

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Marija A. Marković

**Funkcionalizacija filipsita
cetilpiridinium-hloridom i
heksadeciltrimetilamonijum-bromidom i
njegova potencijalna primena**

doktorska disertacija

Beograd, 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Marija A. Marković

**Functionalization of phillipsite with
cetylpyridinium-chloride and
hexadecyltrimethylammonium-bromide and
its potential application**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022.

Mentori:

Dr Ljiljana Damjanović-Vasilić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Aleksandra Daković, naučni savetnik

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Članovi komisije:

Dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Maja Milojević-Rakić, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Jelena Petrović, naučni saradnik

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Datum odbrane:

Zahvalnica

Najveću zahvalnost dugujem mentorima, dr Aleksandri Daković na bezrezervnoj pomoći i podršci, i prof dr Ljiljani Damjanović-Vasilić na korisnim savetima i sugestijama u toku izrade ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se članovima komisije prof. dr Nikoli Cvjetićaninu, prof. dr Maji Milojević-Rakić i dr Jeleni Petrović na čitanju teze i primedbama koje su doprinele poboljšanju njenog kvaliteta.

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Veri Dondur na koncipiranju teme ove doktorske disertacije.

Jedan deo istraživanja je urađen u Veterinary Medical Diagnostic Laboratory, University of Missouri, pa se posebno zahvaljujem prof dr George Rottinghaus na velikoj pomoći oko eksperimentalnog dela teze.

Zahvaljujem se prof. dr Alessio Langella i prof. dr Bruno de Gennaro, koji su mi obezbedili polazni uzorak zeolita.

Veliku zahvalnost dugujem dr Jugoslavu Krstiću na pomoći pri određivanju specifične površine, kao i dr Danini Krajišnik na pomoći pri određivanju zeta potencijala.

Najveći deo istraživanja je urađen u laboratoriji za fizičko-hemijska ispitivanja Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, tako da veliku zahvalnost dugujem svojim kolegicama iz laboratorije kao i svim kolegama i kolegicama iz instituta.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici. Ovu disertaciju posvećujem svojoj majci.

Funkcionalizacija filipsita cetilpiridinium-hloridom i heksadeciltrimetilamonijum-bromidom i njegova potencijalna primena

Sažetak

Hemijskom modifikacijom zeolita površinski aktivnim supstancama kao što su dugolančani organski katjoni dobijaju se materijali sa hidrofobnijim površinama u odnosu na polazni zeolit koji imaju afinitet za adsorpciju slabo polarnih molekula. U ovoj doktorskoj disertaciji prirodni zeolit filipsit iz ležišta u okolini Napulja u Italiji modifikovan je površinski aktivnim supstancama cetilpiridinium-hloridom i heksadeciltrimetilamonijum-bromidom. Dobijeni uzorci organo-filipsita su okarakterisani određivanjem specifične površine, infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIC), simultanim termijskim analizama (TG/DTA), određivanjem zeta potencijala i određivanjem tačke nultog naelektrisanja. Polazni uzorak filipsita je pored ovih metoda okarakterisan i rendgensko difrakcionom (XRPD) analizom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energetske-disperzivnom rendgenskom analizom (SEM-EDS), određivanjem hemijskog sastava i određivanjem ukupnog i spoljašnjeg kapaciteta katjonske izmene. U zavisnosti od količine organskih katjona upotrebljenih za modifikaciju, na površini filipsita se formira monosloj ili dvosloj organske faze. Pri formiranju monosloja dolazi do jonske izmene neorganskih katjona na površini filipsita sa cetilpiridinium i heksadeciltrimetilamonijum jonima, dok se pri formiranju dvosloja pored jonske izmene javljaju i hidrofobne interakcije između alkilnih lanaca organskih katjona. Pokazano je da modifikacijom nije došlo do promena osnovne strukture minerala i da su organski katjoni prisutni samo na površini filipsita. Organo-filipsiti su nakon karakterizacije ispitivani kao adsorbenti slabo polarnih organskih molekula i to: mikotoksina (zearalenon, ohratoksin A, aflatoksin B₁) i lekovite supstance (natrijum diklofenak).

Zearalenon i ohratoksin A su se efikasno adsorbovali na organo-filipsitima u odnosu na polazni filipsit, koji je pokazao nisku adsorpciju ovih mikotoksina. Utvrđeno je da su organski katjoni na površini filipsita aktivna mesta na kojima se adsorbuju zearalenon i ohratoksin A, kao i da tip organskog katjona nema veći uticaj na adsorpciju ovih toksina. Za razliku od zearalenona čija je adsorpcija pH nezavisna, adsorpcija ohratoksina A zavisi od pH sredine. S obzirom da je u ispitivanjima adsorpcije mikotoksina najviše ispitivan prirodni zeolit klinoptilolit, rezultati adsorpcije na filipsitu modifikovanom cetilpiridinium jonom su upoređeni sa rezultatima adsorpcije na klinoptilolitu modifikovanom istim organskim katjonom. Utvrđeno je da su organo-filipsiti jednako efikasni u adsorpciji zearalenona i ohratoksina A kao i organo-klinoptiloliti. Aflatoksin B₁ se efikasno adsorbovao na organo-filipsitima kao i na polaznom filipsitu, što ukazuje da su adsorpcioni centri kod nemodifikovanog filipsita neorganski katjoni prisutni na površini minerala dok kod organo-filipsita organski katjoni stvaraju nove adsorpcione centre. Poredeći rezultate adsorpcije aflatoksina B₁ na filipsitu i klinoptilolitu, viša adsorpcija je postignuta na klinoptilolitu, što ukazuje da na adsorpciju ovog toksina utiče i vrsta neorganskih katjona na površini zeolita a ne samo njihova količina. Međutim kada se uporedi adsorpcija aflatoksina B₁ na zeolitima, filipsitu i klinoptilolitu, sa adsorpcijom na montmorilonitu uočava se znatno viša adsorpcija na montmorilonitu što je posledica razlike u strukturama ova dva minerala. Natrijum diklofenak se efikasno adsorbovao na organo-filipsitima, za razliku od polaznog filipsita koji praktično ne adsorbuje natrijum diklofenak. Za adsorpciju natrijum diklofenaka odgovorne su elektrostatičke interakcije anjonskog oblika natrijum diklofenaka i pozitivno naelektrisane „glave“ organskog katjona kao i hidrofobne interakcije između hidrofobnog dela natrijum diklofenaka i alkilnih lanaca organskih katjona. Karakterizacija organo-filipsita nakon adsorpcije natrijum diklofenaka je pokazala da su organo-filipsiti strukturno stabilni.

Organo-filipsiti dobijeni modifikacijom površine filipsita cetilpiridinium i heksadeciltrimetilamonijum jonom su efikasni adsorbenti mikotoksina (zearalenon, ohratoksin A,

aflatoksin B₁) i lekovite supstance (natrijum diklofenak) i mogli bi naći praktičnu primenu u ishrani životinja kao aditivi stočnoj hrani i u farmaciji kao nosači aktivne farmaceutske supstance.

Ključne reči: prirodni zeolit, filipsit, organo-zeolit, adsorpcija, mikotoksini, nosač lekovite supstance, natrijum diklofenak

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

Functionalization of phillipsite with cetylpyridinium-chloride and hexadecyltrimethylammonium-bromide and its potential application

Abstract

Chemical modification of zeolite with surfactants such as long-chain organic cations yields materials with more hydrophobic surfaces than the starting zeolite that have an affinity for adsorption of low polar molecules. In this doctoral dissertation, natural zeolite phillipsite from a deposit near Naples in Italy was modified with surfactants: cetylpyridinium-chloride and hexadecyltrimethylammonium-bromide. The obtained organo-phillipsite samples were characterized by determination of specific surface area, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), coupled thermal analysis methods (TG/DTA), determination of zeta potential and determination of the point of zero charge. In addition to these methods, the initial phillipsite sample was characterized by X-ray powder diffraction (XRPD) analysis, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), determination of chemical composition and determination of total and external cation exchange capacity. Depending on the amount of organic cations used for modification, a monolayer or bilayer of the organic phase is formed on the surface of the phillipsite. During the formation of the monolayer, ion exchange of inorganic cations on the surface of the phillipsite with cetylpyridinium and hexadecyltrimethylammonium ions occurs, while during the formation of the bilayer, hydrophobic interactions between the alkyl chains of organic cations occur in addition to the ion exchange. It has been shown that the modification did not change the basic structure of the mineral and that organic cations are present only on the surface of the phillipsite. After characterization, organo-phillipsites were tested as adsorbents of low polar organic molecules: mycotoxins (zearalenone, ochratoxin A, aflatoxin B₁) and drug (diclofenac sodium).

Zearalenone and ochratoxin A were efficiently adsorbed on organo-phillipsites compared to the initial phillipsite, which showed low adsorption of these mycotoxins. It was found that organic cations on the surface of phillipsite are active sites where zearalenone and ochratoxin A are adsorbed, and that the type of organic cation has no major effect on the adsorption of these toxins. Unlike zearalenone, whose adsorption is pH independent, the adsorption of ochratoxin A depends on the pH of the medium. Since the natural zeolite clinoptilolite was the most investigated in mycotoxin adsorption studies, the results of adsorption on cetylpyridinium modified phillipsite were compared with the results of adsorption on clinoptilolite modified with the same organic cation. Organo-phillipsites were found to be as effective in the adsorption of zearalenone and ochratoxin A as organo-clinoptilolites. Aflatoxin B₁ was efficiently adsorbed on organo-phillipsites as well as on the initial phillipsite, which indicates that adsorption centers in unmodified phillipsite are inorganic cations present on the mineral surface while in organo-phillipsites organic cations create new adsorption centers. Comparing the results of adsorption of aflatoxin B₁ on phillipsite and clinoptilolite, higher adsorption was achieved on clinoptilolite, which indicates that the adsorption of this toxin is influenced by the type of inorganic cations on the surface of zeolite and not just their amount. However, when comparing the adsorption of aflatoxin B₁ on zeolites, phillipsite and clinoptilolite, with the adsorption on montmorillonite, significantly higher adsorption on montmorillonite is observed due to the difference in the structures of these two minerals. Diclofenac sodium was efficiently adsorbed on organo-phillipsites, in contrast to the initial phillipsite, which practically does not adsorb diclofenac sodium. Electrostatic interactions of the anionic form of diclofenac sodium and the positively charged „head“ of the organic cation as well as the hydrophobic interactions between the hydrophobic part of the diclofenac sodium and the alkyl chains of organic cations are responsible for the adsorption of diclofenac sodium. Characterization of organo-phillipsites after adsorption of diclofenac sodium showed that organo-phillipsites are structurally stable.

Organo-phillipsites obtained by modifying the surface of phillipsite with cetylpyridinium and hexadecyltrimethylammonium ion are effective adsorbents of mycotoxins (zearalenone, ochratoxin A, aflatoxin B₁) and drug (diclofenac sodium) and could find practical application in animal nutrition as feed additives and in pharmacy as carriers of active pharmaceutical ingredient.

Key words: natural zeolite, phillipsite, organo-zeolite, adsorption, mycotoxins, drug carrier, diclofenac sodium

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Physical chemistry of materials

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	2
2.1. Zeoliti	2
2.2. Funkcionalizacija zeolita površinski aktivnim supstancama	6
2.3. Adsorpcija slabo polarnih organskih molekula na organo-zeolitima	8
2.3.1. Mikotoksini	9
2.3.2. Lekovi/lekovite supstance	12
2.3.3. Organo-modifikovani minerali kao adsorbenti mikotoksina i nosači lekovite supstance	13
3. PREDMET I CILJ RADA	20
4. EKSPERIMENTALNI DEO	21
4.1. Materijali	21
4.1.1. Prirodni zeoliti	21
4.1.2. Prirodni bentonit	21
4.1.3. Dobijanje organo-zeolita	21
4.2. Metode	22
4.2.1. Rendgenska difrakciona analiza	22
4.2.2. Određivanje hemijskog sastava	22
4.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija	23
4.2.4. Određivanje specifične površine	23
4.2.5. Određivanje ukupnog i spoljašnjeg kapaciteta katjonske izmene	23
4.2.6. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	23
4.2.7. Termijska analiza	24
4.2.8. Određivanje elektrokinetičkog (zeta) potencijala	24
4.2.9. Određivanje tačke nultog naelektrisanja	24
4.2.10. Tečna hromatografija visokih performansi (HPLC)	24
4.2.11. UV-VIS spektrofotometrija	25
4.3. Eksperimenti adsorpcije	25
4.3.1. Eksperimenti adsorpcije mikotoksina	25

4.3.2. Eksperimenti adsorpcije lekovite supstance	25
4.3.3. Modeli adsorpcionih izotermi	26
5. REZULTATI I DISKUSIJA	27
5.1. Karakterizacija polaznog uzorka zeolita i uzoraka organo-zeolita	27
5.1.1. Rendgenska difrakciona analiza polaznog zeolita	27
5.1.2. Određivanje hemijskog sastava polaznog zeolita	27
5.1.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija polaznog zeolita	28
5.1.4. Određivanje specifične površine polaznog zeolita i organo-zeolita	28
5.1.5. Određivanje ukupnog i spoljašnjeg kapaciteta katjonske izmene polaznog zeolita	30
5.1.6. Infracrvena spektroskopska analiza polaznog zeolita i organo-zeolita	31
5.1.7. Termijska analiza polaznog zeolita i organo-zeolita	35
5.1.8. Određivanje elektrokinetičkog (zeta) potencijala polaznog zeolita i organo-zeolita	39
5.1.9. Određivanje tačke nultog naelektrisanja polaznog zeolita i organo-zeolita	40
5.2. Adsorpcija mikotoksina	42
5.2.1. Adsorpcija zearalenona na organo-zeolitima	42
5.2.2. Adsorpcija ohratoksina A na organo-zeolitima	49
5.2.3. Adsorpcija aflatoksina B ₁ na organo-zeolitima	56
5.3. Adsorpcija lekovite supstance	61
5.3.1. Adsorpcione izoterme natrijum diklofenaka na organo-filipsitima	61
5.3.2. Infracrvena spektroskopska analiza organo-filipsita nakon adsorpcije natrijum diklofenaka	64
5.3.3. Termijska analiza organo-filipsita nakon adsorpcije natrijum diklofenaka	66
5.3.4. Određivanje elektrokinetičkog (zeta) potencijala organo-filipsita nakon adsorpcije natrijum diklofenaka	70
6. ZAKLJUČAK	71
7. LITERATURA	74

1. UVOD

Zeoliti su kristalni hidratizirani aluminosilikati alkalnih i zemnoalkalnih metala koji poseduju beskonačnu trodimenzionalnu strukturu. Karakterišu se sposobnošću da gube i primaju vodu i da izmenjuju neke od svojih konstitucionih katjona bez veće promene strukture. Zbog svojih jonoizmenjivačkih osobina našli su široku primenu kao adsorbenti katjona. Da bi se proširila njihova primena, vrši se hemijska modifikacija zeolita površinski aktivnim supstancama, najčešće dugolančanim organskim katjonima. Na ovaj način se dobijaju modifikovani zeoliti sa hidrofobnijim površinama u odnosu na polazni prirodni zeolit. Pri ovoj hemijskoj modifikaciji na zeolitima se stvaraju novi površinski centri pogodni za adsorpciju slabo polarnih molekula. Ova činjenica je iskorišćena u ovom radu da bi se ispitao modifikovani zeolit filipsit kao adsorbent slabo polarnih organskih molekula i to: mikotoksina (zearalenon, ohratoksin A, aflatoksin B₁) i lekovite supstance (natrijum diklofenak).

Mikotoksini su sekundarni metaboliti različitih vrsta gljiva i obično se nalaze u zrnastoj hrani. Kako su mikotoksini strukturno različiti, a često je u istom hranivu prisutno i više mikotoksina istovremeno, potrebno je naći adsorbent koji uspešno može da veže više mikotoksina.

U farmaceutskim oblicima lekova se pored aktivne supstance nalaze i pomoćne supstance (nosači lekovite supstance) koje mogu biti mineralnog porekla. Kao nosači lekovite supstance od mineralnih supstanci ispitivani su različiti oblici glina, a poslednjih nekoliko godina se vrši intenzivno ispitivanje prirodnih zeolita za ovu namenu.

Najviše ispitivan prirodni zeolit kao adsorbent mikotoksina i lekovitih supstanci je klinoptilolit, dok su drugi prirodni zeoliti iako veoma rasprostranjeni i mogu se ekonomski eksploatirati nedovoljno ispitani.

U ovom radu ispitivana je mogućnost modifikacije prirodnog zeolita filipsita površinski aktivnim supstancama: cetilpiridinium-hloridom i heksadeciltrimetilamonijum-bromidom. Urađena je detaljna karakterizacija modifikovanih filipsita koji su zatim ispitivani kao adsorbenti slabo polarnih organskih molekula, mikotoksina (zearalenon, ohratoksin A, aflatoksin B₁) i lekovite supstance natrijum diklofenak. Cilj ovih ispitivanja je bio dobijanje novog funkcionalnog materijala koji bi se mogao koristiti u ishrani životinja kao aditiv stočnoj hrani, a osim toga i u oblasti farmacije kao nosač aktivne farmaceutske supstance.

Filipsit je modifikovan sa različitim količinama površinski aktivnih supstanci kako bi se odredio i definisao uticaj količine organskog katjona na adsorpciju zearalenona, ohratoksina A, aflatoksina B₁ i natrijum diklofenaka. Ispitivanja su obuhvatala i uticaj početne koncentracije ovih molekula, sadržaja čvrste faze u suspenziji, i pH sredine na proces adsorpcije. Da bi se ispitala efikasnost dobijenog materijala za adsorpciju pomenutih molekula, rezultati adsorpcije su upoređeni sa rezultatima adsorpcije na klinoptilolitu modifikovanom cetilpiridinium-hloridom. Urađena je i karakterizacija modifikovanih filipsita nakon adsorpcije lekovite supstance kako bi se utvrdila stabilnost ispitivanih materijala.

2. TEORIJSKI DEO

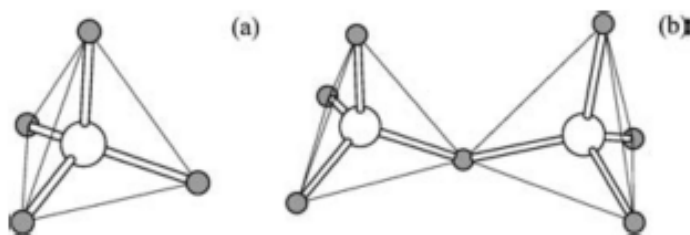
2.1. Zeoliti

Zeoliti su kristalni, mikroporozni, alumosilikatni minerali koji pripadaju grupi tektosilikata. Minerali ove grupe imaju hidrotermalno poreklo i njihova nalazišta se najčešće javljaju uz mlade vulkanske stene i pepeo koji dolaze u kontakt sa alkalnim i zemnoalkalnim podzemnim ili morskim vodama.

Prvi prirodni zeolit, stilbit, otkrio je 1756. godine Axel Fredrik Cronstedt, švedski mineralog, koji je primetio da ovaj mineral prilikom zagrevanja brzo gubi vodu tako da izgleda kao da ključa. Zbog toga je mineral nazvao zeolit, od grčkih reči zeo (ključati) i lithos (kamen).

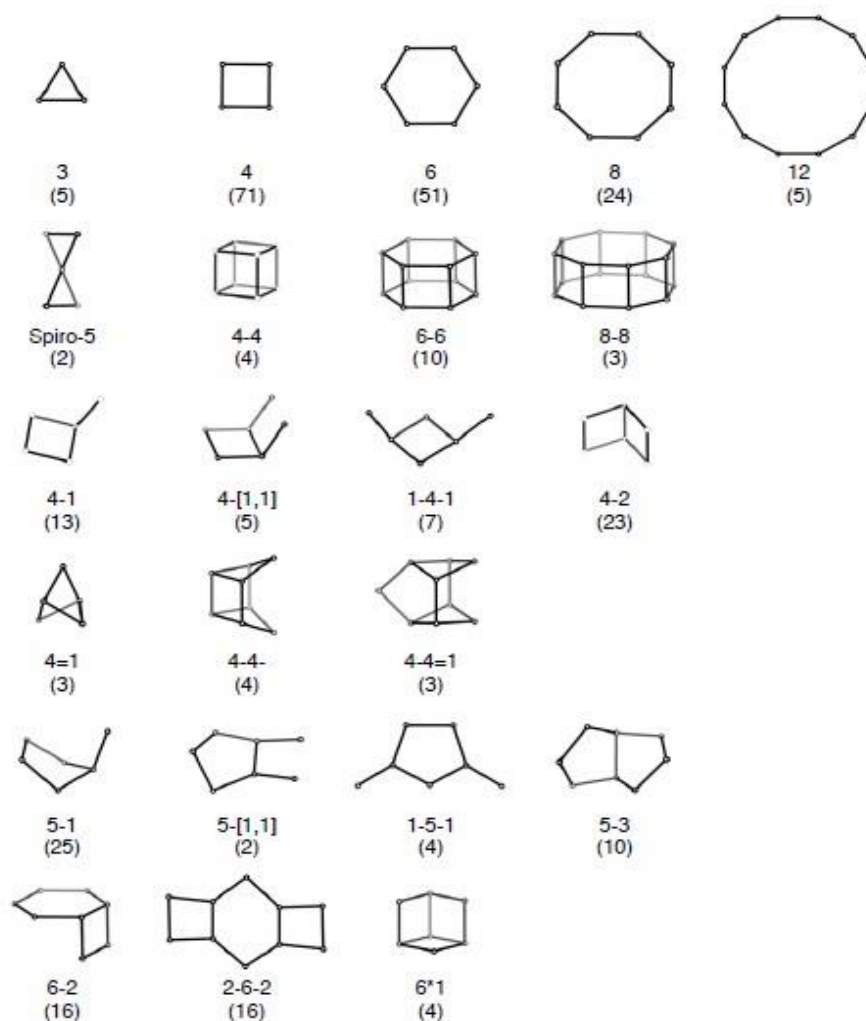
Zeoliti mogu biti prirodni i sintetički. Okarakterisano je oko 50 prirodnih zeolita, dok je broj okarakterisanih sintetičkih zeolita znatno veći i iznosi oko 200, od kojih se manji broj proizvodi i ima praktičnu primenu. Od prirodnih zeolita najrasprostranjeniji su: klinoptilolit, mordenit, šabazit, erionit i filipsit [1,2].

Osnovu kristalne strukture zeolita čine TO_4 ($[SiO_4]^{4-}$ i $[AlO_4]^{5-}$) tetraedri kao primarne izgrađivačke jedinice, koji međusobno dele svoje kiseonikove atome (slika 1).



Slika 1. TO_4 tetraedar (a), TO_4 tetraedri povezani atomom kiseonika.

Tetraedri se dalje povezuju u sekundarne izgrađivačke jedinice (eng. Secondary Building Units - SBU) ili u veće poliedre, čijim se povezivanjem može potpuno opisati struktura zeolitske mreže. Do sada je poznato 23 tipa sekundarnih izgrađivačkih jedinica koje su prikazane na slici 2.

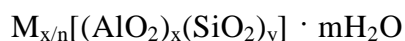


Slika 2. SBU u strukturi zeolita. U rogļevima su tetraedarski položaji u kojima se nalaze atomi silicijuma i aluminijuma. Kiseonikovi atomi se nalaze na sredini linija koje spajaju tetraedarske položaje. Broj u zagradi predstavlja učestalost pojavljivanja SBU u procentima [3].

Povezivanjem sekundarnih izgrađivačkih jedinica preko atoma kiseonika nastaje skelet zeolita bogat šupļjinama i kanalima u kojima se nalaze veliki katjoni i molekuli vode, koji imaju značajan stepen pokretljivosti što dopušta katjonsku izmenjivost i reverzibilnu dehidraciju. Zbog osobine da mali molekuli mogu proći kroz ulazne kanale dok su veliki molekuli isključeni, zeoliti se mogu koristiti kao molekulski sita. Usled izostrukturalne zamene četvorovalentnog atoma Si trovalentnim atomom Al, mreža zeolita je negativno naelektrisan, pa je negativno naelektrisanje mreže kompenzovano pozitivno naelektrisanim vanmrežnim katjonima, najčešće iz grupe alkalnih i zemnoalkalnih metala.

Još jedna strukturalna karakteristika je gustina mreže (eng. framework density - FD) koja predstavlja broj T-atoma na 1000 \AA^3 . Ova vrednost predstavlja poroznu prirodu zeolita, što je manja gustina mreže, veći deo strukture je zauzet šupļjinama i kanalima. Kod zeolita gustina mreže se kreće od 12,1 T/ 1000 \AA^3 za strukture sa najvećom zapreminom pora do 20,6 T/ 1000 \AA^3 za strukture sa relativno malom zapreminom pora.

Opšta hemijska formula zeolita je:



gde je M vanmrežni katjon valence n, $(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$ predstavlja alumosilikatnu rešetku zeolita pri čemu je odnos celih brojeva $y/x \geq 1$, s obzirom da nisu moguće Al-O-Al veze prema Löwenstein-ovom pravilu. Kod prirodnih zeolita M^+ je najčešće Na^+ ili K^+ , dok su M^{2+} uglavnom Mg^{2+} i Ca^{2+} , ređe Ba^{2+} ili Sr^{2+} ; m predstavlja sadržaj vode u šupljinama rešetke. Broj molekula vode je različit od zeolita do zeolita, i zagrevanjem do $350\text{ }^\circ\text{C}$ najveći deo molekula vode napušta rešetku, s tim što se može reverzibilno vratiti. [4,5].

Zbir ekvivalentnih pozitivnih naelektrisanja izmenljivih katjona jednak je broju negativnih naelektrisanja mreže i izražava se kapacitetom katjonske izmene (eng. cation exchange capacity – CEC). CEC je funkcija stepena supstitucije silicijuma aluminijumom u mreži tetraedara. Ukoliko je stepen supstitucije veći, više alkalnih i zemnoalkalnih katjona je potrebno da kompenzuje negativno naelektrisanje alumosilikatne mreže. Pored stepena supstitucije, CEC zavisi i od dimenzija kanala, oblika i veličine jona, gustine naelektrisanja kao i od valentnosti jona. Zeoliti generalno imaju visok kapacitet katjonske izmene, od 100 do 300 meq/100g. Suma izmenljivih katjona na spoljašnjim površinama zeolita predstavlja spoljašnji kapacitet katjonske izmene (eng. external cation exchange capacity - ECEC) i obično iznosi do 10 % ukupne CEC vrednosti [6,7].

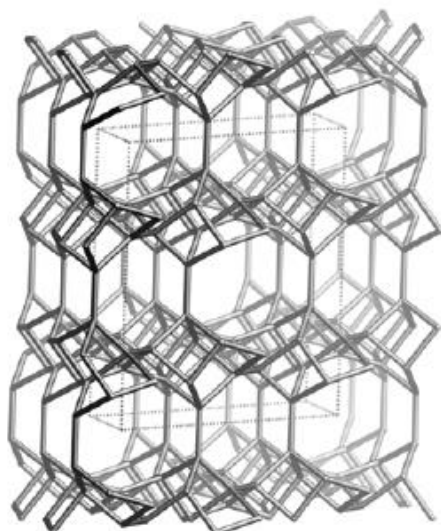
Primena prirodnih zeolita zavisi od njihovih osnovnih fizičko-hemijskih osobina i mogućnosti ekonomske eksploatacije. Ove osobine su direktno zavisne od njihovog hemijskog sastava i kristalne strukture, odnosno topografije zeolitskog minerala prisutnog u zeolitskom tufu kao zeolitske sirovine. Iako su prirodni zeoliti veoma rasprostranjeni i ima ih širom sveta, jedino se klinoptilolit, filipsit, mordenit, šabazit, erionit, ferierit i analcim nalaze u dovoljnim količinama i dovoljnog su stepena čistoće da se mogu ekonomski eksploatisati [8].

Najširu primenu ima najviše ispitivan mineral klinoptilolit. Klinoptilolit pripada grupi zeolita hejlanditskog (HEU) strukturnog tipa. Opšta hemijska formula klinoptilolita je:



Klinoptilolit je izostrukturan sa hejlanditom pa se razlikovanje ova dva minerala ne može utvrditi koristeći samo rendgensku difrakcionu analizu praha (XRPD analizu). Ova dva minerala se razlikuju po Si/Al odnosu i termijskoj stabilnosti. Zagrevanjem hejlandita koji karakteriše Si/Al odnos između 2,5 i 3,7 do temperature od $450\text{ }^\circ\text{C}$ dolazi do narušavanja njegove kristalne strukture, dok je klinoptilolit sa Si/Al odnosom između 4,0 i 5,3 stabilan do blizu $700\text{ }^\circ\text{C}$ [9].

Klinoptilolit je monokliničan ($\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 116,4^\circ$) sa sledećim vrednostima parametara jedinične ćelije: $a = 17,662\text{ \AA}$, $b = 17,911\text{ \AA}$, $c = 7,407\text{ \AA}$. Pripada C2/m prostornoj grupi. Gustina mreže je $17,1\text{ T}/1000\text{ \AA}^3$. Strukturu klinoptilolita čine tri vrste kanala koja se seku pa je kanalni sistem dvodimenzionalan (slika 3). Kanal koji se sastoji od 10-članog prstena čije su dimenzije okna $(3,1 \times 7,5)\text{ \AA}$ i kanal koji se sastoji od 8-članog prstena dimenzija $(3,6 \times 4,6)\text{ \AA}$ paralelni su sa c-osom, dok je kanal sastavljen od 8-članog prstena dimenzija $(2,8 \times 4,7)\text{ \AA}$ paralelan sa a-osom [10].



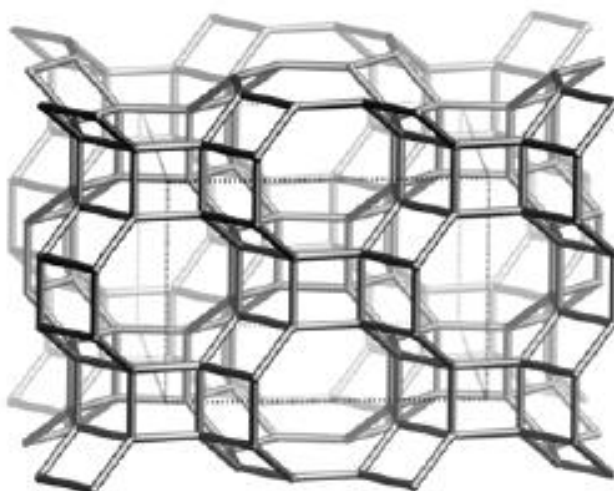
Slika 3. Struktura klinoptilolita [3].

Filipsit se označava PHI strukturnim kodom. Ovom strukturnom tipu pored filipsita pripada i harmotom. Opšta hemijska formula filipsita je:



Filipsit ima Si/Al odnos između 1,7 i 2,4. Simetrija filipsita je monoklinična, pripada $P2_1/m$ prostornoj grupi. Parametri jedinične ćelije su: $a = 9,865 \text{ \AA}$, $b = 14,300 \text{ \AA}$, $c = 8,693 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 124,8^\circ$. Gustina mreže filipsita iznosi $15,8 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$.

Struktura filipsita je izgrađena od 4-članih i 8-članih prstenova (slika 4). Četvoročlani prstenovi su povezani tako da grade četiri dvostruka lanca paralelna sa a-osom, dok sistem kanala čine kanali sastavljeni od 8-članih prstenova (kanal paralelan sa a-osom dimenzije okna $(3,8 \times 3,8) \text{ \AA}$, kanal paralelan sa b-osom dimenzija $(3,0 \times 4,3) \text{ \AA}$ i kanal paralelan sa c-osom dimenzija $(3,2 \times 3,3) \text{ \AA}$ koji se međusobno presecaju [11,12].



