

ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ГЛІФОСАТУ ВУГЛЕЦЕВИМИ СОРБЕНТАМИ

Віра Сабадаш

професор кафедри екології та збалансованого природокористування

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна, 79013, virasabadash@gmail.com

ORCID: 0000-0002-6091-4053

Олег Коновалов

аспірант кафедри екології та збалансованого природокористування

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна, 79013, oleg.v.konovvalov@lpnu.ua

ORCID: 0000-0003-0735-7603

Статтю присвячено дослідженню адсорбції гліфосату вуглецевими сорбентами з метою встановлення оптимальних умов та параметрів для ефективного видалення цього пестициду з водних джерел. У цьому дослідженні розглянуто вуглецеві нанотрубки та їхні характеристики, вплив різних параметрів на процес адсорбції гліфосату та способи оптимізації цього процесу. Нами отримано вихідні криві при температурі $+20 (\pm 0,5)^\circ\text{C}$. Отримані результати не лише дають змогу розуміти механізм адсорбції, а й вказують на можливість використання вуглецевих сорбентів як ефективного засобу для очищення водних ресурсів від цього небезпечного пестициду.

Результати досліджень можуть бути корисними для визначення тривалості забруднення природних вод пестицидами, а також для визначення джерела забруднення. Детальне вивчення адсорбційних властивостей вуглецевих матеріалів може відкрити нові можливості для створення ефективних систем очищення водних середовищ від гліфосату та інших пестицидів.

Ключові слова: адсорбція, пестициди, підземні води, охорона навколишнього середовища.

Вступ. У зв'язку зі зростаючим впливом антропогенної діяльності на навколишнє середовище та здоров'я людей пошук методів ефективного видалення пестицидів із водних ресурсів стає критичним завданням. Серед цих пестицидів особливе місце належить гліфосату – широкоспектральному гербіциду, який використовується для боротьби з бур'янами та іншими нежаданими рослинами. Незважаючи на його важливу роль у сільському господарстві, гліфосат потрапляє до навколишнього середовища та може призвести до серйозних екологічних та здоров'язбережувальних проблем.

Однією з перспективних стратегій боротьби з надмірною концентрацією гліфосату у водних середовищах є використання вуглецевих сорбентів. Вуглецеві матеріали завдяки своїй високій поверхневій площі та адсорбційній здатності можуть ефективно утримувати різноманітні забруднюючі речовини, у тому числі гліфосат. Уміст пестицидів і важких металів навколо смітників та полігонів ТПВ у радіусі 2 км переважно перевищує санітарні норми якості ґрунту у 3–10 разів і більше [1]. Гліфосат, який є фосфорно-органічним пестицидом, привернув значну увагу в останні роки через його виявлену канце-

рогенну дію. Технології, спрямовані на видалення гліфосату з навколишнього середовища, особливо з водних джерел, мають велике значення [2]. Гліфосат – один із найбільш вивчених нових забруднювачів у науковій літературі. Його фізичні та хімічні характеристики добре задокументовані в численних базах даних. Проте проблемою для дослідників стає видалення цього пестициду після його використання у сільському господарстві. Однак матеріали, що використовуються для видалення, мають взаємодіяти з молекулою гліфосату для досягнення ефективної адсорбції. Тому такі матеріали, як біовугілля, активоване вугілля, графен, відновлений оксид графену, металеві композиції та подвійні пластинчасті гідроксиди, набувають популярності. Їх висока адсорбційна здатність, швидкість видалення та можливість використання у промислових масштабах роблять їх ефективними засобами для пом'якшення впливу гліфосату на довкілля [2]. У дослідженні [3] були використані карбоксиловані аерогелі з вуглецевих нанотрубок та оксиду графену (сCNTs-GA) за допомогою процесу сублімаційної сушки з метою адсорбції гліфосату. Були досліджені властивості адсорбенту після багаторазового використання та механізм адсорбції сCNTs-GA. Результати дослі-

джен [4] свідчать про можливість багаторазової регенерації адсорбента у понад 20 разів зі збереженням надійних властивостей адсорбції. Максимальна адсорбційна здатність гліфосату за рН 3 була визначена за допомогою моделі ізотерми Ленгмюра (546 мг/г за 298 К). cCNTs-GA проявили сильну спорідненість і здатність до адсорбції гліфосату, що було підтверджено за допомогою коефіцієнта розподілу (Kd).

