

SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE



**44. MEĐUNARODNA
KONFERENCIJA**

**ZBORNİK RADOVA
VODOVOD I KANALIZACIJA '23**

**Zlatibor
10 - 13. oktobar 2023.**



**ИНЖЕЊЕРСКА
КОМОРА
СРБИЈЕ**



SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE

44. Međunarodna konferencija
VODOVOD I KANALIZACIJA '23

Zbornik radova

Zlatibor, 10 – 13. oktobar 2023.

Izdavač:

Savez inženjera i tehničara Srbije, Beograd

Za izdavača:

mr Bogdan Vlahović, dipl. inž, generalni sekretar

Programski odbor:

prof. dr Milovan Živković, (predsednik), prof. dr Srđan Kolaković, prof. dr Aleksandar Đukić, prof. dr Srđan Rončević, prof. dr Jovan Despotović, prof. dr Dragan Milićević, prof. dr Rada Petrović, Vladimir Milojević, Dušan Đurić, Miodrag Popović, dr Zorica Lopičić, dr Dragana Randelović, prof. dr Goran Orašanić, prof. dr Darko Vuksanović, prof. dr Goran Sekulić, prof. dr Vaso Novaković, mr Olivera Doklešić, prof. dr Dragica Chamovska, prof. dr Filip Kokalj

Organizacioni odbor:

mr Bogdan Vlahović (predsednik), Milan Stamatović, Dalibor Joknić, Nebojša Jakovljević, Nikica Ivić, Milomir Tucović, mr Zoran Pendić, dr Tatjana Šoštarić, dr Dušan Milojkov, dr Jelena Petrović, Zoran Nikolić, Milan Đorđević, dr Danijela Smiljanić, Aleksandar Jovanović, Mladen Bugarčić, Olivera Ćosović, MSc, Marijana Mihajlović i Olja Jovičić

Glavni i odgovorni urednik:

prof. dr Aleksandar Đukić, dipl. inž.

Lektura i korektura:

Olivera Ćosović, mast. filol.

Tehnički urednik:

Olja Jovičić, dipl. prav.

Štampa:

Akadska izdanja, Zemun

Naslovna strana:

Arahavi, Krf, Grčka

Autor fotografije:

Olja Jovičić

ISBN: 978-86-80067-59-9

Godina izdavanja: 2023.

Tiraž: 200 primeraka

Stavovi izneti u ovoj publikaciji ne odražavaju nužno stavove izdavača i članova Programskog odbora

Organizator:
Savez inženjera i tehničara Srbije

Suorganizatori:

**ITNMS - Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih
mineralnih sirovina, Beograd**

Institut za vodoprivredu „Jaroslav Černi“, Beograd

**Prirodno-matematički fakultet – Departman za hemiju,
biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad**

**Tehnološko-metalurški fakultet – Katedra za neogransku
hemijsku tehnologiju, Beograd**

Inženjerska akademija Srbije, Beograd

**IPIN Institut za primjenjenu geologiju i vodoinženjering,
Bijeljina**

JKP „Vodovod“, Zlatibor

Uz podršku:

Inženjerske komore Srbije, Beograd

Pod pokroviteljstvom:

**Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija
Republike Srbije i**

Opštine Čajetina

**CIP - Каталогизacija у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд**

628.1/.3(082)

**МЕЂУНАРОДНА конференција Водовод и
канализација (44 ; 2023 ;
Златибор)**

**Zbornik radova / 44. Međunarodna konferencija Vodovod i
kanalizacija '23,**

**Zlatibor, 10 – 13. oktobar 2023. ; [organizator] Savez inženjera i
tehničara Srbije**

... [et al.] ; [glavni i odgovorni urednik Aleksandar Đukić]. -

Beograd : Savez

inženjera i tehničara Srbije, 2023 (Zemun : Akademska izdanja). - 305

str. : ilustr.