Slika 4. Struktura filipsita [3].

Filipsit pokazuje selektivnost prema katjonima koja, kao i kod klinoptilolita, opada u sledećem nizu: $\text{Ba}^{2+} > \text{Cs}^+ \approx \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ [13].

Prirodni zeoliti imaju raznovrsnu primenu. Koriste se kao katjonski izmenjivači, katalizatori u mnogim reakcijama, kao i molekulska sita [8]. Jonoizmenjivačka svojstva su iskorišćena za primenu zeolita u zaštiti životne sredine. Koristi se kao adsorbent amonijaka i katjona toksičnih (teških) metala koji su prisutni u otpadnim vodama, kao i za rekultivaciju zemljišta zagađenog katjonima toksičnih metala i radionuklidima [14,15].

Filipsit iz ležišta Napuljski žuti tuf je korišćen u ispitivanjima uklanjanja jona teških metala Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} iz vodenih sistema. Rezultati su pokazali da filipsit slabije adsorbuje jone Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} u odnosu na Pb^{2+} [16,17]. Visoka selektivnost filipsita prema NH_4^+ je iskorišćena za uklanjanje amonijaka iz otpadnih voda [18,19]. Zbog visoke selektivnosti prema radionuklidima kao što su Cs^+ i Sr^{2+} , filipsit je razmatran kao potencijalni materijal za uklanjanje nuklearnog otpada [20]. Ispitivana je i primena filipsita u enologiji. Filipsit iz ležišta Napuljski žuti tuf redukovao je K^+ jone prisutne u vinu i na taj način povećao vinsku stabilnost određenih belih vina [21]. Prirodni zeoliti se sve više koriste u veterini (kao adsorbenti mikotoksina) i farmaciji (kao nosači lekovitih supstanci).

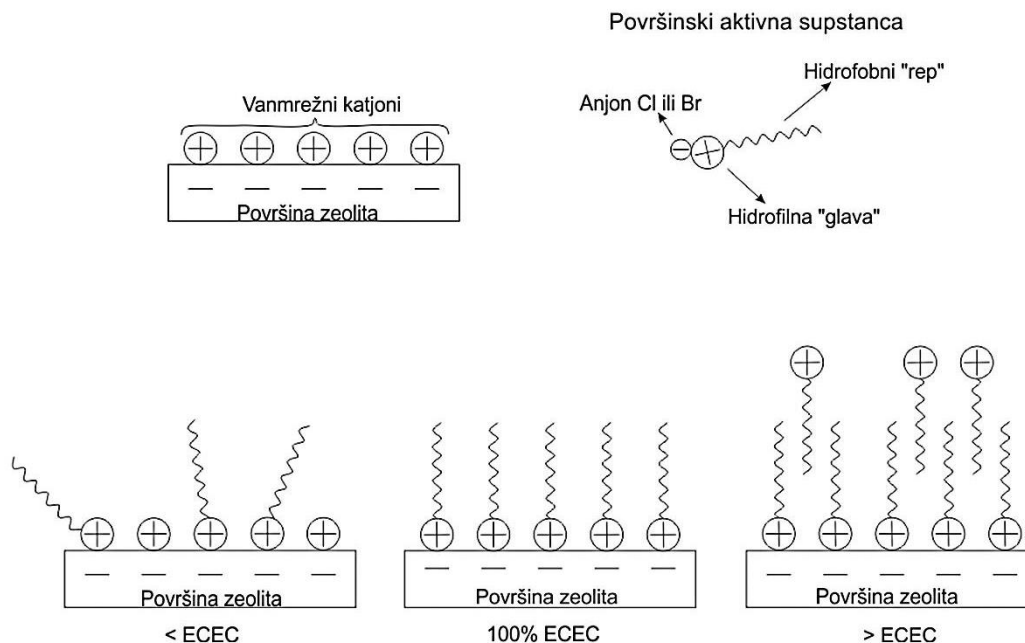
2.2. Funkcionalizacija zeolita površinski aktivnim supstancama

Zeolitske mreže imaju negativno naelektrisanje nastalo izomorfnom supstitucijom Si^{4+} sa Al^{3+} u tetraedrima njihove kristalne rešetke. Zbog negativnog naelektrisanja zeoliti mogu adsorbovati katjone ali je njihov afinitet prema anjonima zanemarljiv. Takođe, površina prirodnih zeolita je hidrofilna i kao takva ne pokazuje sposobnost da adsorbuje slabo polarne molekule. Da bi se promenila funkcionalnost površine minerala oni se modifikuju, najčešće površinski aktivnim supstancama. Površinski aktivne supstance su amfifilna jedinjenja koja se sastoje od hidrofilne "glave" i hidrofobnog "repa". Na osnovu naelektrisanja hidrofilnog dela molekula, površinski aktivne supstance se mogu klasifikovati kao: anjonske, katjonske, nejonske i amfoterne. Za modifikaciju prirodnih zeolita, najčešće korišćene površinski aktivne supstance su katjonskog tipa koje su obično soli, a sastoje se od pozitivno naelektrisane "glave", obično kvaternarnog amonijum jona $(-NR_1R_2R_3)^+$, ugljovodoničnog lanca koji sadrži od 8 do 24 ugljenikova atoma, i anjona, obično Cl^- ili Br^- . Stabilnost modifikovanih zeolita se povećava kako se povećava dužina ugljovodoničnog lanca površinski aktivne supstance. Iz tog razloga se za modifikaciju najčešće koriste dugolančani organski katjoni [22,23].

Kada se površinski aktivna supstanca katjonskog tipa rastvori u vodi, organski katjoni postoje u obliku monomera pri niskim koncentracijama, dok se pri višim koncentracijama molekuli udružuju i formiraju micide smanjujući na taj način energiju sistema. Koncentracija pri kojoj dolazi do formiranja micide naziva se kritična micelarna koncentracija (eng. critical micelle concentration - CMC) [24].

U ovoj doktorskoj disertaciji za modifikaciju površine filipsita korišćene su dve površinski aktivne supstance: cetilpiridinium-hlorid (CP-Cl) i heksadeciltrimetilamonijum-bromid (HDTMA-Br).

Dužina ugljovodoničnog lanca CP katjona iznosi 21 Å, dok su dimenzije polarne „glave“ (4,1 x 5,1) Å [25]. HDTMA katjon ima dužinu ugljovodoničnog lanca 20,3 Å i dimenzije polarne „glave“ su (2,8 x 4,9) Å [26]. S obzirom da su dimenzije ovih molekula veće od dimenzija kanala filipsita jasno je da se oni mogu adsorbovati samo na spoljašnjoj površini zeolita. Modifikacija površine zeolita različitim koncentracijama površinski aktivne supstance predstavljena je na slici 5.



Slika 5. Modifikacija površine zeolita različitim koncentracijama površinski aktivne supstance.

Kad je koncentracija organskog katjona upotrebljenog za modifikaciju ispod ili ekvivalentna ECEC vrednosti zeolita, pozitivno naelektrisane "glave" mogu selektivno zameniti vanmrežne katjone zeolita, formirajući monosloj organske faze na površini zeolita. Na taj način se dobija modifikovani zeolit čija površina postaje hidrofobnija u odnosu na polazni zeolit stvarajući centre za adsorpciju slabo polarnih molekula. Što je manja koncentracija organskog katjona upotrebljenog za modifikaciju zeolita, organski katjoni se orijentišu horizontalno u odnosu na površinu zeolita, dok pri višim koncentracijama dolazi do reorijentacije alkilnih lanaca u vertikalni položaj u odnosu na površinu zeolita. Takođe, pri koncentracijama organskog katjona \leq ECEC vrednosti zeolita, na površini zeolita će se formirati monosloj, nezavisno od toga da li je organski katjon u rastvoru u obliku monomera ili micela. Kad je koncentracija organskog katjona iznad ECEC vrednosti zeolita dolazi do formiranja dvosloja na površini zeolita gde je prvi sloj posledica elektrostatičkih interakcija između negativno naelektrisane površine zeolita i pozitivno naelektrisane "glave" površinski aktivne supstance, dok je drugi sloj vezan za prvi hidrofobnim interakcijama između alkilnih lanaca ("repova") organskih katjona. Dvosloj može biti neujednačen ili potpun u slučaju kad je koncentracija organskog katjona dvostruko veća od ECEC zeolita. Formirani dvosloj uzrokuje pozitivno naelektrisanje površine zeolita, što dovodi do većeg afiniteta za adsorpciju anjona [27,28].

Nakon funkcionalizacije zeolita površinski aktivnim supstancama, dobijeni organo-zeolit je u stanju da istovremeno adsorbuje iz vode i drugih vodenih sistema: (1) anjone (elektrostatičkim silama sa pozitivno naelektrisanim "glavama" molekula površinski aktivnih supstanci na spoljašnjoj površini organo-zeolita, tj. anjonskom izmenom), (2) katjone (elektrostatičkim silama sa negativno naelektrisanom unutrašnjošću modifikovanog zeolita ili preostalim negativnim naelektrisanjem spoljašnje površine organo-zeolita, tj. u oba slučaja, katjonskom izmenom) i (3) organske molekule (hidrofobnim interakcijama sa alkilnim lancima površinski aktivne supstance na spoljašnjoj površini organo-zeolita). Pored toga, troškovi modifikacije površine zeolita su relativno niski i čine organo-zeolit održivim alternativnim adsorbentom za različite zagađivače u odnosu na druge reaktivne supstance, kao što su aktivni ugalj i jonoizmenjivačke smole [29].

2.3. Adsorpcija slabo polarnih organskih molekula na organo-zeolitima

U literaturi postoji veći broj publikacija u kojima je prirodni zeolit – klinoptilolit modifikovan različitim organskim katjonima ispitivan kao adsorbent slabo polarnih organskih zagađivača.

Bowman i saradnici [30] su ispitivali stabilnost i adsorpcione sposobnosti klinoptilolita modifikovanog organskim katjonima HDTMA i metil-4-fenil piridinijum (MPP) u količini ekvivalentnoj ECEC vrednosti klinoptilolita. Organo-modifikovani zeoliti pokazali su se stabilnim u različitim vodenim i organskim rastvaračima, odnosno nije došlo do desorpcije organskog kajona što ukazuje na jake elektrostatičke sile između negativno naelektrisane površine zeolita i pozitivno naelektrisane „glave“ organskog katjona. Modifikovani zeoliti pokazali su dobru adsorpciju organskih molekula: benzena, toluena, p-ksilena, etilenbenzena, 1,1,1-trihloretana i perhloretilena iz vodenih rastvora. Zapaženo je da je adsorpcija u direktnoj korelaciji sa rastvorljivošću molekula u vodi, odnosno molekuli koji su manje rastvorni u vodi imaju veći stepen adsorpcije na organo-zeolitu što ukazuje na hidrofobni karakter modifikovanog zeolita. Adsorpcija ovih molekula na HDTMA-klinoptilolitu nije pokazala značajnu razliku u odnosu na MPP-klinoptilolit na osnovu čega je zaključeno da adsorpcija ne zavisi od prirode organskog katjona odnosno da li je ugljovodonični lanac alifatičan kao kod HDTMA ili aromatičan kao kod MPP.

Slična ispitivanja nastavili su Ranck i saradnici [31]. Oni su proučavali efikasnost klinoptilolita modifikovanog HDTMA-Cl za uklanjanje isparljivih organskih jedinjenja BTEX (benzen, toluen, etilbenzen i ksilen) iz proizvodne vode koja nastaje kao nusprodukt prilikom ekstrakcije nafte i gasa. Eksperimenti u koloni su pokazali da organo-zeolit u potpunosti uklanja BTEX iz proizvodne vode, pri čemu se organo-zeolit može regenerisati vazдушnim usisavanjem bez gubitka adsorpcionog kapaciteta.

Li i Bowman [32] su ispitivali adsorpciju perhloretilena na klinoptilolitu modifikovanom HDTMA katjonom u količinama ispod, jednako i iznad ECEC vrednosti zeolita. Rezultati su pokazali da je adsorpcija perhloretilena najefikasnija na HDTMA klinoptilolitu sa količinom organskog katjona koja je ekvivalentna ECEC vrednosti kada je formiran monosloj odnosno postignuta maksimalna hidrofobnost površine. Pri količinama organskog katjona iznad ECEC vrednosti zeolita, adsorpcija perhloretilena je bila minimalno povećana. Zaključeno je da je perhloretilen adsorbovan hidrofobnim interakcijama u organskoj fazi koju formiraju joni HDTMA na površini zeolita. U sličnoj studiji, koncentracije perhloretilena u kontaminiranoj vodi smanjene su za dva reda veličine zahvaljujući adsorpciji na HDTMA klinoptilolitu koji je korišćen kao permeabilna reaktivna barijera [29].

Ista grupa autora [33] proučavala je adsorpciju benzena i njegovih jonizujućih analoga, fenola i anilina na klinoptilolitu modifikovanom različitim količinama HDTMA-Br. Rezultati su pokazali da je adsorpcija zavisna od pH rastvora. Pri neutralnom pH, adsorpcija benzena, fenola i anilina se povećavala sa povećanjem koncentracije HDTMA sve do formiranja monosloja. Dalje povećanje koncentracije HDTMA na površini zeolita nije dovelo do povećanja adsorpcije organskih molekula na pH 7 gde svi molekuli postoje u neutralnom obliku, što ukazuje da su neutralne vrste hidrofobnim interakcijama vezane za organo-zeolit. Adsorpcija jonizujućih organskih jedinjenja, fenola i anilina pokazala je zavisnost od pH rastvora i koncentracije HDTMA na površini zeolita. Kad je na površini zeolita formiran dvosloj, adsorpcija fenola se povećavala sa povećanjem pH vrednosti, jer je u rastvoru sve prisutniji fenolatni anjon koji se na modifikovanom zeolitu adsorbuje anjonskom izmenom bromida iz dvosloja sa fenolat jonima. Suprotno, kad na površini zeolita postoji dvosloj, smanjivanjem pH vrednosti dolazi do opadanja adsorpcije anilina zbog odbijanja između protonizovanog anilina i pozitivno naelektrisane površine organo-zeolita.

Kuleyin [34] je ispitivao adsorpciju fenola i 4-hlorofenola na klinoptilolitu modifikovanom HDTMA-Br i benzildimetiltetradecilamonijum hloridom (BDTDA-Cl) u količini ekvivalentnoj ECEC vrednosti klinoptilolita. Rezultati su pokazali veći kapacitet adsorpcije 4-hlorofenola na

organo-zeolitima u odnosu na fenol zbog hidrofobnije prirode 4-hlorofenola. Takođe je uočeno da tip organskog katjona nema uticaja na adsorpciju ovih molekula.

Lemić i saradnici [35] su ispitivali adsorpciju pesticida atrazina, lindana i diazinona na klinoptilolitu modifikovanom različitim količinama oktadecildimetilbenzilamonijum hlorida (ODMBA-Cl). Zapaženo je da adsorpcija pesticida na zeolitu modifikovanom organskim katjonom u količinama ispod ECEC vrednosti zeolita prati linearnu zavisnost i da je maksimalna adsorpcija atrazina i diazinona postignuta kad je na površini zeolita formiran monosloj, odnosno pri maksimalnoj hidrofobnosti površine zeolita. Pri daljem povećanju količine ODMBA na površini zeolita, dolazi do formiranja dvosloja i do opadanja adsorpcije pesticida verovatno zbog odbojnih sila između molekula adsorbata i polarne „glave“ površinski aktivne supstance. Ispitivanje uticaja veličine čestica na adsorpciju pesticida je pokazalo da količina adsorbovanog atrazina opada sa povećanjem veličine čestica organo-zeolita, što je povezano sa smanjenjem specifične površine. Uzorak sa najmanjom veličinom čestica (0-0,4 mm) je bio najefikasniji za adsorpciju atrazina, ali ova veličina čestica je suviše mala za primenu u filtracionim sistemima. Takođe je uočeno da za efikasnu adsorpciju diazinona na organo-zeolitu molski odnos ODMBA/diazinon mora biti veći od 25. Šaržni eksperimenti su pokazali adsorpcione kapacitete od 2,0, 4,4 i 3,4 $\mu\text{mol/g}$ za atrazin, lindan i diazinon, redom. Eksperimenti u koloni su potvrdili da je organo-zeolit sa količinom organskog katjona ekvivalentnom ECEC vrednosti zeolita efikasan za uklanjanje pesticida iz vode.

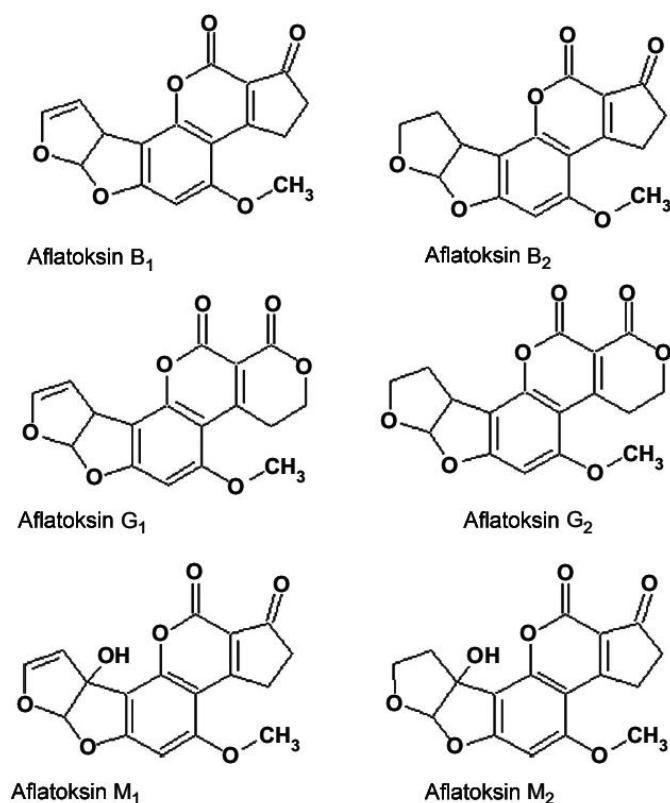
Ista grupa autora [36] proučavala je adsorpcione sposobnosti ODMBA-klinoptilolita sa različitim količinama organskog katjona (ispod i iznad ECEC vrednosti zeolita) za policiklične aromatične ugljovodonike (PAH), tj. fluoren, fenantren, benz[a]antracen, fluoranten i piren. Poredeći organo-zeolite sa istim sadržajem organskog katjona ali različite veličine čestica utvrđeno je da organo-zeolit sa najmanjom veličinom čestica (0-0,4 mm) pokazuje najveću adsorpciju za sve PAH molekule. Sa povećanjem veličine čestica efikasnost njihove adsorpcije je opadala. Kompletna adsorpcija za sve ispitivane PAH molekule je postignuta za organo-zeolit sa monoslojem organskog katjona. Dalje povećanje sadržaja ODMBA na površini zeolita i formiranje dvosloja dovelo je do smanjenja adsorpcije samo fluorena. Eksperimenti u koloni su pokazali da jačina vezivanja molekula PAH na ODMBA-klinoptilolitu kod koga je formiran monosloj na površini, direktno zavisi od hidrofobnosti ispitivanih molekula, odnosno što je molekul hidrofobniji jače je vezan za organo-zeolit.

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivani su organo-filipsiti kao adsorbenti mikotoksina i nosači lekovite supstance. Kao model supstance korišćeni su mikotoksini: zearalenon, ohratoksin A, aflatoksin B₁ i lekovita supstanca natrijum diklofenak.

2.3.1. Mikotoksini

Mikotoksini su sekundarni metaboliti različitih vrsta gljiva, najčešće *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Claviceps* i *Alternaria*. Najčešći mikotoksini su aflatoksini, fumonizini, ohratoksini, trihoteceni i zearalenon. Mikotoksini su uobičajeni zagađivači žitarica u kojima se javljaju bilo kao direktni proizvod uzročnika patogenog ili kao rezultat saprofitske aktivnosti plesni, kad se biljke čuvaju u neprikladnim uslovima. Mnogi od oko 400 vrsta mikotoksina mogu izazvati ozbiljne probleme kod životinja, jer imaju teratogene, kancerogene, estrogene i imunodepresivne efekte. Najtoksičniji mikotoksini su aflatoksini, posebno aflatoksin B₁, na koji su istraživanja uglavnom usredsređena; drugi uobičajeni mikotoksini prisutni u hrani i hranivima su ohratoksini i zearalenon [37].

Aflatoksini su veoma toksični kumarinski derivati koje uglavnom sintetišu *Aspergillus flavus* i *Aspergillus parasiticus* [38]. Najvažniji mikotoksini iz ove grupe su aflatoksin B₁, B₂, G₁, G₂, M₁ i M₂ (slika 6).



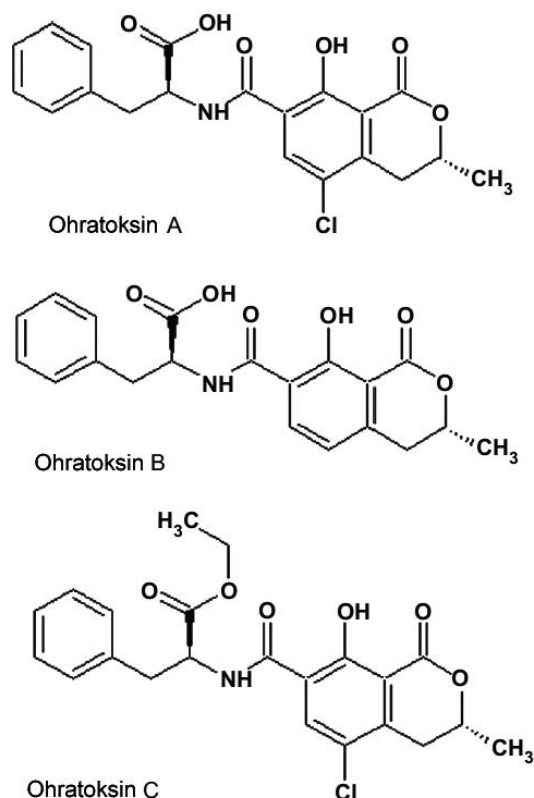
Slika 6. Strukturne formule aflatoksina.

Aflatoksini B₂ i G₂ su dihidroksi derivati aflatoksina B₁ i G₁. Dobili su naziv prema boji kojom fluoresciraju pod dejstvom UV svetlosti, plava fluorescentna svetlost (eng. blue) ili zelena fluorescentna svetlost (eng. green). Aflatoksini M₁ i M₂ su metaboliti aflatoksina B₁ i B₂ i nalaze se u mleku i mlečnim proizvodima [39]. Ove mikotoksine gljive biosintetišu na velikom broju supstrata, kao što su semena uljarica, žita i njihovi proizvodi, koštichavo voće, subtropsko voće, začini. Optimalna temperatura za nastanak aflatoksina je 30 °C i relativna vlažnost između 88 i 95 % [40]. Aflatoksini su slabo rastvorni u vodi (10-30 mg/L), nerastvorni u nepolarnim rastvaračima, a najbolje se rastvaraju u polarnim organskim rastvaračima kao što su metanol, aceton i acetonitril. U odsustvu svetlosti i ultravioletnog zračenja, aflatoksini u čvrstom stanju pokazuju veliku stabilnost sa izuzetno visokim tačkama topljenja (iznad 250 °C) [41].

Iz ove grupe mikotoksina aflatoxin B₁ je najjači kancerogen, slede aflatoxin G₁, aflatoxin M₁ i aflatoxin B₂. Kod sisara aflatoksini prouzrokuju akutne aflatoksikoze, koje se manifestuju pre svega oštećenjem jetre, mada mogu biti oštećeni i bubrezi, pluća i slezina. Aflatoxin B₁ je opisan kao najsnažniji potencijalni hepatokancerogen. Međunarodna organizacija za istraživanje raka (eng. International Agency for Research on Cancer – IARC) uvrstila je aflatoksine u prvu grupu u kojoj se nalaze jednijenja sa izrazitim i dokazanim kancerogenim efektom za ljudsku populaciju. Do promena u organizmima ljudi i životinja dolazi usled biotransformacije ovih toksina u visokoreaktivne metabolite. Tako, specifične monooksigenaze u mitohondrijama prevode aflatoxin B₁ u aflatoxin B₁-2,3-epoksid koji reaguje sa nukleofilnim mestima u makromolekulima i na taj način inhibira replikaciju DNK i RNK i sintezu proteina. Takođe su dokazana i delovanja ovog mikotoksina na citoplazmatičnu membranu i na put oksidativne fosforilacije [42]. Srednja letalna doza tj. doza koja izaziva smrtnost kod 50 % ispitivanih životinja (LD₅₀) varira od 0,3 do 10 mg/kg telesne mase u zavisnosti od vrste životinja [43].

Ohratoksini su sekundarni metaboliti plesni *Aspergillus ochraceus*, *Aspergillus carbonarius* i *Penicillium verrucosum*. Najpoznatiji ohratoksini su: ohratoksin A, ohratoksin B i ohratoksin C. Ohratoksin B je dehaloro analog ohratoksina A, dok je ohratoksin C etil ester ohratoksina A.

Toksičnost ovih toksina opada u sledećem nizu: ohratoksin A > ohratoksin B > ohratoksin C. Po hemijskoj strukturi to su dihidroizokumarini amidno vezani sa L-fenilalaninom (slika 7) [44].

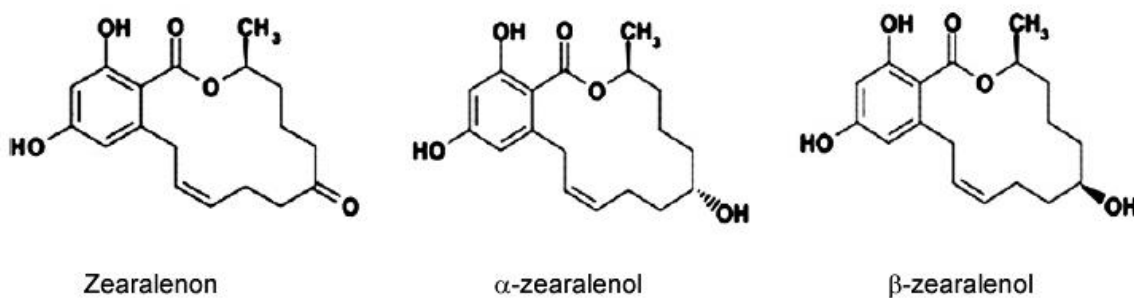


Slika 7. Strukturne formule ohratoksina.

Aspergillus vrste sintetišu ohratoksine u uslovima visoke vlažnosti (oko 80 %) i temperature od 12 do 37 °C, dok *Penicillium* vrste mogu proizvoditi ove toksine i pri niskim temperaturama od 5 °C. Glavni put unosa kod ljudi je preko kontaminiranih žitarica, kafe, vina, piva, ali i preko proizvoda od mesa životinja (najčešće iznutrica).

Iz ove grupe mikotoksina najrasprostranjeniji i najtoksičniji je ohratoksin A. Ohratoksin A je bezbojna kristalna supstanca, tačke topljenja 221 °C, dobro rastvorna u polarnim organskim rastvaračima dok se u vodi slabo rastvara. Iz hemijske strukture (slika 7) se može videti da ohratoksin A poseduje karboksilnu i fenolnu grupu koje u vodenom rastvoru disosuju. Konstante disocijacije pK_{a1} i pK_{a2} ohratoksina A iznose 3,5 i 7, redom [45,46]. Smatra se da je potencijalni nefrotoksin i da je kod ljudi mogući uzročnik Balkanske endemske nefropatije, teške hronične bolesti bubrega. Međunarodna organizacija za istraživanje raka svrstala je ohratoksin A u grupu 2B, kao mogući ljudski karcinogen. Pored toga utvrđena je embriotoksičnost i teratogenost ovog mikotoksina, kao i imunodepresivni efekti. Toksični efekti ohratoksina A se zasnivaju na delovanju ovog mikotoksina na enzime koji učestvuju u metabolizmu fenilalanina i na inhibiciji respiracije u mitohondrijama. Prema toksičnosti ohratoksin A spada u toksične mikotoksine, $LD_{50} > 10$ mg/kg. Svinje su najosetljivije životinje na dejstvo ohratoksina A, dok su preživari manje osetljivi jer mikroflora buraga konvertuje ohratoksin A u manje toksičan metabolit α -ohratoksin [47].

Zearalenon je toksični produkt plesni iz roda *Fusarium*. Pripada grupi fitoestrogena i po hemijskoj strukturi to je rezorciklični kiseli lakton. Do sada je identifikovano 15 različitih derivata zearalenona koji poseduju različitu biološku aktivnost. Najznačajniji derivati zearalenona su α i β zearalenol koji uzrokuju jače toksične efekte od zearalenona (slika 8) [48].



Slika 8. Strukturne formule zearalenona i njegovih derivata.

Najčešće se nalazi u kukuruzu ali i drugim žitaricama kao što su ječam, proso, pirinač, soja, pšenica. Najintenzivniji rast *Fusarium* plesni odvija se pri relativnoj vlažnosti vazduha od preko 70 % i pri temperaturi od 18 do 24 °C, s tim da je najveća produkcija zearalenona zapažena prilikom smenjivanja srednjih i viših temperatura [47].

Zearalenon je bela, kristalna supstanca, tačke topljenja 164-165 °C. Ovaj toksin je slabo rastvoran u vodi, nerastvoran u ugljen disulfidu i ugljen tetrahloridu, a rastvoran u hloroformu, etil acetatu, acetonitrilu i alkoholima. Iz hemijske strukture (slika 8) se može videti da je zearalenon difenolno jedinjenje, čija prva konstanta disocijacije (pK_{a1}) iznosi 7,62 [49]. Zearalenon je mikotoksin sa uterotropnim, estrogenim i anaboličkim delovanjem i odgovoran je za reproduktivne poremećaje kod domaćih životinja. Osim toga, izloženost velikim dozama zearalenona u hrani dovodi se u vezu sa preuranjenim pubertetom kod dece. Mehanizam delovanja na ćelije je sličan delovanju estrogenih hormona. Prvo se vezuje za estrogene receptore proteinske prirode u citosolu, zatim se transportuje u jedro ćelije i vezuje na lanac DNK i RNK menjajući sintezu proteina [50]. Relativna toksičnost LD_{50} kod različitih vrsta životinja kreće se od 1-10 mg/kg telesne mase i prema tome zearalenon spada u vrlo toksične mikotoksine. Svinje su najosetljivije na dejstvo zearalenona, dok su preživari i živina znatno manje osetljivi [47].

Kontaminacija mikotoksinima predstavlja svetski problem. Oko 25 % useva u svetu je kontaminirano mikotoksinima, a često je u istom hranivu prisutno i više mikotoksina istovremeno. Aflatoksinima je ranijih godina uglavnom bila kontaminirana ljudska i stočna hrana u tropskim i subtropskim područjima. Međutim, poslednjih godina situacija se značajno menja, pa usled klimatskih promena, ovi toksini se sve češće nalaze u hrani i hranivima u zemljama Evrope, pa i u Srbiji. Maksimalno dozvoljene koncentracije određenih mikotoksina u stočnoj hrani prema EU direktivi 2002/32/CE iznose: 0,02 mg/kg za aflatoksin B₁, 0,25 mg/kg za ohratoksin A i 2 mg/kg za zearalenon [51–53].

