

KONCEPCJA USUWANIA WYBRANYCH PESTYCYDÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH Z ZASTOSOWANIEM ADSORBENTÓW MINERALNO-UWĘGLONYCH

Milena Górską¹

¹Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Absolwent Uniwersytetu Radomskiego na kierunku Technologia Chemiczna (2023)

Streszczenie – Niniejsza praca dotyczy opracowania technologii umożliwiającej zastosowanie odnawialnych materiałów pochodzenia roślinnego do wytwarzania adsorbentów pozwalających na usuwanie wybranych pestycydów z roztworów wodnych. W tym celu przeprowadzono wstępne badania obejmujące dobór surowców do opracowania odpowiednio wydajnych adsorbentów. Założono, że będą to materiały mineralno-uwęglone, do których produkcji wykorzystano, m.in. haloizyt oraz odpady owocowe. Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono, że możliwe jest efektywne usuwanie pestycydu z roztworu wodnego przy pomocy adsorbentów zawierających węgiel i haloizyt surowy (C-HS) w stosunku wagowym 9:1 oraz węgiel i haloizyt nanorurkowy (C-HNR) w stosunku wagowym 9:1, wytworzonych w temperaturze 800 °C. Skuteczność ich działania wynosi odpowiednio 96,99 % i 96,34 % dla masy 0,2 g w roztworze wodnym.

Słowa kluczowe – adsorbent, adsorpcja, haloizyt, pestycyd, diuron

I. WSTĘP

Działalność gospodarcza człowieka jest źródłem postępującego zanieczyszczenia środowiska naturalnego, co ma zdecydowany wpływ na niekorzystne zmiany klimatyczne zachodzące na Ziemi. Ich konsekwencje skutkują pogorszeniem jakości życia ludzi, co może również prowadzić do migracji ludności, związanych z tym kryzysów i innych niekorzystnych zjawisk. Ważnym elementem działalności człowieka jest również rolnictwo, które znacząco wpływa na życie społeczeństwa i jego dobrostan. W tym celu wymagane jest uzyskanie odpowiednio wysokiej efektywności produkcyjnej, co najczęściej nie jest możliwe bez stosowania odpowiednich środków ochrony roślin. Ich użycie w rolnictwie jest różnicowane w zależności od uwarunkowań określonych krajów. Jednak obserwuje się, że wzrostowi produkcji rolniczej towarzyszy adekwatny wzrost zapotrzebowania na różne środki ochrony roślin. Ich zastosowanie faktycznie przyczynia się do zwiększenia efektywności produkcji rolniczej, ale z drugiej strony stanowi to zagrożenie dla środowiska naturalnego, wpływając negatywnie na jakość wód, bioróżnorodność, a także zdrowie i życie człowieka [1]. Zauważono, że pestycydy używane w produkcji rolnej przenikają do gleby, a następnie wód powierzchniowych, co należy rozpatrywać jako ich zanieczyszczenie. Zostało to potwierdzone w licznych badaniach, np. [2 - 4]. Biorąc to pod uwagę rozwijane są technologie, które umożliwiają ograniczenie negatywnych skutków opisanej działalności rolniczej na środowisko naturalne. W tym zakresie prowadzone są badania nad sposobami usuwania pestycydów z zasobów wodnych [5]. W szczególności jest to realizowane poprzez stosowanie metod biologicznych,