; 24 cm

**Tiraž 200. - Napomene uz radove. - Bibliografija uz svaki rad. -
Abstracts.**

ISBN 978-86-80067-59-9

a) Водовод -- Зборници b) Канализација --

Зборници v) Отпадне воде --

Зборници g) Водозахвати -- Зборници

COBISS.SR-ID 126113545

ПРИМЕНА ОРГАНОМИНЕРАЛА ЗА УКЛАЊАЊЕ ЕМЕРГЕНТНОГ ЗАГАЂИВАЧА ДИКЛОФЕНАКА

APPLICATION OF ORGANOMINERALS FOR THE REMOVAL OF THE EMERGING CONTAMINANT DICLOFENAC

МАРИЈА МАРКОВИЋ¹, МИЛЕНА ОБРАДОВИЋ²,
ДАНИЈЕЛА СМИЉАНИЋ³, МИЛИЦА ОЖЕГОВИЋ⁴,
АЛЕКСАНДРА ДАКОВИЋ⁵

Резиме: Природни минерали, зеолит и бентонит, модификовани са различитим количинама катјонског сурфактанта, хексадецилтриметиламонијум-бромида су испитивани као адсорбенти за уклањање диклофенака из водених раствора. Адсорбоване количине диклофенака су расле са порастом количине сурфактанта код органозеолита као и код органобентонита. Разлике у структури полазних минерала су условиле и разлике у адсорпцији диклофенака на органозеолиту и органобентониту. Највећа адсорпција диклофенака је постигнута на органобентониту код кога су сви неоргански катјони измењени са сурфактантом. Резултати су показали да се органоминерали могу разматрати као ефикасни адсорбенти за уклањање диклофенака из воде.

Кључне речи: диклофенак, зеолит, бентонит, адсорпција, органоминерали

Abstract: Natural minerals, zeolite and bentonite, modified with different amounts of cationic surfactant, hexadecyltrimethylammonium bromide, were investigated as adsorbents for the removal of diclofenac from aqueous solutions. The adsorbed amount of diclofenac increased with the increasing the amount of surfactant in organozeolite as well as in organobentonite. Differences in the structure of the starting minerals caused differences in the adsorption of diclofenac on organozeolite and organobentonite. The highest adsorption of diclofenac was achieved on organobentonite where all inorganic cations were exchanged with surfactant. The results showed that organominerals can be considered as effective adsorbents for the removal of diclofenac from water.

Key Words: diclofenac, zeolite, bentonite, adsorption, organominerals

¹ Марија Марковић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франш д`Епера 86, Београд

² Милена Обрадовић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франш д`Епера 86, Београд

³ Данијела Смиљанић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франш д`Епера 86, Београд

⁴ Милица Ожеговић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франш д`Епера 86, Београд

⁵ Александра Даковић, Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Франш д`Епера 86, Београд

1. Увод

Последњих деценија, захваљујући развоју напредних аналитичких техника, детектован је широк спектар нових, синтетичких, органских супстанци у отпадној, површинској, подземној и пијаћој води. Ове супстанце као што су фармацеутици, вештачки заслађивачи, синтетички хормони, производи за личну негу и њихови метаболити називају се емергентни загађивачи. Емергентни загађивачи нису регулисани међународним стандардима заштите животне средине и њихови екотоксиколошки ефекти су и даље непознати [1].

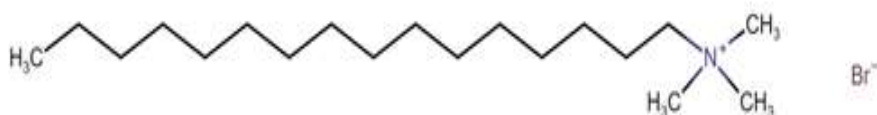
Фармацеутици, посебно нестероидни антиинфламаторни лекови (НСАИЛ), због своје интензивне употребе у хумане и ветеринарске сврхе представљају емергентне загађиваче који су најчешће детектовани у различитим воденим системима. Концентрације НСАИЛ могу варирати у зависности од типа водене средине од неколико ng/L (морска вода) до чак неколико mg/L (ефлуенти из фармацеутске индустрије) [2, 3].

Различите методе су испитиване за уклањање НСАИЛ из воде као што су: фотокаталитичка деградација, микроекстракција, напредни оксидациони процеси, биофилтрација, адсорпција [4]. Због високе ефикасности и једноставности, адсорпција се сматра перспективном методом за уклањање ових загађивача из водених система. Најчешће коришћени адсорбенти су природни минерали, зеолити и бентонити, који су широко распрострањени, лако доступни, нетоксични и јефтине [5].

