

UDRUŽENJE ZA TEHNOLOGIJU VODE I SANITARNO INŽENJERSTVO
UDRUŽENJE VODOVODA I KANALIZACIJE SRBIJE

u saradnji sa

PRIVREDNOM KOMOROM SRBIJE,

OPŠTINOM SOKOBANJA

i

JKP NAPREDAK SOKOBANJA

54. KONFERENCIJA

OTPADNE VODE, KOMUNALNI ČVRSTI OTPAD I OPASAN OTPAD

Zbornik radova

2-4. april 2025. godine, SOKOBANJA – Hotel Sunce

Izdavač
UDRUŽENJE ZA TEHNOLOGIJU VODE
I SANITARNO INŽENJERSTVO
Beograd, Terazije 23/IV/416

Za izdavača
Predsednik U.O.Udruženja
Predrag Bogdanović, dipl.inž.grad.

Recenzenti
Prof. dr Milena Bečelić – Tomin, dipl.hem, PMF NS
Prof. dr Đurđa Kerkez, dipl.hem, PMF NS
Prof. dr Vladimir Pavićević, dipl.inž.tehnol, TMF BG

Organizacioni odbor
Ana Veljković, dipl.ecc, predsednik

Izvršno-redakcioni odbor
Prof. dr Milena Bečelić – Tomin, dipl.hem, predsednik, PMF NS
Prof. dr Vladana Rajaković – Ognjanović, dipl.inž.tehnol, GF BG
Prof. dr Đurđa Kerkez, dipl.hem, PMF NS
Prof. dr Vladimir Pavićević, dipl.inž.tehnol, TMF BG
Gordana Perović, dipl.inž.tehnol, UTVSI
Dr Radmila Šerović, dipl.inž.tehnol, MZŽS
Prof. dr Gordana Stefanović, dipl.inž.tehnol, MAŠ. FAK. Niš
Prof. dr Ana Popović, dipl.inž.tehnol, Politehnika BG

Tiraž:
200 primeraka

ISBN: 978-86-81618-20-2

Kompjuterska priprema:
Katarina Čović, Beograd

Štampa:
Planeta print d.o.o.
Beograd

Fotografija sa naslovne strane:
Privatna arhiva Sonje Milovanović

Beograd, 2025.

Svi radovi u zborniku se objavljuju pod CC-BY licencom.

KATALITIČKA AKTIVACIJA PERSULFATA POMOĆU BIOUGLJA ZA RAZGRADNJU PESTICIDA U VODI

dr Tajana Simetić, dr Tijana Marjanović Srebro,
prof. dr Jasmina Anojčić, dr Tamara Apostolović,
MSc Nina Đukanović, dr Sanja Mutić, prof. dr Jelena Molnar Jazić,
prof. dr Jelena Beljin

*Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju,
biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, 21000, Srbija
e-mail: tajana.djurkic@dh.uns.ac.rs*

Rezime

Organohlorni pesticidi predstavljaju značajan ekološki problem zbog svoje perzistentnosti, toksičnosti i sposobnosti bioakumulacije. Iako je proizvodnja i upotreba ovih pesticida ograničena širom sveta, i dalje se detektuju u otpadnoj vodi, što ukazuje na potrebu za efikasnijim metodama njihovog uklanjanja. Unapređeni oksidacioni procesi (eng. *advanced oxidation processes*, AOPs) zasnovani na persulfatu (PS) prepoznati su kao efikasno rešenje. Ugljeni materijali, poput biouglja, pokazali su se kao pogodni katalizatori za aktivaciju PS zbog svojih hemijskih svojstava. Rezultati ukazuju da je pri dozi PS od 3 mM i reakcionom vremenu od 4 h uklonjeno više od 90% pesticida.