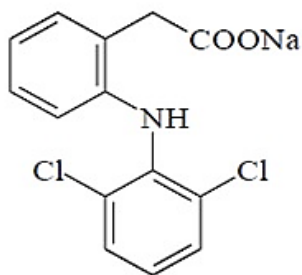
Za uklanjanje mikotoksina koriste se različite metode kao što su adsorpcija, ekstrakcija rastvaračima, inaktivacija toplotom, kao i biodegradacija. Jedan od ekonomičnijih pristupa dekontaminaciji stočne hrane zagađene mikotoksinima je dodatak mineralnih adsorbenata (najčešće prirodni zeolit – klinoptilolit i slojeviti silikat montmorilonit) stočnoj hrani koji imaju cilj da vežu mikotoksine u digestivnom traktu životinja i na taj način spreče njihovu biodostupnost i toksičnost. Kako su mikotoksini strukturno različiti i poseduju različite funkcionalne grupe, potrebno je naći adsorbent koji uspešno može da veže više mikotoksina. Mineralni adsorbenti u prirodnom obliku pokazuju afinitet prema aflatoksinu B₁, dok je za adsorpciju drugih mikotoksina (zearalenon, ohratoksin A, fumonizin B₁, itd.) neophodna modifikacija površine minerala, najčešće dugolančanim organskim katjonima.

2.3.2. Lekovi/lekovite supstance

Farmaceutski oblici lekova/lekovitih preparata u svom sastavu pored aktivne supstance sadrže i pomoćne supstance – ekscipijense. Kao i aktivne supstance, ekscipijensi mogu biti prirodnog ili sintetskog porekla, organske ili neorganske prirode i jednostavnog (dobro

okarakterisanog) ili kompleksnog sastava. Pomoćne supstance mineralnog porekla tradicionalno ulaze u sastav farmaceutskih preparata (kao sredstva za dopunjavanje, adsorbenti, lubrikanti, sredstva za povećanje viskoziteta, itd). Pored raznih vrsta glina koje se često koriste kao ekscipijensi u farmaceutskim proizvodima, prirodni zeoliti se sve više ispituju kao potencijalni kandidati za kontrolisano oslobađanje aktivnih supstanci. Od prirodnih zeolita najviše je ispitivan klinoptilolit modifikovan površinski aktivnim supstancama kao potencijalni nosač za lekove: cefaleksin, aspirin, sulfametaksazol, metronidazol, ibuprofen, diklofenak itd [54–56].

Diklofenak, čija je aktivna supstanca natrijum diklofenak, pripada grupi nesteroidnih antiinflamatornih lekova (eng. nonsteroidal anti-inflammatory drugs – NSAID). Po hemijskoj strukturi natrijum diklofenak je so fenilacetatne kiseline (slika 9).



Slika 9. Strukturna formula natrijum diklofenaka.

Natrijum diklofenak je bela, kristalna supstanca, tačke topljenja 284-286 °C. Slabo je rastvoran u vodi, a rastvoran je u metanolu, etanolu i delimično rastvoran u acetonu. Natrijum diklofenak u svojoj strukturi sadrži karboksilnu grupu, sa konstantom disocijacije $pK_a = 4$ [57]. U farmaceutskim preparatima se koristi za ublažavanje bola i zapaljenja koja prate veliki broj oboljenja kao što su reumatoidni artritis, osteoartritis, spondilitis itd. Deluje tako što smanjuje produkciju prostaglandina inhibicijom enzima cikloksigenaze (COX-1 i COX-2). COX-1 je enzim koji katalizuje sintezu prostaglandina koji imaju regulatornu ulogu (npr. želudačne sluznice, regulacija agregacije trombocita, održavanje prokrvljenosti bubrega). COX-2 je enzim koji katalizuje sintezu prostaglandina koji učestvuju u nastanku inflamacije, bola i povišene telesne temperature. Analgetičko, antiinflamatorno i antipiretičko dejstvo lekovite supstance je posledica inhibicije COX-2, dok su neželjeni efekti povezani sa inhibicijom COX-1. Diklofenak se brzo apsorbuje kada se daje oralno ili intramuskularno i ima poluvreme eliminacije od 1-2 sata. Zbog neželjenih efekata povezanih sa njegovom primenom (gastrointestinalni poremećaji, uključujući nelagodnost, mučninu, dijareju i povremena krvarenja ili ulceracije) i kratkog poluvremena eliminacije, idealan je kandidat za formulaciju preparata sa modifikovanim oslobađanjem lekovite supstance [58,59].

2.3.3. Organo-modifikovani minerali kao adsorbenti mikotoksina i nosači lekovite supstance

U ovom poglavlju dat je pregled literature koji se odnosi na prirodne minerale, pre svega zeolite modifikovane dugolančanim organskim katjonima koji su ispitivani kao adsorbenti mikotoksina (zearalenon, ohratoksin A i aflatoksin B₁) i nosači model lekovite supstance (natrijum diklofenak). S obzirom da ne postoji veliki broj publikacija u kojima su organo-zeoliti ispitivani kao adsorbenti mikotoksina navedene su i publikacije u kojima su drugi prirodni minerali u svom prirodnom ili organo-modifikovanom obliku ispitivani kao adsorbenti pomenutih molekula.

Daković i saradnici [60–63] su ispitivali adsorpciju mikotoksina (zearalenona, ohratoksina A, fumonizina B₁ i aflatoksina B₁) na klinoptilolitu modifikovanom ODMBA jonima u količinama ekvivalentnim 20, 50 i 100 % ECEC vrednosti klinoptilolita. Dobijeni organo-zeoliti su označeni kao OZ-2, OZ-5 i OZ-10. Mehanizam adsorpcije mikotoksina na ovim organo-zeolitima je ispitivan

određivanjem adsorpcionih izoterma na pH 3, 7 i 9. Na sve tri pH vrednosti uočeno je povećanje adsorpcije zearalenona, ohratoksina A i fumonizina B₁ sa porastom polazne koncentracije toksina u rastvoru, kao i sa povećanjem sadržaja organske faze na površini zeolita.

Adsorpciju zearalenona najbolje opisuje linearni tip izoterma na pH 3, dok na pH 7 i 9 adsorpcija zearalenona odgovara nelinearnom (Langmuir-ovom) tipu izoterme. Različiti oblici adsorpcionih izoterma na različitim pH vrednostima ukazuju da je adsorpcioni mehanizam zavisen od oblika u kom se zearalenon nalazi u rastvoru. Naime, na osnovu prve konstante disocijacije (pK_{a1}), na pH 3, zearalenon je u rastvoru prisutan u neutralnom obliku, pa linearni oblik izoterma ukazuje da su hidrofobne interakcije odgovorne za adsorpciju neutralnog, hidrofobnog zearalenona na hidrofobnu površinu organo-zeolita. Na pH 7, pored neutralnog oblika molekula, fenolatni anjon je prisutan u vodenom rastvoru, dok je na pH 9 zearalenon u potpunosti prisutan u rastvoru u anjonskom obliku, pa je adsorpcija na ovim pH vrednostima predstavljena nelinearnim izotermama i ukazuje da pored interakcija hidrofobnog dela zearalenona sa hidrofobnom površinom organo-zeolita, interakcije anjonskog oblika zearalenona sa pozitivnim „glavama“ dugolančanog organskog katjona su odgovorne za njegovu adsorpciju.

Adsorpcija ohratoksina A na OZ-2, OZ-5 i OZ-10 predstavljena je nelinearnim izotermama na pH 3, 7 i 9 što ukazuje da je za adsorpciju ovog toksina odgovorna kombinacija hidrofobnih i hidrofilnih interakcija. Adsorpcija ohratoksina A na nemodifikovanom zeolitu je iznosila 40 % na pH 3, što ukazuje da na površini prirodnog zeolita postoje određena aktivna mesta koja su odgovorna za adsorpciju ovog mikotoksina. Za organo-zeolit sa najnižim sadržajem ODMBA jona (OZ-2), adsorpcija ohratoksina A je bila niža na pH 7 i 9 u odnosu na pH 3. Na osnovu konstanti disocijacije ohratoksina A može se zaključiti da je ovaj mikotoksin na višim pH vrednostima prisutan u anjonskom obliku, pa smanjena adsorpcija na pH 7 i 9 je verovatno posledica odbijanja između molekula ohratoksina A i negativnog hidrofilnog dela površine organo-zeolita koji je nepokriven organskim katjonom. Kod OZ-5 moguće je da su ODMBA lanci više orijentisani normalno na površinu zeolita ostavljajući aktivna mesta na nepokrivenoj površini dostupna za adsorpciju ovog toksina, što znači da je verovatno neka kombinacija hidrofilnih i hidrofobnih interakcija odgovorna za adsorpciju ohratoksina A na pH 3. Adsorpcija ohratoksina A na OZ-5 na pH 7 i 9 je i dalje bila visoka ukazujući da je ohratoksin A uglavnom u anjonskom obliku adsorbovan na aktivnim mestima nastalim adsorpcijom ODMBA na površini zeolita. Najveća adsorpcija ohratoksina A je postignuta na OZ-10 gde su svi neorganski katjoni na površini zeolita zamenjeni sa ODMBA. Adsorpcija na OZ-10 je bila praktično pH nezavisna ukazujući da pri potpunoj pokrivenosti zeolita organskim katjonima, površina je potpuno hidrofobna, pa se ohratoksin A i u neutralnom i u anjonskom obliku efikasno adsorbuje na OZ-10.

Adsorpcija fumonizina B₁ na istim organo-zeolitima dala je slične rezultate. S obzirom da ovaj toksin poseduje karboksilnu, hidroksilnu i amino funkcionalnu grupu, adsorpcija je bila pH zavisna. Za organo-zeolit OZ-2, najveća adsorpcija fumonizina B₁ je postignuta na pH 3, dok je za OZ-10 najveća adsorpcija fumonizina B₁ bila na pH 9. Na pH 7 i 9, adsorpcija fumonizina B₁ je bila najniža za OZ-2 i povećavala se sa povećanjem količine ODMBA na površini zeolita. Najveća adsorpcija fumonizina B₁ je postignuta kada je površina zeolita bila sasvim pokrivena monoslojem ODMBA jona. Niža adsorpcija na pH 7 i 9 koja je primećena za OZ-2 je rezultat prisustva anjonskog oblika fumonizina B₁ koji se ne može adsorbovati na nepokrivenoj negativnoj površini organo-zeolita.

Kod adsorpcije aflatoksina B₁ na organo-zeolitima je primećeno da se sa povećanjem sadržaja organske faze na površini zeolita adsorpcija smanjuje. Nemodifikovani zeolit je pokazao visok indeks adsorpcije za aflatoksin B₁ i prisustvo organskog katjona na površini zeolita značajno je smanjilo adsorpciju aflatoksina B₁, što ukazuje da aflatoksin B₁ nema tendenciju da se hidrofobnim interakcijama veže za hidrofobnu organsku fazu na površini organo-zeolita. Daković i saradnici [64] su ispitivali adsorpciju aflatoksina B₁ na Cu-, Zn- i Co-klinoptilolitu i određeno je da je visok indeks adsorpcije (> 90 %) ovog toksina postignut na sva tri modifikovana uzorka zeolita. Rezultati su ukazali da neorganski katjoni na površini prirodnog i pomenutih modifikovanih zeolita mogu biti aktivna mesta za adsorpciju aflatoksina B₁.

Marković i saradnici [65] su ispitivali adsorpciju zearalenona i ohratoksina A na klinoptilolitu modifikovanom benzalkonijum hloridom (BC) u količinama koje odgovaraju 20, 50 i 100 % ECEC vrednosti zeolita. Rezultati su pokazali da adsorpcija oba mikotoksina raste sa porastom količine BC na površini zeolita, ali da je adsorpcioni mehanizam različit.

Za adsorpciju zearalenona na organo-zeolitima dobijene su linearne izoterme na pH 3 i 7 i bliske vrednosti maksimalno adsorbovane količine za sve organo-zeolite na obe pH vrednosti. Ovo ukazuje da je adsorpcija praktično nezavisna od oblika zearalenona u rastvoru i da su organski katjoni na površini zeolita aktivna mesta odgovorna za adsorpciju ovog toksina.

Adsorpcija ohratoksina A na organo-zeolitima pratila je nelinearne izoterme na pH 3 i 7, i veći kapacitet adsorpcije je primećen na pH 3. Ovo ukazuje da je adsorpcija zavisna od oblika ohratoksina A u rastvoru i da su hidrofobne interakcije između ohratoksina A i organskog katjona na površini zeolita, zajedno sa interakcijama ohratoksina A sa nepokrivenom površinom zeolita odgovorne za adsorpciju ovog toksina.

Pored zeolita – klinoptilolita, za adsorpciju mikotoksina korišćeni su i drugi minerali kao što su kaolinit, sepiolit i montmorilonit.

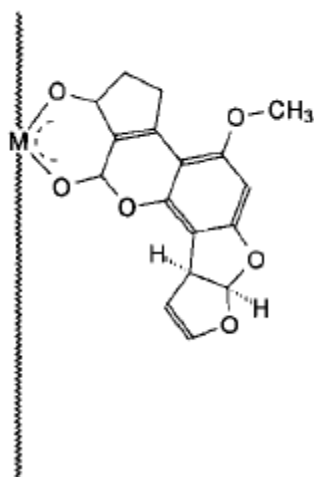
Spasojević i saradnici [66,67] su ispitivali adsorpciju zearalenona i ohratoksina A na kaolinu modifikovanom ODMBA katjonom u količinama koje odgovaraju 25, 50 i 90 % CEC vrednosti kaolina na pH 3, 7 i 9. Rezultati su pokazali da su dugolančani organski katjoni povećali hidrofobnost površine kaolina, kao i da su adsorbovani u obliku lokalnog dvosloja (uzorci sa manjim količinama ODMBA) i kao micle (uzorak sa najvećom količinom organske faze). Nelinearne adsorpcione izoterme dobijene za adsorpciju oba mikotoksina na organo-kaolinitima na svim pH vrednostima ukazuju na kompleksan mehanizam adsorpcije. Pored hidrofobnih interakcija, interakcije između pozitivne „glave“ ODMBA jona u dvosloju ili miceli na površini organo-kaolinita i anjonskog oblika zearalenona ili ohratoksina A u rastvoru su odgovorne za adsorpciju ovih toksina na organo-kaolinitima.

Za organo-kaolinit sa najmanjom količinom organske faze, maksimalno adsorbovana količina zearalenona prema Langmuir-ovom modelu imala je bliske vrednosti na pH 3 i 7, dok je na pH 9 dobijena nešto niža vrednost. Sa povećanjem količine organske faze na površini kaolinita adsorpcija zearalenona je bila praktično nezavisna od pH sredine. S obzirom da je zearalenon na pH 3 i 7 uglavnom u neutralnom obliku dok je na pH 9 u potpunosti u anjonskom obliku, niža adsorpcija na pH 9 je posledica odbijanja između nepokrivenog dela negativne površine organo-kaolinita i anjonskog oblika zearalenona.

Adsorpcija ohratoksina A na pH 7 i 9 imala je niže vrednosti u odnosu na pH 3 na svim organo-kaolinitima. Kako je pored lokalnog dvosloja ili micle kod svih organo-kaolinita deo površine ostao nepokriven i negativno naelektrisan, niža adsorpcija ohratoksina A na pH 7 i 9 je posledica odbijanja između negativne površine organo-kaolinita i anjonskog oblika ohratoksina A.

Montmorilonit je do sada pokazao najveću efikasnost adsorpcije aflatoksina B₁ u *in vitro*, kao i u *in vivo* uslovima [68–71]. Ovaj mineral pripada grupi filosilikata odnosno slojevitih silikata. Kristalna struktura montmorilonita se sastoji od trostrukih alumosilikatnih slojeva između kojih su smešteni hidratizirani izmenjivi katjoni. Alumosilikatni slojevi su međusobno povezani slabim elektrostatičkim silama i imaju sposobnost promene rastojanja odnosno bubrenja, usled prodiranja vode i drugih polarnih molekula. Kod montmorilonita svi izmenjivi katjoni su podjednako dostupni za izmenu sa organskim katjonima [72].

Phillips i saradnici [73] su ispitivali adsorpciju aflatoksina B₁ na hidratiziranom natrijum kalcijum alumosilikatu (HSCAS), odnosno montmorilonitu. Rezultati infracrvene spektroskopske analize su pokazali da istežuće vibracije karbonilne grupe aflatoksina B₁ između 1700 i 1750 cm⁻¹ nestaju nakon adsorpcije aflatoksina B₁ na montmorilonitu dok se druge dve trake između 1400 i 1600 cm⁻¹ pojavljuju što ukazuje da postoje interakcije između karbonilnih grupa aflatoksina B₁ i metalnih katjona u montmorilonitu. Oni su pretpostavili da mehanizam vezivanja uključuje stvaranje helatnog kompleksa između β-dikarbonilnog sistema aflatoksina B₁ i metalnih jona prisutnih na površini i u međuslojnom prostoru gline (slika 10).



Slika 10. Pretpostavljena struktura HSCAS-aflatoksin B₁ kompleksa [73].

Grant i Phillips [74] su ispitivali adsorpciju aflatoksina B₁ na HSCAS i na uzorku dobijenom termičkim tretiranjem HSCAS, označenom kao Col-HSCAC. Col-HSCAC je dobijen zagrevanjem HSCAC do 200 °C 30 min, a zatim je uzorak žaren na 800 °C 1 h. Rezultati su pokazali da rušenjem alumosilikatne strukture dolazi do značajnog smanjenja adsorpcije aflatoksina B₁, što je ukazalo da su interakcije molekula aflatoksina B₁ sa jonima u međuslojnom prostoru montmorilonita, odlučujuće za njegovu adsorpciju na HSCAS.

Kannewischer i saradnici [75] su uradili XRD analizu uzorka smektitске gline pre i nakon adsorpcije aflatoksina B₁ i potvrdili da se aflatoksin B₁ adsorbuje uglavnom u međuslojnom prostoru minerala montmorilonita.

Deng i saradnici [76] su na osnovu rezultata infracrvene spektroskopske analize pretpostavili da adsorpcioni mehanizam aflatoksina B₁ na montmorilonitu može biti prilično različit pod različitim uslovima vlažnosti. Prema autorima, molekuli aflatoksina B₁ zauzimaju prostor između slojeva montmorilonita zajedno sa izmenjivim katjonima i molekulima vode. Pri velikoj vlažnosti, molekuli aflatoksina B₁ se vezuju za montmorilonit vodoničnim vezama između karbonilnih kiseonika i hidratacione vode izmenjivih katjona, pa izmenjivi katjoni ne mogu da utiču na jačinu montmorilonit-aflatoksin B₁ veze. Pod suvim uslovima veza je formirana direktnim jon-dipol interakcijama ili koordinacionim vezama između izmenjivih katjona gline i karbonilnog kiseonika u molekulu aflatoksina B₁. Pod ovim uslovima, tip katjona utiče na jačinu veze između montmorilonita i aflatoksina B₁. Katjoni sa većom valencom, manje veličine ili sa nepopunjenim *d*-orbitalama jače interaguju sa molekulom aflatoksina B₁.

Deng i Szczerba [77] su računskom metodom potvrdili da mehanizam vezivanja uključuje interakcije između dva karbonilna kiseonika aflatoksina B₁ i izmenjivih katjona u međuslojnom prostoru montmorilonita. Takođe su pokazali da interakcije između dihidrofuranskog kiseonika aflatoksina B₁ i izmenjivih katjona gline nisu od značaja.

Kang i saradnici [78] su ispitivali mehanizam vezivanja aflatoksina B₁ na filosilikatnim glinama: kaolinitu, ilitu i montmorilonitu, kombinovanjem šaržnog eksperimenta i računskog modela. Rezultati su pokazali da koeficijenti raspodele između adsorbenta i rastvora za aflatoksin B₁ rastu u sledećem nizu: kaolinit < ilit < montmorilonit. Računski model je pokazao da su za adsorpciju aflatoksina B₁ na kaolinitu odgovorne slabe elektrostatičke sile ((Si/Al-OH)₂···(O=C)₂), umerene elektron donor akceptor privlačne sile ((C=O)₂···K⁺···(O-Al)₃) su odgovorne za adsorpciju aflatoksina B₁ na ilitu, dok su jake interakcije između karbonilnih kiseonika aflatoksina B₁ i kalcijuma ((C=O)₂···Ca²⁺···(O-Si)₄) odgovorne za adsorpciju na montmorilonitu.

Daković i saradnici [79] su ispitivali adsorpciju aflatoksina B₁ na prirodnom montmorilonitu (MONT) i montmorilonitu modifikovanom sa jonima bakra (Cu-MONT), na pH 3, 7 i 9. Rezultati su pokazali visoku adsorpciju aflatoksina B₁ na oba montmorilonita (>93 %). Nisu primećene razlike u adsorpciji ovog toksina na različitim pH vrednostima što je očekivano, s obzirom da aflatoksin B₁ ne disosuje u vodenom rastvoru. S obzirom da je dominantan katjon u izmenjivom

položaju kod MONT Ca^{2+} , dok je kod Cu-MONT Ca^{2+} i Cu^{2+} , povećana adsorpcija aflatoksina B_1 na Cu-MONT je ukazala da pored interakcija sa jonima kalcijuma postoje dodatne interakcije između aflatoksina B_1 i jona bakra. Dodatna ispitivanja adsorpcije aflatoksina B_1 na montmorilonitu modifikovanom sa jonima cinka (Zn-MONT) su pokazala slične rezultate i prisustvo cinka u međuslojnom prostoru povećalo je adsorpciju ovog toksina [80]. Na osnovu izračunatih energija vezivanja pretpostavljeno je da je interakcija aflatoksina B_1 sa jonima cinka u međuslojnom prostoru i na površini Zn-MONT odgovorna za visoku adsorpciju na pH 3.

Nones i saradnici [81] su ispitivali adsorpciju aflatoksina B_1 na montmorilonitu modifikovanom sa BC i HDTMA. BC i HDTMA su dodavani u količinama 2 % i 6 % mase montmorilonita. Rezultati su pokazali da oba organo-montmorilonita adsorbuju više aflatoksina B_1 u odnosu na nemodifikovani montmorilonit i da adsorpcija opada sa povećanjem količine organskog katjona prisutnog u montmorilonitu. Nakon modifikacije organskim katjonom došlo je do povećanja međuslojnog rastojanja od 0,97 nm do 1,23 nm (BC) i 1,22 nm (HDTMA), usled interkalacije organskog katjona u prostor između slojeva gline. Autori su pretpostavili da molekuli aflatoksina B_1 ulaze u međuslojni prostor organo-montmorilonita i formiraju komplekse sa katjonima koji nisu zamenjeni sa BC i HDTMA jonima. Sa povećanjem količine organskog katjona u montmorilonitu, smanjuje se količina neizmenjenih neorganskih katjona odgovornih za adsorpciju aflatoksina B_1 , pa samim tim i njegova adsorpcija opada.

Wang i saradnici [82] su ispitivali adsorpciju aflatoksina B_1 i zearalenona na montmorilonitu (Mt) i montmorilonitu modifikovanom oktadeciltrimetilamonijum bromidom (OTAB) i dioktadeciltrimetilamonijum hloridom (DODAC) u količini koja odgovara 100 % CEC vrednosti gline. Dobijeni organo-montmoriloniti označeni kao OTAB-Mt i DODAC-Mt su adsorbovali znatno više aflatoksina B_1 u odnosu na polazni Mt. Autori su sugerisali da je adsorpcija aflatoksina B_1 na polaznom Mt posledica jon-dipol interakcija i koordinacionih veza između izmenjivih katjona montmorilonita i karbonilnih grupa aflatoksina B_1 . Jon-dipol interakcije mogu postojati i između organskih katjona modifikovanih montmorilonita i karbonilnih grupa aflatoksina B_1 . S obzirom da su za adsorpciju aflatoksina B_1 na organo-montmorilonitima dobijene linearne izoterme pretpostavljeno je da adsorpcioni mehanizam uključuje i hidrofobne interakcije sa organskim katjonom u međuslojnom prostoru montmorilonita. Adsorpcija zearalenona na Mt je bila zanemarljiva i prisustvo organskog katjona kod organo-montmorilonita značajno je povećalo adsorpciju ovog toksina. Linearne izoterme dobijene za OTAB-Mt i DODAC-Mt ukazuju da mehanizam adsorpcije uključuje hidrofobne interakcije između organskog katjona prisutnog u montmorilonitu i molekula zearalenona. DODAC-Mt koji ima veći sadržaj ugljenika zbog dvostrukog ugljovodoničnog lanca pokazao je veću adsorpciju zearalenona u odnosu na OTAB-Mt.

Zhang i saradnici [83] su ispitivali adsorpciju aflatoksina B_1 , zearalenona i deoksinivalenola na montmorilonitu modifikovanom sa OTAB u količini ekvivalentnoj CEC vrednosti montmorilonita. Modifikovani montmorilonit pokazao je veći kapacitet adsorpcije za sva tri mikotoksina u odnosu na polazni montmorilonit što je pripisano povećanju međuslojnog rastojanja usled interkalacije organskog katjona u međuslojni prostor. Polazni nemodifikovani montmorilonit adsorbovao je najviše aflatoksina B_1 (6,78 mg/g), i znatno manje zearalenona (1,94 mg/g) i deoksinivalenola (1,11 mg/g). Maksimalno adsorbovane količine mikotoksina na organo-montmorilonitu iznosile su 9,23 mg/g za aflatoksin B_1 , 9,33 mg/g za zearalenon i 2,13 mg/g za deoksinivalenol.

Li i saradnici [84] su ispitivali adsorpciju zearalenona na montmorilonitu modifikovanom različitim dugolančanim organskim katjonima (dodeciltrimetilamonijum hlorid - DTAC, oktadeciltrimetilamonijum hlorid - OTAC, beheniltrimetilamonijum hlorid - BTAC, dodecildimetilbenzilamonijum hlorid - DDBAC, oktadeciltrimetilbenzilamonijum hlorid - ODMBA, i dioktadecilmetilbenzilamonijum hlorid - DOMBAC) u količini ekvivalentnoj CEC vrednosti montmorilonita. Rezultati su pokazali da organski katjoni sa benzil grupom utiču na povećanu adsorpciju zearalenona, dok je najveća adsorpcija uočena kod montmorilonita modifikovanim sa organskim katjonom (DOMBAC) koji sadrži dvostruki ugljovodonični lanac i benzil grupu.

Lemke i saradnici [49] su za adsorpciju zearalenona koristili montmorilonit modifikovan sledećim organskim katjonima: CP, dodecylpiridinium (DDP), HDTMA, tetradecyltrimetilamonijum (TDTMA), dodecyltrimetilamonijum (DDTMA), benziltriethylamonijum (BTEA) i tetrametilamonijum (TMA). Utvrđeno je da adsorpcija zearalenona raste sa porastom dužine alkilnog lanca, pa je najveća adsorpcija kod CP i HDTMA modifikovanog montmorilonita (oba katjona imaju lanac sa 16 ugljenikova atoma). Mehanizam adsorpcije zearalenona je ispitivan na uzorcima montmorilonita modifikovanim sa različitim količinama CP na pH 6,5. Dobijeni rezultati su pokazali da montmorilonit modifikovan sa CP do CEC vrednosti gline vezuje zearalenon hidrofobnim interakcijama, dok su kod montmorilonita modifikovanog sa CP u količini koja odgovara 1,5 CEC vrednosti gline pored hidrofobnih prisutne i elektrostatičke interakcije između anjonskog oblika zearalenona i pozitivne „glave“ organskog katjona. Na pH 2 adsorpcioni kapacitet CP modifikovanog montmorilonita u količini 1,5 CEC vrednosti gline bio je znatno manji i dobijena izoterma je ukazivala samo na hidrofobne interakcije između CP i neutralnog zearalenona.

Feng i saradnici [85] su ispitivali adsorpciju zearalenona na montmorilonitu modifikovanom sa HDTMA u količini ekvivalentnoj 150 % CEC vrednosti montmorilonita na pH 7. Langmuir i Freundlich modeli izoterma su korišćeni za fitovanje eksperimentalnih podataka. Freundlich-ov model je bolje opisivao adsorpciju zearalenona na modifikovanom montmorilonitu, dok je Langmuir-ov model bolje opisivao adsorpciju zearalenona na nemodifikovanom montmorilonitu. Maksimalno adsorbovana količina zearalenona prema Langmuir-ovom modelu iznosila je 0,60 mg/g za nemodifikovani montmorilonit i 8,83 mg/g za organo-montmorilonit. Rezultati su pokazali da pH sredine igra važnu ulogu u adsorpciji zearalenona, viša adsorpcija je postignuta u alkalnim rastvorima za oba adsorbenta. Autori su pretpostavili da je odlična adsorpciona sposobnost organo-montmorilonita prouzrokovana veličinom čestica koje su ispod 38,06 nm i prisustvom organskog katjona na površini i u međuslojnom prostoru gline.

Li i saradnici [86] su ispitivali adsorpciju aflatoksina B₁ na sepiolitu, na pH 3,5 i 6,5. Tri uzorka sepiolita različite kristalne strukture i hemijskog sastava i sa različitim lokacija u Kini su odabrani kao adsorbenti aflatoksina B₁. Uzorak sepiolita kod koga je XRD analiza pokazala prisustvo montmorilonita imao je najveći adsorpcioni kapacitet za aflatoksin B₁, što ukazuje da montmorilonit igra važnu ulogu u adsorpciji aflatoksina B₁ verovatno zbog jon-dipol interakcija između aflatoksina B₁ i promenljivih katjona montmorilonita. Freundlich-ov model izoterme je korišćen za fitovanje eksperimentalnih podataka što implicira da je u pitanju multislojni adsorpcioni proces. Neznatno manja adsorpcija aflatoksina B₁ je primećena na pH 6,5 u odnosu na pH 3,5 za sva tri uzorka sepiolita. Rezultati su pokazali da se molekuli aflatoksina B₁ adsorbuju na površini sepiolita ali takođe ulaze u međuslojni prostor minerala.

Kao nosači aktivnih farmaceutskih supstanci, najviše ispitivani minerali su prirodni zeoliti i gline. Serri i saradnici [87–89] su ispitivali filipsit, šabazit i klinoptilolit modifikovan sa CP-Cl u količini ekvivalentnoj 150 % njihovog ECEC kao ekscipijense za kontrolisano oslobađanje natrijum diklofenaka. Rezultati ispitivanja kinetike adsorpcije su pokazali da se adsorpcija lekovite supstance na sva tri uzorka odvija brzo i da već nakon 5 min se postiže ravnoteža. Pretpostavljeno je da je glavni mehanizam vezivanja lekovite supstance putem jonske izmene s obzirom da su ispitivanja rađena na pH 7,4 na kojem je natrijum diklofenak prisutan u rastvoru kao anjon. Modifikovani klinoptilolit i modifikovani filipsit su pokazali bliske vrednosti maksimalno adsorbovane količine natrijum diklofenaka koje su bile veće od kapaciteta anjonske izmene modifikovanih zeolita. To ukazuje da se adsorpcioni proces sastoji prvo iz anjonske izmene na površini organo-zeolita dok se ne dostigne kapacitet anjonske izmene, a zatim adsorpcije unutar lokalnog dvosloja. Modifikovani šabazit je adsorbovao znatno manju količinu natrijum diklofenaka koja je bila manja od kapaciteta anjonske izmene organo-zeolita što ukazuje samo na mehanizam anjonske izmene. Sva tri uzorka su pokazala produženo oslobađanje natrijum diklofenaka u trajanju od 5 h. Oko 40 % lekovite supstance je oslobođeno u prvom satu, praćeno sporijim otpuštanjem do 5 h. Oslobađanje natrijum diklofenaka je bilo kontrolisano difuzijom čestica lekovite supstance u slučaju CP-klinoptilolita i CP-filipsita, dok je kod CP-šabazita primećen kombinovan mehanizam (kontrola difuzije filma i

čestica). Ovo različito ponašanje se može pripisati različitoj distribuciji lokalnog dvosloja na površini organo-zeolita. Ispitivanja protočnosti praha su pokazala da CP-klinoptilolit ima najbolja svojstva, zatim CP-šabazit i CP-filipsit. Da bi se dobio oblik za oralnu primenu potreban je proces granulacije s obzirom na široku rapodelu krupnoće čestica i njihov nepravilan oblik. Autori su zaključili da se poboljšanje protočnih svojstava granula može postići postupkom granulacije u fluidizovanom sloju, koji omogućava dobijanje zaobljenijih struktura, čime se smanjuje trenje među česticama i otpor pri proticanju.

