metoda za uklanjanje pesticida. Eksperimentalni rezultati pokazali su mogućnost apsolutne degradacije ovog pesticida koncentracije 10 mg/L za 150 min pri odnosu katalizator/vodeni rastvor od 0,06 g/L, dok je za koncentraciju pesticida od 5 mg/L bilo potrebno samo 120 min, pri istoj koncentraciji katalizatora. Uz ovako intezivan proces moguće je na ekonomičan način vršiti fotodegradaciju tiofanat-metila. Osim toga, dobijeni rezultati ukazuju na opravdanost uvećanja razmere procesa na pilot postrojenja što je i plan budućih istraživanja.

Zahvalnica

Ovaj rad je podržalo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Ugovor br. 451-03-68/2022-14/200135; 451-03-68/2022-14/200023, 451-03-68/2022-14/200214)

Literatura

- [1] R. zavod za Statistiku, "Troškovi za zaštitu životne sredine, 2020.," 2020. [Online]. Available: <https://www.stat.gov.rs/sr-latn/vesti/20211118-troskovi-za-zastitu-zivotne-sredine-2020/>.
- [2] G. Sharma *et al.*, "Guar gum-crosslinked-Soya lecithin nanohydrogel sheets as effective adsorbent for the removal of thiophanate methyl fungicide," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 114, pp. 295–305, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.03.093.
- [3] K. Jia *et al.*, "Thiophanate-methyl induces severe hepatotoxicity in zebrafish," *Chemosphere*, vol. 248, no. 28, p. 125941, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.125941.
- [4] A. S. Jatoi *et al.*, "Recent trends and future challenges of pesticide removal techniques - A comprehensive review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105571, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105571.
- [5] S. C. A. and R. Ameta, Ed., *Advanced Oxidation Processes for WasteWater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, 1st ed. 2018.