Рівноважний процес адсорбції відповідав моделі ізотерми Ленгмюра, де дифузія переважно контролювала процес адсорбції всередині частинок. Окрім того, термодинамічний аналіз підтвердив екзотермічну та спонтанну природу адсорбції гліфосату на cCNTs-GA. Адсорбент був успішно використаний для видалення гліфосату зі стічних вод, при цьому cCNTs-GA показали вищу адсорбційну здатність порівняно з іншими адсорбентами. Це свідчить про значний потенціал розробленого адсорбента для використання в процесі відновлення навколишнього середовища.

Метою роботи є дослідження адсорбції пестицидів зі стічної води вуглецевими сорбентами.

Експериментальне дослідження.

Методика дослідження адсорбції пестицидів вуглецевими сорбентами включає кілька етапів, які спрямовані на вивчення процесу адсорбції, визначення його параметрів та оцінку ефективності вуглецевих сорбентів.

Підготовка вуглецевих сорбентів:

Збереження вуглецевих сорбентів у стабільних умовах для уникнення будь-якої зовнішньої забрудненості або зміни їхніх характеристик.

Перед початком досліджень – визначення основних фізико-хімічних параметрів вуглецевих сорбентів, таких як розмір часток, поверхнева площа та пористість.

Підготовка розчинів пестицидів:

Підготовка стандартних розчинів гліфосату з різною концентрацією $C=50$ мг/л.

Використання дистильованої води або референсних розчинів для розводження пестициду.

Проведення експерименту:

Установлення апарату для дослідження адсорбції. Найчастіше використовується колонний тип апарату.

– Заповнення колонки діаметром 0,5 см шаром вуглецевого сорбенту 2.10 см.

– Прокачування розчину гліфосату через колонку з вуглецевим сорбентом із визначеною швидкістю потоку.

Збір та аналіз даних:

Збір проб у виході з колонки кожні 5 хв.

Аналіз концентрації гліфосату у пробах за допомогою методів аналізу, таких як хроматографія або спектроскопія.

Визначення параметрів адсорбції складалося з таких етапів:

– побудова і аналіз ізотерм адсорбції для встановлення залежності між концентрацією гліфосату та його адсорбційною здатністю;

– розрахунок кінетичних параметрів адсорбції, таких як коефіцієнт масообміну та швидкість адсорбції.

Оцінка ефективності сорбентів:

Порівняння ефективності різних вуглецевих сорбентів за допомогою визначених параметрів адсорбції.

Характеристику сорбента наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Технічні характеристики сорбента Multi Walled Carbon Nanotubes(long) Powder 5-15nm MWCNTs

Назва продукту	Багатостінні вуглецеві нанотрубки (довгі)
Зовнішній вигляд	Чорний порошок
Зовнішній діаметр (нм)	5...15нм
Довжина, мкм	10...30мкм
Чистота,%	>95%
SSA	>200 м ² /г
EC = Електропровідність (с/см)	>100
Густина питома	0,27 г/см ³
Густина	~2,1 г/см ³

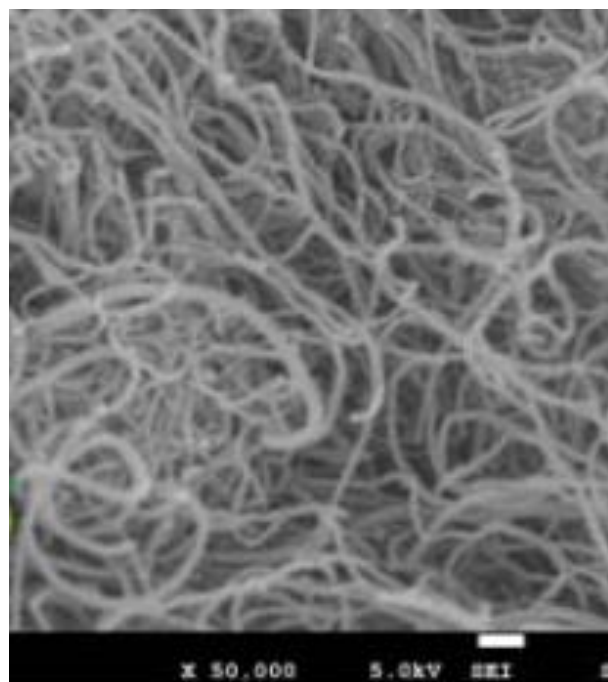


Рис. 1. Мікрофотографія сорбента 1x50

Статистичний аналіз:

Застосування статистичних методів для визначення значущості отриманих результатів та обґрунтування висновків.

Визначення концентрації гліфосату у воді методом рідинної хроматографії (ЖК) є одним зі способів точного і надійного аналізу цього пестициду. Цей метод ґрунтується на розділенні речовин у зразку за допомогою їх взаємодії зі стаціонарною фазою та руху рідинної фази через цю стаціонарну фазу.