Krajišnik i saradnici [90–93] su ispitivali adsorpciju natrijum diklofenaka na klinoptilolitu iz ležišta u Srbiji modifikovanom sa tri različite količine (100, 200 i 300 % ECEC) CP-Cl (ZCPC-10, ZCPC-20 i ZCPC-30), HDTMA-Br (ZHB-10, ZHB-20 i ZHB-30) i BC (ZBC-10, ZBC-20 i ZBC-30). Preliminarna ispitivanja mogućnosti adsorpcije natrijum diklofenaka na nemodifikovanom klinoptilolitu pokazala su da ne dolazi do adsorpcije na hidrofилnoj površini prirodnog zeolita. Kod modifikovanih klinoptilolita primećeno je da sa povećanjem količine organskog katjona na površini zeolita dolazi do povećanja adsorpcije natrijum diklofenaka što ukazuje da je organska faza na površini minerala odgovorna za adsorpciju lekovite supstance. Pored toga uočene su i razlike između adsorbovanih količina lekovite supstance u zavisnosti od tipa organskog katjona upotrebljenog za modifikaciju zeolita. Maksimalno adsorbovana količina natrijum diklofenaka na ZCPC-20 (42,92 mg/g) bila je skoro dvostruko veća u odnosu na ZCPC-10 (22,32 mg/g), dok je na ZCPC-30 (50,76 mg/g) blago povećana u odnosu na ZCPC-20. Kod HDTMA modifikovanih klinoptilolita adsorpcija natrijum diklofenaka proporcionalno raste sa porastom količine organskog katjona. Tako je maksimalno adsorbovana količina natrijum diklofenaka na ZHB-10 iznosila 23,58 mg/g, na ZHB-20 45,87 mg/g i na ZHB-30 67,40 mg/g. Kod ZBC uzoraka sa porastom količine organskog katjona razlike između adsorbovanih količina natrijum diklofenaka bile su znatno manje izražene. Tako su maksimalno adsorbovane količine natrijum diklofenaka iznosile 23,81 mg/g, 31,35 mg/g i 34,72 mg/g za ZBC-10, ZBC-20 i ZBC-30, redom. Razlike u adsorpciji lekovite supstance na ZCPC, ZHB i ZBC uzorcima su ukazale da adsorpcija natrijum diklofenaka zavisi od tipa organskog katjona koji se koristi za modifikaciju. *In vitro* ispitivanja oslobađanja lekovite supstance sa modifikovanih zeolita su pokazala produženo oslobađanje u trajanju od 8 h.

Vargas i saradnici [94] su ispitivali klinoptilolit i šabazit modifikovane sa HDTMA-Br kao nosače natrijum diklofenaka. Zeoliti su tretirani rastvorom HDTMA-Br različitih koncentracija i primećeno je da sa porastom koncentracije raste količina HDTMA-Br adsorbovana na površini zeolita sve dok se ne dostigne plato (kod klinoptilolita pri koncentraciji HDTMA-Br od 50 mmol/L, kod šabazita pri koncentraciji HDTMA-Br od 60 mmol/L) kad se formira dvosloj. Površinski modifikovani zeoliti su pokazali dosta veću adsorpciju natrijum diklofenaka u odnosu na polazne zeolite što ukazuje da HDTMA-Br igra važnu ulogu u adsorpciji ove lekovite supstance. Modifikovani šabazit je pokazao vrlo brzo oslobađanje od 100 % natrijum diklofenaka nakon 3 h, tako da ovaj zeolit nije pogodan kao nosač za produženo oslobađanje lekovite supstance. Za razliku od njega, modifikovani klinoptilolit je pokazao brzo početno oslobađanje od 57 % nakon 1 h, ali je zadržao postepeno oslobađanje u toku sledećih 5 h (oslobodeno 84 % lekovite supstance), što ukazuje da je dobar kandidat za produženo oslobađanje jer nakon 6 h nije postignuto oslobađanje od 100 % natrijum diklofenaka.

Iz pregleda literature se može videti da postoji veliki broj radova gde su ispitivani prirodni zeoliti modifikovani površinski aktivnim supstancama za adsorpciju različitih organskih molekula. Najviše ispitivan prirodni zeolit je klinoptilolit. Drugi prirodni zeoliti iako široko rasprostranjeni i mogu se ekonomski eksploatisati nisu dovoljno ispitani. Ispitivanja filipsita i njegovih modifikacija sa ciljem dobijanja adsorbenata mikotoksina nisu pronađena u literaturi. Takođe nema podataka da li tip organskog katjona utiče na modifikaciju filipsita i adsorpciju mikotoksina: zearalenon, ohratoksin A i aflatoksin B₁, kao i lekovite supstance natrijum diklofenak. Od interesa je ispitati i kako količina organskog katjona upotrebljenog za modifikaciju utiče na adsorpciju pomenutih molekula. Kako je adsorpcija mikotoksina i lekovite supstance zavisna od više faktora, posebno je od interesa ispitivanje uticaja početne koncentracije ovih molekula, sadržaja čvrste faze u suspenziji, i pH sredine na proces adsorpcije.

3. PREDMET I CILJ RADA

Predmet rada ove doktorske disertacije je modifikacija prirodnog zeolita filipsita iz ležišta u okolini Napulja (Napuljski žuti tuf, Italija) površinski aktivnim supstancama kako bi se dobio efikasan adsorbent slabo polarnih organskih molekula i to: mikotoksina (zearalenon, ohratoksin A, aflatoksin B₁) i aktivne farmaceutske supstance natrijum diklofenaka. Ovakav materijal bi se mogao koristiti kao aditiv stočnoj hrani i kao farmaceutski ekscipijens, odnosno nosač aktivne farmaceutske supstance. Istraživanja obuhvataju modifikaciju filipsita površinski aktivnim supstancama cetilpiridinium-hloridom i heksadeciltrimetilamonijum-bromidom, karakterizaciju ovako dobijenih materijala i njihovu primenu u adsorpciji mikotoksina (zearalenon, ohratoksin A, aflatoksin B₁) kao i lekovite supstance natrijum diklofenaka.

Cilj ove doktorske disertacije je dobijanje i karakterizacija novog, ekonomski isplativog, adsorbenta za uklanjanje slabo polarnih organskih jedinjenja. Filipsit je u tu svrhu modifikovan različitim količinama površinski aktivnih supstanci koje odgovaraju različitim vrednostima njegovog ECEC kako bi se odredio uticaj količine organskog katjona kao i uticaj orijentacije organskog katjona na adsorpciju slabo polarnih organskih molekula, mikotoksina (zearalenon, ohratoksin A, aflatoksin B₁) i lekovite supstance natrijum diklofenaka.

Jedan od ciljeva ove teze je da se utvrdi efikasnost dobijenih materijala za adsorpciju navedenih jedinjenja, kao i da se njihove adsorpcione osobine uporede sa klinoptilolitom čije se različite forme koriste za adsorpciju ovih supstanci. Za poređenje će se koristiti klinoptilolit modifikovan cetilpiridinium-hloridom, koji je dosta ispitivan za uklanjanje većeg broja mikotoksina. Takođe će rezultati adsorpcije aflatoksina B₁ na prirodnom filipsitu i klinoptilolitu biti upoređeni sa rezultatima adsorpcije na montmorilonitu, za koji je poznato da ima visok stepen adsorpcije ovog mikotoksina. Osim toga modifikovani filipsiti će biti ispitani i kao potencijalni nosači za kontrolisano oslobađanje lekovitih supstanci.

Specifični ciljevi ovog istraživanja će se odnositi i na utvrđivanje maksimalnog adsorpcionog kapaciteta mikotoksina i natrijum diklofenaka kao i na utvrđivanje stabilnosti nagrađenih adsorpcionih kompleksa modifikovani filipsit/natrijum diklofenak.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. Materijali

4.1.1. Prirodni zeoliti

Kao polazni materijal korišćen je prirodni zeolit iz ležišta Napuljski žuti tuf koje se nalazi u okolini Napulja u Italiji. Da bi se povećao sadržaj zeolita u polaznom uzorku korišćene su tehnike pripreme mineralnih sirovina, odnosno drobljenje, prosejavanje i magnetna separacija. Izdvojena je klasa <43 μm , koja predstavlja polazni uzorak za naredna ispitivanja. Rendgenska analiza ovako dobijenog polaznog uzorka zeolita je pokazala da je dominantan mineral filipsit, dok su kao prateći minerali prisutni šabazit, analcim, piroksen i feldspat. Određivanjem sadržaja izmenjivih katjona utvrđeno je da je dominantan jon kalijuma. Ukupan kapacitet katjonske izmene (CEC) iznosi 247 mmol $\text{M}^+/100\text{ g}$, dok spoljašnji kapacitet katjonske izmene (ECEC) iznosi 13 mmol $\text{M}^+/100\text{ g}$ [95].

Pored filipsita, radi upoređivanja, u eksperimentima adsorpcije mikotoksina kao polazni uzorak korišćen je i prirodni zeolit iz ležišta Zlatokop koje se nalazi u okolini Vranjske Banje u Srbiji. Postupcima usitnjavanja i klasiranja dobijena je klasa <43 μm . U ovom uzorku zeolita dominantan mineral je klinoptilolit dok su kao prateći minerali prisutni plagioklas i kvarc. CEC vrednost iznosi 146 mmol $\text{M}^+/100\text{ g}$, dok je ECEC 10 mmol $\text{M}^+/100\text{ g}$. Dominantan jon u izmenjivom položaju je Ca^{2+} . Detaljna fizičko-hemijska i mineraloška karakterizacija uzorka zeolita, kao i organo-modifikovanih klinoptilolita je data u referencama [96,97].

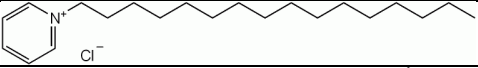
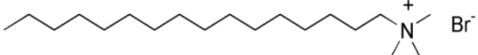
4.1.2. Prirodni bentonit

Kao polazni uzorak u eksperimentima adsorpcije aflatoksina B_1 korišćen je i bentonit iz ležišta Šipovo u Republici Srpskoj. Bentonit je ispitivan kao adsorbent aflatoksina B_1 i rezultati su upoređeni sa rezultatima adsorpcije ovog toksina na filipsitu i klinoptilolitu s obzirom da prema Regulativi Evropske unije broj 1060/2013 bentonit definisanih karakteristika i kvaliteta je priznat kao tehnološki aditiv stočnoj hrani za smanjenje štetnih efekata aflatoksina B_1 (Identifikacioni broj 1m558) [98]. Rendgenskom analizom je određeno da je u bentonitu dominantan mineral montmorilonit dok su kvarc i kalcit prateći minerali. CEC vrednost bentonita iznosi 64,08 mmol $\text{M}^+/100\text{ g}$. Dominantan jon u izmenjivom položaju je Ca^{2+} , dok su Mg^{2+} , Na^+ i K^+ prisutni u znatno manjim količinama. Mineraloške, hemijske i fizičko-hemijske karakteristike bentonita prikazane su u referenci [99].

4.1.3. Dobijanje organo-zeolita

Za modifikaciju spoljašnje površine zeolita korišćene su sledeće površinski aktivne supstance: cetilpiridinium-hlorid (CP-Cl) i heksadeciltrimetilamonijum-bromid (HDTMA-Br), proizvodi Sigma-Aldrich, SAD. Njihove osnovne fizičko-hemijske osobine su prikazane u tabeli 1.

Tabela 1. Fizičko-hemijske osobine korišćenih površinski aktivnih supstanci.

	Strukturna formula	Mr (g/mol)	Rastvorljivost u vodi	CMC (mmol/l)
CP-Cl		358,0	rastvorljiv	0,9
HDTMA-Br		364,5	rastvorljiv	0,9

Polazni uzorak zeolita u kom je dominantan filipsit (PHIL) modifikovan je jonskom izmenom sa CP-Cl i HDTMA-Br. Eksperimenti modifikacije su izvedeni na sledeći način: 10 % suspenzija PHIL tretirana je rastvorima CP-Cl i HDTMA-Br različitih koncentracija koje su odgovarale vrednostima 50 %, 100 %, 150 % i 200 % ECEC polaznog zeolita. Modifikacija je izvršena pod kontrolisanim uslovima: brzina mešanja 5000 obrtaja/min, temperatura 50 °C i aktivaciono vreme 15 min. Nakon aktivacije, suspenzije su filtrirane i dobijeni proizvodi isprani destilovanom vodom da bi se uklonio višak organske faze, hlorida i bromida, i nakon toga osušeni na 50 °C. Proizvodi koji sadrže CP su označeni kao PCP-50, PCP-100, PCP-150 i PCP-200, dok su uzorci koji sadrže HDTMA označeni kao PHB-50, PHB-100, PHB-150 i PHB-200, gde brojevi u oznakama uzoraka označavaju količinu organske faze upotrebljene za modifikaciju.

Polazni uzorak zeolita u kom je dominantan klinoptilolit (CLI) modifikovan je jonskom izmenom sa CP-Cl na isti način, s tim što su dodate količine CP odgovarale vrednostima 50 i 100 % njegovog ECEC. Dobijeni uzorci označeni su kao ZCP-50 i ZCP-100.

4.2. Metode

4.2.1. Rendgenska difrakciona analiza

Za određivanje i praćenje faznog sastava uzorka zeolita korišćena je rendgenska difrakciona analiza praha (XRPD). Uzorak je sniman na rendgenskom difraktometru "Philips PW-1710" sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Intenziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ 2\theta$ i vremenu od 1 s, u opsegu od 4° do $65^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40 kV i strujom 30 mA, dok su prorezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm. Kvantitativna fazna analiza je urađena Ritveldovom/RIR (odnos referentnih intenziteta) metodom [100] pomoću "TOPAS 4.2" softverskog paketa. Kao unutrašnji standard korišćen je $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.2.2. Određivanje hemijskog sastava

Hemijski sastav polaznog zeolita je određivan klasičnom silikatnom analizom [101]. Sadržaj gubitka mase žarenjem (G.Ž.) određen je gravimetrijski, tako što je 1 g prethodno osušenog uzorka žaren u platinskom tiglu na 1000 °C do konstantne mase. Nakon žarenja, tigl je zajedno sa preostalim uzorkom hlađen i meren, a sadržaj G.Ž. određen na osnovu razlike masa tigla pre i posle žarenja.

Sadržaj silicijuma u zeolitu određen je gravimetrijskom metodom uz prethodno razlaganje uzorka alkalnim topljenjem. Postupak se sastoji u razaranju 0,5 g osušenog i ohlađenog uzorka alkalnim topljenjem (kao topitelj se koristi smeša boraksa i natrijum-karbonata) na 1000 °C, zatim se vrši rastvaranje alkalnih silikata u HCl (1:1) i odvajanje nerastvornog SiO_2 koji zaostaje u formi taloga od rastvora. Talog se potom prenosi u platinski lončić i tretira sa H_2SO_4 i HF, kako bi se SiO_2 preveo u isparljivi SiF_4 . Potom se vrši otparavanje SiF_4 i žarenje lončića na 1000 °C do konstantne mase, hlađenje i merenje, a na osnovu razlike masa pre i posle žarenja se izračunava sadržaj SiO_2 . Preostali talog se ponova razara alkalnim topljenjem i rastvara u HCl, a potom spaja sa prethodno dobijenim rastvorom. Iz ovog rastvora koji zaostaje tokom odvajanja SiO_2 određuje se sadržaj Mg, Ca, Fe i Al.

Za određivanje sadržaja Na, K i Ti priprema se rastvor koji se dobija kiselinskim ($\text{HF}+\text{HClO}_4+\text{HCl}$) razaranjem 0,2 g osušenog i ohlađenog uzorka zeolita.

Sadržaj gorepomenutih neorganskih elemenata (Mg, Ca, Fe, Al, Na, K i Ti) određen je iz dobijenih rastvora metodama atomske apsorpcione spektrofotometrije (Mg, Fe, Al, Ti) i atomske emisije spektrofotometrije (K, Na, Ca) primenom atomskog apsorpcionog spektrofotometra "Perkin-Elmer, AAnalyst 300" (AAS).

4.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Ispitivanje morfoloških osobina polaznog zeolita je urađeno upotrebom skenirajuće elektronske mikroskopije i energetski-disperzivne rendgenske analize (SEM-EDS) na uređaju “JEOL JSM-5310” opremljenom sa „INCA OXFORD” EDS detektorom. Snimanje je rađeno pri naponu od 15 kV i struji od 50-100 mA. Uzorak je pre analize naparavan zlatom kako bi se obezbedila provodljivost.

4.2.4. Određivanje specifične površine

Specifična površina (S_{BET}), zapremina i raspodela veličine pora polaznog zeolita filipsita i modifikovanih filipsita određeni su iz adsorpciono-desorpcionih izoterma, praćenjem adsorpcije azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, na uređaju “Sorptomatic 1900 Thermo Finnigan”. Pre adsorpcije uzorak je degaziran u vakuumu na temperaturi od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 36 h. Ukupna zapremina pora (V_{tot}) i S_{BET} uzoraka određeni su Gurvich-ovim pravilom pri relativnom pritisku od $p/p_0 = 0,98$ (p i p_0 su ravnotežni i saturacioni pritisci azota na temperaturi adsorpcije) i iz linearnog dela adsorpcione izoterme prema Brunauer, Emmet, Teller (BET) metodi. Dubinin-Radushkevich (DR) jednačina je primenjena na adsorpcione izoterme za azot da bi se dobila zapremina mikropora (V_{mic}), dok je zapremina mezopora (V_{meso}) određena po Dollimore i Heal (DH) metodi [102].

4.2.5. Određivanje ukupnog i spoljašnjeg kapaciteta katjonske izmene

Metoda za određivanje ukupnog sadržaja izmenjivih katjona u polaznom uzorku zeolita je opisana u radu Cerri i saradnika [103]. Ukratko, ukupan sadržaj izmenjivih katjona određen je tretiranjem uzorka sa rastvorom $1\text{ M NH}_4\text{Cl}$. Određena količina uzorka (1 g) je mešana sa 35 mL $1\text{ M NH}_4\text{Cl}$ na konstantnoj temperaturi od $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na svakih 2 h suspenzija je centrifugirana i filtrat zamenjivan istom zapreminom svežeg rastvora. Procedura je ponavljana 10 puta. Nakon toga u filtratima je određena koncentracija izmenjivih katjona: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} korišćenjem optičke emisije spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES) i uređaja “Perkin Elmer Optima 2100”.

Spoljašnji kapacitet katjonske izmene određen je korišćenjem modifikovane Ming i Dixon metode [104], gde je umesto predloženog terc-butilamonijum hlorida korišćen heksadeciltrimetilamonijum-bromid. Ova modifikacija je u skladu sa literaturnim podacima gde je pokazano da su terc-butilamonijum i heksadeciltrimetilamonijum pozitivno naelektrisani i dimenzija većih od dimenzija kanala i šupljina zeolita pa mogu da zamene vanmrežne katjone samo na spoljašnjoj površini zeolita i daju iste rezultate za ECEC [105]. Postupak je sledeći: $2,5\text{ g}$ polaznog zeolita je pomešano sa 10 mL vodenog rastvora HDTMA-Br koncentracije 20 mM . Suspenzija je mešana 24 h na temperaturi $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nakon toga suspenzija je centrifugirana i u filtratu je određena koncentracija katjona korišćenjem ICP-OES.

4.2.6. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrveni spektri polaznog zeolita filipsita i modifikovanih filipsita snimani su na uređaju “Thermo Scientific Nicolet iS50”. Snimanje je rađeno ATR (Attenuated Total Reflectance – ometena totalna refleksija) tehnikom sa 256 skenova pri rezoluciji 2 cm^{-1} u opsegu od 4000 do 400 cm^{-1} . Po završenom merenju urađene su dve korekcije: atmosferska, za eliminaciju signala gasova CO_2 i H_2O i korekcija bazne linije.

4.2.7. Termijska analiza

Termijske analize polaznog zeolita filipsita i modifikovanih filipsita rađene su na uređaju “NETZSCH 409 EP” u temperaturskom opsegu od 20 do 1000 °C, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min, u atmosferi vazduha. Kako bi se gubici masa mogli kvantitativno uporediti, uzorci su najpre osušeni 2 h na 60 °C, a zatim držani u eksikatoru 24 h pri vlažnosti vazduha od 78 %.

4.2.8. Određivanje elektokinetičkog (zeta) potencijala

Određivanje električnog (zeta) potencijala polaznog zeolita filipsita i modifikovanih filipsita izvedeno je na uređaju “Zetasizer Nano ZS90”. Vodene suspenzije (0,1 mg/mL) ispitivanih uzoraka pripremljene su dispergovanjem u ultrazvučnom kupatilu. Pre početka merenja uređaj je kalibrisan pomoću standardne lateks disperzije vrednosti zeta potencijala (-50 ± 5 mV).

4.2.9. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{pzc}) je određena na osnovu metode koja je opisana u literaturi [106,107]. Kao osnovni elektrolit korišćen je rastvor KNO_3 različitih koncentracija (0,1, 0,01 i 0,001 M). U devet čaša od 100 mL odmereno je po 50 mL rastvora KNO_3 nakon čega je podešena početna pH vrednost (pH_i) svakog rastvora tako da bude u intervalu od 2 do 12. Podešavanje pH rastvora vršeno je na pH metru “Metrohm 781” dodavanjem 0,1 M rastvora KOH ili 0,1 M rastvora HNO_3 . Nakon podešavanja pH rastvora, u svaki rastvor dodato je 0,1 g uzorka filipsita i modifikovanih filipsita i suspenzije su na sobnoj temperaturi mešane tokom 24 h pri 250 obr/min na šejkeru marke “Heidolph Unimax 1010”. Nakon toga suspenzije su centrifugirane 10 min na 10000 obr/min i zatim je meren pH svakog filtrata (pH_f). Tačka nultog naelektrisanja uzoraka je određena iz platoa grafika $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$.

4.2.10. Tečna hromatografija visokih performansi (HPLC)

Polazne i neadsorbovane koncentracije zearalenona, ohratoksina A i aflatoksina B_1 su određivane HPLC metodom na tečnom hromatografu marke “Shimadzu” sa pumpom LC-20AD, autosamplrom SIL-20A HT i fluorescentnim detektorom RF-20A XS. Za određivanje zearalenona i ohratoksina A korišćena je kolona Inertsil ODS-4 $150 \times 4,6$ mm C_{18} 5 μm , dok je za određivanje aflatoksina B_1 korišćena kolona Phenomenex $100 \times 4,6$ mm Hyperclone C_{18} 3 μm . Protok mobilne faze je iznosio 1 mL/min. Uslovi snimanja mikotoksina (mobilne faze i talasne dužine) dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Uslovi snimanja mikotoksina.

Mikotoksin	Mobilna faza	Detekcija (nm)
Zearalenon	acetonitril : voda : sirćetna kiselina (60 : 40 : 1)	E_x 274 E_m 465
Ohratoksin A	acetonitril : voda : sirćetna kiselina (60 : 40 : 1)	E_x 365 E_m 450
Aflatoksin B_1	voda : acetonitril : metanol (60 : 20 : 20)	E_x 365 E_m 430

4.2.11. UV-VIS spektrofotometrija

Polazne i neadsorbovane koncentracije natrijum diklofenaka su određivane na UV-VIS spektrofotometru marke "Shimadzu UV-1800" pri talasnoj dužini od 276 nm.

4.3. Eksperimenti adsorpcije

4.3.1. Eksperimenti adsorpcije mikotoksina

Mikotoksini, zearalenon, ohratoksin A i aflatoksin B₁, korišćeni u ovoj doktorskoj disertaciji su hemikalije analitičke čistoće proizvođača Sigma-Aldrich Co.

Rastvaranjem mikotoksina u acetonitrilu dobijeni su osnovni rastvori koncentracije 1000 mg/L. Iz osnovnih rastvora pripremljeni su u 0,1 M fosfatnom puferu radni rastvori mikotoksina koji su korišćeni u eksperimentima adsorpcije. Da bi se ispitao uticaj pH sredine fosfatni puferi su dodatkom male količine H₃PO₄ ili KOH podešeni na pH 3 i pH 7, vrednosti koje odgovaraju pH vrednostima u gastrointestinalnom traktu životinja. Eksperimenti adsorpcije su rađeni tako što je radnim rastvorima određenih koncentracija zapremine 10 mL dodavana određena količina adsorbenta. Da bi se ispitao uticaj sadržaja čvrste faze, količine adsorbenta iznosile su 20, 10, 5 i 2 mg, dok je koncentracija mikotoksina bila 2,0 mg/L. Za ispitivanje uticaja početne koncentracije mikotoksina na proces adsorpcije, zbog ograničene rastvorljivosti mikotoksina [61], korišćene su sledeće koncentracije zearalenona i ohratoksina A: 1,0 mg/L, 1,5 mg/L, 2,0 mg/L, 2,5 mg/L, 3,0 mg/L, 3,5 mg/L, 4,0 mg/L i 4,5 mg/L, dok su koncentracije aflatoksina B₁ bile 0,8 mg/L, 1,6 mg/L, 2,5 mg/L, 3,4 mg/L, 4,3 mg/L, 5,2 mg/L, 6,1 mg/L, 7,0 mg/L i 8,0 mg/L. Količina adsorbenta u ovim ispitivanjima iznosila je 5 mg. Eksperimenti adsorpcije aflatoksina B₁ na bentonitu su rađeni pri koncentraciji mikotoksina od 4 mg/L i sa količinama čvrste faze u suspenziji od 1, 0,5, 0,2 i 0,1 g/L. Za određivanje adsorpcione izoterme korišćeno je 10 mL fosfatnog pufera koncentracije aflatoksina B₁ 4,0 mg/L u koji je dodavano 0,08, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, 1,0 i 2,5 mg bentonita. Sve suspenzije su mešane na šejkeru na sobnoj temperaturi 30 min pri 250 obr/min a zatim centrifugirane 2 min na 10000 obr/min. U filtratima su određivane koncentracije neadsorbovanog mikotoksina (C_e). Količina adsorbovanog mikotoksina, q (mg/g), izračunata je prema sledećoj jednačini:

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

gde su C_o i C_e (mg/L) polazna i ravnotežna koncentracija mikotoksina u rastvoru, V (L) je zapremina rastvora i m (g) je masa adsorbenta.

4.3.2. Eksperimenti adsorpcije lekovite supstance

Kao model lekovita supstanca za ispitivanje adsorpcionih sposobnosti modifikovanih filipsita korišćen je natrijum diklofenak, proizvod firme Galenika.

Rastvori natrijum diklofenaka pripremljeni su u fosfatnom puferu pH 7,4 (USP 30). U prvoj fazi ispitivana je adsorpcija natrijum diklofenaka na nemodifikovanom filipsitu, pri čemu je u 50 mL rastvora natrijum diklofenaka koncentracije 50 mg/L dodato 200 mg polaznog uzorka filipsita. Dalje su nastavljeni eksperimenti adsorpcije natrijum diklofenaka na modifikovanim uzorcima filipsita. Eksperimenti adsorpcije rađeni su tako što je 200 mg svakog uzorka organo-filipsita dodavano u 50 mL rastvora natrijum diklofenaka koncentracija 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 i 500 mg/L. Suspenzije su mešane na šejkeru na sobnoj temperaturi 1 h pri 250 obr/min a zatim centrifugirane 10 min na 10000 obr/min. U filtratima su određivane koncentracije neadsorbovanog

natrijum diklofenaka. Količina adsorbovane lekovite supstance je izračunata na isti način kao kod mikotoksina prema jednačini (1).

4.3.3. Modeli adsorpcionih izoterma

Adsorpcija mikotoksina i lekovite supstance na modifikovanim zeolitima je analizirana primenom tri najčešće korišćene adsorpcione izoterme koje predstavljaju zavisnost između adsorbovane količine adsorbata na adsorbentu i njegove ravnotežne koncentracije u rastvoru.

Langmuir-ova izoterma

Langmuir-ov model je teorijski model koji se koristi za opisivanje monoslojne adsorpcije na homogenoj površini adsorbenta. Matematički se može opisati sledećom jednačinom [108]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

gde je q_e količina adsorbata na adsorbentu u ravnoteži (mg/g), q_m je maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg/g), C_e je ravnotežna koncentracija adsorbata (mg/L) i K_L je Langmuir-ova konstanta povezana sa energijom adsorpcije (L/mg).

Freundlich-ova izoterma

Freundlich-ova izoterma je empirijski model koji pretpostavlja multislojnu adsorpciju na heterogenoj površini ili da na površini postoji više različitih adsorpcionih centara. Matematički se može izraziti sledećom jednačinom [109]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

gde je K_F Freundlich-ova konstanta koja je proporcionalna adsorpcionom kapacitetu ($L^n \text{mg}^{1-n}/\text{g}$), a $1/n$ je empirijski parametar intenziteta adsorpcije.

Linearna izoterma

Izoterma koja je linearna u celom opsegu ispitivanih koncentracija odgovara klasi C-izoterma koje je pretpostavio Giles i saradnici [110] i karakteriše se konstantnom raspodelom adsorbata između rastvora i adsorbenta, sve do maksimalno moguće adsorpcije gde se dešava nagla promena u horizontalni plato. Izražava se sledećom jednačinom [111]:

$$q_e = K_d C_e \quad (4)$$

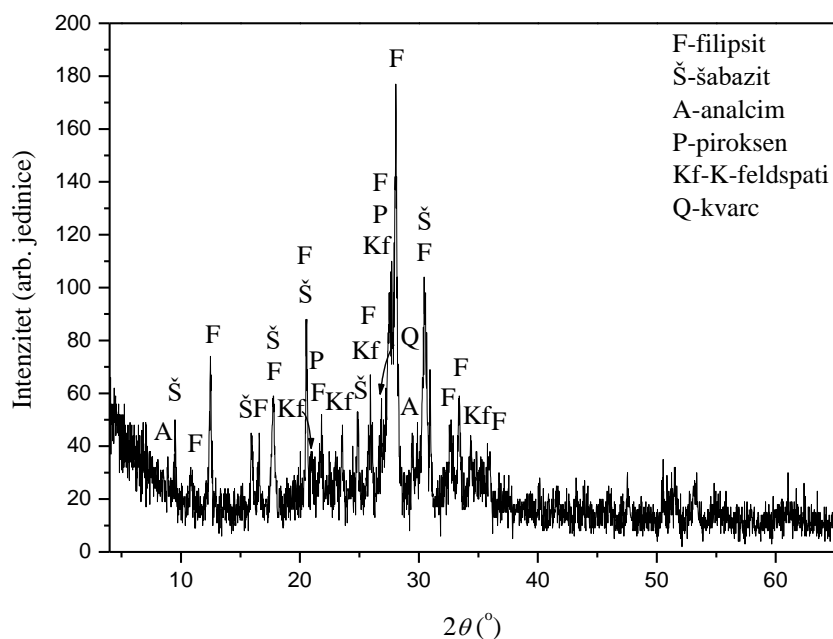
gde je K_d linearna konstanta i može se dobiti iz nagiba adsorpcione izoterme (L/g).