Ključne reči: organohlorni pesticidi, biougalj, persulfat, unapređeni oksidacioni procesi

CATALYTIC ACTIVATION OF PERSULFATE USING BIOCHAR FOR PESTICIDE DEGRADATION IN WATER

Abstract

Organochlorine pesticides pose a significant environmental problem due to their persistence, toxicity, and ability to bioaccumulate. Although their production and use are limited worldwide, they are still detected in wastewater, indicating the need for more efficient removal methods. Advanced oxidation processes (AOPs) based on persulfate (PS) are recognized as an effective solution. Carbon-based materials, such as biochar, have proven to be suitable catalysts for activating PS due to their chemical properties. The results indicate that at a PS dose of 3 mM and a reaction time of 4 hours, more than 90% of the pesticides were removed.

Keywords: organochlorine pesticides, biochar, persulfate, advanced oxidation processes

UVOD

Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV) predstavlja sistem koji filtrira zagađujuće supstance iz komunalnih i/ili industrijskih otpadnih voda, čime se doprinosi očuvanju životne sredine i zaštiti ljudskog zdravlja. Ova postrojenja su projektovana da uklone ili smanje prisustvo organskih i neorganskih zagađujućih supstanci, koje mogu kontaminirati vodene resurse, a takođe mogu služiti i kao mesta za sakupljanje različitih supstanci, uključujući perzistentne organske polutante (POPs), mikroplastiku i emergentne supstance [1]. Među organskim zagađujućim supstancama, usporivači gorenja, kao što su polibromovani difenil etri (PBDE) ili organohlorna jedinjenja (polihlorovani bifenili (PCBs) i organohlorni pesticidi (OCPs)) izazivaju globalnu zabrinutost, jer su detektovani u vodenim i otpadnim sistemima u mnogim državama [2-4]. Od stupanja na snagu Stokholmske konvencije (SC) istraživanja ovih jedinjenja u različitim delovima životne sredine su se intenzivirala zbog njihovih toksičnih efekata koji utiču na endokrini, reproduktivni i imunološki sistem [5]. Mnoge zemlje širom sveta zahtevaju informacije ili podatke o poreklu kontaminacije i pravcu razvoja zagađenja kako bi mogle da odaberu ili oblikuju buduću ekološku politiku koja će smanjiti globalnu brigu u vezi sa perzistentnim, bioakumulativnim i toksičnim jedinjenjima [1].

Široka upotreba OCPs u poljoprivredi privukla je veliku pažnju poslednjih decenija, zbog njihove toksičnosti, otpornosti na razgradnju, kao i podložnosti bioakumulaciji i biomagnifikaciji u životnoj sredini. OCPs su među najopasnijim POPs, predstavljajući ozbiljnu pretnju po životnu sredinu [6]. U ovom radu, lindan i endosulfan su odabrani kao model jedinjenja OCPs. Lindan (1,2,3,4,5,6-heksahlorocikloheksan (HCH)) široko se koristio u poljoprivredi za suzbijanje insekata i štetočina. Klasifikovan je kao kancerogen i teratogen, te može izazvati ozbiljne poremećaje po ljudsko zdravlje. Iako je upotreba lindana značajno smanjena i zabranjena u mnogim zemljama širom sveta, i dalje se može pronaći u svim segmentima životne sredine, uključujući vodu, zemljište i sediment, zbog njegove perzistencije. Detektovan je u različitim izvorima vode u koncentracijama u opsegu od 0,087 µg/l do 5509 µg/l, što izaziva ozbiljnu zabrinutost za životnu sredinu i zdravlje [7,8]. Endosulfan (6,7,8,9,10,10-heksohloro-1,5,5a,6,9,9a-heksohidro-6,9-metano-2,4,3-benzodioxin-3-oksidi) se javlja u obliku dva izomera α-endosulfan i β-endosulfan. Slično kao i lindan, upotreba endosulfana je zabranjena ili ograničena u nekoliko zemalja. Kao i mnogi OCPs, endosulfan može uzrokovati ozbiljne ekološke i zdravstvene probleme, uključujući neurološke poremećaje, reproduktivne smetnje itd. [9].