Наведемо основні етапи визначення концентрації гліфосату методом рідинної хроматографії.

Підготовка зразка:

Збір зразка води, який має бути аналізований, та можливе його очищення від забруднень.

За необхідності підготовка стандартних розчинів гліфосату з різними відомими концентраціями.

Підготовка приладу:

Налаштування та калібрування хроматографічного приладу. Це включає установку правильних параметрів для руху рідинної фази, температури, об'єму зразка та інших налаштувань.

Розділення зразка:

Зразок уводиться у хроматографічний прилад, який складається зі стаціонарної фази (колонки) та рідинної фази (розчину, який протікає через колонку).

Гліфосат взаємодіє зі стаціонарною фазою та рухається з іншими компонентами розчину через

колонку. Це призводить до розділення гліфосату від інших речовин у зразку.

Детекція та квантифікація:

Після того як речовини розділили у колонці, вони поступають до детектора, який реєструє їх присутність.

Використання стандартних розчинів гліфосату дає змогу побудувати калібрувальну криву, яка встановлює залежність між інтенсивністю сигналу детектора та концентрацією гліфосату.

Аналіз та обробка даних:

Аналіз інтенсивності сигналу детектора для зразка води за допомогою калібрувальної кривої дає змогу визначити концентрацію гліфосату у зразку.

Обчислення концентрації проводили за допомогою програмного забезпечення, яке враховує залежність інтенсивності сигналу від концентрації.

Результати та їх інтерпретація. Для дослідження адсорбції гліфосату забезпечувалася постійна концентрація адсорбату у вихідному розчині. Розподіл пестицидів за висотою колонки змінюється у часі. У початковий момент часу приймали $\tau_0=0$; кінцевий час експерименту $\tau_i \rightarrow \infty$. Фронт розподілу змінювався у часі вздовж лінійної висоти l нерухомого шару. Таким чином, фронт дифузії компоненту рухається в часі по всьому шару сорбента. Результати експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків приведено у вигляді графічної залежності (рис. 2).

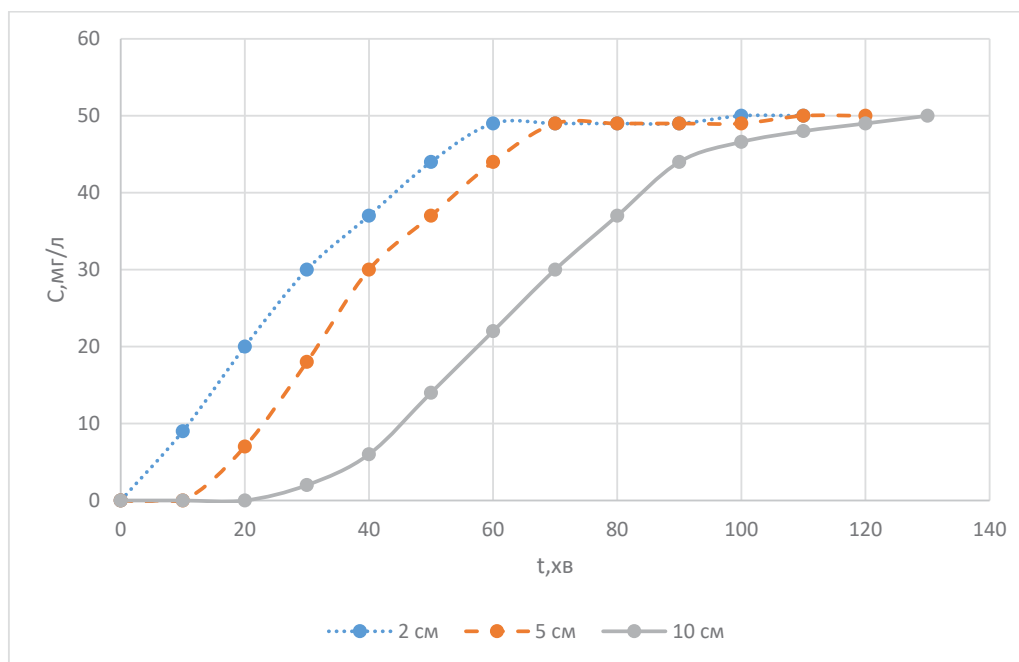


Рис. 2. Вихідна крива адсорбції гліфосату

Результати досліджень вихідної кривої адсорбції гліфосату, отримані методом рідинної хроматографії, демонструють залежність між концентрацією гліфосату та інтенсивністю сигналу детектора. Дослідження проводилися за допомогою стандартних розчинів гліфосату з відомими концентраціями.