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Karakterizacija polaznog uzorka zeolita i uzoraka organo-zeolita

5.1.1. Rendgensko difrakciona analiza polaznog zeolita

Rendgenskom analizom polikristalnog uzorka polaznog zeolita iz ležišta Napuljski žuti tuf dobijen je difraktogram prikazan na slici 11. Utačnjena kvantitativna analiza dobijena pomoću Ritveldove/RIR metode pokazala je da se polazni zeolit sastoji od: filipsita (69,6%), šabazita (4,5%), analcima (3,3%), piroksena (3,3%), K-feldspata (13,3%) i amorfne faze (6%) [95].



Slika 11. Rendgenski difraktogram praha polaznog uzorka zeolita.

5.1.2. Određivanje hemijskog sastava polaznog zeolita

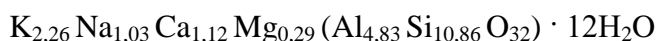
Kvantitativnom hemijskom analizom određen je hemijski sastav polaznog uzorka zeolita i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 3.

Tabela 3. Hemijski sastav polaznog zeolita filipsita.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	G.Ž.*
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
PHIL	51,02	17,24	3,96	1,01	4,37	0,79	2,21	7,46	11,91

*G.Ž. Gubitak žarenjem

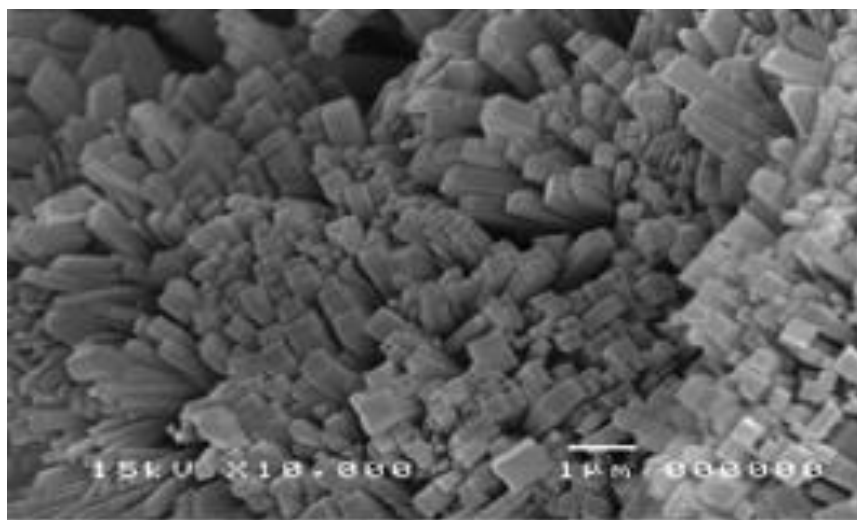
Iz tabele 3 se može videti da polazni zeolit sadrži značajnu količinu gvožđa što je karakteristično za stene vulkanskog porekla. Visok sadržaj kalijuma je tipičan za trahitne magmatske stene prisutne u južnoj Italiji [112,113]. Na osnovu rezultata hemijske analize izračunata je hemijska formula jedinične ćelije filipsita:



Izračunata formula jedinične ćelije filipsita je u skladu sa literaturnim podacima [12]. Iz dobijene formule izračunat je odnos Si/Al koji iznosi 2,25 i karakterističan je za filipsit, s obzirom da prema literaturnim podacima filipsit karakteriše Si/Al odnos između 1,7 i 2,4 [6].

5.1.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija polaznog zeolita

U cilju ispitivanja morfoloških osobina polaznog zeolita urađena je skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzivnom rendgenskom analizom (SEM-EDS). SEM mikrografski prikaz površine polaznog zeolita dat je na slici 12 [95]. Kao što se sa slike može videti polazni zeolit karakteriše radijalni klasteri kristala igličastog oblika karakterističnog za filipsit [114]. Energetske-disperzivnom rendgenskom analizom određen je semikvantitativni sastav površine polaznog zeolita i rezultati su dati u tabeli 4 [95]. Kako se ovom metodom određuje sadržaj hemijskih vrsta prisutnih na površini uzorka rezultati se razlikuju od rezultata dobijenih klasičnom hemijskom analizom (tabela 3) kojom je određen ukupan sadržaj hemijskih vrsta u uzorku. U polaznom uzorku zeolita sadržaj silicijuma, aluminijuma i kalijuma određen EDS analizom je veći u odnosu na sadržaj ovih hemijskih vrsta dobijenih klasičnom hemijskom analizom.



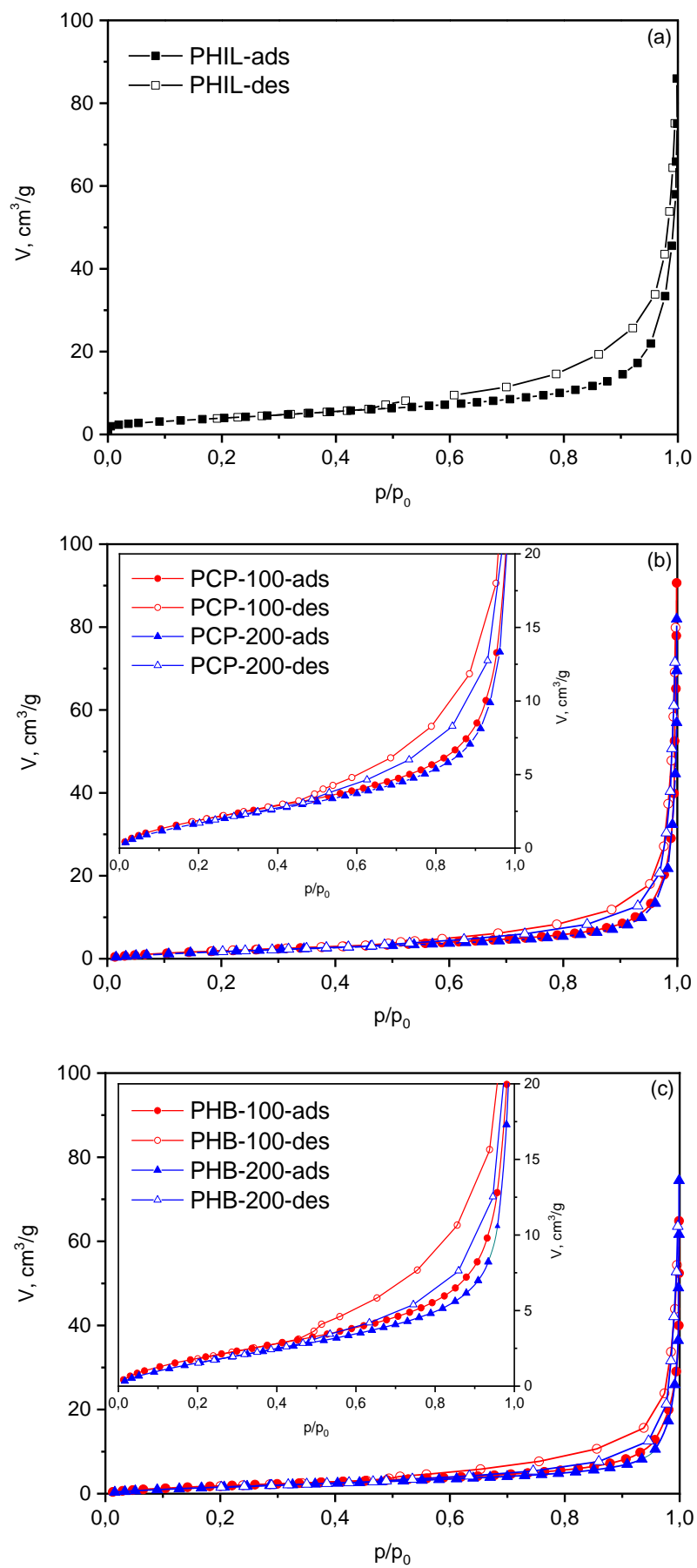
Slika 12. SEM mikrografski prikaz polaznog uzorka zeolita [95].

Tabela 4. Semikvantitativni sastav površine polaznog zeolita filipsita.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
PHIL	52,64	18,23	0,16	0,07	3,29	0,02	1,61	8,72	15,20

5.1.4. Određivanje specifične površine polaznog zeolita i organo-zeolita

Za određivanje teksturalnih svojstava polaznog filipsita i organo-filipsita primenjena je fizisorpcija azota na -196 °C. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota za polazni filipsit, CP modifikovane filipsite i HDTMA modifikovane filipsite date su na slici 13.



Slika 13. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota za polazni filipsit (a), CP modifikovane filipsite (PCP) (b) i HDTMA modifikovane filipsite (PHB) (c), pri čemu 50 i 100 označavaju količinu organske faze.

Sa slike 13 se može videti da izoterme polaznog filipsita kao i organo-filipsita pripadaju tipu II prema IUPAC nomenklaturi. Ovaj tip daju neporozni i makroporozni materijali, a karakteriše se izotermama koje su blago konkavne prema p/p_0 osi, zatim skoro linearne i na kraju konveksne prema p/p_0 osi. Izoterme azota za sve uzorke pokazuju histerezis koji se završava pri relativnom pritisku $p/p_0 \approx 0,42$. Mesto završetka histerezisne petlje je tipično za merenja azotom na $-196\text{ }^\circ\text{C}$ i ne daje informaciju o porama materijala. Histerezisna petlja se može klasifikovati kao tip H3, što je karakteristično za materijale koji sadrže agregate čestica pločastog oblika [115].

Rezultati izračunatih teksturalnih parametara za filipsit i organo-filipsite su prikazani u tabeli 5.

Tabela 5. Teksturalni parametri polaznog filipsita i organo-filipsita.

Uzorak	S_{BET} (m^2/g)	V_{tot} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)
PHIL	15,3	0,055	0,035	0,004
PCP-100	8,7	0,035	0,022	0,003
PCP-200	8,2	0,030	0,020	0,002
PHB-100	8,4	0,030	0,020	0,003
PHB-200	7,7	0,027	0,017	0,002

Iz tabele 5 se može videti da modifikacija filipsita dugolančanim organskim katjonima dovodi do smanjenja vrednosti svih teksturalnih parametara. Kod organo-filipsita sa količinom organskog katjona ekvivalentnom ECEC vrednosti zeolita (uzorci PCP-100 i PHB-100) specifična površina je smanjena za više od 40 % u odnosu na nemodifikovani filipsit. Sa povećanjem sadržaja organske faze uočava se smanjenje specifične površine i kod HDTMA i kod CP modifikovanih filipsita. Ostali ispitivani parametri, kao što su ukupna zapremina pora, zapremina mezopora i zapremina mikropora su pokazali isti trend.

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima Muir i saradnika [116] koji su ispitivali teksturalne osobine klinoptilolita modifikovanog različitim organskim katjonima (DDTMA, TDTMA, HDTMA i OTAC) u količini ekvivalentnoj ECEC vrednosti zeolita. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota za polazni zeolit i organo-zeolite odgovarale su tipu II, sa histerezisom tipa H3, dok su teksturalni parametri organo-zeolita pokazali smanjene vrednosti u odnosu na polazni zeolit. Kako je modifikacija klinoptilolita rađena organskim katjonima različitih dužina lanaca takođe je primećeno smanjenje vrednosti specifične površine i ukupne zapremine pora sa povećanjem dužine alkilnog lanca. Smanjenje teksturalnih parametara je posledica toga što se organski katjoni zbog svojih dimenzija koje su veće od dimenzija kanala zeolita adsorbuju samo na spoljašnjim površinama zeolita, na taj način blokiraju pore i unutrašnja površina zeolita postaje nedostupna za molekule azota.

5.1.5. Određivanje ukupnog i spoljašnjeg kapaciteta katjonske izmene polaznog zeolita

Vrsta i sadržaj izmenjivih katjona u polaznom uzorku zeolita prikazani su u tabeli 6 [95]. Ukupan kapacitet katjonske izmene (CEC) je određen kao suma izmenjivih katjona. Utvrđeno je da CEC polaznog uzorka zeolita iznosi $247,0\text{ meq}/100\text{g}$. Dominantan jon u izmenjivom položaju je jon kalijuma, dok su joni natrijuma, kalcijuma i magnezijuma prisutni u znatno manjoj meri. Spoljašnji kapacitet katjonske izmene (ECEC) polaznog uzorka zeolita iznosi $13,3\text{ meq}/100\text{g}$.

Tabela 6. Sadržaj izmenjivih katjona u polaznom zeolitu.

	Na ⁺ meq/100g	K ⁺ meq/100g	Ca ²⁺ meq/100g	Mg ²⁺ meq/100g	CEC meq/100g	ECEC meq/100g
PHIL	72,0	103,0	71,0	1,0	247,0	13,3

Da bi se ispitalo da li prilikom modifikacije dolazi do potpune izmene neorganskih katjona sa površine zeolita organskim katjonima praćen je sadržaj izmenjivih katjona u filtratu nakon modifikacije polaznog filipsita sa CP u količini ekvivalentnoj njegovoj ECEC vrednosti i rezultati su predstavljeni u tabeli 7.

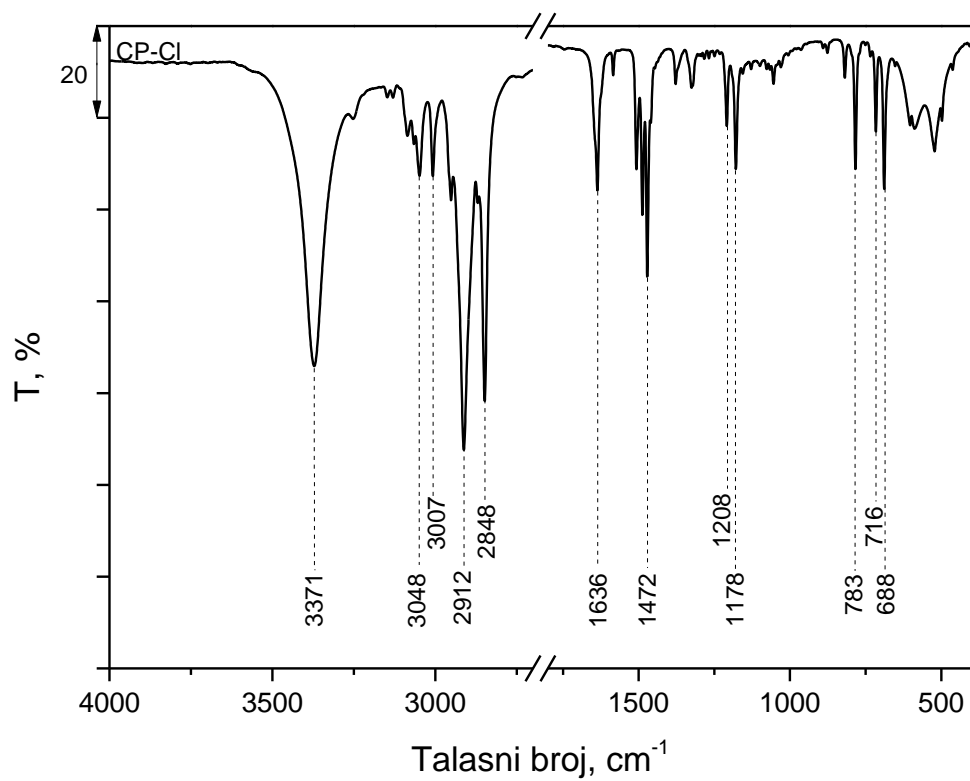
Tabela 7. Sadržaj izmenjivih katjona u filtratu.

	Na ⁺ meq/100g	K ⁺ meq/100g	Ca ²⁺ meq/100g	Mg ²⁺ meq/100g	Σ meq/100g
PCP-100	8,3	1,4	2,9	0,9	13,5

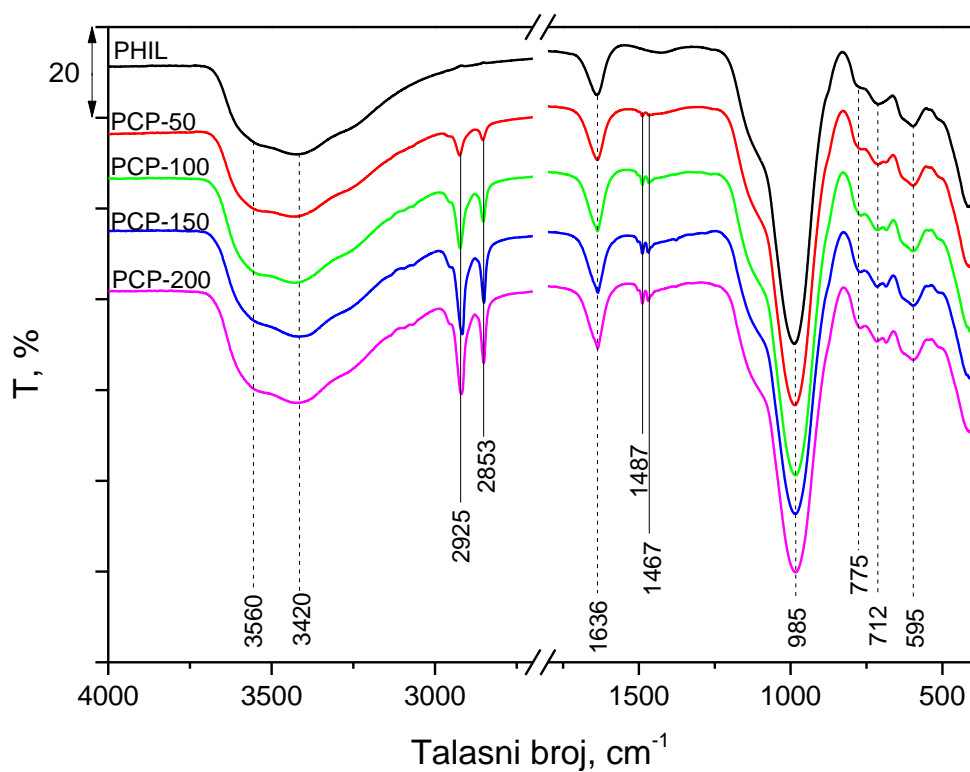
Rezultati potvrđuju da se reakcija između CP i polaznog filipsita odigrava mehanizmom katjonske izmene i da je izmena kvantitativna. Takođe se uočava da su joni natrijuma najviše zastupljeni na spoljašnjoj površini filipsita dok su ostali katjoni prisutni u znatno manjim količinama.

5.1.6. Infracrvena spektroskopska analiza polaznog zeolita i organo-zeolita

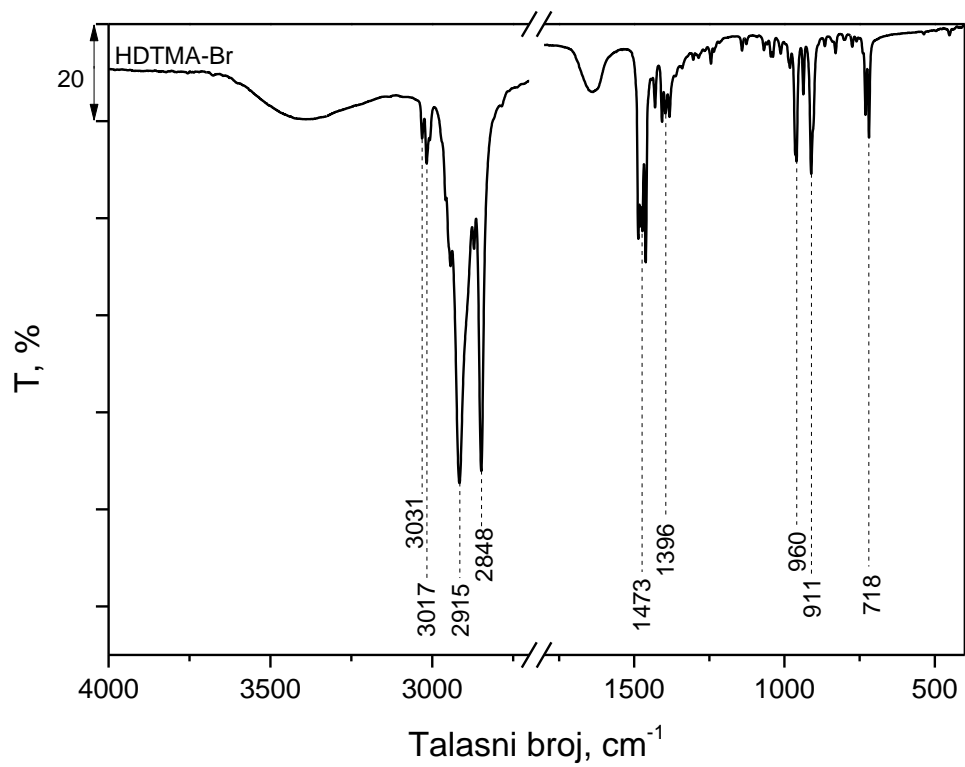
Da bi se ispitalo u kojoj meri modifikacija polaznog zeolita filipsita površinski aktivnim supstancama CP-Cl i HDTMA-Br utiče na njegove strukturne osobine urađena je infracrvena spektroskopska analiza polaznog filipsita i organo-filipsita, kao i površinski aktivnih supstanci i rezultati su prikazani na slikama 14-17.



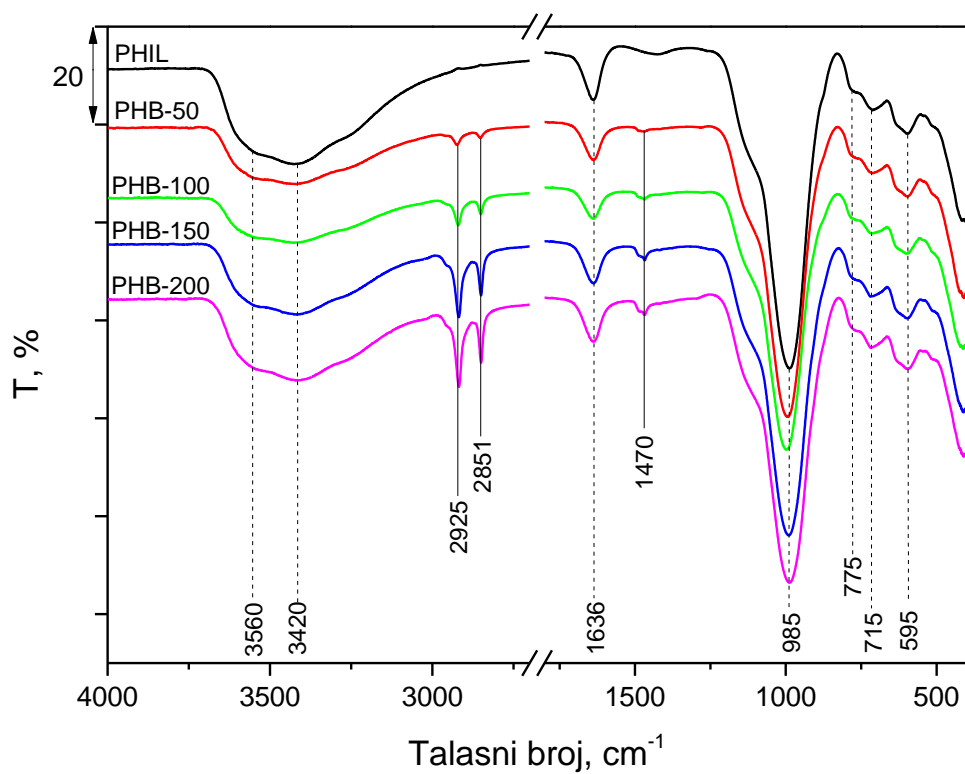
Slika 14. IC spektar CP-Cl.



Slika 15. IC spektri polaznog filipsita i CP modifikovanih filipsita (PCP) pri čemu 50, 100, 150 i 200 označavaju količinu organske faze.



Slika 16. IC spektar HDTMA-Br.



Slika 17. IC spektri polaznog filipsita i HDTMA modifikovanih filipsita (PHB) pri čemu 50, 100, 150 i 200 označavaju količinu organske faze.

Infracrveni spektri polaznog filipsita i organo-filipsita pokazuju intenzivnu traku na 985 cm^{-1} koja potiče od asimetričnih istežućih vibracija Si-O-Si i Si-O-Al grupe. Trake na nižim frekvencijama, od 700 do 800 cm^{-1} odgovaraju simetričnim Si-O-Si i Si-O-Al istežućim vibracijama, dok trake ispod 600 cm^{-1} potiču od savijajućih Si-O i Al-O vibracija [117,118]. U spektrima se zapažaju još tri trake karakteristične za vibracije OH grupe, u oblasti od 3600 - 3300 cm^{-1} koje potiču od istežućih asimetričnih i simetričnih O-H vibracija, dok traka na 1636 cm^{-1} potiče od H-O-H savijajuće vibracije [119].

Pored ovih karakterističnih traka u IC spektrima organo-filipsita modifikovanih sa CP (slika 15) pojavljuju se dva para oštih traka u oblasti od 3000 - 2800 cm^{-1} i od 1490 - 1460 cm^{-1} koje su karakteristične za minerale modifikovane sa dugolančanim organskim katjonima.

U infracrvenom spektru CP-Cl (slika 14) uočava se traka na 3371 cm^{-1} koja se pripisuje C=N istežućoj vibraciji [120]. Ova traka iako je intenzivna, u IC spektru CP modifikovanih filipsita se ne primećuje što se može pripisati jakoj interakciji piridiniumskog katjona sa negativnom površinom filipsita. Trake na 3048 i 3007 cm^{-1} u CP-Cl infracrvenom spektru potiču od asimetrične i simetrične C-H istežuće vibracije aromatičnog prstena, dok traka na 1636 cm^{-1} potiče od C=C vibracije aromatičnog prstena. Traka na 1208 cm^{-1} se pripisuje C-H savijajućoj vibraciji u ravni prstena dok traka na 1178 cm^{-1} odgovara C-H istezanju aromatičnog prstena. Trake na 783 , 716 i 688 cm^{-1} odgovaraju C-H vibracijama izvan ravni aromatičnog prstena [121]. Pored ovih traka u CP-Cl infracrvenom spektru javljaju se i trake koje potiču od vibracija alkilnog lanca. Trake na 2912 i 2848 cm^{-1} potiču od asimetričnih i simetričnih C-H istežućih vibracija, dok traka na 1472 cm^{-1} potiče od savijajuće C-H vibracije alkilnog lanca. Traka na 1472 cm^{-1} se cepa u više bliskih traka što je posledica bočnih međulančanih interakcija između CH_2 grupa susednih lanaca [122,123]. U IC spektru CP modifikovanih filipsita trake koje potiču od asimetričnih i simetričnih C-H istežućih vibracija alkilnog lanca se javljaju na 2925 i 2853 cm^{-1} , dok trake na 1487 i 1467 cm^{-1} odgovaraju savijajućim C-H vibracijama alkilnog lanca. Poznato je iz literature da položaj i širina CH_2 istežućih traka dosta zavise od konformacije, odnosno *gauche/trans* konformacijskog odnosa i gustine pakovanja alkilnih lanaca [124]. Niži talasni brojevi i manje širine linija su rezultat uređenije strukture odnosno *trans* konformacije alkilnih lanaca dok su porast talasnih brojeva i širine linija povezani sa povećanim brojem *gauche* konformacija i neuređenošću alkilnih lanaca. Kada su svi alkilni lanci u *trans* konformaciji, kao što je kod kristalnog CP-Cl, položaj CH_2 simetričnih i asimetričnih istežućih traka je na 2848 i 2912 cm^{-1} , redom. Nakon što su CP joni adsorbovani na površini filipsita, kod PCP uzoraka, došlo je do pomeranja traka ka višim talasnim brojevima (2853 i 2925 cm^{-1}) što ukazuje na povećan broj *gauche* konformera i neuređeniju strukturu u odnosu na kristalni CP-Cl [124,125].

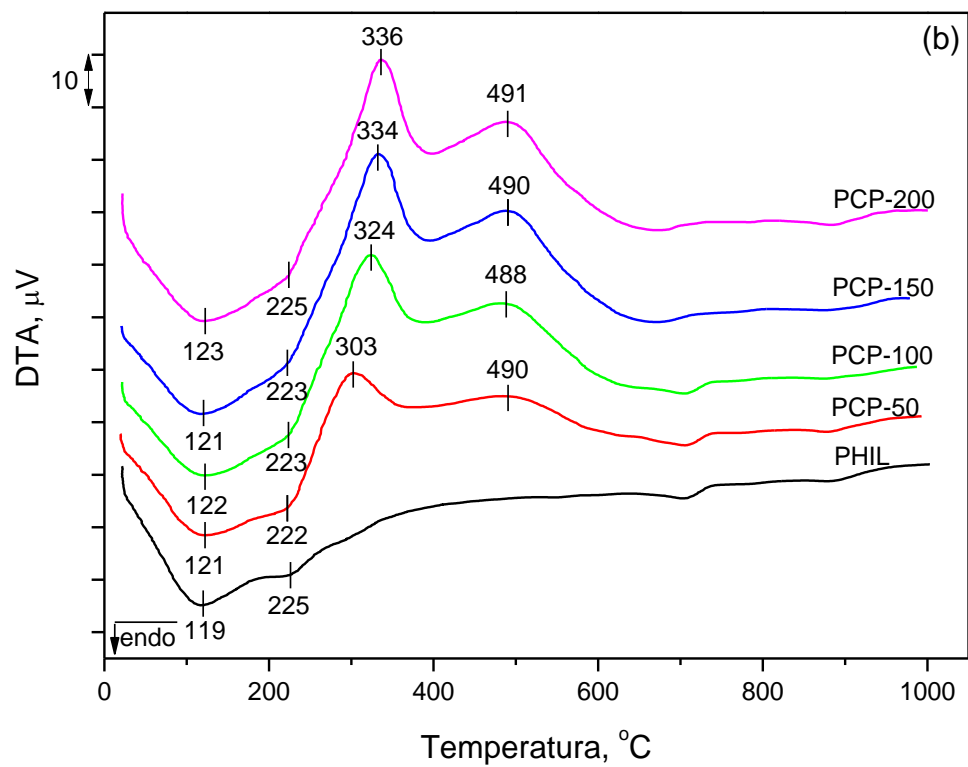
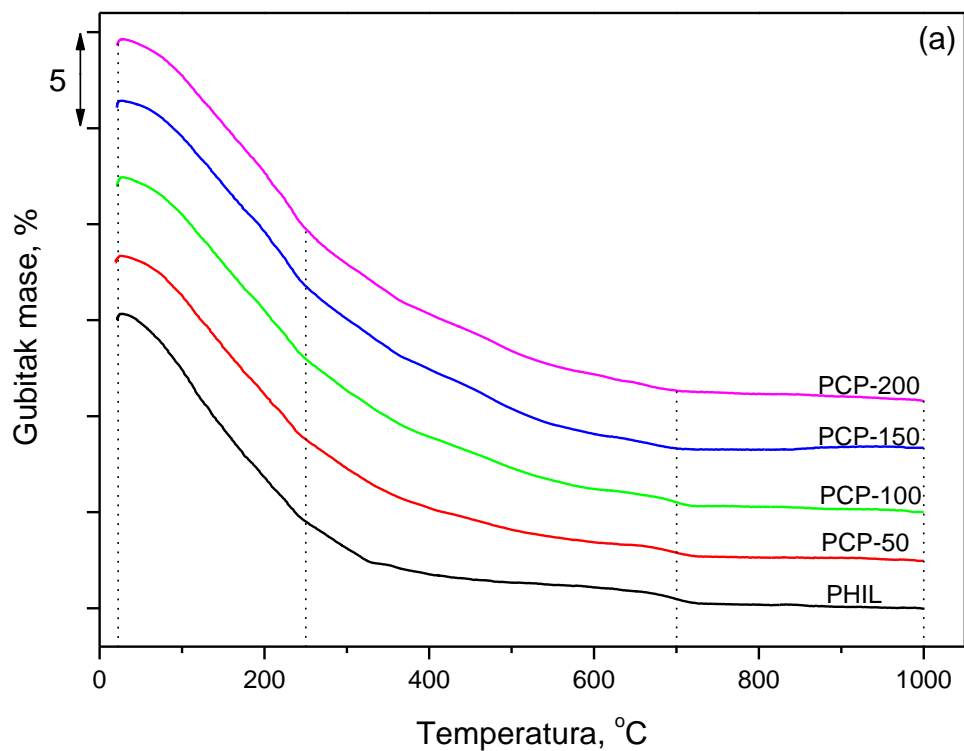
Slično CP modifikovanim filipsitima, u IC spektrima HDTMA modifikovanih filipsita (slika 17) uočavaju se pored traka karakterističnih za filipsit i trake na 2925 , 2851 i 1470 cm^{-1} koje odgovaraju asimetričnim istežućim, simetričnim istežućim i savijajućim vibracijama metilenske grupe alkilnog lanca [126].