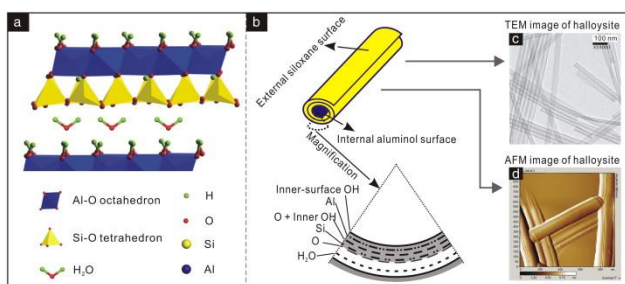
chemicznych oraz fizycznych. Do metod biologicznych należy biodegradacja z wykorzystaniem osadu czynnego oraz mikroorganizmów, takich jak grzyby lub bakterie. Metody chemiczne wykorzystują procesy elektrochemiczne oraz zaawansowane procesy utleniania, natomiast fizyczne polegają na filtracji, technikach membranowych oraz adsorpcji [5]. Techniki filtracji membranowej są szeroko stosowane w systemach oczyszczania ścieków, gdzie mogą być wdrożone na różnych etapach uzdatniania wody. Typ filtracji zależy od rodzaju zanieczyszczeń, ich stężenia oraz jonów występujących w roztworze, przykładowo membrany do nanofiltracji o wielkości porów wynoszącej 10^{-3} i 10^{-2} μm używane są do usuwania bakterii, wirusów oraz dużych cząsteczek organicznych [5]. Membrany mogą być wykonane z różnych materiałów, przykładowo w badaniach [6] użyto cienkowarstwowej kompozytowej membrany poliamidowej do odwróconej osmozy. Wykazano, że dla dwóch pestycydów tj. diuronu i izoproturonu można osiągnąć wysoką separację. Inną rozwijaną technologią usuwania pestycydów obecnych w wodzie jest zastosowanie adsorbentów. Opierają się one na adsorpcji, czyli dobrze znanej i powszechnie stosowanej metodzie oczyszczania wody. Skuteczność działania adsorbentu zależy od jego powierzchni właściwej, porowatości oraz rodzaju i ilości grup funkcyjnych. Wśród często badanych adsorbentów można wskazać substancje pochodzenia: mineralnego, węglowego (węgle aktywne) i polimerowego [5]. Wadą tej technologii jest m.in. to, że bazuje ona na adsorbentach, których wytwarzanie nie jest w pełni przyjazne środowisku naturalnemu i wymaga zużycia energii oraz przetworzenia surowców, co skutkuje powstaniem tzw. śladu węglowego. Biorąc to pod uwagę, jednym z kierunków

rozwojowych w tym obszarze jest m.in. poszukiwanie nowych materiałów, z których można uzyskać adsorbenty o korzystnych parametrach środowiskowych. Z tego powodu coraz częściej zwraca się uwagę na surowce, które można traktować jako odnawialne i których użycie nie ma negatywnego wpływu na środowisko. Tego rodzaju kierunek rozwojowy adsorbentów coraz częściej jest przedmiotem badań, np. w publikacji [7] opisano zastosowanie bioadsorbentów, do których należą polisacharydy, takie jak: alginian, celuloza, skrobia, chitozan oraz gumy pochodzenia naturalnego. Do ich istotnych zalet należą łatwa dostępność i niski koszt. Wskazuje to na korzyści wynikające z zastosowania surowców odnawialnych do wytwarzania adsorbentów. Było to również inspiracją dla podjęcia własnych badań z tego obszaru, które nie są powszechnie realizowane w skali kraju.

II. CHARAKTERYSTYKA HALOIZYTU

Haloizyt można scharakteryzować jako minerał o wzorze sumarycznym $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, należący do grupy kaolinitu. Posiada on warstwy tetraedryczne i oktaedryczne ułożone w stosunku (1:1), pomiędzy którymi występują cząsteczki wody, co odróżnia go od kaolinitu. W przypadku gdy liczba cząsteczek wody wynosi ($n = 2$) można mówić o uwodnionej postaci minerału, zwanej jako haloizyt ($10 \text{ \AA}$), w której pojedyncza warstwa cząsteczek wody znajduje się w odległości wynoszącej $10 \text{ \AA}$. Odwodniona wersja omawianego minerału nazywana jest haloizytem ($7 \text{ \AA}$). Utrata cząsteczek wody może być uzyskana w wyniku ogrzewania lub przebywania w środowisku próżniowym [8, 9].