На основі цих досліджень була побудована вихідна крива адсорбції гліфосату, яка відображає залежність інтенсивності сигналу детектора від концентрації гліфосату в розчині. Використовуючи статистичні методи обробки даних, було отримано рівняння цієї кривої.

Ця вихідна крива дає змогу кількісно визначати концентрацію гліфосату у зразках води за інтенсивністю сигналу детектора під час подальшого аналізу. Важливо зауважити, що дослідження вихідної кривої адсорбції є важливим етапом перед практичним визначенням концентрацій гліфосату у реальних зразках води.

Ці результати є ключовими для калібрування хроматографічного приладу, визначення границь виявлення та кількісної визначення гліфосату у зразках води різного джерела. Дані про вихідну криву адсорбції гліфосату визначають основу для точного і надійного визначення цього пестициду, що має велике значення для контролю якості водних середовищ та ефективного управління екологічною стійкістю.

Математичний опис цього процесу базується на системі диференціальних рівнянь молекулярної дифузії всередині зерна адсорбенту, записаних для частинок кулястої форми. Система передбачає поєднання масових потоків в об'ємі пор адсорбента і по його поверхні, що дає можливість упродовження одного ефективного коефіцієнта дифузії. Система доповнювалася початковими та граничними умовами. Дана система наведена, наприклад, у [5]. Система доповнена рівнянням матеріального балансу, яке для умов проведення процесу у псевдозрідженому шарі адсорбенту, коли апарат виступає як реактор ідеального перемішування по твердій фазі та ідеального витіснення по газовій фазі, має вигляд:

$$V_c (c_{10} - c_1) = \frac{m}{\rho_{ad}} \varepsilon \bar{c}_2, \quad (1)$$

де V_c – витрата, м³/с; c_{10}, c_1 – початкова та кінцева концентрація гліфосату; m – маса адсорбенту, кг; ρ_{ad} – густина, кг/м³; \bar{c}_2 – середня концентрація гліфосату в сорбенті; ε – пористість.

Експериментальні дані порівнювалися з теоретичним рішенням, яке для середнього значення \bar{c}_2 має вигляд:

$$\frac{\bar{c}_2}{\beta c_{10}} = \frac{1}{1+a} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6e^{-\mu_n^2 \tau}}{9a^2 + \mu_n^2 + 9a}, \quad (2)$$

де β – тангенс кута нахилу ізотерми; $a = \frac{m\varepsilon}{V\rho_{ad}}$; μ_n – корені характеристичного рівняння; $\tau = D_2 t / R^2$ – безрозмірний час.

Використання комп'ютерного методу порівняння дослідних даних із теоретичними згідно з рівнянням (2) дало змогу встановити, що для частинок цеоліту діаметром 1 мм величина ефективного коефіцієнту внутрішньої дифузії становить $2,8 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

До інших проблем, які потребують уваги, належать відновлюваність та переробка вуглецевих нанотрубок після їх використання. Необхідно розвивати методи відновлення та переробки, які будуть економічно вигідними та екологічно безпечними [6].

Вуглецеві нанотрубки є потенційними матеріалами для адсорбції пестицидів із промислових викидів. Вони мають високу поверхню та можуть бути модифіковані для поліпшення їх ефективності [7]. Застосування різних типів вуглецевих нанотрубок та сорбентів може призвести до підвищення ефективності очищення води від органічних сполук. У цілому дослідження у сфері використання вуглецевих нанотрубок для адсорбції пестицидів із промислових викидів має великий потенціал для зменшення негативного впливу на довкілля [8]. Проте для ефективного використання цього методу потрібно ще багато роботи у напрямі поліпшення властивостей вуглецевих нанотрубок.

Висновки. Результати досліджень показали, що ефективність адсорбції залежить від висоти шару сорбенту.

Подальші кроки в дослідженні будуть включати вивчення впливу інших чинників, таких як вологість, рН та інші параметри, на ефективність адсорбції. Також одержані результати можна використати для очищення реальних промислових викидів від гліфосату за допомогою таких сорбентів, як вуглецеві нанотрубки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Liu, H., Wang, X., Ding, C., Dai, Y., Sun, Y., Lin, Y., ... & Luo, C. (2019). Carboxylated carbon nanotubes-graphene oxide aerogels as ultralight and renewable high performance adsorbents for efficient adsorption of glyphosate. *Environmental Chemistry*, 17(1), 6–16.
2. Pereira, H.A., Hernandez, P.R.T., Netto, M.S., Reske, G.D., Vieceli, V., Oliveira, L.F. S., & Dotto, G.L. (2021).

Adsorbents for glyphosate removal in contaminated waters: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 1525–1543.