U infracrvenom spektru HDTMA-Br (slika 16) uočavaju se trake na 3031 i 3017 cm^{-1} koje potiču od asimetrične i simetrične istežuće N- CH_3 vibracije. Takođe, trake na 960 i 911 cm^{-1} potiču od C-N istežućih vibracija. Dubleti koji se javljaju na 1473 , 1396 i 718 cm^{-1} odgovaraju savijajućim vibracijama alkilnog lanca i posledica su međulančanih interakcija susednih lanaca. Dve intenzivne trake na 2915 i 2848 cm^{-1} potiču od asimetrične i simetrične C-H istežuće vibracije alkilnog lanca. Ove trake se nalaze na nižim talasnim brojevima u odnosu na njihov položaj kod HDTMA modifikovanih filipsita (2925 i 2851 cm^{-1}) što ukazuje da su alkilni lanci iz *trans* konformacije koja je prisutna kod kristalnog HDTMA-Br, takođe prešli u neuređeniju *gauche* konformaciju nakon adsorpcije HDTMA na površini filipsita [127,128]. Pomeranje CH_2 istežućih traka kod HDTMA modifikovanih filipsita u odnosu na kristalni HDTMA-Br iznosi 10 cm^{-1} za asimetričnu i 3 cm^{-1} za simetričnu C-H vibraciju, dok kod CP modifikovanih filipsita to pomeranje iznosi 13 cm^{-1} i 5 cm^{-1} u odnosu na položaj asimetrične i simetrične C-H istežuće vibracije redom kod kristalnog CP-Cl. Manje pomeranje položaja CH_2 istežućih traka kod HDTMA-filipsita može ukazivati na manji broj *gauche* konformera i uređeniju strukturu alkilnih lanaca u odnosu na CP-filipsite.

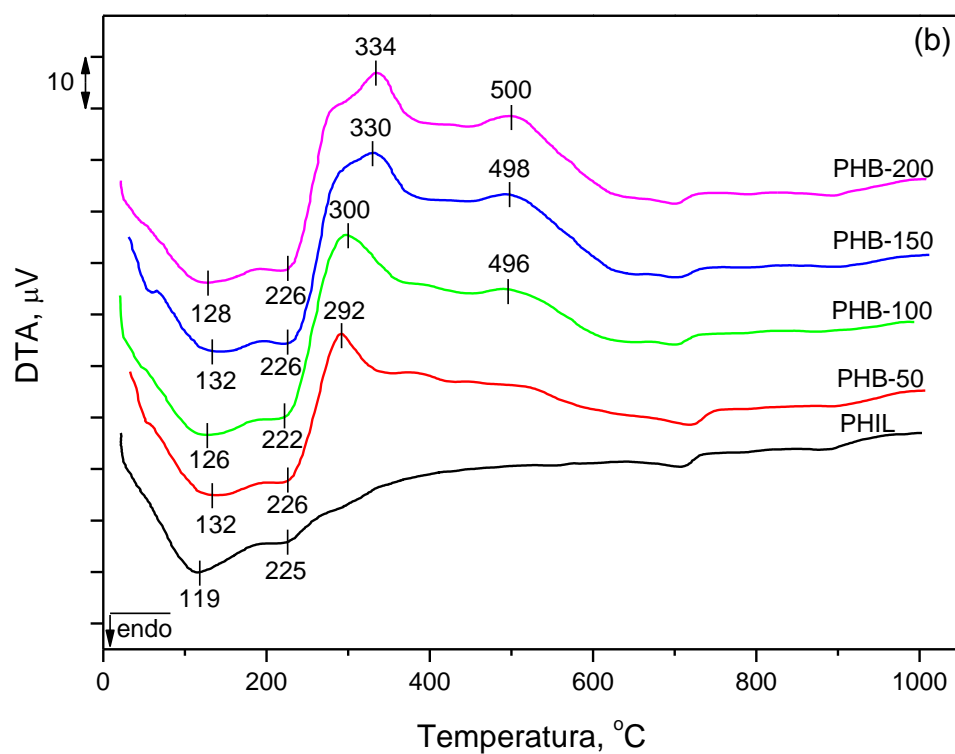
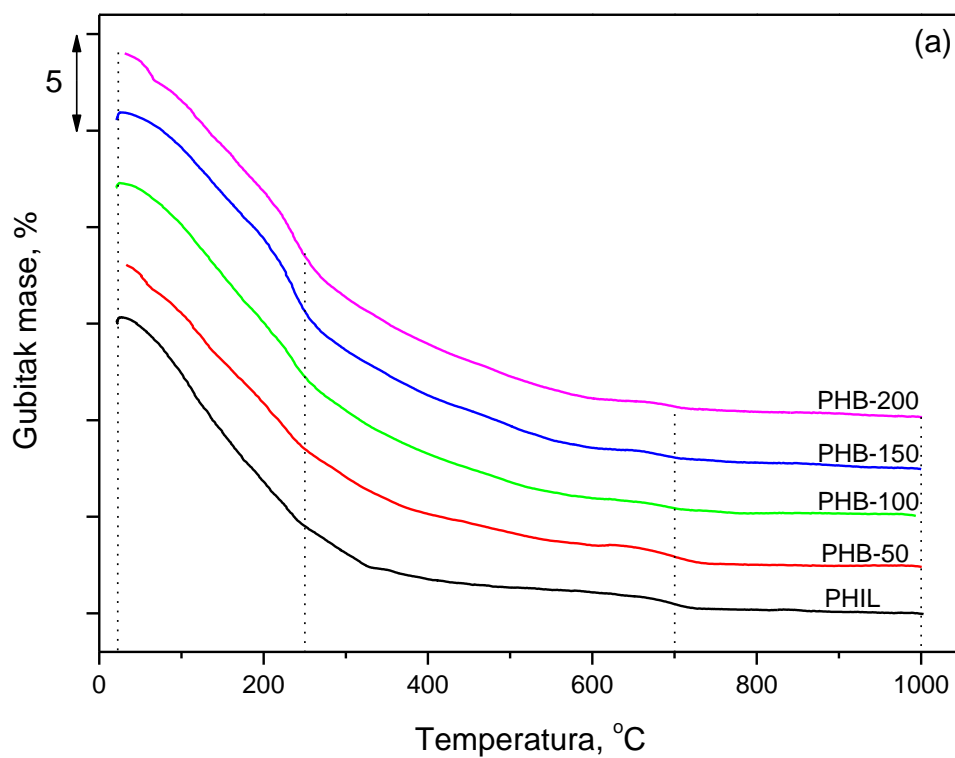
Kod HDTMA i CP modifikovanih filipsita primećuje se porast intenziteta traka karakterističnih za organske katjone sa porastom njihove količine na površini minerala. Kako u IC spektrima organo-filipsita nisu uočene promene u položaju i intenzitetu traka koje se odnose na filipsit, to potvrđuje da struktura zeolita ostaje nepromenjena nakon modifikacije i da je organski katjon prisutan samo na površini zeolita.

5.1.7. Termijska analiza polaznog zeolita i organo-zeolita

Termijska analiza je značajna metoda kojom se prate reakcije i promene do kojih dolazi usled modifikacije polaznog zeolita filipsita površinski aktivnim supstancama CP-Cl i HDTMA-Br. Termogravimetrijske (TG) i krive diferencijalne termijske analize (DTA) polaznog i modifikovanih filipsita prikazane su na slikama 18 i 19, dok su gubici mase u različitim temperaturnim oblastima predstavljeni u tabeli 8.



Slika 18. TG (a) i DTA (b) krive polaznog filipsita i CP modifikovanih filipsita (PCP) pri čemu 50, 100, 150 i 200 označavaju količinu organske faze.



Slika 19. TG (a) i DTA (b) krive polaznog filipsita i HDTMA modifikovanih filipsita (PHB) pri čemu 50, 100, 150 i 200 označavaju količinu organske faze.

Tabela 8. Gubici mase u različitim temperaturnim intervalima za polazni filipsit i organo-filipsite.

	Gubitak mase, %			
	20-250 °C	250-700 °C	700-1000 °C	Σ (20-1000) °C
PHIL	10,77	4,10	0,42	15,29
PCP-50	9,59	5,90	0,42	15,91
PCP-100	9,48	7,44	0,43	17,35
PCP-150	9,57	8,53	0,09	18,19
PCP-200	9,74	8,54	0,43	18,71
PHB-50	9,48	5,64	0,51	15,63
PHB-100	9,83	7,00	0,35	17,18
PHB-150	10,33	7,59	0,53	18,45
PHB-200	10,49	7,83	0,54	18,86

Na TG dijagramu polaznog filipsita uočava se kontinualni gubitak mase u temperaturnom opsegu od 20 do 1000 °C (slika 18a ili 19a). Najveći gubitak mase beleži se u temperaturnoj oblasti do 300 °C i potiče od otpuštanja vode vezane za različite katjonske centre u kanalima filipsita (dehidracije). Proces je praćen znatno sporijim gubitkom mase pri daljem zagrevanju koji potiče od sporog otpuštanja strukturne vode (dehidroksilacije). U prvoj temperaturnoj oblasti, na DTA krivama polaznog filipsita kao i organo-filipsita (slike 18b i 19b) promene koje potiču od gubitka fizisorbovanih molekula vode uočavaju se u vidu dva široka endotermna pika oko 120 i 220 °C [129–131].

Analizom TG dijagrama i iz gubitaka mase prikazanih u tabeli 8, može se videti da su gubici mase u prvoj temperaturnoj oblasti (od 20-250 °C) kod svih organo-filipsita nešto niži u odnosu na gubitak mase koji pokazuje polazni filipsit u ovoj temperaturnoj oblasti. Smanjenje gubitka mase kod organo-filipsita u prvoj temperaturnoj oblasti može se pripisati organskim katjonima koji prisutni na površini i povećavaju hidrofobnost površine filipsita.

Gubitak mase u drugoj temperaturnoj oblasti (od 250-700 °C) odgovara oksidaciji organske faze koja je praćena egzotermnim pikovima na DTA krivama i sporog dehidroksilaciji koja nije praćena endotermnim pikovima [132]. Iz tabele 10 se može videti da u ovoj temperaturnoj oblasti gubitak mase raste sa povećanjem količine organske faze prisutne na površini filipsita. Na DTA dijagramima organo-filipsita uočavaju se dva egzotermna pika što potvrđuje prisustvo organske faze u organo-filipsitima, i ukazuje da se njena oksidacija odvija u dva stupnja. Intenziteti ovih egzotermnih pikova se povećavaju sa povećanjem količine CP odnosno HDTMA na površini filipsita. Na DTA krivama CP modifikovanih filipsita primećuje se pomeranje prvog egzotermnog pika, koji je kod uzorka PCP-50 prisutan na 303 °C, prema višim temperaturama sa povećanjem količine organskog katjona (kod PCP-100 prisutan je na 324 °C, kod PCP-150 na 334 °C i kod PCP-200 na 336 °C). Položaj drugog egzotermnog pika kod svih CP modifikovanih filipsita ostao je praktično nepromenjen, oko 490 °C. Isto kao i kod CP modifikovanih filipsita, kod HDTMA modifikovanih filipsita položaj prvog egzotermnog pika na DTA krivama se pomera ka višim temperaturama sa povećanjem sadržaja HDTMA (kod PHB-50 prisutan je na 292 °C, kod PHB-100 na 300 °C, kod PHB-150 na 330 °C i kod PHB-200 na 334 °C). Drugi egzotermni pik se kod HDTMA modifikovanih filipsita nalazi na približno istoj temperaturi, oko 498 °C, osim kod PHB-50, kod koga se ovaj pik praktično ne uočava verovatno zbog niskog sadržaja organske faze.

Sullivan i saradnici [133] su ispitivali klinoptilolit modifikovan različitim količinama HDTMA (ispod i iznad ECEC vrednosti) metodom termogravimetrijske analize visoke rezolucije (eng. high resolution thermogravimetric analysis – HR-TGA). Ustanovili su da su HR-TGA temperature pirolize više kod organo-zeolita sa jače vezanim organskim katjonom, odnosno koji je vezan Kulonovim i Van der Valsovim silama. Ako je organski katjon vezan samo hidrofobnim silama kao što je prilikom formiranja dvosloja, temperatura pirolize je znatno niža.

U slučaju organo-filipsita, pomeranje prvog egzotermnog pika ka višim temperaturama sa porastom sadržaja organske faze ukazuje na jače vezivanje organskog katjona za površinu filipsita verovatno zbog uniformnijeg rasporeda CP i HDTMA molekula.

5.1.8. Određivanje elektrokinetičkog (zeta) potencijala polaznog zeolita i organo-zeolita

Elektrokinetički (zeta) potencijal je važna karakteristika koloidnih sistema i definiše se kao potencijal u dvojnog električnom sloju, na granici između kompaktnog i difuznog sloja koloidne čestice koja se kreće u električnom polju. Zeta potencijal je odraz površinskog potencijala i pokazatelj promena na površini zeolita usled modifikacije dugolančanim organskim katjonima [134].

Li i Bowman [32] su ispitivali klinoptilolit modifikovan različitim količinama HDTMA i zaključili da se zeta potencijal menja sa različitim sadržajem organske faze ukazujući na prelaz između monosloja i dvosloja prisutnog na površini organo-zeolita. Iste promene zeta potencijala su uočene kod HDTMA modifikovanih zeolita bez obzira da li su početne HDTMA koncentracije bile < CMC ili > CMC.

Rezultati određivanja zeta potencijala polaznog filipsita i organo-filipsita prikazani su u tabeli 9.

Tabela 9. Zeta potencijal polaznog filipsita i organo-filipsita.

Uzorak	Zeta potencijal (mV)
PHIL	-36,2
PCP-50	-36,0
PCP-100	-30,5
PCP-150	-0,8
PCP-200	10,7
PHB-50	-26,3
PHB-100	-13,8
PHB-150	13,2
PHB-200	16,9

Kao što se iz tabele 9 može videti, izmerena vrednost zeta potencijala polaznog filipsita je negativna i iznosi -36,2 mV. Pri niskom sadržaju organske faze, za uzorke PCP-50 i PHB-50, vrednost zeta potencijala je i dalje prilično negativna i iznosi -36 mV za PCP-50 i -26,3 mV za PHB-50.

Kako količina organskog katjona raste, negativno naelektrisana površina zeolita postaje manje negativna ili čak pozitivna. Kada zeta potencijal ima nultu vrednost (izoelektrična tačka) što odgovara količini organskog katjona koja je ekvivalentna ECEC vrednosti zeolita, to ukazuje na kompletnu pokrivenost monoslojem i maksimalnu hidrofobnost površine. Formiranje dvosloja na površini zeolita uzrokuje promenu naelektrisanja i pozitivnu vrednost zeta potencijala [27,135].

Vrednosti zeta potencijala uzoraka PCP-100 i PHB-100 iznose -30,5 mV i -13,8 mV, što ukazuje na to da iako je količina organskog katjona jednaka ECEC vrednosti zeolita, do formiranja kompletnog monosloja nije došlo i na površini su verovatno formirani lokalni dvosloji ili admicelle dok je deo površine nepokriven organskim slojem. Dobijena vrednost zeta potencijala za PCP-150 je bliska nuli i iznosi -0,8 mV što ukazuje da iako je količina organskog katjona iznad ECEC vrednosti, pored monosloja postoji formiran dvosloj u nekim delovima površine filipsita. Pri istoj količini organske faze, za uzorak PHB-150, vrednost zeta potencijala je pozitivna i iznosi 13,2 mV što ukazuje da su HDTMA molekuli uniformnije adsorbovani na površini filipsita formirajući homogen dvosloj. Pozitivne vrednosti zeta potencijala za PCP-200 i PHB-200 pokazuju da su

dodatni CP i HDTMA molekuli vezani za površinu neelektrostatičkim interakcijama i da formiraju dvosloj.

Uočene razlike u vrednosti zeta potencijala kod uzoraka modifikovanih različitim organskim katjonima ukazuju na to da razlike u molekulskoj strukturi organskih katjona CP i HDTMA uzrokuju njihovu različitu orijentaciju na površini filipsita.

5.1.9. Određivanje tačke nultog naelektrisanja polaznog zeolita i organo-zeolita

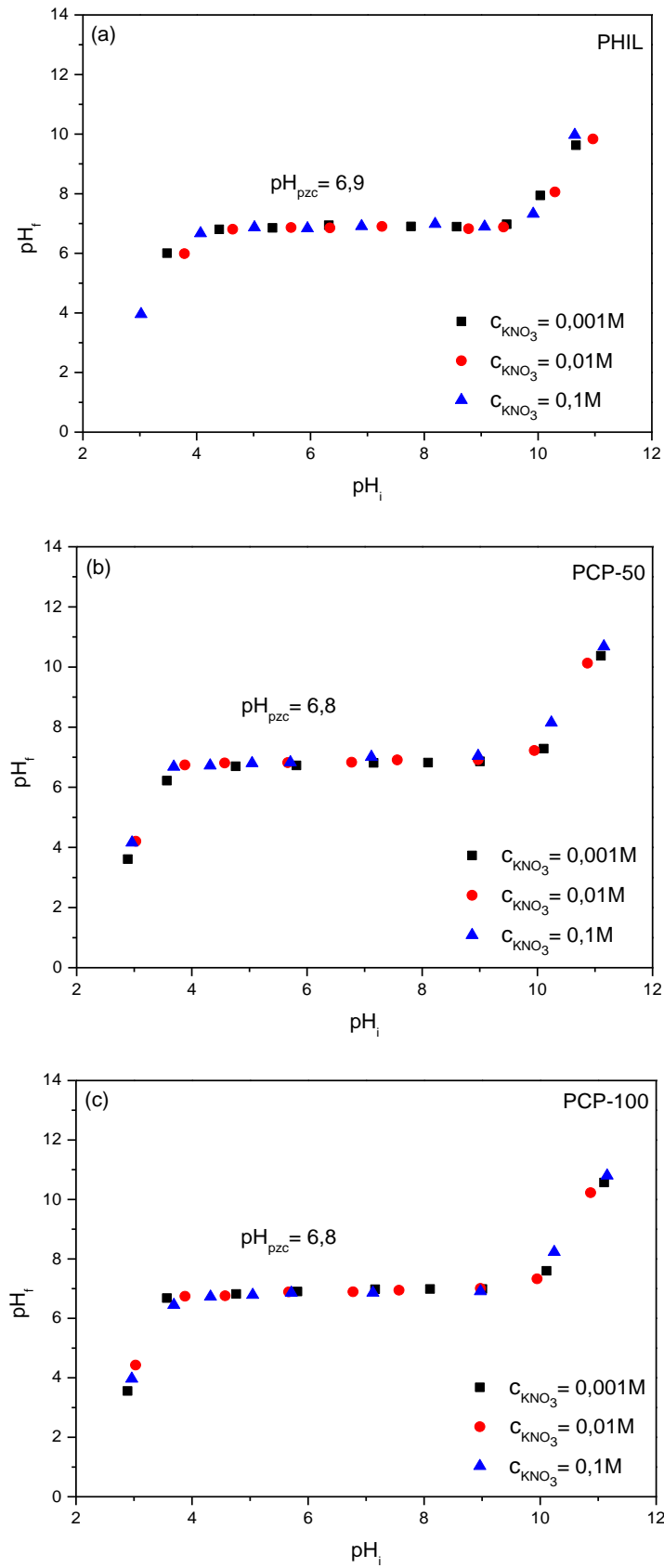
Prethodno je pomenuto da mikotoksini kao što su ohratoksin A i zearalenon kao i lekovita supstanca natrijum diklofenak mogu biti prisutni u različitim oblicima u rastvoru zavisno od pH vrednosti [61,90]. Takođe, pH rastvora može uticati na jonizaciju hemijski aktivnih mesta na površini mineralnog adsorbenta. Određivanje tačke nultog naelektrisanja, odnosno protonizacionog i deprotonizacionog ponašanja adsorbenta može biti korisno za objašnjenje mehanizma adsorpcije specifične zagađujuće supstance [136]. pH vrednost pri kojoj je koncentracija negativnog i pozitivnog naelektrisanja na površini adsorbenta jednaka tj. ukupna količina površinskog naelektrisanja je jednaka nuli, predstavlja tačku nultog naelektrisanja (pH_{pzc}). Pri pH vrednostima nižim od pH_{pzc} površina adsorbenta je pozitivno naelektrisana i može reagovati sa negativno naelektrisanim hemijskim vrstama, dok je pri pH vrednostima višim od pH_{pzc} površina negativna i može reagovati sa pozitivnim jonima iz rastvora [106].

Da bi se ispitalo da li modifikacija zeolita organskim katjonom utiče na naelektrisanje površine adsorbenta određena je pH_{pzc} polaznog filipsita i organo-filipsita pri različitim koncentracijama elektrolita KNO_3 i rezultati su predstavljani na slici 20 [97].

Sa slike 20 se može videti da krive zavisnosti $pH_f = f(pH_i)$ imaju isti oblik i za polazni filipsit i za modifikovane filipsite. Kod polaznog filipsita kao i kod organo-filipsita sa povećanjem početnih pH vrednosti do $4,0 \pm 0,1$ ravnotežne pH vrednosti rastu nakon čega krive zavisnosti $pH_f = f(pH_i)$ dostižu platoe. Dobijeni platoi na krivama predstavljaju pH_{pzc} adsorbenta. Uočava se da se vrednost tačke nultog naelektrisanja ne menja modifikacijom sa organskim katjonom. pH_{pzc} iznosi $6,9 \pm 0,1$ za polazni filipsit i $6,8 \pm 0,1$ za CP modifikovane filipsite, PCP-50 i PCP-100. Plato postoji u pH opsegu od $\sim 4,0 \pm 0,1$ do $\sim 9,5 \pm 0,1$ za polazni filipsit i modifikovane filipsite. U ovom opsegu pH vrednosti adsorbenti se ponašaju kao puferi. Pri tim pH vrednostima dodavanje H^+ ili OH^- jona ne dovodi do promena ravnotežnih pH vrednosti i one su jednake tačkama nultog naelektrisanja [137]. Dalje povećavanje pH_i iznad $9,5 \pm 0,1$ kod filipsita i kod organo-filipsita dovodi do povećanja ravnotežnih pH vrednosti i krive zavisnosti $pH_f = f(pH_i)$ pokazuju porast. Može se zaključiti da je površina filipsita i organo-filipsita pozitivno naelektrisana pri $pH < 4,0 \pm 0,1$, neutralna u intervalu pH vrednosti od $(4,0 - 9,5) \pm 0,1$ i negativno naelektrisana pri $pH > 9,5 \pm 0,1$.

Takođe na slici 20 se može uočiti da se tačke nultog naelektrisanja polaznog filipsita i organo-filipsita ne menjaju sa promenom koncentracije elektrolita KNO_3 . To znači da je pH_{pzc} polaznog filipsita i organo-filipsita nezavisna od jonske jačine rastvora KNO_3 odnosno da je KNO_3 inertan elektrolit i nema specifične adsorpcije K^+ i NO_3^- jona [106].

Poredeći rezultate za pH_{pzc} polaznog filipsita i organo-filipsita uočava se da CP prisutan na površini filipsita nije promenio pH_{pzc} polaznog filipsita što ukazuje na to da modifikovani filipsiti imaju površinske funkcionalne grupe sa sličnim kiselim i baznim karakteristikama kao i polazni filipsit. Rezultati određivanja pH_{pzc} za prirodni zeolit klinoptilolit modifikovan sa ODMBA i BC jonima [65,138] su u saglasnosti sa dobijenim rezultatima za modifikovani filipsit, pokazujući da organski katjoni prisutni na površini zeolita nemaju značajan uticaj na vrednost pH_{pzc} . Pošto je adsorpcija mikotoksina ispitivana na pH 3 i 7, a adsorpcija lekovite supstance na pH 7,4, rezultati dobijeni za pH_{pzc} pokazuju da su površine filipsita i organo-filipsita pozitivne na pH 3, dok su na pH 7 i 7,4 neutralne.



Slika 20. Zavisnost pH_f od pH_i za različite koncentracije elektrolita za PHIL (a), PCP-50 (b) i PCP-100 (c).

5.2. Adsorpcija mikotoksina

Ispitivanja adsorpcije mikotoksina rađena su na filipsitu modifikovanom organskim katjonima do vrednosti njegovog ECEC (PCP-50, PCP-100, PHB-50 i PHB-100). Rezultati za filipsit modifikovan sa CP upoređeni su sa rezultatima za klinoptilolit modifikovan sa CP u količinama 50 i 100 % njegovog ECEC (ZCP-50 i ZCP-100). Svi eksperimenti adsorpcije mikotoksina su rađeni u fosfatnom puferu na pH vrednostima koje odgovaraju digestivnom traktu životinja, pH 3 (u želucu) i pH 7 (u crevima).

5.2.1. Adsorpcija zearalenona na organo-zeolitima

Zearalenon je fitoestrogeno jedinjenje poznato kao 6-(10-hidroksio-6-okso-*trans*-1-undecenil)-b-rezorciklični kiseli L-lakton (slika 8) [139]. To je slabo polarni (dipolni moment 2,2 D [61]), hidrofobni molekul ($\log K_{ow} = 3,66$ [49]) umereno rastvorljiv u vodi (5,2 mg/L na pH 7 [140]). Iz hemijske strukture se može videti da je zearalenon difenolno jedinjenje sa konstantom disocijacije $K_{a1} = 2,39 \cdot 10^{-8}$ odnosno $pK_{a1} = 7,62$ što znači da je na pH 3 zearalenon prisutan u neutralnom obliku dok na pH 7 pored neutralnog postoji delom i u anjonskom obliku [49].

Kako bi se odredio najbolji odnos tečno-čvrste faze pri kojem je adsorpcija mikotoksina najefikasnija, urađeno je ispitivanje uticaja sadržaja čvrste faze za filipsit i organo-filipsite kao i za klinoptilolit i organo-klinoptilolite.

Rezultati adsorpcije zearalenona polazne koncentracije 2 mg/L na nemodifikovanom filipsitu i organo-filipsitima pri različitim sadržajima čvrste faze i na različitim pH vrednostima prikazani su preko indeksa adsorpcije i dati u tabeli 10. Indeks adsorpcije predstavlja odnos adsorbovane ($C_o - C_e$) i polazne (C_o) koncentracije mikotoksina i izražava se u procentima. Rezultati adsorpcije zearalenona polazne koncentracije 2 mg/L na nemodifikovanom klinoptilolitu i organo-klinoptilolitima pri različitim sadržajima čvrste faze i na različitim pH vrednostima prikazani su u tabeli 11. Da bi se bolje objasnila adsorpcija, količine polaznog i adsorbovanog mikotoksina kao i količine organskog katjona u organo-zeolitima su preračunate u $\mu\text{mol/g}$ adsorbenta. Dobijeni rezultati su prikazani preko molskih odnosa organski katjon/dodat zearalenon i organski katjon/adsorbovani zearalenon i dati u tabelama 10 i 11. Molski odnosi izračunati deljenjem količina CP odnosno HDTMA prisutnih na površinama filipsita i klinoptilolita sa polaznom koncentracijom zearalenona predstavljaju broj CP odnosno HDTMA molekula dostupnih za adsorpciju jednog molekula zearalenona.

Tabela 10. Vrednosti indeksa adsorpcije zearalenona polazne koncentracije 2 mg/L na nemodifikovanom filipsitu i organo-filipsitima (PCP i PHB, 50 i 100 označavaju količinu organske faze) pri različitim sadržajima čvrste faze, na pH 3 i pH 7.

	pH 3			pH 7	
	CP/C _o	CP/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)	CP/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)
PHIL					
(g/L)					
2			18,3		16,8
1			15,1		15,3
0,5			12,4		14,5
0,2			11,5		12,3
PCP-50					
(g/L)					
2	21	24	88,8	23	93,7
1	11	14	77,4	13	83,5
0,5	5	8	63,0	8	67,1
0,2	2	4	56,0	4	53,5
PCP-100					
(g/L)					
2	42	44	97,4	43	97,7
1	21	24	89,4	23	91,7
0,5	11	14	75,8	13	80,2
0,2	4	6	67,3	7	61,9
	HDTMA/C _o	HDTMA/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)	HDTMA/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)
PHB-50					
(g/L)					
2	21	23	92,0	22	95,9
1	11	13	79,4	13	83,4
0,5	5	7	70,9	8	69,4
0,2	2	4	58,6	4	52,3
PHB-100					
(g/L)					
2	42	44	96,5	44	96,9
1	21	23	93,4	23	90,2
0,5	11	12	87,0	14	78,0
0,2	4	6	67,6	7	58,8

Tabela 11. Vrednosti indeksa adsorpcije zearalenona polazne koncentracije 2 mg/L na nemodifikovanom klinoptilolitu i organo-klinoptilolitima (ZCP, 50 i 100 označavaju količinu organske faze) pri različitim sadržajima čvrste faze, na pH 3 i pH 7.

	pH 3			pH 7	
	CP/C _o	CP/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)	CP/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)
CLI (g/L)					
1			7		7
ZCP-50 (g/L)					
2	16	20	79,8	18	86,7
1	8	11	71,6	10	79,1
0,5	4	8	48,5	7	59,2
0,2	2	6	26,0	4	38,9
ZCP-100 (g/L)					
2	32	34	92,3	33	96,6
1	16	18	86,4	17	92,1
0,5	8	13	62,8	10	81,0
0,2	3	7	48,1	5	60,9

Rezultati pokazuju nizak indeks adsorpcije zearalenona na nemodifikovanim zeolitima, filipsitu i klinoptilolitu, na pH 3 i 7 (tabele 10 i 11). Pri koncentraciji suspenzije od 1 g/L adsorpcija zearalenona na filipsitu iznosi 15 % na oba ispitivana pH, dok pod istim uslovima adsorpcija zearalenona na klinoptilolitu iznosi 7 % na pH 3 i na pH 7. Kod oba tipa zeolita prisustvo organskog katjona dovodi do znatnog povećanja adsorpcije zearalenona, na osnovu čega se može zaključiti da organski katjoni kod oba zeolita igraju važnu ulogu u adsorpciji ovog slabo polarnog molekula. Iz tabela 10 i 11 se može videti da kod svakog organo-zeolita sa porastom sadržaja organske faze na površini filipsita, kao i sa porastom sadržaja čvrste faze u suspenziji dolazi do porasta indeksa adsorpcije zearalenona, što ukazuje da su organski katjoni na površini minerala aktivni centri odgovorni za adsorpciju ovog mikotoksina. Prema tome, kod svakog adsorbenta, sa porastom sadržaja čvrste faze u suspenziji raste broj aktivnih centara dostupnih za adsorpciju, pa je porast indeksa adsorpcije zearalenona očekivan.