Minerał ten występuje w formie sferycznej, płytkowej oraz rurkowej (HNT), która jest najbardziej rozpowszechniona w przyrodzie. W wyniku uwodnienia wiązań (Si-O) i (Al-O) oraz niedopasowania sieci tetraedrycznych (SiO_4) i oktaedrycznych (AlO_6) zmniejszają się oddziaływania pomiędzy sąsiednimi warstwami, co powoduje wyginanie się warstw i tworzenie rurkowej morfologii, co zostało pokazano na rysunku 1 [8].



Rys. 1. Struktura krystaliczna haloizytu ($10 \text{ \AA}$) (a), widok cząsteczki (b), obrazy mikroskopowe TEM (c) oraz AFM (d) haloizytu [8]

Haloizyt występuje powszechnie w wielu miejscach na świecie, takich jak USA, Chiny, Australia, Nowa Zelandia, Brazylia, Meksyk, a także Polska, co przekłada się na łatwą dostępność tego materiału i zasadność zastosowania go w badaniach. W zależności od miejsca występowania różni się morfologią i właściwościami fizykochemicznymi [9].

Wyżej wymieniony minerał posiada właściwości, takie jak duża powierzchnia właściwa i porowatość, które umożliwiają mu adsorpcję zarówno gazów jak i cieczy. Ponadto materiał ten jest biokompatybilny i wykazuje się brakiem toksyczności. Do jego głównych zalet należy możliwość modyfikacji powierzchni wewnętrznej oraz zewnętrznej, co przekłada się na uzyskanie lepszej adsorpcji zanieczyszczeń. Znajduje zastosowanie do adsorpcji jonów metali ciężkich, barwników, jonów amonowych a także pestycydów [8, 10]. Sposób w jaki oddziałuje z badanymi substancjami był tematem wielu badań. Przykładowo w pracy [11] zbadano za pomocą modelowania teoretycznego sposób łączenia się pestycydów, tj. diuronu i atrazyny z powierzchnią haloizytu. Potwierdzono, że badane cząsteczki były w stanie przyłączać się do wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni minerału.

III. CHARAKTERYSTYKA DIURONU JAKO WYBRANEGO PESTYCYDU

Diuron (DCMU) jest to biała, krystaliczna substancja o wzorze sumarycznym $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ i masie molowej wynoszącej $233,09 \text{ g/mol}$. Rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, ale ma słabą rozpuszczalność w wodzie, tj. $37,4 \text{ mg/L}$ w $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [12]. Używany jest jako inhibitor fotosyntezy do usuwania chwastów w uprawach rolniczych, przez co klasyfikowany jest wśród pestycydów jako herbicyd. Po bezpośrednim kontakcie powoduje podrażnienia skóry, oczu i nosa, ponadto potwierdzono, że jego metabolity są toksyczne w komórkach pochodzenia ludzkiego [13]. Z tego powodu konieczność usuwania tej substancji z roztworów wodnych jest niezwykle istotna.

IV. CEL PRACY

Celem pracy było opracowanie technologii wytwarzania wybranych adsorbentów mineralno-węglonych, z wykorzystaniem do tego celu odnawialnych materiałów pochodzenia roślinnego. Następnie w ramach badań własnych oceniono efektywność wytworzonych adsorbentów w procesie usuwania pestycydów z roztworów wodnych.

V. MATERIAŁY I METODY

Do wytworzenia adsorbentu wykorzystano minerał haloizyt w dwóch postaciach: surowej (HS), pochodzący z kopalni „Dunino” koło Legnicy oraz nanorurek (HNR) z firmy Sigma Aldrich. Dodatkowo zastosowano odpady owocowe, a w szczególności wytloki jabłkowe, będące produktem ubocznym powstającym podczas wytwarzania soku oraz koncentratu jabłkowego w zakładach przetwórstwa owocowo-warzywnego.

Po wytworzeniu adsorbentu poddano ocenie jego skuteczność w zakresie usuwania wybranego pestycydu tj. diuronu (Sigma Aldrich). Do badań wybrano właśnie ten pestycyd, gdyż jest on powszechnie stosowany jako środek ochrony roślin.