3. Lopes-Ferreira, M., Maleski, A.L.A., Balan-Lima, L., Bernardo, J.T.G., Hipolito, L.M., Seni-Silva, A.C., ... & Lima, C. (2022). Impact of pesticides on human health in the last six years in Brazil. *International journal of environmental research and public health*, 19(6), 3198.

4. Kang, D., Yu, X., & Ge, M. (2017). Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO₂ for fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*, 330, 36–43.

5. Borgohain, X., Boruah, A., Sarma, G.K., & Rashid, M.H. (2020). Rapid and highly high adsorption performance of porous MgO nanostructures for fluoride removal from water. *Journal of Molecular Liquids*, 305, 112799.

6. Wongmaneepratip, W., Gao, X., & Yang, H. (2022). Effect of food processing on reduction and degradation pathway of pyrethroid pesticides in mackerel fillet (*Scomberomorus commerson*). *Food Chemistry*, 384, 132523.

7. Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., & García-Río, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, ecosystems & environment*, 123(4), 247–260.

8. Hyvlud, A., Sabadash, V., Gumnitsky, J., & Ripak, N. (2019). Statics and kinetics of albumin adsorption by natural zeolite. *Chemistry & Chemical Technology*, 1 (13), 2019, (1), 95–100.

STUDY OF GLYPHOSATE ADSORPTION BY CARBON SORBENTS

Vira Sabadash

Professor at the Department of Ecology and Sustainable Environmental Management

Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandera str., Lviv, Ukraine, 79013, virasabadash@gmail.com

ORCID: 0000-0002-6091-4053

Oleh Konovalov

Postgraduate Student at the Department of Ecology and Sustainable Environmental Management

Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandera str., Lviv, Ukraine, 79013, oleg.v.konovalov@lpnu.ua

ORCID: 0000-0003-0735-7603

The article is devoted to the study of glyphosate adsorption by carbon sorbents to establish optimal conditions and parameters for effectively removing this pesticide from water sources. This study examined carbon nanotubes and their characteristics, the influence of various parameters on the glyphosate adsorption process, and ways to optimize this process. We obtained the original curves at a +20 (± 0.5) °C temperature. The obtained results make it possible to understand the mechanism of adsorption and indicate the possibility of using carbon sorbents as an effective means of cleaning water resources from this dangerous pesticide.

The results of the research can help determine the duration of pollution of natural waters with pesticides, as well as determine the source of pollution. A detailed study of the adsorption properties of carbon materials can open up new opportunities for creating effective systems for cleaning aquatic environments from glyphosate and other pesticides.

Key words: adsorption, pesticides, groundwater, environmental protection.

REFERENCES

1. Liu, H., Wang, X., Ding, C., Dai, Y., Sun, Y., Lin, Y., ... & Luo, C. (2019). Carboxylated carbon nanotubes-graphene oxide aerogels as ultralight and renewable high performance adsorbents for efficient adsorption of glyphosate. *Environmental Chemistry*, 17(1), 6–16.

2. Pereira, H.A., Hernandes, P.R.T., Netto, M.S., Reske, G.D., Vieceli, V., Oliveira, L.F. S., & Dotto, G.L. (2021). Adsorbents for glyphosate removal in contaminated waters: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 1525–1543.

3. Lopes-Ferreira, M., Maleski, A.L.A., Balan-Lima, L., Bernardo, J.T.G., Hipolito, L.M., Seni-Silva, A.C., ... & Lima, C. (2022). Impact of pesticides on human health in the last six years in Brazil. *International journal of environmental research and public health*, 19(6), 3198.

4. Kang, D., Yu, X., & Ge, M. (2017). Morphology-dependent properties and adsorption performance of CeO₂ for fluoride removal. *Chemical Engineering Journal*, 330, 36–43.

5. Borgohain, X., Boruah, A., Sarma, G.K., & Rashid, M.H. (2020). Rapid and highly high adsorption performance of porous MgO nanostructures for fluoride removal from water. *Journal of Molecular Liquids*, 305, 112799.

6. Wongmaneepratip, W., Gao, X., & Yang, H. (2022). Effect of food processing on reduction and degradation pathway of pyrethroid pesticides in mackerel fillet (*Scomberomorus commerson*). *Food Chemistry*, 384, 132523.

7. Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C., & García-Río, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, ecosystems & environment*, 123(4), 247–260.

8. Hyvlud, A., Sabadash, V., Gumnitsky, J., & Ripak, N. (2019). Statics and kinetics of albumin adsorption by natural zeolite. *Chemistry & Chemical Technology*, 1 (13), 2019, (1), 95–100.

Стаття надійшла 01.06.2023