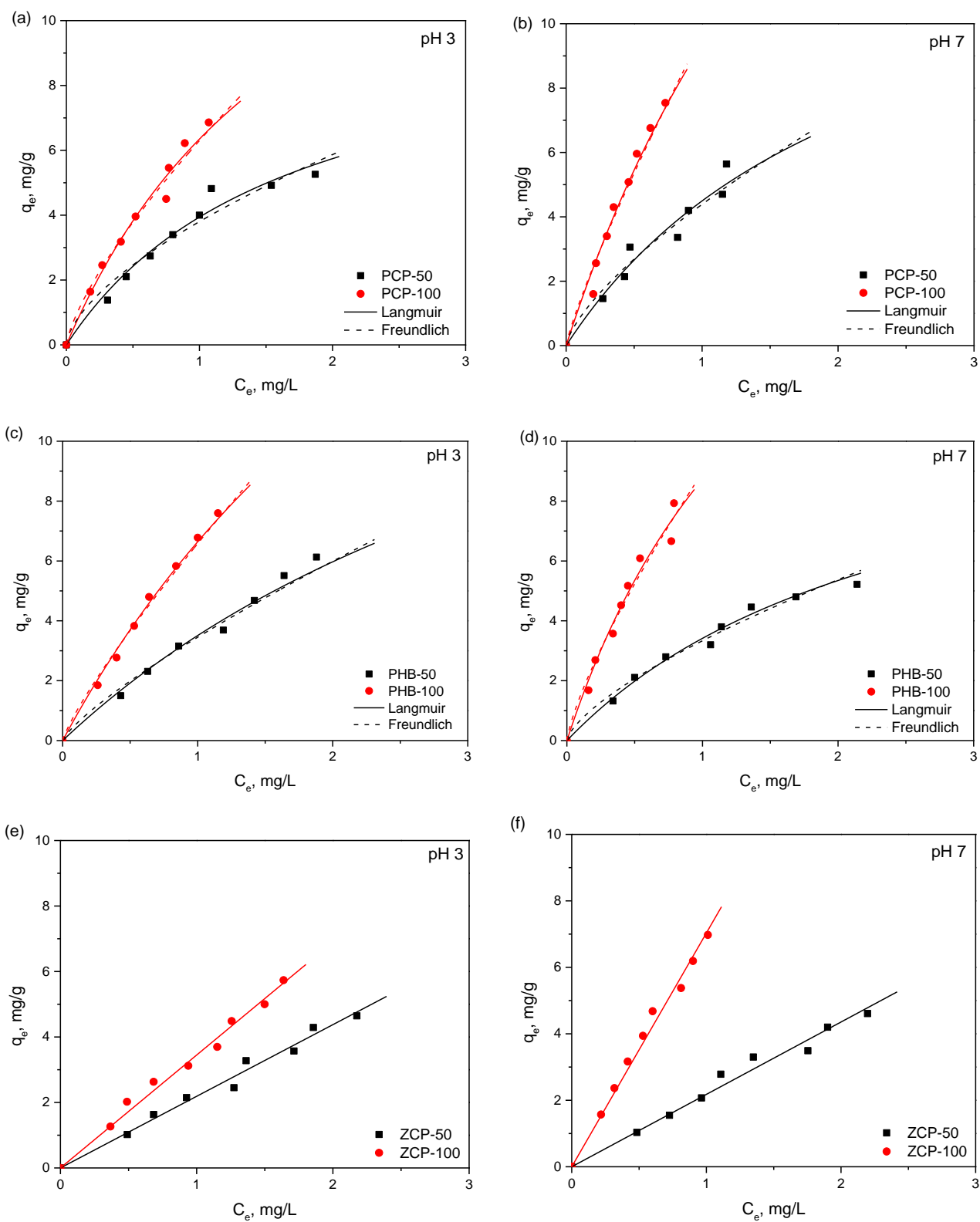
Iz tabele 10 se može videti da pri najvišem sadržaju čvrste faze u suspenziji (2g/L), adsorpcija zearalenona iznosi za PCP-50: 88,8 % na pH 3 i 93,7 % na pH 7. Kod PCP-100, pri istim uslovima, indeksi adsorpcije zearalenona iznose 97,4 % na pH 3 i 97,7 % na pH 7. Smanjenje sadržaja čvrste faze u suspenziji dovodi do smanjenja indeksa adsorpcije zearalenona. Pri sadržaju čvrste faze u suspenziji 0,2 g/L, indeksi adsorpcije zearalenona za PCP-50 iznose 56,0 % na pH 3 i 53,5 % na pH 7, dok za PCP-100, indeksi adsorpcije mikotoksina iznose 67,3 % na pH 3 i 61,9 % na pH 7. Iz tabele 10, se još može videti da su slični indeksi adsorpcije zearalenona dobijeni za HDTMA modifikovane filipsite, što ukazuje da je adsorpcija ovog mikotoksina nezavisna od tipa organskog katjona upotrebljenog za modifikaciju površine filipsita.

Ako se uporede moljski odnosi CP/adsorbovan zearalenon (CP/C_{ads}) kao i HDTMA/adsorbovan zearalenon (HDTMA/C_{ads}), može se zaključiti da adsorpcija zearalenona raste kako raste moljski odnos organski katjon/adsorbovan zearalenon, odnosno da je za potpunu adsorpciju zearalenona potrebno da na površini filipsita i klinoptilolita bude prisutna dovoljna količina CP odnosno HDTMA jona.

Iz tabela 10 i 11 se još može videti da kod različitih adsorbenata sa različitim količinama organske faze na površini, kada su približno isti molski odnosi CP/dodat zearalenon (CP/C_o) kao i HDTMA/dodat zearalenon ($HDTMA/C_o$) dobijaju se približno iste vrednosti indeksa adsorpcije što znači da je za efikasnu adsorpciju zearalenona bitan samo broj molekula organske faze na površini zeolita a ne stepen njihove izmene.

Ipak, upoređivanjem rezultata adsorpcije zearalenona na organo-filipsitima i organo-klinoptilolitima modifikovanim sa istim organskim katjonom (CP), može se videti da su, pri približno istim molskim odnosima CP/dodat zearalenon (CP/C_o), viši indeksi adsorpcije mikotoksina postignuti na organo-filipsitima, kako na pH 3, tako i na pH 7. Na primer, pri molskom odnosu $CP/C_o = 5$, za PCP-50 indeks adsorpcije zearalenona iznosi 63,0 % na pH 3 i 67,1 % na pH 7, dok za PHB-50, indeksi adsorpcije mikotoksina iznose 70,9 % na pH 3 i 69,4 % na pH 7. Sa povećanjem sadržaja organske faze, pri približnom molskom odnosu (4), indeksi adsorpcije zearalenona, iznose za PCP-100 67,3 % na pH 3 i 61,9 % na pH 7, odnosno za PHB-100 67,6 % na pH 3 i 58,8 % na pH 7. Kod CP modifikovanih klinoptilolita, pri molskom odnosu $CP/C_o = 4$, za ZCP-50, zapažaju se sledeći indeksi adsorpcije zearalenona: 48,5 % na pH 3 i 59,2 % na pH 7. Pri sličnom molskom odnosu (3), za ZCP-100, indeksi adsorpcije zearalenona iznose: 48,1 % na pH 3 i 60,9 % na pH 7. Zapaža se da i kod organo-filipsita i kod organo-klinoptilolita pH rastvora nema veći uticaj na adsorpciju zearalenona. Rezultati su pokazali da su CP odnosno HDTMA joni na površini filipsita odgovorni za adsorpciju zearalenona i da su organo-filipsiti efikasniji u adsorpciji zearalenona u odnosu na organo-klinoptilolite. S obzirom da organo-filipsiti sadrže veće količine organskog katjona, zbog većeg ECEC filipsita u odnosu na klinoptilolit, viši indeksi adsorpcije zearalenona na organo-filipsitima u odnosu na organo-klinoptilolite potvrđuju da je upravo količina ovih jona odgovorna za adsorpciju zearalenona kod oba tipa organo-zeolita.

Kako bi se što bolje razjasnio mehanizam adsorpcije zearalenona na organo-zeolitima urađeni su eksperimenti adsorpcije pri različitim polaznim koncentracijama zearalenona (1,0 – 4,5 mg/L) na pH 3 i pH 7. Eksperimentalno dobijene adsorpcione izoterme su prikazane na slikama 21a-f [97]. Odgovarajući parametri adsorpcionih izoterma su dati u tabeli 12.



Slika 21. Adsorpcione izoterme zearalenona na organo-zeolitima (PCP, PHB i ZCP, 50 i 100 označavaju količinu organske faze) na pH 3 i pH 7.

Tabela 12. Parametri adsorpcionih izoterma za zearalenon na organo-zeolitima.

	Langmuir izoterma					
	pH 3			pH 7		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2
PCP-50	10,58	0,593	0,964	14,59	0,445	0,946
PCP-100	18,67	0,515	0,976	32,79	0,399	0,973
PHB-50	20,02	0,212	0,981	12,31	0,384	0,984
PHB-100	32,06	0,261	0,995	23,63	0,585	0,980
	Freundlich izoterma					
	pH 3			pH 7		
	n	K_F (L/mg)	r^2	n	K_F (L/mg)	r^2
PCP-50	1,596	3,801	0,942	1,411	4,388	0,940
PCP-100	1,357	6,299	0,975	1,175	9,667	0,964
PHB-50	1,257	3,452	0,976	1,451	3,334	0,981
PHB-100	1,191	6,577	0,991	1,288	8,964	0,976
	Linearna izoterma					
	pH 3			pH 7		
	K_d (L/g)		r^2	K_d (L/g)		r^2
ZCP-50	2,19		0,995	2,18		0,994
ZCP-100	3,45		0,997	7,03		0,997

Kao što se sa slika 21a-f može videti, i kod organo-filipsita i kod organo-klioptilolita adsorpcija zearalenona raste sa porastom početne koncentracije mikotoksina na pH 3 i na pH 7. Takođe, kod oba tipa modifikovanih zeolita (organo-filipsiti i organo-klioptiloliti), adsorpcija zearalenona raste sa porastom sadržaja organskog katjona na površinama minerala, što ukazuje da stepen hidrofobnosti površine zeolita i broj aktivnih centara igraju važnu ulogu u adsorpciji ovog mikotoksina. Kod adsorbenata sa najvišim sadržajem organske faze na površini minerala, maksimalna adsorbovana količina zearalenona, pod datim eksperimentalnim uslovima iznosi: 5,73 mg/g za ZCP-100, 6,86 mg/g za PCP-100 i 7,60 mg/g za PHB-100 na pH 3. Maksimalno adsorbovana količina zearalenona na pH 7 iznosi 6,98 mg/g za ZCP-100, 7,54 mg/g za PCP-100 i 7,93 mg/g za PHB-100.

Adsorpcija zearalenona na klinoptilolitu modifikovanom CP jonima se može opisati linearnom izotermom, pa su rezultati fitovani korišćenjem ovog tipa izoterme. Linearne izoterme su karakteristične za hidrofobni particioni proces koji se odigrava uglavnom između slabo polarnih organskih zagađivača i nepolarnih delova velikog molekula (alkilnih lanaca površinski aktivne supstance) [141,142]. Linearost adsorpcionih izoterma pretpostavlja da broj dostupnih adsorpcionih mesta ostaje konstantan u ispitivanom opsegu koncentracija. Takva situacija može da nastane kada rastvorena supstanca prodire u hidrofobni deo adsorbenta kao što su pretpostavili Paul i saradnici [143]. Iz tabele 12 se može videti da K_d vrednosti rastu sa povećanjem količine CP jona prisutnih na površini klinoptilolita. Linearne izoterme su potvrdile da se kod organo-klioptilolita particioni proces odigrava između hidrofobnih delova CP jona i hidrofobnog zearalenona u rastvoru.

Sa slika 21a-d se može videti da, za razliku od organo-klioptilolita, adsorpcija zearalenona na organo-filipsitima odgovara nelinearnom tipu izoterma na pH 3 i pH 7, pa su Langmuir i Freundlich modeli korišćeni za fitovanje eksperimentalnih podataka. Visoke vrednosti korelacionog koeficijenta ($r^2 > 0,93$) su dobijene za oba primenjena modela što ukazuje da se Langmuir-ov kao i Freundlich-ov model mogu koristiti za opisivanje adsorpcije zearalenona na organo-filipsitima na

pH 3 i pH 7. Vrednost Freundlich-ove konstante n koja predstavlja faktor heterogenosti površine je veća od 1 za sve adsorbente ukazujući da je adsorpcija favorizovan proces i da je veza između zearalenona i organo-filipsita jaka [144].

Da bi potvrdili da je broj organskih katjona odgovoran za adsorpciju zearalenona izračunata je za najveću početnu koncentraciju zearalenona (28,3 $\mu\text{mol/g}$), adsorbovana količina zearalenona u $\mu\text{mol/g}$ i upoređena sa količinom CP i HDTMA u organo-zeolitima, ZCP-100 (100 $\mu\text{mol/g}$), PCP-100 i PHB-100 (130 $\mu\text{mol/g}$). Molski odnos (CP/C_o i HDTMA/C_o) koji predstavlja broj CP odnosno HDTMA jona dostupnih za adsorpciju jednog molekula zearalenona iznosio je oko 5 kod organo-filipsita i oko 4 kod organo-klinoptilolita.

Adsorbovana količina zearalenona na organo-klinoptilolitu ZCP-100, iznosila je 18,0 $\mu\text{mol/g}$ na pH 3 i 21,9 $\mu\text{mol/g}$ na pH 7. Za organo-filipsite adsorbovana količina zearalenona za PCP-100 bila je 21,5 $\mu\text{mol/g}$ na pH 3 i 23,7 $\mu\text{mol/g}$ na pH 7, dok je za PHB-100 adsorbovana količina zearalenona iznosila 23,9 $\mu\text{mol/g}$ na pH 3 i 24,9 $\mu\text{mol/g}$ na pH 7. Viša adsorpcija zearalenona na organo-filipsitu PCP-100 u odnosu na organo-klinoptilolit ZCP-100 je i očekivana zbog višeg sadržaja CP jona na površini organo-filipsita.

Poredeći rezultate za filipsit modifikovan različitim organskim katjonima, neznatno viša adsorpcija zearalenona je uočena na PHB-100 u odnosu na PCP-100 na obe pH vrednosti, što dodatno potvrđuje da je adsorpcija zearalenona praktično nezavisna od tipa organskog katjona na površini organo-filipsita.

Za sve organo-zeolite nešto viša adsorpcija zearalenona je bila na pH 7 gde zearalenon postoji u rastvoru i u anjonskom obliku u poređenju sa pH 3 gde je zearalenon uglavnom u neutralnom obliku. Mali porast adsorpcije na pH 7 gde je zearalenon delimično u anjonskom obliku ukazuje na to da zearalenon može da reaguje i sa pozitivnim delom CP odnosno HDTMA jona i na taj način poveća adsorpciju.

Različiti oblici adsorpcionih izoterma za organo-klinoptilolite i organo-filipsite ukazuju na različit mehanizam adsorpcije zearalenona na ovim organo modifikovanim mineralima. Za razliku od organo-klinoptilolita gde dominira proces particije, odnosno hidrofobne interakcije hidrofobnog dela molekula zearalenona sa hidrofobnim lancima CP jona, nelinearne izoterme dobijene za adsorpciju zearalenona na organo-filipsitima, kao i dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa Langmuir i Freundlich modelima izoterma ukazuju na kompleksniji mehanizam adsorpcije. Tako kod organo-filipsita, pored hidrofobnih interakcija između hidrofobnog dela molekula zearalenona sa hidrofobnim alkilnim lancima CP ili HDTMA, mehanizam adsorpcije uključuje i elektrostatičke interakcije između polarnih „glava“ dugolančanih organskih katjona i anjonskog oblika molekula zearalenona. Takođe, za sve organo-zeolite nešto viša adsorpcija zearalenona je postignuta na pH 7, na kojem zearalenon postoji u rastvoru i u anjonskom obliku, što može da ukaze da pored pomenutih interakcija, i anjonska izmena Cl^- ili Br^- jona iz lokalnih dvosloja organske faze sa anjonskim oblikom zearalenona doprinosi povećanju adsorpcije, odnosno da i anjonska izmena učestvuje u ukupnom mehanizmu adsorpcije ovog mikotoksina na organo-filipsitima

Rezultati adsorpcije zearalenona na organo-klinoptilolitima modifikovanim sa CP jonima (slika 21e,f) su upoređeni sa rezultatima koje su objavili Daković i saradnici [62]. Autori su ispitivali adsorpciju zearalenona na organo-zeolitima dobijenim modifikacijom klinoptilolita iz istog ležišta sa različitim količinama (20, 50 i 100 % ECEC) oktadecildimetilbenzilamonijum (ODMBA) hlorida. Rezultati su pokazali da su ODMBA joni odgovorni za adsorpciju ovog mikotoksina i da je najveća adsorpcija dobijena za organo-zeolit gde su svi neorganski katjoni na površini zamenjeni sa ODMBA jonima. Linearne izoterme su dobijene na pH 3 dok su nelinearne izoterme dobijene na pH 7 i 9, što je ukazalo da je adsorpcija zearalenona zavisna od oblika ovog mikotoksina u rastvoru, kao i da su mehanizmi vezavanja ovog mikotoksina na ODMBA-zeolitima različiti na različitim pH vrednostima. Adsorpcija zearalenona je ispitivana i na klinoptilolitu iz istog ležišta modifikovanom sa različitim količinama (20, 50 i 100 % ECEC) benzalkonijum hlorida (BC) koji je smeša alkilbenzildimetilamonijum hlorida dužine lanaca od C_8 do C_{18} [65]. Rezultati su pokazali povećanje adsorpcije mikotoksina sa povećanjem količine organske faze na površini zeolita. Za sve organo-zeolite dobijene su linearne izoterme na pH 3 i pH 7 što je potvrdilo da je

particija glavni mehanizam odgovoran za interakcije između zearalenona i BC jona na površini klinoptilolita. Različiti oblici izoterme dobijeni za adsorpciju zearalenona na klinoptilolitima modifikovanim sa različitim organskim katjonima, ukazuju da je adsorpcija ovog mikotoksina zavisna kako od tipa organskog katjona, tako i od oblika mikotoksina u rastvoru (odnosno od pH).

Rezultati adsorpcije zearalenona na organo-filipsitima i organo-klinoptilolitima prikazani u ovoj tezi su upoređeni i sa literaturnim podacima koji prikazuju adsorpciju ovog mikotoksina na montmorilonitima modifikovanim sa dugolančanim organskim katjonima. Na primer, Li i saradnici [84] opisuju nelinearnim Langmuir-ovim izotermama adsorpciju zearalenona na montmorilonitu (Mt) i dioktadecilmetilbenzilamonijum modifikovanom montmorilonitu (MDO MBAC). Izračunati maksimalni adsorpcioni kapaciteti za Mt i MDO MBAC su iznosili 0,4529 mg/g i 5,0761 mg/g, redom, potvrđujući da su dugolančani organski katjoni u međuslojevima montmorilonita ključni faktor za adsorpciju zearalenona. Takođe, Feng i saradnici [85] su proučavali adsorpciju zearalenona na montmorilonitu modifikovanom sa HDTMA u količini ekvivalentnoj 150 % CEC na pH 7. Izračunati maksimalni adsorpcioni kapaciteti za zearalenon iz Langmuir-ove jednačine su bili 0,60 mg/g za polazni nemodifikovani materijal i 8,83 mg/g za organo-montmorilonit. Iako je teško uporediti literaturne podatke koje su objavili Li i saradnici [84] i Feng i saradnici [85] sa podacima dobijenim u ovoj tezi, zbog različitih uslova pod kojim su rađeni eksperimenti adsorpcije, može se reći da rezultati dobijeni u ovoj tezi koreliraju sa rezultatima adsorpcije zearalenona na organo-montmorilonitima. Naime, iako montmoriloniti modifikovani dugolančanim organskim katjonima sadrže znatno veće količine organske faze u međuslojnom prostoru, maksimalno adsorbovane količine zearalenona na organo-montmorilonitima su slične maksimalno adsorbovanim količinama zearalenona dobijenim za ispitivane organo-filipsite i organo-klinoptilolite pod primenjenim eksperimentalnim uslovima (slika 21). Ovo znači da su ispitivani organo-zeoliti jednako efikasni adsorbenti zearalenona kao i organo-montmoriloniti. U poređenju sa montmorilonitom gde organski katjoni mogu da zamene sve izmenjive neorganske katjone u međuslojnom prostoru (do vrednosti CEC gline), kod zeolita dugolančani organski katjoni se adsorbuju samo na spoljašnjim površinama minerala. Prema tome, da bi se postigla zadovoljavajuća hidrofobnost minerala, za modifikaciju zeolita potrebna je znatno manja količina organske faze.

5.2.2. Adsorpcija ohratoksina A na organo-zeolitima

Ohratoksin A je slabo polaran molekul, po hemijskoj strukturi 7-karboksi-5-hlor-3,4-dihidro-3R-metil izokumarin amidno vezan za L-fenilalanin (slika 7) [145]. To je hidrofobni molekul ($\log K_{ow} = 4,74$ [146]), polarniji od zearalenona (dipolni momenat zearalenona je 2,2 D, ohratoksina A je 6,9 D [61]), pa njegovo adsorpciono ponašanje može da se razlikuje u odnosu na zearalenon. Na osnovu konstanti disocijacije ohratoksina A, $pK_{a1} = 3,5$ (karboksilna grupa) i $pK_{a2} = 7$ (fenolna grupa), može se zaključiti da je ovaj mikotoksin prisutan u neutralnom i anjonskom obliku na pH 3 i kompletno u anjonskom obliku na pH 7 [45,46].

Rezultati adsorpcije ohratoksina A polazne koncentracije 2 mg/L na nemodifikovanom filipsitu i organo-filipsitima pri različitim sadržajima čvrste faze i na različitim pH vrednostima prikazani su u tabeli 13, dok su rezultati adsorpcije ovog mikotoksina iste polazne koncentracije 2 mg/L na nemodifikovanom klinoptilolitu i organo-klinoptilolitima pri različitim sadržajima čvrste faze i na različitim pH dati u tabeli 14.

Tabela 13. Vrednosti indeksa adsorpcije ohratoksina A polazne koncentracije 2 mg/L na nemodifikovanom filipsitu i organo-filipsitima (PCP i PHB, 50 i 100 označavaju količinu organske faze) pri različitim sadržajima čvrste faze, na pH 3 i pH 7.

	pH 3			pH 7	
	CP/C _o	CP/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)	CP/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)
PHIL					
(g/L)					
2			9,9		3,3
1			9,1		3,2
0,5			8,6		2,4
0,2			5,2		1,9
PCP-50					
(g/L)					
2	27	31	85,4	33	82,2
1	13	18	75,9	18	73,8
0,5	7	14	48,6	17	38,7
0,2	3	13	20,6	18	15,0
PCP-100					
(g/L)					
2	54	57	94,5	55	96,7
1	27	29	93,2	29	92,2
0,5	13	19	71,9	18	73,6
0,2	5	14	37,5	18	29,1
	HDTMA/C _o	HDTMA/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)	HDTMA/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)
PHB-50					
(g/L)					
2	27	31	85,2	33	80,6
1	13	16	82,0	18	72,9
0,5	7	15	44,1	22	31,0
0,2	3	16	17,1	18	15,0
PHB-100					
(g/L)					
2	54	56	95,5	55	97,1
1	27	29	92,4	28	93,3
0,5	13	20	65,8	19	69,1
0,2	5	16	32,7	19	27,9

Tabela 14. Vrednosti indeksa adsorpcije ohratoksina A polazne koncentracije 2 mg/L na nemodifikovanom klinoptilolitu i organo-klinoptilolitima (ZCP, 50 i 100 označavaju količinu organske faze) pri različitim sadržajima čvrste faze, na pH 3 i pH 7.

	pH 3			pH 7	
	CP/C _o	CP/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)	CP/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)
CLI (g/L)					
4			40		3
ZCP-50 (g/L)					
2	20	22	92,6	21	97,3
1	10	12	84,1	11	88,7
0,5	5	7	69,0	9	57,6
0,2	2	4	47,8	7	27,5
ZCP-100 (g/L)					
2	40	41	98,1	40	99,7
1	20	21	96,5	20	99,7
0,5	10	11	87,4	11	94,9
0,2	4	6	65,7	6	68,3

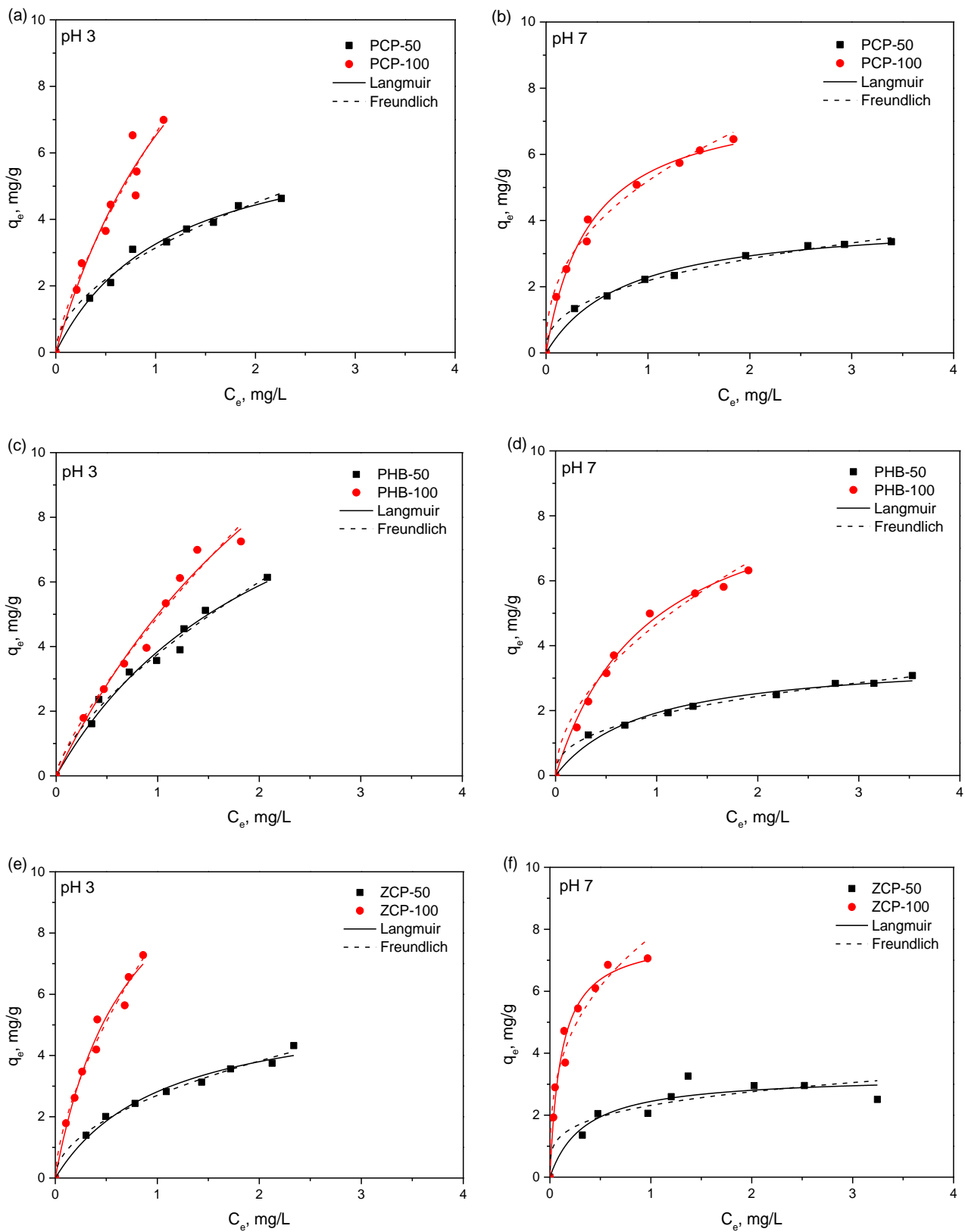
Iz tabele 13 se može videti da je adsorpcija ohratoksina A na nemodifikovanom filipsitu niska, i da čak pri najvišem sadržaju čvrste faze u suspenziji (2 g/L) iznosi oko 10 % na pH 3 i 3 % na pH 7. Organski katjon CP kao i HDTMA prisutan na površini filipsita doveo je do značajnog povećanja indeksa adsorpcije ovog mikotoksina. Adsorpcija ohratoksina A raste sa porastom sadržaja čvrste faze u suspenziji kao i sa porastom količine organskog katjona u organo-filipsitima. Rezultati ukazuju da su, kao i u slučaju zearalenona, organski katjoni u organo-filipsitima, aktivni centri odgovorni za adsorpciju ohratoksina A. Tako se zapaža, da je pri najvišem sadržaju čvrste faze u suspenziji (2g/L) adsorpcija ohratoksina A iznosila za PCP-50 85,4 % na pH 3 i 82,2 % na pH 7. Kod PCP-100, pri istim uslovima, indeksi adsorpcije ohratoksina A iznose 94,5 % na pH 3 i 96,7 % na pH 7. Smanjenje sadržaja čvrste faze u suspenziji dovelo je do smanjenja indeksa adsorpcije ovog mikotoksina. Pri sadržaju čvrste faze u suspenziji 0,2 g/L, indeksi adsorpcije ohratoksina A na PCP-50 iznose 20,6 % na pH 3 i 15,0 % na pH 7, dok na PCP-100, indeksi adsorpcije ohratoksina A iznose 37,5 % i 29,1 % na pH 3 i 7, redom. Iz dobijenih rezultata se zapaža da nezavisno od količine organskog katjona u organo-filipsitima, nešto niži indeksi adsorpcije ohratoksina A su dobijeni na pH 7, što ukazuje da adsorpcija ovog mikotoksina zavisi od pH sredine. Iz tabele 15 se još može videti da su, kao i u slučaju zearalenona, slični indeksi adsorpcije ohratoksina A dobijeni na organo-filipsitima koji sadrže HDTMA jone, kako na pH 3, tako i na pH 7, što ukazuje da je adsorpcija ovog mikotoksina nezavisna od tipa organskog katjona korišćenog za modifikaciju površine filipsita.

Sa druge strane, adsorpcija ohratoksina A na nemodifikovanom klinoptilolitu iznosila je 40 % na pH 3 i 3 % na pH 7 (tabela 14). Kao kod filipsita i kod klinoptilolita modifikacija sa CP je značajno povećala adsorpciju ohratoksina A. Zapaža se da sa porastom sadržaja čvrste faze u suspenziji, kao i sa porastom sadržaja CP jona na površini organo-klinoptilolita raste indeks adsorpcije ohratoksina A na obe ispitivane pH vrednosti. Tako, pri najvišem sadržaju čvrste faze u suspenziji 2 g/L, adsorpcija ohratoksina A na ZCP-50 je iznosila 92,6 % na pH 3 i 97,3 % na pH 7, dok na ZCP-100, adsorpcija ohratoksina A je iznosila 98,1 % na pH 3 i 99,7 % na pH 7. Smanjenje sadržaja čvrste faze u suspenziji, odnosno smanjenje količine aktivnih centara je dovelo do

smanjenja indeksa adsorpcije mikotoksina. Tako, pri sadržaju čvrste faze u suspenziji 0,2 g/L, adsorpcija ohratoksina A na ZCP-50 je iznosila 47,8 % na pH 3 i 27,5 % na pH 7, dok su kod ZCP-100, dobijeni sledeći indeksi adsorpcije ohratoksina A: 65,7 % na pH 3 i 68,3 % na pH 7. Zapaža se i da je kod organo-klinoptilolita sa nižim sadržajem organskog katjona (ZCP-50) niži indeks adsorpcije ohratoksina A postignut na pH 7 (naročito vidljivo pri nižim sadržajima čvrste faze u suspenziji), što ukazuje da je pri nižim pokrivenostima površine organo-klinoptilolita CP jonima adsorpcija ovog mikotoksina zavisna od pH sredine. U slučaju organo-klinoptilolita, kod kojeg je površina pokrivena monoslojem organskog katjona (ZCP-100), adsorpcija ohratoksina A ne zavisi od pH. Upoređivanjem rezultata prikazanih u tabelama 13 i 14 se može videti da su u ovim eksperimentalnim uslovima, viši indeksi adsorpcije ohratoksina A postignuti na organo-klinoptilolitima nego na organo-filipsitima, kako na pH 3, tako i na pH 7.