Зеолити и бентонити су алумосиликатни минерали изграђени од SiO_4 и AlO_4 тетраедара међусобно повезаних преко заједничких атома кисеоника. Овако повезани тетраедри чине тродимензионалну структуру зеолита богату шупљинама и каналима у којима се налазе катјони и молекули воде. Услед изоструктурне замене четворовалентног атома Si тровалентним атомом Al, мрежа зеолита је негативно наелектрисана, па је негативно наелектрисање мреже компензовано позитивно наелектрисаним ванмрежним катјонима, најчешће из групе алкалних и земноалкалних метала. Збир еквивалентних позитивних наелектрисања изменљивих катјона једнак је броју негативних наелектрисања мреже и изражава се капацитетом катјонске измене (ККИ) зеолита. Поред тога, зеолите карактерише и спољашњи капацитет катјонске измене (СККИ) који представља збир измењивих катјона на спољашњим површинама зеолита и обично износи до 10% укупне ККИ вредности зеолита. Бентонити, за разлику од зеолита, имају слојевиту структуру изграђену од троструких алумосиликатних слојева између којих су смештени хидратисани измењиви катјони. Алумосиликатни слојеви су међусобно повезани slabим електростатичким силама и имају способност промене растојања односно бубрења, услед продирања воде и других поларних молекула. Услед изоструктурне замене Si^{4+} са Al^{3+} и Al^{3+} са Mg^{2+} , алумосиликатни слој је негативно наелектрисан, а овај вишак негативног наелектрисања је као у случају зеолита компензован катјонима (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) смештеним у простору између слојева и на површини бентонита и њихов збир представља ККИ бентонита.

Зеолити и бентонити због негативног наелектрисања мреже и хидрофилног карактера, немају афинитет за адсорпцију анјона и хидрофобних молекула, па је неопходна њихова модификација са сурфактантима. Најчешће се користе катјонски сурфактанти који се састоје од позитивно наелектрисане „главе“, обично кватернарног амонијум јона ($-NR_1R_2R_3$)⁺, угљоводоничног ланца који садржи од 8 до 24 угљеникова атома, и анјона, обично Cl⁻ или Br⁻. С обзиром да су сурфактанти димензија већих од димензија канала зеолита, њихова адсорпција је ограничена само на спољашњу површину зеолита, односно зависи само од СККИ зеолита. Код бентонита сви измењиви катјони су подједнако доступни за измену са сурфактантима, односно њихова адсорпција зависи од ККИ бентонита [6–8].

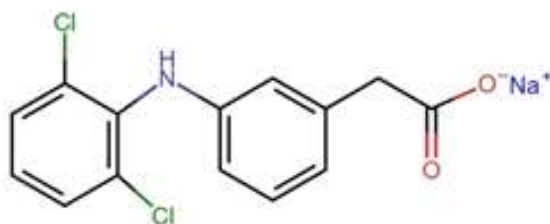
У овом раду за модификацију зеолита и бентонита коришћен је сурфактант хексадецилтриметиламонијум-бромид чија је структурна формула дата на слици 1.



Слика 1. Хексадецилтриметиламонијум-бромид

Органо-зеолити и органо-бентонити, добијени модификацијом са поменутиим сурфактантом су испитивани као адсорбенти за уклањање диклофенака из водених система.

Диклофенак, чија је активна супстанца натријум диклофенак, припада групи НСАИЛ и користи се за ублажавање бола и запаљења која прате велики број обољења као што су реуматоидни артритис, остеоартритис, спондилитис итд. Због прекомерне употребе један је од најфреквентније детектованих лекова у воденим системима. По хемијској структури натријум диклофенак је со фенилацетатне киселине (слика 2).



Слика 2. Натријум диклофенак

Циљ овог рада је био испитати да ли природни минерали, зеолит и бентонит могу да буду ефикасни адсорбенти диклофенака, као и како количина сурфактанта употребљеног за модификацију минерала утиче на уклањање овог емергентног загађивача из воде.

2. Материјали и методе

Као полазни материјали коришћени су: зеолит из лежишта Напуљски жути туф (Италија) и бентонит из лежишта Шипово (Босна и Херцеговина). Детаљна карактеризација полазних материјала као и поступак њивове модификације дат је у литератури [6, 7]. Укратко, рендгенском анализом је одређено да је у узорку зеолита доминантан минерал филипсит, а пратећи минерали су шабазит, аналцим, пироксен и фелдспат, док је у узорку бентонита доминантан минерал монтморилонит, а пратећи минерали су кварц и калцит. Одређивањем садржаја измењивих катјона утврђено је да је код зеолита доминантан јон калијума, ККИ зеолита је 247 meq/100 g, док СККИ зеолита износи 13 meq/100 g. Код бентонита доминантан јон у измењивом положају је калцијум, док ККИ бентонита износи 98 meq/100g.