Za uklanjanje OCPs iz životne sredine koriste se različite metode, uključujući fizičke, hemijske i biološke tehnike, kao što su adsorpcija, membranski procesi, koagulacija i unapređeni oksidacioni procesi [3].

Biouglj (BC) je prepoznat kao obećavajući materijal bogat ugljenikom, koji može poslužiti kao katalizator u unapređenim oksidacionim procesima (eng. advanced oxidation processes, AOPs) 10. Biouglj nastaje pirolizom biomase u anaerobnim uslovima, a njegova mikroporozna struktura i velika specifična površina čine ga izuzetno efikasnim u uklanjanju različitih organskih zagađujućih supstanci. Brza i laka priprema, ekološki prihvatljiva priroda, ponovna upotreba i isplativost su još neke od prednosti biouglja. Za dobijanje biouglja se koriste različite sirovine, uključujući otpad iz šumarstva i drvne industrije, ostatak useva iz poljoprivrede (lišće, kore ploda i stabla, stabljike), čvrsti komunalni i industrijski otpad (prehrambeni otpad) itd. Ove vrste otpada su veoma rasprostranjene širom sveta, i ne recikliraju se uvek ili ne odlažu na odgovarajući način [11].

Kao aktivator persulfata (PS), biouglj efikasno doprinosi razgradnji organskih zagađujućih supstanci, verovatno zbog velikog broja funkcionalnih grupa koje sadrže kiseonik. U poređenju sa tradicionalnim AOPs, koji generišu hidroksilne radikale (HO^\bullet), sulfatni radikali (SO_4^\bullet) formirani u biouglj/persulfat (BC-PS) sistemu imaju veći redoks potencijal, širi opseg pH vrednosti za reakcije i duži polужivot u odnosu na HO^\bullet [11].

U skladu sa gore navedenim, cilj ovog rada se bazirao na ispitivanju uticaja temperature pirolize na dobijanje biouglja iz biomase poreklom od drveta i pšenične slame i efikasnosti primene biouglja kao katalizatora persulfata u cilju uklanjanja smeše pesticida iz površinske vode.

MATERIJALI I METODE

HEMIKALIJE I REAGENSI

U eksperimentima su korišćeni sledeći standardi: lindan Pestanal® (CAS No. 58-89-9, Fluka); β -endosulfan Pestanal® (CAS No. 33213-65-9, Sigma Aldrich); kalijum persulfat ACS reagens (PS, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, CAS No. 7727-21-1, Sigma Aldrich) i natrijum tiosulfat pentahidrat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CAS No. 10102-17-7, Sigma Aldrich). Organski rastvarači metanol (MeOH , CH_3OH , CAS No. 67-56-1, J.T. Baker®) i heksan (C_6H_{14} , CAS No. 110-54-3, J.T. Baker®).

PRIPREMA BIOUGLJA

Za potrebe eksperimenta korišćene su dve vrste biomase: drvo (BW) i pšenična slama (WS). Materijali su sušeni u pećnici na 60°C tokom 24h, zatim stavljani u peć (*Nabertherm*, Nemačka). Uzorci su podvrgnuti pirolizi u inertnoj atmosferi (argon), sa protokom inertnog gasa od 80 l/h. Brzina zagrevanja je bila $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Nakon sporog procesa pirolize koji je trajao oko 1h, pirolizovani materijal je ostavljen da se postepeno ohladi do sobne

temperature da bi se dobio biougalj. Materijal je pirolizovan na temperaturi od 400°C i 700°C. Prvobitno formirani pepeo je odvojen prosejavanjem, a fragmenti biougla su samleveni. Pre eksperimenata, dobijeni biougalj je prosejan da bi se postigla ujednačena veličina čestica. Uzorci su označeni kao BW400, BW700, WS400 i WS700.