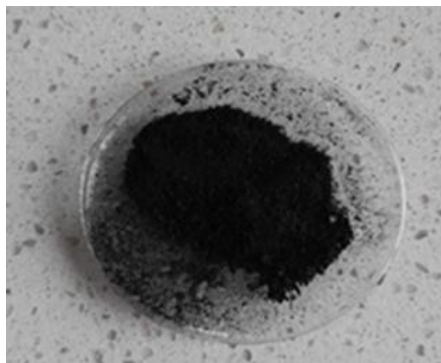
W pierwszym etapie procesu technologicznego wytworzenia adsorbentu odpady owocowe suszono przez 1 godzinę w temp. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ w celu usunięcia wody.

Następnie zmieszano je z haloizytem w moździerzu i poddano wygrzewaniu w odpowiednim naczyniu umieszczonym w piecu, który rozgrzewano do temperatury docelowej wynoszącej 500 oraz 800 °C, z przyrostem tej temperatury wynoszącym 5 °C/min. Próbkę wygrzewano w zadanej, docelowej temperaturze przez 1 godzinę. W ten sposób uzyskano dwa rodzaje adsorbentów, podlegających dalszej ocenie ich skuteczność w zakresie usuwania pestycydu z wodnego roztworu. Widok pieca użytego do badań przedstawiono na (rys. 2.).



Rys. 2. Piec użyty do syntezy mineralno-węglonych adsorbentów

Wytworzono 4 rodzaje adsorbentów, tj. C-HNR 9:1 (500°C), C-HS 9:1 (500°C), C-HNR 9:1 (800°C) oraz C-HS 9:1 (800°C). Zdjęcie gotowego adsorbentu przedstawiono na (rys. 3.).



Rys. 3. Widok wytworzonego adsorbentu mineralno-węglonego

VI. METODOLOGIA OCENY ZAKŁADANEJ FUNKCJONALNOŚCI ADSORBENTU

W celu określenia skuteczności usuwania diuronu z roztworów wodnych przez wytworzone adsorbenty wykorzystano wyniki pomiaru absorbancji uzyskane przy użyciu spektrofotometru UV-VIS Shimadzu UV-1800, którego widok pokazano na (rys. 4.). Absorbancję mierzono dla długości fali wynoszącej 248 nm, która jest typowa dla diuronu.



Rys. 4. Widok spektrofotometru UV-VIS Shimadzu UV-1800 wykorzystanego w badaniach własnych

Przygotowano roztwór diuronu o stężeniu 20 mg/dm³. Następnie odważono po 0,05; 0,1 i 0,2 g badanego adsorbentu i wprowadzono go do kolby miarowej. W kolejnym etapie dodano do niej 50 ml wcześniej przygotowanego roztworu diuronu i całość umieszczono na wytrząsarce w celu dokładnego wymieszania. Po upływie 24 godzin zmierzono absorbancję roztworu wyjściowego, tj. diuronu o stężeniu 20 mg/dm³ oraz roztworów, w których rozproszone adsorbenty.

W oparciu o tak wykonany pomiar absorbancji wyznaczono stężenia (C_e) badanych roztworów diuronu. W tym celu wykorzystano następującą zależność:

$$\frac{A_e}{A_0} = \frac{C_e}{C_0} \quad (1)$$

gdzie:

A_0 – absorbancja roztworu wyjściowego, -

A_e – absorbancja badanego roztworu, -

C_0 – stężenie roztworu wyjściowego, mg/dm³,

C_e – stężenie badanego roztworu, mg/dm³.

Na tej podstawie oceniono wpływ rodzaju oraz masy adsorbentu na stopień usuwania diuronu z roztworu wodnego (% R). Wartości stopnia usuwania wyznaczono wykorzystując w tym celu równanie [14]:

$$\%R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

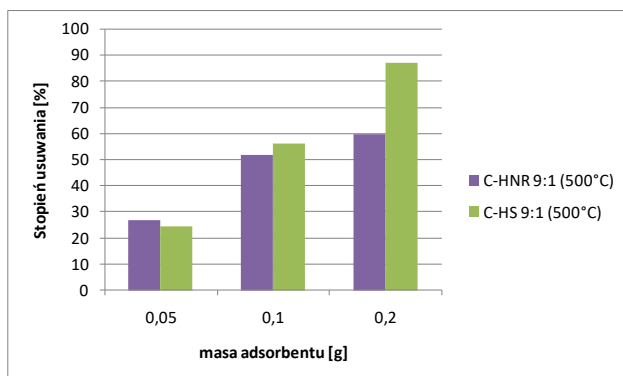
%R – stopień usuwania (efektywność), %

C_0 – stężenie roztworu wyjściowego, mg/dm³,

C_e – stężenie badanego roztworu, mg/dm³.