Полазни материјали су модификовани са сурфактантом хексадецилтриметиламонијум-бромидом, производом фирме Sigma-Aldrich. Експерименти модификације су изведени на следећи начин: 10% суспензија зеолита или бентонита третирана је растворима хексадецилтриметиламонијум-бромида концентрација које су одговарале вредностима 50% и 100% СККИ зеолита, односно 50% и 100% ККИ бентонита. Модификација је извршена у контролисаним условима: брзина мешања 5000 obr/min, температура 60°C и активационо време 15 min. Након активације суспензије су филтриране и добијени производи испрани дестилованом водом да би се уклонио вишак органске фазе и бромида, и затим осушени на 60°C. Добијени органозеолити су означени као OZ-50 и OZ-100, док су добијени органобентонити означени као OB-50 и OB-100, при чему бројеви у ознакама узорака означавају количину органске фазе употребљене за модификацију.

За експерименте адсорпције диклофенака коришћен је натријум диклофенак, производ фирме Sigma-Aldrich. Експерименти су рађени у фосфатном пуферу на pH = 7 тако што је у 50 mL раствора натријум диклофенака концентрација 50, 200, 350 и 500 mg/L додавано 200 mg органозеолита односно 50 mg органобентонита. Органобентонит је додаван у мањој количини јер органобентонити садрже знатно већу количину органске фазе у односу на органозеолите (због већег ККИ бентонита у односу на СККИ зеолита), па је очекивана и већа адсорпција диклофенака на овим материјалима. Суспензије су мешане на шејкеру 1 h, на собној температури при 250 obr/min, а затим филтриране и у филтрату одређивана количина неадсорбованог диклофенака коришћењем УВ-Вис спектрофотометра (Shimadzu UV-1800) при таласној дужини од 276 nm. Количина адсорбованог диклофенака, q (mg/g), израчуната је према следећој формули:

$$q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

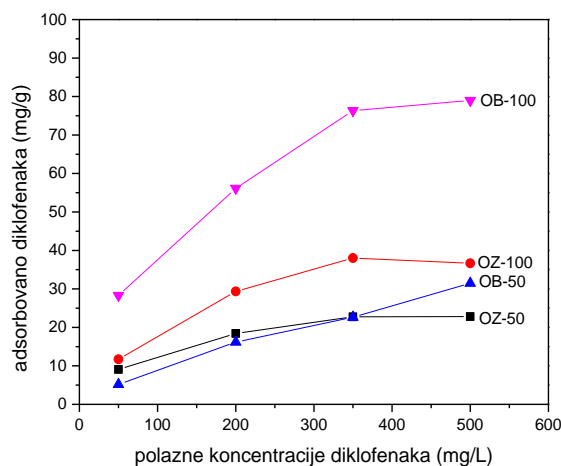
где су C_o и C_e (mg/L) полазна и равнотежна концентрација диклофенака у раствору, V (L) је запремина раствора и m (g) је маса адсорбента.

3. Резултати и дискусија

Прелиминарна испитивања адсорпције натријум диклофенака на немодификованим минералима, зеолиту и бентониту, су показала да природни минерали немају афинитет за адсорпцију овог фармацеутика.

Натријум диклофенак је хидрофобни молекул ($\log K_{ow} = 4,51$), са константом дисоцијације $pK_a = 4$ што значи да је на $pH = 7$ присутан у анјонском облику [6].

Органозеолити су добијени катјонском изменом неорганских катјона на површини зеолита са хексадецилтриметиламонијум-бромидом, док су органо-бентонити добијени катјонском изменом неорганских катјона на површини и између слојева бентонита са поменутиим сурфактантом. Резултати адсорпције натријум диклофенака на органо-минералима дати су на слици 3.



Слика 3. Адсорпција натријум диклофенака на органо-минералима при различитим полазним концентрацијама натријум диклофенака.

Резултати су показали да са повећањем полазне концентрације натријум диклофенака расте и његова адсорпција на органо-зеолитима као и на органо-бентонитима. За органо-минерале OZ-50, OZ-100 и OB-100, при концентрацијама натријум диклофенака већим од 350 mg/L уочава се сатурација адсорпције. Код органо-зеолита, као и код органо-бентонита, са повећањем количине сурфактанта расте и количина адсорбованог диклофенака што указује да молекули сурфактанта на површини зеолита, односно на површини и између слојева бентонита формирају активне центре за адсорпцију овог лека. Могући механизам адсорпције укључује хидрофобне интеракције између хидрофобног дела диклофенака и алкилних ланаца сурфактанта, као и електростатичке интеракције између позитивно наелектрисане „главе“ сурфактанта и анјонског облика диклофенака. Када се пореди адсорпција натријум диклофенака на OZ-