DIZAJN EKSPERIMENTA

Priprema vodenog matriksa. Ispitivanja su izvršena u površinskoj vodi, sledećih karakteristika: pH vrednost od 7,30; UV_{254} od 0,116 cm^{-1} ; ukupan organski ugljenih (TOC) od 1,98 mg C/l; hemijska potrošnja kiseonika (HPK) od 18,5 mg O_2 /l; ukupan azot od 0,930 mg N/l; ukupan fosfor od 0,361 mg P/l i amonijak od 1,05 mg N/l. Površinska voda je obogaćen sa lindanom i β -endosulfan kako bi početna koncentracija ciljnih jedinjenja u vodi iznosila oko 100 $\mu g/l$. Tako pripremljen vodeni matriks je podvrgnut adsorpcionim i katalitičkim eksperimentima.

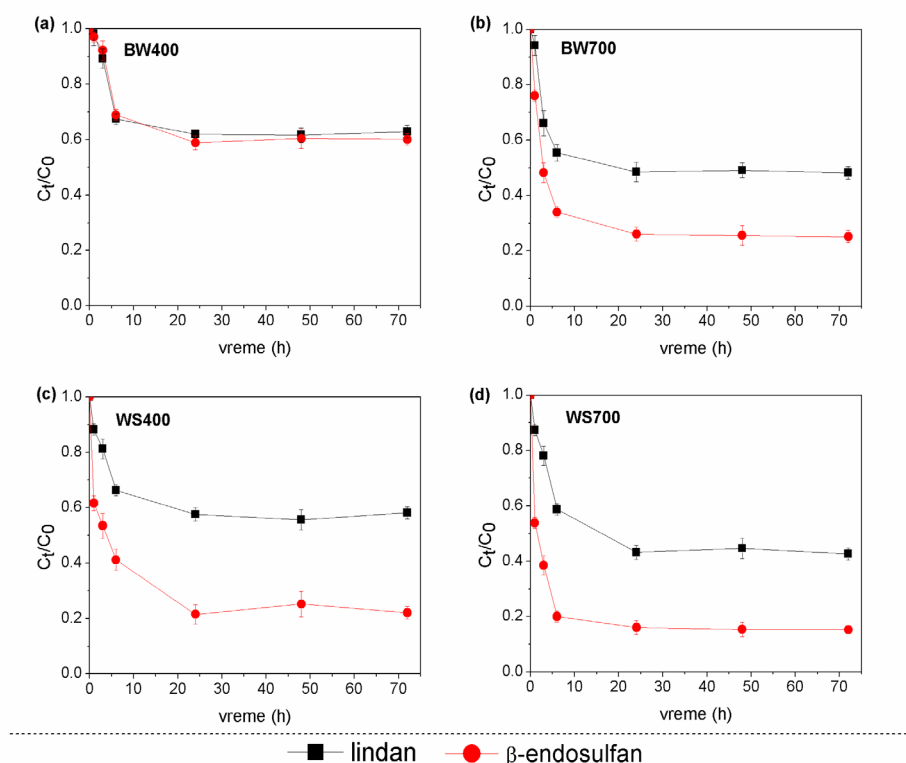
Eksperimenti adsorpcije i katalitičke degradacije su izvedeni na sobnoj temperaturi ($25 \pm 1^\circ C$) i postavljeni na sledeći način: u staklene vijale od 60 ml odmerena je određena masa biougla (10 mg), dodato 50 ml vode u koji je prethodno spajkovana smeša pesticida. Za katalitičke eksperimente reakcija započeta dodatkom persulfata u koncentraciji od 3 mM. Potom su vijale postavljene na šejker (IKA® *Orbital Shaker KS501 Digital, Staufen im Breisgau, Nemačka*) na 180 rpm. U određenim vremenskim intervalima, uzorci su filtrirani kroz celulozni nitrarni filter papir (0,45 μm , Sartorius, SAD) i reakcija je zaustavljena dodatkom 0,01 M $Na_2S_2O_8$. Eksperimenti su izvedeni pri pH $7,0 \pm 0,2$ i reakcionom vremenu od 4h.