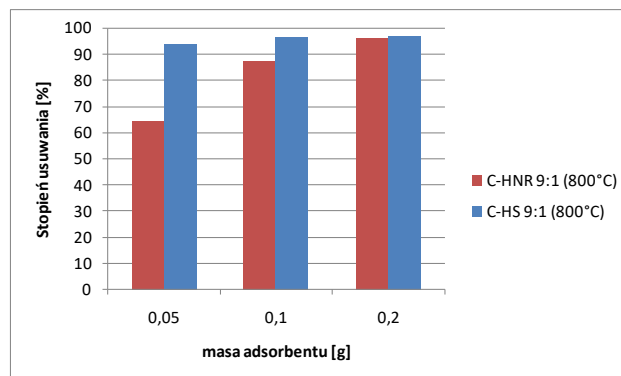
VII. PRZYKŁADOWE WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH

Na (rys. 5.) przedstawiono zależność pomiędzy wartością wskaźnika efektywności usuwania pestycydu z roztworu wodnego oraz masą adsorbentu w tym roztworze. Uzyskane zależności otrzymano dla adsorbentów wytworzonych w temperaturze 500 °C. Zauważono, że efektywność oczyszczania wody z pestycydu systematycznie rośnie wraz z większą masą adsorbentu w wodzie. Maksymalną efektywność usuwania pestycydu równą 87,25% uzyskano dla masy 0,2 g C-HS 9:1. Natomiast w przypadku adsorbentu C-HNR 9:1 ta efektywność była nieco niższa i wyniosła 59,94 %.



Rys. 5. Wpływ masy adsorbentu uzyskanego w temperaturze 500 °C na stopień usuwania pestycydu (stężenie roztworu diuronu: 20 mg/dm³, czas kontaktu: 24 h, temperatura badania: 25 °C)

W badaniach wytworzono również adsorbenty, które uzyskano w maksymalnej temperaturze wypieku wynoszącej 800 °C. Efektywność tych adsorbentów w zakresie usuwania pestycydu przedstawiono na (rys. 6.). W porównaniu do rezultatów zaprezentowanych na (rys. 5.) widoczne jest, że odpowiednio większa skuteczność ich działania jest widoczna już od najmniejszych mas tj. 0,05 g. Największą wartość stopnia usuwania zaobserwowano dla masy wynoszącej 0,2g dodatku adsorbentu do roztworu wodnego. Efektywność wyniosła wtedy 96,99% dla adsorbentu C-HS 9:1 oraz 96,34% dla adsorbentu C-HNR 9:1. W przypadku C-HS 9:1 wzrost masy tego adsorbentu w roztworze wodnym nie prowadzi do znaczącego przyrostu efektywności jego działania. W tym aspekcie można potwierdzić, że jest on korzystniejszy niż adsorbenty wytworzone w temperaturze 500 °C.



Rys. 6. Wpływ masy adsorbentu uzyskanego w temperaturze 800 °C na stopień usuwania pestycydu (stężenie roztworu diuronu: 20 mg/dm³, czas kontaktu: 24 h, temperatura badania: 25 °C)

VIII. WNIOSKI

Odpady owocowe mogą stanowić przyjazny środowisku naturalnemu surowiec do produkcji adsorbentów mineralno-węglonych.

W ramach przeprowadzonych badań wykazano skuteczność opracowanego adsorbentu do usuwania wybranego pestycydu (diuron).