50 и ОВ-50, не уочава се значајна разлика што указује да иако је количина сурфактанта код ОВ-50 много већа у односу на ОЗ-50, поред количине сурфактанта и његов положај у минералу игра важну улогу у адсорпцији лека. Познато је да при мањој количини сурфактанта употребљеног за модификацију минерала, алкилни ланци се оријентишу хоризонтално у односу на површину минерала, док при већим количинама сурфактанта долази до реоријентације алкилних ланаца у вертикални положај у односу на површину минерала. Могуће је да код ОЗ-50 и ОВ-50 хоризонтални положај сурфактанта доводи до стерних ефеката, односно нису могуће интеракције између позитивно наелектрисане „главе“ сурфактанта и анјонског облика диклофенака. Под датим експерименталним условима, највећа адсорпција диклофенака је постигнута на ОВ-100 и износи 79 mg/g. Резултати су показали да разлике у структури зеолита и бентонита утичу на разлике у модификацији ових минерала а самим тим и на разлике у адсорпцији емергентног загађивача диклофенака.

4. Закључак

Природни минерали, зеолит и бентонит, третиран су са различитим количинама катјонског сурфактанта, хексадецилтриметиламонијум-бромида, и тако добијени органоминаерали су испитивани као адсорбенти за уклањање диклофенака из водених раствора. Повећање адсорпције диклофенака са повећањем количине сурфактанта потврдило је да је хексадецилтриметиламонијум јон на површини зеолита, односно на површини и између слојева бентонита, одговоран за адсорпцију овог фармацеутика. Иако третиран и истим сурфактантом, органозеолити и органобентонити су показали разлике у адсорпцији диклофенака што је последица разлике у њиховим структурама. Највећа адсорпција је постигнута са органобентонитом код кога су сви измењиви катјони замењени са хексадецилтриметиламонијум јоном. Адсорпција применом органоминаерала представља економски исплатив процес и може представљати потенцијалну алтернативу за ефикасну елиминацију емергентних загађивача из отпадних вода.

5. Захвалница

Рад је реализован уз финансијску подршку Министарства науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије (уговор бр. 451-03-47/2023-01/200023).

6. Литература

- [1] C. Sophia A, E. C. Lima, Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 150 1–17. doi:10.1016/j.ecoenv.-2017.12.026, 2018.
- [2] R. Loos, R. Carvalho, D.C. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, B. Paracchini, M. Ghiani, T. Lettieri, L. Blaha, B. Jarosova, S. Voorspoels, K. Servaes,

- P. Haglund, J. Fick, R. H. Lindberg, D. Schwesig, B. M. Gawlik, EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents, *Water Res.* 47, 6475–6487. doi:10.1016/j.watres.2013.08.024, 2013.
- [3] K. Kümmerer, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges, *J. Environ. Manage.* 90, 2354–2366. doi:10.1016/j.jenvman.2009.01.023, 2009.
- [4] A. Vona, F. di Martino, J. Garcia-Ivars, Y. Picó, J. A. Mendoza-Roca, M.I. Iborra-Clar, Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals, *J. Water Process Eng.* 5, 48–57. doi:10.1016/j.jwpe.2014.12.011, 2015.
- [5] B. S. Rathi, P. S. Kumar, Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater, *Environ. Pollut.* 280, 116995. doi:10.1016/j.envpol.2021.116995, 2021.
- [6] M. Marković, A. Daković, D. Krajišnik, M. Kragović, J. Milić, A. Langella, B. de Gennaro, P. Cappelletti, M. Mercurio, Evaluation of the surfactant/phillipsite composites as carriers for diclofenac sodium, *J. Mol. Liq.* 222, 711–716. doi:10.1016/j.molliq.2016.07.127, 2016.
- [7] M. Obradović, A. Daković, D. Smiljanić, M. Ožegović, M. Marković, G.E. Rottenghaus, J. Krstić, Ibuprofen and diclofenac sodium adsorption onto functionalized minerals: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Microporous Mesoporous Mater.* 335, 111795. doi:10.1016/j.micromeso.2022.111795, 2022.
- [8] D. Smiljanić, A. Daković, M. Obradović, M. Ožegović, M. Marković, G.E. Rottenghaus, B. de Gennaro, Influence of the Type and the Amount of Surfactant in Phillipsite on Adsorption of Diclofenac Sodium, *Catalysts.* 13, 71. doi:10.3390/catal13010071, 2022.