GC/MS sistem. Koncentracija ciljnih jedinjenja u uzorcima vode je analizirana nakon tačno-tečne ekstrakcije sa heksanom korišćenjem gasnog hromatografa sa masenim detektorom (Agilent Technologies 7890A *Gas Chromatograph/5975C Mass Spectrometer, Santa Clara, CA, USA*), koristeći kapilarnu kolonu DB-5MS (30 m \times 0.25 μm \times 0.25 μm , J&W Scientific, Santa Clara, CA, USA).

REZULTATI I DISKUSIJA

Za utvrđivanje mehanizama adsorpcije pesticida na biougljevima poreklom od biomase drveta i pšenične slame bilo je neophodno sprovesti ispitivanje kinetike adsorpcije, kao i utvrditi vreme neophodno za uspostavljanje adsorpciono-desorpcione ravnoteže. Kinetika adsorpcije praćena je tokom 72h u cilju ispitivanja adsorpcionog potencijala ciljnih pesticida na odabranim adsorbentima. Na osnovu prikazanih rezultata može se uočiti da do uspostavljanja adsorpciono-desorpcione ravnoteže oba pesticida na odabranim materijalima dolazi nakon 24h (slika 1). Dobijeni

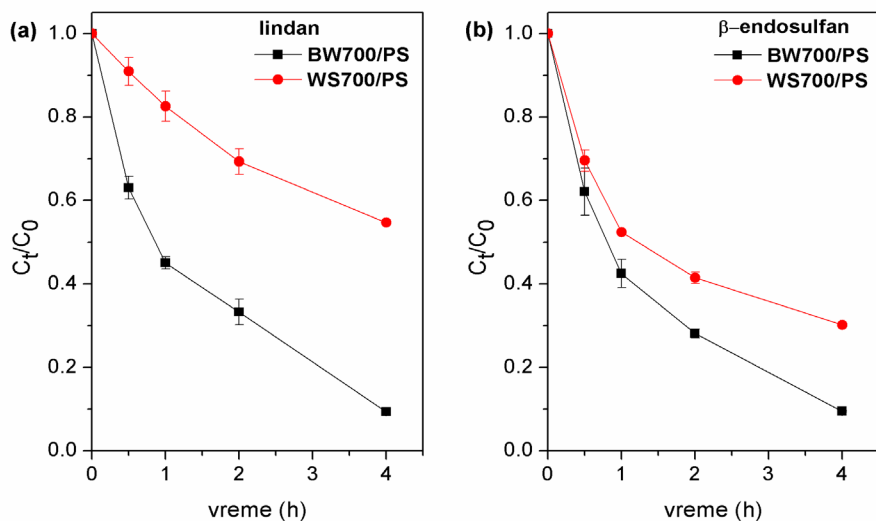
rezultati ukazuju da na temperaturi pirolize od 400°C, efikasnost uklanjanja lindana je bila oko 42% za sve materijale, dok je za endosulfan bila do 78% u WS400. Međutim, kada je temperatura pirolize povećana na 700°C, efikasnost uklanjanja raste na 56% za linden i 84% za endosulfan. Ovi rezultati pokazuju da je biouglj proizveden na višoj temperaturi od 700°C efikasniji u uklanjanju smeše pesticida i ima veći kapacitet adsorpcije za ciljna jedinjenja. Prema tome, za dalja ispitivanja korišćen je biouglj dobijen na višoj temperaturi.



Slika 1. Kinetika adsorpcije pesticida na biouglju poreklom od (a, b) drvene biomase i (c, d) pšenične slame

Figure 1. Kinetics of adsorption of pesticides on biochar originating from (a, b) wood biomass and (c, d) wheat straw

Rezultati ispitivanja procene efikasnost BC/PS sistema u površinskoj vodi su prikazani na slici 2. BW700/PS sistem se pokazao znatno efikasnijim, pri čemu je postignuto više od 90% uklanjanja oba pesticida. Kada je biouglj WS700 kombinovan sa persulfatom, postignute stope razgradnje bile su 45% za linden i 70% za endosulfan.