Adsorbenty wytworzone w wyższej temperaturze są odpowiednio skuteczniejsze w usuwaniu pestycydów z wody. Może to być spowodowane większą powierzchnią rozwiniętą tych adsorbentów, które wytworzono w wyższych temperaturach. Weryfikacja tego wniosku wymaga jednak dodatkowych badań w celu potwierdzenia takiej tezy.

Warto kontynuować podjęte badania w zakresie efektywności działania adsorbentu również w odniesieniu do innych pestycydów.

ABSTRACT

This study focuses on developing a technology that enables the use of renewable plant-based materials to produce adsorbents capable of removing selected pesticides from aqueous solutions. To achieve this, research was conducted to select raw materials for the development of highly efficient adsorbents. It is assumed that these will be mineral-carbonized materials, produced using halloysite and fruit waste. Based on the obtained results, it was found that effective removal of pesticides from aqueous solutions is possible using adsorbents containing carbon and raw halloysite (C-HS) in a mass ratio of 9:1 and carbon and halloysite nanotubes (C-HNR) in a mass ratio of 9:1, produced at a temperature of 800 °C. Their effectiveness is 96.99% and 96.34%, respectively, for a mass of 0.2 g in an aqueous solution.

Key words: adsorbent, adsorption, halloysite, pesticide, diuron

BIBLIOGRAFIA

- [1] Nicolopoulou-Stamati P., Maipas S., Kotampasi C., Stamatis P., Hens, L., *Chemical Pesticides and Human Health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture*, „Frontiers in public health” 2016, Tom 4.
- [2] Tang F.H.M., Lenzen M., McBratney A., Maggi F., *Risk of pesticide pollution at the global scale*, „Nature Geoscience” 2021, Tom 14, 206-210.
- [3] Syafrudin M., Kristanti R.A., Yuniarto A., Hadibarata T., Rhee J., Al-Onazi W.A., Algarni T.S., Almarri A.H., Al-Mohaimed A.M., *Pesticides in Drinking Water - A Review*. „International Journal of Environmental Research and Public Health” 2021, 18(2), 468.
- [4] Mosalaei Rad S., Ray A., Barghi S., *Water Pollution and Agriculture Pesticide*. „Clean Technologies” 2022, 4, 1088-1102.
- [5] 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” 2020, Tom 19.
- [6] Mehta R., Brahmbhatt H., Saha N.K., Bhattacharya A., *Removal of substituted phenyl urea pesticides by reverse osmosis membranes: Laboratory scale study for field water application*, „Desalination” 2015, Tom 358, 69-75.
- [7] Fakhri V., Jafari A., Layaei Vahed F., Su C.H., Pirouzfard V., *Polysaccharides as eco-friendly bio-adsorbents for wastewater remediation: Current state and future perspective*, „Journal of Water Process Engineering” 2023, Tom 54.
- [8] Yuan P., Tan D., Annabi-Bergaya F., *Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects*, „Applied Clay Science” 2015, Tom 112–113, 75-93.
- [9] Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B.K.G., Pedroso Righi D., Delvaux B., *Halloysite clay minerals - A review*, „Clay Minerals - CLAY MINER.” 2005, Tom 40, 383-426.
- [10] Anastopoulos I., Mittal A., Usman M., Mittal J., Yu G., Núñez-Delgado A., Kornaros M., *A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater*, „Journal of Molecular Liquids” 2018, Tom 269, 855-868.
- [11] Gianni E., Moreno-Rodríguez D., Jankovič L., Scholtzová E., Pospíšil M., *How herbicides like atrazine and diuron interact with the spiral halloysite structure*, „Journal of Environmental Chemical Engineering” 2022, Tom 10(6).
- [12] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3120> (dostęp: 20.05.2024).
- [13] Mohammed A.M., Huovinen M., Vähäkangas K.H., *Toxicity of diuron metabolites in human cells*, „Environmental Toxicology and Pharmacology” 2020, Tom 78.
- [14] Szczepanik B., Słomkiewicz P., Garnuszek M., Czech K., *Adsorption of chloroanilines from aqueous solutions on the modified halloysite*, „Applied Clay Science” 2014, Tom 101, 260-264.