Slika 2. Katalitička degradacije pesticida u realnom vodenom matriksu
Figure 2. Catalytic degradation of pesticides in a real water matrix

Razlog smanjenoj efikasnosti WS700/PS sistema tokom degradacije pesticida može se pripisati činjenici da prirodno prisutne komponente u vodi kao što su organska materija i neorganski joni (npr. $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, Cl^- , $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$) ispoljavaju veći inhibitorski efekat nego u BW700/PS procesu. Naime, navedene komponente mogu da stupe u interakciju sa generisanim radikalima, smanjujući broj slobodnih radikala dostupnih da reaguju sa ciljnim jedinjenjima. Na osnovu dobijenih rezultata i isplativosti biouglja, potvrđeno je da BW700/PS sistem može biti perspektivniji za tretman površinske vode, što se pripisuje strukturi BW700 biouglja. Zbog bogate porozne strukture i više isparljivih materija proizvedenih na višoj temperaturi, BW700 je pokazao veću specifičnu površinu ($284 \text{ m}^2/\text{g}$) u poređenju sa WS700 ($80,8 \text{ m}^2/\text{g}$) sugerišući da bi mogao biti efikasniji sorbent za organske zagađujuće supstance, pružajući bolji pristup aktivnim mestima.

ZAKLJUČAK

Generalno, biouglj dobijen iz drve biomase i pšenične slame pokazuje veliki

potencijal tokom tretmana površinske vode, dok efikasnost oba tipa biouglja zavisi od njihovih fizičko-hemijskih svojstava. Na osnovu dobijenih rezultata može se potvrditi da više temperature pirolize uzrokuju veću razgradnju biomase, što rezultuje poroznijom strukturom biouglja.

To povećava njegov potencijal za uklanjanje širokog spektra organskih zagađujućih supstanci iz vode. BW700/PS sistem se u primenjenim eksperimentima pokazao efikasnijim nego WS700/PS, što ga čini korisnim materijalom za primenu u prečišćavanju vode, čime se ne samo poboljšava kvalitet vode, već se doprinosi održivom upravljanju resursima.

ZAHVALNICA

Ovo istraživanje sprovedeno je uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, #10810, Sustainable solutions in environmental chemistry: exploring biochar potential-EnviroChar.

LITERATURA

1. B. Sanli, K. Gedik, A. Birgul, P.B. Kurt-Karakus, *Chemosphere*, 371, 144038 (2025)
2. B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, *Water Research*, 72, 3-27 (2015)
3. C.N. Rani, S. Karthikeyan, *International Journal of Environmental Technology and Management*, 19 (5-6), 392-431 (2016)
4. R. Sivaranjane, P.S. Kumar, P.S., *Environmental Technology and Innovation*, 23, 101741 (2021)
5. R.P. Schwarzenbach, T. Egli, T.B. Hofstetter, U. Von Gunten, B. Wehrli, *Annual Review of Environment and Resources*, 35, 109-136 (2010)
6. C. Femina Carolin, T. Kamalesh, P. Senthil Kumar, G. Rangasamy, *Environmental Pollution*, 333, 122114 (2023)
7. S. Wacławeka, D. Silvestri, P. Hrabak, V.V.T. Padil, R. Torres-Mendieta, M. Wacławek, M. Cerník, D.D. Dionysiou, *Water Research*, 162, 302-319 (2019)
8. Keshu, M. Rani, U. Shanker, *International Journal of Biological Macromolecules*, 268, 131535 (2024)
9. Y. Wu, Y. Lv, J. Jin, Y. Fan, R. Li, J. Bao, J. Jiang, J. Han, Y. Wang, *Emerging Contaminants*, 10, 100379 (2024)
10. Z. Zeng, A. Umeh, G.A. Iyengar, F. Qi, R. Naidu, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12 (6), 114262 (2024)
11. M. Afshar, S. Mofatteh, *Results in Engineering*, 23, 102433 (2024)