Rezultati adsorpcije ohratoksina A na organo-filipsitima i organo-klinoptilolitima su prikazani i preko molskih odnosa organski katjon (CP ili HDTMA)/dodat ohratoksin A i molskih odnosa organski katjon/adsorbovan ohratoksin A. Iz tabela 13 i 14 se može videti da pri istim molskim odnosima organski katjon/dodat ohratoksin A slični indeksi adsorpcije su postignuti kod organo-filipsita modifikovanih sa CP jonima. Tako pri molskom odnosu CP/C₀ = 13, za PCP-50 indeks adsorpcije iznosi 75,9 % na pH 3 i 73,8 % na pH 7, a za PCP-100 adsorpcija je iznosila 71,9 % na pH 3 i 73,6 % na pH 7. Za HDTMA modifikovani filipsit, pri istom molskom odnosu HDTMA/C₀ = 13, adsorpcija ohratoksina A iznosi 82,0 % za PHB-50 i 65,8 % za PHB-100 na pH 3, odnosno 72,9 % za PHB-50 i 69,1 % za PHB-100 na pH 7. Kod organo-klinoptilolita pri sličnom molskom odnosu CP/C₀ = 10 adsorpcija ohratoksina A na ZCP-50 iznosi 84,1 % na pH 3 i 88,7 % na pH 7, dok je za ZCP-100 indeks adsorpcije 87,4 % na pH 3 i 94,9 % na pH 7. Na osnovu rezultata se može zaključiti da je u slučaju modifikacije i filipsita i klinoptilolita dugolančanim organskim katjonima, za adsorpciju ohratoksina A odgovoran broj organskih katjona na površini minerala.

Da bi se detaljnije ispitaio mehanizam adsorpcije ohratoksina A na organo-filipsitima i organo-klinoptilolitima, određene su adsorpcione izoterme. Adsorpcione izoterme dobijene za ohratoksin A na organo-filipsitima i organo-klinoptilolitima na pH 3 i pH 7 su prikazane na slici 22. Karakteristični parametri adsorpcionih izoterma su dati u tabeli 15.



Slika 22. Adsorpcione izoterme ohtoksina A na organo-zeolitima (PCP, PHB i ZCP, 50 i 100 označavaju količinu organske faze) na pH 3 i pH 7.

Tabela 15. Parametri adsorpcionih izoterma za ohratoksin A na organo-zeolitima.

	Langmuir izoterma					
	pH 3			pH 7		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2
PCP-50	6,93	0,885	0,990	4,09	1,264	0,984
PCP-100	17,28	0,605	0,936	7,78	2,316	0,991
PHB-50	12,55	0,442	0,977	3,66	1,118	0,979
PHB-100	21,64	0,300	0,975	9,41	1,081	0,989
ZCP-50	5,83	0,935	0,982	3,29	2,894	0,880
ZCP-100	12,86	1,383	0,976	7,81	8,909	0,971
	Freundlich izoterma					
	pH 3			pH 7		
	n	K_F (L/mg)	r^2	n	K_F (L/mg)	r^2
PCP-50	1,933	3,142	0,984	2,612	2,182	0,994
PCP-100	1,360	6,581	0,937	2,439	5,194	0,984
PHB-50	1,487	3,765	0,982	2,555	1,860	0,996
PHB-100	1,298	4,908	0,972	1,892	4,667	0,966
ZCP-50	1,994	2,699	0,991	3,984	2,317	0,821
ZCP-100	1,587	7,877	0,977	3,006	7,752	0,952

Na slikama 22a-f se zapaža da adsorpcija ohratoksina A raste sa porastom polazne koncentracije mikotoksina, kao i sa porastom sadržaja organske faze na površinama filipsita i klinoptilolita, na obe ispitivane pH vrednosti. U svim slučajevima adsorpcija se može opisati nelinearnim izotermama, pa su rezultati fitovani korišćenjem Langmuir i Freundlich adsorpcionih modela. Dobijene vrednosti korelacionog koeficijenta (r^2) su pokazale da se oba modela uspešno mogu primeniti za opisivanje adsorpcije ohratoksina A na organo-zeolitima na pH 3 i na pH 7. Kako je adsorpcija na nemodifikovanom filipsitu bila dosta niska (ispod 10 %), zaključeno je da je adsorpcijom CP i HDTMA na površini minerala došlo do formiranja aktivnih mesta za adsorpciju ohratoksina A. Na nemodifikovanom klinoptilolitu je primećena umerena adsorpcija ohratoksina A na pH 3 (40 %) i niska adsorpcija na pH 7 (3 %), što znači da u kiseljoj sredini na ovom adsorbentu postoje određena aktivna mesta na kojima ohratoksin A može da se adsorbuje. Pomenuto je da se sa povećanjem količine organskog katjona CP i/ili HDTMA kod svih organo-zeolita povećava adsorpcija ohratoksina A, što znači da broj aktivnih centara, kao i stepen hidrofobnosti površine zeolita igraju važnu ulogu u adsorpciji ovog mikotoksina.

Kod svih ispitivanih organo-zeolita (slika 22), veća adsorpcija ohratoksina A je postignuta na pH 3 gde je ohratoksin A prisutan u neutralnom i delom u anjonskom obliku u odnosu na pH 7 gde je ohratoksin A prisutan samo u anjonskom obliku. Ta razlika u adsorpciji ohratoksina A na različitim pH vrednostima se više uočava kod organo-zeolita sa manjom količinom organske faze. Tako je pri najvećoj polaznoj koncentraciji ohratoksina A 4,5 mg/L (22,3 μ mol/g) maksimalna adsorbovana količina ohratoksina A pod datim eksperimentalnim uslovima za PCP-50 isnosila 11,5 μ mol/g na pH 3 i 8,3 μ mol/g na pH 7, za PHB-50 maksimalna adsorbovana količina ohratoksina A je bila 15,2 μ mol/g na pH 3 i 7,6 μ mol/g na pH 7, dok je za ZCP-50 iznosila 10,7 μ mol/g na pH 3 i 6,2 μ mol/g na pH 7. Kada su svi neorganski katjoni površine zeolita zamenjeni organskim, za uzorke PCP-100, PHB-100 i ZCP-100, razlika u adsorpciji ohratoksina A na pH 3 i pH 7 je manje uočljiva. Tako je za najvišu polaznu koncentraciju ohratoksina A pod datim eksperimentalnim uslovima, maksimalna adsorbovana količina ohratoksina A za PCP-100 iznosila 17,3 μ mol/g na pH 3 i 16,0 μ mol/g na pH 7, za PHB-100 je bila 17,9 μ mol/g na pH 3 i 15,6 μ mol/g na pH 7, dok je za ZCP-100 maksimalna adsorbovana količina ohratoksina A bila 18,0 μ mol/g na pH 3 i 17,5 μ mol/g na pH 7.

Iako stepen hidrofobnosti površine filipsita i klinoptilolita igra značajnu ulogu u adsorpciji ohratoksina A, nelinearne izoterme dobijene za sve organo-zeolite na oba ispitivana pH ukazuju na kompleksan mehanizam adsorpcije ovog mikotoksina na ispitivanim organo-zeolitima. Na osnovu rezultata se može zaključiti da kod organo-filipsita i organo-klinoptilolita za adsorpciju ohratoksina A je odgovorna kombinacija hidrofobnih i hidrofilnih interakcija na pH 3, koja uključuje particiju, elektrostatičke interakcije anjonskog oblika ohratoksina A sa polarnim „glavama“ organskih katjona, kao i anjonsku izmenu između Cl^- ili Br^- jona iz lokalnog dvosloja organskih katjona i anjonskog oblika ohratoksina A. Sa druge strane, smanjenje adsorpcije ohratoksina A na pH 7 kod organo-zeolita sa nižim sadržajem organske faze se može objasniti i prisustvom odbojnih interakcija između anjonskog oblika mikotoksina i negativne nepokrivene površine minerala.

Maksimalni adsorpcioni kapaciteti CP-filipsita i CP-klinoptilolita ukazuju da su organo-filipsiti jednako efikasni u adsorpciji ohratoksina A kao i organo-klinoptiloliti.

Poredeći rezultate za organo-filipsite modifikovane različitim organskim katjonima (CP i HDTMA) može se zaključiti da tip organskog katjona nema veći uticaj na adsorpciju ohratoksina A.

Dobijeni rezultati adsorpcije ohratoksina A na organo-klinoptilolitima su upoređeni sa rezultatima koje su objavili Daković i saradnici [60] koji su ispitivali adsorpciju ohratoksina A na klinoptilolitu iz istog ležišta u Srbiji modifikovanom različitim količinama (20, 50 i 100 % ECEC) ODMBA jona. Zapaženo je da pri niskoj pokrivenosti površine klinoptilolita, kod uzorka gde je 20 % neorganskih katjona zamenjeno sa ODMBA, adsorpcija ohratoksina A je bila niža na višim pH vrednostima (pH 7 i 9) gde ovaj mikotoksin postoji samo u anjonskom obliku, u odnosu na pH 3 gde je ohratoksin A prisutan u neutralnom i delom u anjonskom obliku. Smanjena adsorpcija na pH 7 i 9 prouzrokovana je odbijanjem između ohratoksina A i nepokrivene površine zeolita, s obzirom da je samo deo neorganskih katjona zamenjen organskim dok je deo površine ostao negativno naelektrisan. Međutim, za razliku od adsorpcije ohratoksina A na organo-klinoptilolitima modifikovanim sa CP jonima – ZCP-50 i ZCP-100 (tabela 15), pri većoj pokrivenosti površine klinoptilolita sa ODMBA (50 i 100 % ECEC) adsorpcija ohratoksina A je bila pH nezavisna. Autori naglašavaju da je najviša adsorpcija ohratoksina A postignuta na organo-zeolitu kod koga su svi neorganski katjoni površine zamenjeni sa ODMBA, pokazujući da pri potpunoj pokrivenosti površine zeolita organskim katjonima ovaj mikotoksin se efikasno adsorbuje i u neutralnom i u anjonskom obliku. Takođe, Marković i saradnici [65] su ispitivali adsorpciju ohratoksina A na klinoptilolitu iz istog ležišta modifikovanom različitim količinama (20, 50 i 100 % ECEC) BC jona. Primećena je viša adsorpcija ohratoksina A na pH 3 u odnosu na pH 7 kod svih uzoraka modifikovanih klinoptilolita. S obzirom da su rezultati pokazali da površina zeolita nije u potpunosti pokrivena organskim katjonom ni kada je dodata količina BC jona ekvivalentna ECEC vrednosti zeolita, može se smatrati da je adsorpcija ohratoksina A na pH 3 posledica hidrofobnih interakcija između ohratoksina A i BC zajedno sa interakcijama između ohratoksina A i nepokrivene površine zeolita. Kako na pH 7 ohratoksin A postoji u rastvoru samo u anjonskom obliku, moguće su i odbojne interakcije između ohratoksina A i negativno naelektrisane površine zeolita, što je uzrok niže adsorpcije ovog mikotoksina na ovom pH. Poređenjem rezultata prikazanih u tabeli 15 sa rezultatima koje su publikovali Daković i saradnici [60] i Marković i saradnici [65], može se zaključiti da adsorpcija ohratoksina A zavisi od tipa organskog katjona kojim je modifikovana površina klinoptilolita, njegove količine na površini klinoptilolita i od pH sredine.

5.2.3. Adsorpcija aflatoksina B₁ na organo-zeolitima

Aflatoksin B₁ je slabo polaran molekul, pripada dihidrodifuranokumarinskoj grupi i sadrži β-keto-laktonsku funkcionalnu grupu (slika 6) [79]. Polarniji je od zearalenona i ohratoksina A (dipolni momenat aflatoksina B₁ je 9,5 D) i najmanje hidrofoban (log K_{ow} = 1,6) [61,147]. Rezultati adsorpcije aflatoksina B₁ polazne koncentracije 2 mg/L na nemodifikovanom filipsitu i organo-filipsitima pri različitim sadržajima čvrste faze i na različitim pH vrednostima prikazani su u tabeli 16.

Tabela 16. Vrednosti indeksa adsorpcije aflatoksina B₁ polazne koncentracije 2 mg/L na nemodifikovanom filipsitu i organo-filipsitima (PCP i PHB, 50 i 100 označavaju količinu organske faze) pri različitim sadržajima čvrste faze, na pH 3 i pH 7.

	pH 3			pH 7	
	CP/C _o	CP/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)	CP/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)
PHIL					
(g/L)					
2			80,0		51,9
1			57,7		33,2
0,5			32,2		19,6
0,2			18,0		9,3
PCP-50					
(g/L)					
2	21	27	76,0	30	69,5
1	10	18	56,9	21	49,7
0,5	5	14	36,5	17	31,3
0,2	2	11	18,5	15	14,2
PCP-100					
(g/L)					
2	42	55	75,1	60	68,9
1	21	38	55,1	42	49,8
0,5	10	29	35,6	35	29,9
0,2	4	20	20,9	28	15,0
	HDTMA/C _o	HDTMA/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)	HDTMA/C _{ads}	Indeks adsorpcije (%)
PHB-50					
(g/L)					
2	21	24	85,3	26	80,1
1	10	16	65,9	18	58,9
0,5	5	11	45,2	15	35,0
0,2	2	10	19,7	14	14,5
PHB-100					
(g/L)					
2	42	49	85,2	51	81,5
1	21	29	71,6	32	65,1
0,5	10	21	49,4	28	36,9
0,2	4	17	24,5	24	17,1

Iz tabele 16 se može videti da aflatoksin B₁ pokazuje visok indeks adsorpcije na nemodifikovanom filipsitu na pH 3 i nešto niži na pH 7. Pri koncentraciji suspenzije od 2 g/L adsorpcija aflatoksina B₁ na nemodifikovanom filipsitu iznosi 80,0 % na pH 3 i 51,9 % na pH 7. Smanjenjem koncentracije suspenzije (0,2 g/L) razlike u adsorpciji aflatoksina B₁ na različitim pH vrednostima su izraženije i indeksi adsorpcije iznose: 18,0 % na pH 3 i 9,3 % na pH 7. Za razliku od klinoptilolita modifikovanih sa organskim katjonom – ODMBA, kod kojih je zapaženo smanjenje adsorpcije aflatoksina B₁ sa porastom sadržaja organske faze na površini klinoptilolita [61], modifikacija površine filipsita različitim količinama organskih katjona CP kao i HDTMA nije imala veći uticaj na adsorpciju aflatoksina B₁. Tako, pri koncentraciji suspenzije 2 g/L, indeksi adsorpcije aflatoksina B₁ na CP modifikovanim filipsitima iznose 76,0 % za PCP-50 na pH 3 i 69,5 % na pH 7, dok su za PCP-100, indeksi adsorpcije ovog mikotoksina iznosili: 75,1 % na pH 3 i 68,9 % na pH 7. Za HDTMA modifikovane filipsite, pri istim koncentracijama suspenzije, indeksi adsorpcije aflatoksina B₁ su iznosili: za PHB-50 – 85,3 % na pH 3 i 80,1 % na pH 7, odnosno za PHB-100 – 85,2 % na pH 3 i 81,5 % na pH 7. Slično ponašanje se zapaža i sa smanjenjem koncentracije suspenzije i kod CP i kod HDTMA modifikovanih filipsita. Na pH 3 se praktično ne uočavaju razlike u adsorpciji aflatoksina B₁ na organo-filipsitima u odnosu na nemodifikovani filipsit dok se na pH 7 uočava blagi porast u adsorpciji ovog mikotoksina i kod CP i kod HDTMA modifikovanih filipsita u odnosu na nemodifikovani filipsit. Može se zaključiti da za adsorpciju aflatoksina B₁ na nemodifikovanom i modifikovanom filipsitu nisu odgovorni isti centri adsorpcije. Moguće je da kod nemodifikovanog filipsita adsorpcione centre predstavljaju neorganski katjoni prisutni na površini minerala dok kod organo-filipsita organski katjoni CP i HDTMA stvaraju nove adsorpcione centre. Poredeći indekse adsorpcije aflatoksina B₁ za CP i HDTMA modifikovane filipsite uočava se nešto viša adsorpcija na HDTMA modifikovanim filipsitima na obe pH vrednosti. Ipak, kada se uporede indeksi adsorpcije aflatoksina B₁ na nemodifikovanom filipsitu i organo-filipsitima, zapaža se neznatno povećanje indeksa adsorpcije ovog mikotoksina uzrokovano prisustvom HDTMA ili CP jona na površini filipsita, kako na pH 3, tako i na pH 7. Dobijeni rezultati su u suprotnosti sa rezultatima Wang i saradnika [82] koji su ispitujući adsorpciju aflatoksina B₁ na montmorilonitu modifikovanom OTAB i DODAC jonima primetili povećanu adsorpciju na organo-montmorilonitima u odnosu na nemodifikovani mineral. Prepostavili su da jon-dipol interakcije koje postoje između neorganskih katjona nemodifikovanog minerala i molekula aflatoksina B₁ mogu postojati i između organskih katjona modifikovanog montmorilonita i karbonilnih grupa aflatoksina B₁. Linearne izoterme dobijene za organo-montmorilonite su pokazale da su za adsorpciju odgovorne hidrofobne interakcije između aflatoksina B₁ i organskog katjona u međuslojnom prostoru gline.

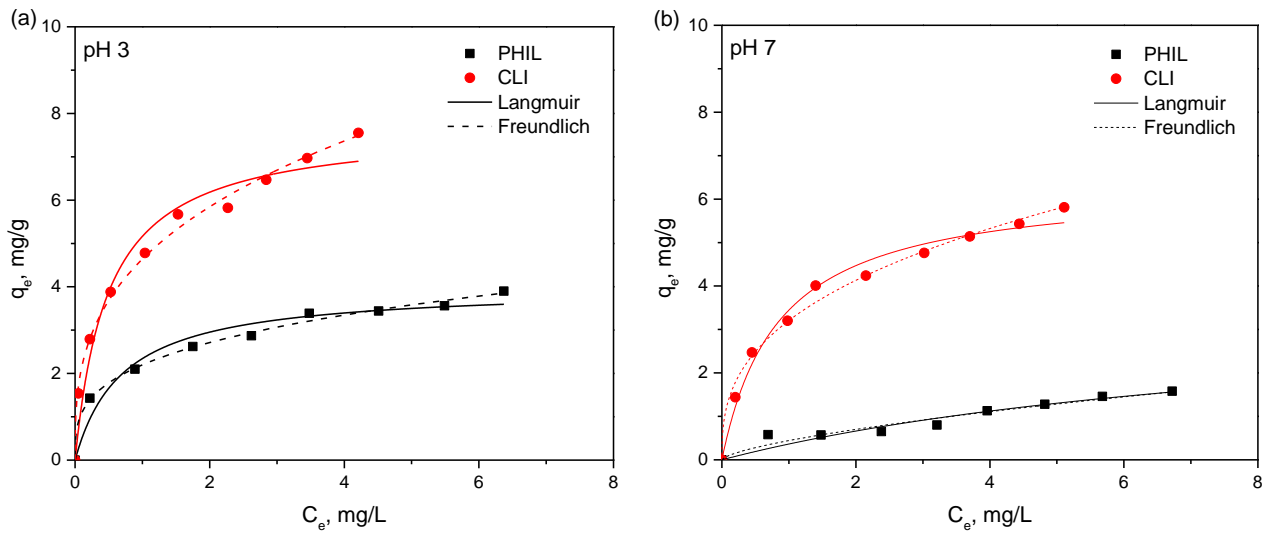
S obzirom da je iz literature poznato da se aflatoksin B₁ efikasno adsorbuje na smektičkim glinama odnosno montmorilonitu, u sledećem koraku ispitivana je adsorpcija aflatoksina B₁ na montmorilonitu i upoređena sa adsorpcijom ovog mikotoksina na klinoptilolitu pod istim uslovima. Kako montmorilonit poseduje mnogo više aktivnih centara za adsorpciju aflatoksina B₁, pri ispitivanju uticaja sadržaja čvrste faze uzeta je viša polazna koncentracija aflatoksina B₁. Rezultati adsorpcije aflatoksina B₁ polazne koncentracije 4 mg/L na klinoptilolitu i montmorilonitu pri različitim sadržajima čvrste faze i na različitim pH vrednostima prikazani su u tabeli 17 [148].

Tabela 17. Vrednosti indeksa adsorpcije aflatoksina B₁ polazne koncentracije 4 mg/L na klinoptilolitu i montmorilonitu pri različitim sadržajima čvrste faze, na pH 3 i pH 7.

	Indeksi adsorpcije aflatoksina B ₁ (%)	
	pH 3	pH 7
CLI		
(g/L)		
1	27	38
0,5	25	13
0,2	12	12
0,1	9	7
MONT		
(g/L)		
1	100	98
0,5	100	96
0,2	97	95
0,1	97	88

Kao što se iz tabele 17 može videti klinoptilolit i montmorilonit pokazuju različitu efikasnost adsorpcije aflatoksina B₁ što je posledica razlike u strukturama ova dva minerala, kao i dostupnosti neorganskih katjona (aktivnih centara) u mineralima za adsorpciju ovog mikotoksina. Naime, kod montmorilonita, svi katjoni u međuslojnom prostoru i na površini minerala su dostupni za adsorpciju aflatoksina B₁, dok se kod klinoptilolita njegova adsorpcija odvija samo na spoljašnjim površinama minerala. Iz rezultata u tabeli 17 se može videti da smanjenje sadržaja čvrste faze u suspenziji dovodi do smanjenja broja aktivnih centara odgovornih za adsorpciju aflatoksina B₁, pa i do izraženijih razlika u adsorpciji ovog mikotoksina na mineralima. Tako pri sadržaju čvrste faze u suspenziji 0,1 g/L indeks adsorpcije aflatoksina B₁ na klinoptilolitu iznosi 9 % na pH 3 i 7 % na pH 7, dok kod montmorilonita adsorpcija aflatoksina B₁ iznosi 97 % na pH 3 i 88 % na pH 7. Primećuje se i da adsorpcija aflatoksina B₁ na montmorilonitu praktično ne zavisi od pH sredine dok se kod zeolita uočavaju male razlike u adsorpciji ovog mikotoksina na različitim pH vrednostima.

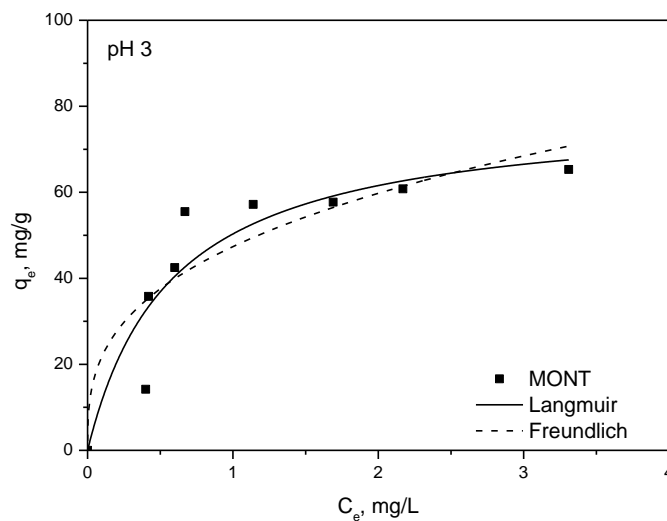
S obzirom da modifikacija filipsita organskim katjonom nije značajnije uticala na adsorpciju aflatoksina B₁, adsorpcione izoterme su urađene za nemodifikovani filipsit, i upoređene sa adsorpcionim izotermama za nemodifikovani klinoptilolit na pH 3 i pH 7 (slika 23). Paralelno su određene i adsorpcione izoterme za montmorilonit na pH 3 (slika 24) [99], s obzirom da pH sredine nije značajno uticala na adsorpciju aflatoksina B₁ na montmorilonitu. Karakteristični parametri adsorpcionih izoterma su dati u tabeli 18 (za klinoptilolit i filipsit) i tabeli 19 (za montmorilonit) [99].



Slika 23. Adsorpcione izoterme aflatoksina B₁ na filipsitu i klinoptilolitu na pH 3 i pH 7.

Tabela 18. Parametri adsorpcionih izoterma za aflatoxin B₁ na filipsitu i klinoptilolitu.

Langmuir izoterma						
	pH 3			pH 7		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2
PHIL	3,99	1,419	0,956	3,68	0,110	0,919
CLI	7,70	2,033	0,962	6,36	1,181	0,984
Freundlich izoterma						
	pH 3			pH 7		
	n	K_F (L/mg)	r^2	n	K_F (L/mg)	r^2
PHIL	3,298	2,198	0,993	1,512	0,443	0,943
CLI	3,001	4,640	0,994	2,734	3,206	0,989



Slika 24. Adsorpcione izoterme aflatoksina B₁ na montmorilonitu na pH 3.

Tabela 19. Parametri adsorpcionih izoterma za aflatoksin B₁ na montmorilonitu.

	pH 3					
	Langmuir izoterma			Freundlich izoterma		
	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	r ²	n	K _F (L/mg)	r ²
MONT	79,30	1,736	0,850	2,985	47,378	0,798

Kao što se može videti sa slika 23 i 24, adsorpcija aflatoksina B₁ na filipsitu, klinoptilolitu i montmorilonitu raste sa porastom polazne koncentracije mikotoksina. Zapaža se i da je adsorpcija aflatoksina B₁, kod oba zeolita, značajno niža na pH 7. Adsorpcija aflatoksina B₁ na svim mineralima se može opisati nelinearnim tipom adsorpcione izoterme, zato su rezultati fitovani korišćenjem Langmuir i Freundlich adsorpcionih modela. Rezultati su pokazali dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa oba modela izoterma što se može videti na osnovu vrednosti r² prikazanih u tabelama 18 i 19.

Rezultati prikazani na slikama 23 i 24 potvrđuju da montmorilonit može da adsorbuje značajno višu količinu aflatoksina B₁ u odnosu na prirodne zeolite – klinoptilolit i filipsit. Tako, na pH 3, maksimalno adsorbovana količina aflatoksina B₁ na montmorilonitu prema Langmuirovom modelu iznosi 79,3 mg/g, dok je na zeolitima znatno niža i iznosi 7,7 mg/g na klinoptilolitu i 3,99 mg/g na filipsitu.

Poznato je da su za adsorpciju aflatoksina B₁ na mineralima odgovorni neorganski katjoni i da prilikom adsorpcije ovog mikotoksina dolazi do formiranja koordinacionih veza između β-dikarbonilnog sistema aflatoksina B₁ i metalnih jona prisutnih u međuslojnom prostoru gline ili na površini minerala. Dikarbonilni sistem aflatoksina B₁ se sastoji od karbonilnih grupa laktoskog i ciklopentenonskog prstena i može da gradi helatni kompleks sa metalnim jonima prisutnim na površini i između slojeva montmorilonita kako su to prvo predložili Phillips i saradnici [73]. Kannewischer i saradnici [75] su XRD analizom uzorka smektitske gline pre i nakon adsorpcije aflatoksina B₁ pokazali da se ovaj mikotoksin adsorbuje uglavnom u međuslojnom prostoru montmorilonita.

Kako je kod ispitivanog montmorilonita dominantan jon u izmenjivom položaju Ca²⁺, dok su Mg²⁺, Na⁺ i K⁺ prisutni u znatno manjoj količini, može se zaključiti da su upravo Ca²⁺ joni u međuslojnom prostoru gline, kao i na površini aktivna mesta na kojima se adsorbuje aflatoksin B₁.

I pored toga što prirodni zeoliti poseduje znatno viši kapacitet katjonske izmene u odnosu na montmorilonit, odnosno imaju veću količinu neorganskih katjona na kojima bi aflatoksin B₁ mogao da se adsorbuje, adsorpcija aflatoksina B₁ na zeolitima je dosta niža u odnosu na montmorilonit. S obzirom da su dimenzije molekula aflatoksina B₁ (12,8 x 10,8) Å [73], mnogo veće od dimenzija kanala klinoptilolita i filipsita, adsorpcija ovog mikotoksina je ograničena samo na spoljašnju površinu zeolita, što i objašnjava značajno višu adsorpciju ovog mikotoksina na montmorilonitu.

Sa slike 23 se može videti da je adsorpcija aflatoksina B₁ viša na klinoptilolitu nego na filipsitu na pH 3 i na pH 7. Određivanjem sadržaja neorganskih katjona oslobođenih sa spoljašnje površine klinoptilolita tokom jonske izmene sa organskim katjonima pokazano je da su dvovalentni katjoni Ca²⁺ i Mg²⁺ mnogo više zastupljeni na površini nego jednovalentni Na⁺ i K⁺. Sadržaj Ca²⁺ i Mg²⁺ jona na površini klinoptilolita je bio 7,6 meq/100g dok je sadržaj Na⁺ i K⁺ jona iznosio 1,9 meq/100g [149]. Iz rezultata karakterizacije (odjeljak 5.1.5) može se videti da je kod filipsita sadržaj Ca²⁺ i Mg²⁺ jona na površini znatno niži i iznosi 3,8 meq/100g u odnosu na sadržaj Na⁺ i K⁺ jona koji iznosi 9,7 meq/100g. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da na adsorpciju aflatoksina B₁ utiče i vrsta neorganskih katjona a ne samo njihova količina. Verovatno je da su aktivni centri kod zeolita i montmorilonita dvovalentni neorganski katjoni, pre svega Ca²⁺ joni i da oni mnogo lakše formiraju helatne komplekse sa β-dikarbonilnim sistemom aflatoksina B₁ nego jednovalentni neorganski katjoni. S obzirom da su na površini filipsita više zastupljeni jednovalentni neorganski katjoni u odnosu dvovalentne, to može biti razlog niže adsorpcije aflatoksina B₁ na filipsitu u odnosu na klinoptilolit.

Poredeći slike 23a i 23b može se videti da je adsorpcija aflatoksina B₁ na filipsitu kao i na klinoptilolitu niža na pH 7 u odnosu na pH 3. S obzirom da molekul aflatoksina B₁ u rastvoru ne jonizuje, to ukazuje da dolazi do promena na površini zeolita sa promenom pH sredine. Sa porastom pH verovatno se OH joni vezuju za metalne katjone na površini zeolita i na taj način sprečavaju njihovu interakciju sa aflatoksinom B₁. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima Thieu i Petterson [150] koji su utvrdili da je više od 70 % aflatoksina B₁ adsorbovano na zeolitu na pH 3 i samo 20 % aflatoksina B₁ je adsorbovano na pH 7.

Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da upravo razlike u strukturama ovih minerala uslovljavaju različitu efikasnost adsorpcije aflatoksina B₁. Rezultati potvrđuju da kod prirodnog zeolita, aflatoksin B₁ zbog svojih dimenzija može da se adsorbuje samo na spoljašnjim površinama minerala dok su neorganski katjoni u kanalima nedostupni za adsorpciju. Sa druge strane, kod montmorilonita svi neorganski katjoni u međuslojnom prostoru su jednako dostupni za adsorpciju ovog mikotoksina, zbog čega ovaj mineral pokazuje znatno viši afinitet prema aflatoksinu B₁.

5.3. Adsorpcija lekovite supstance

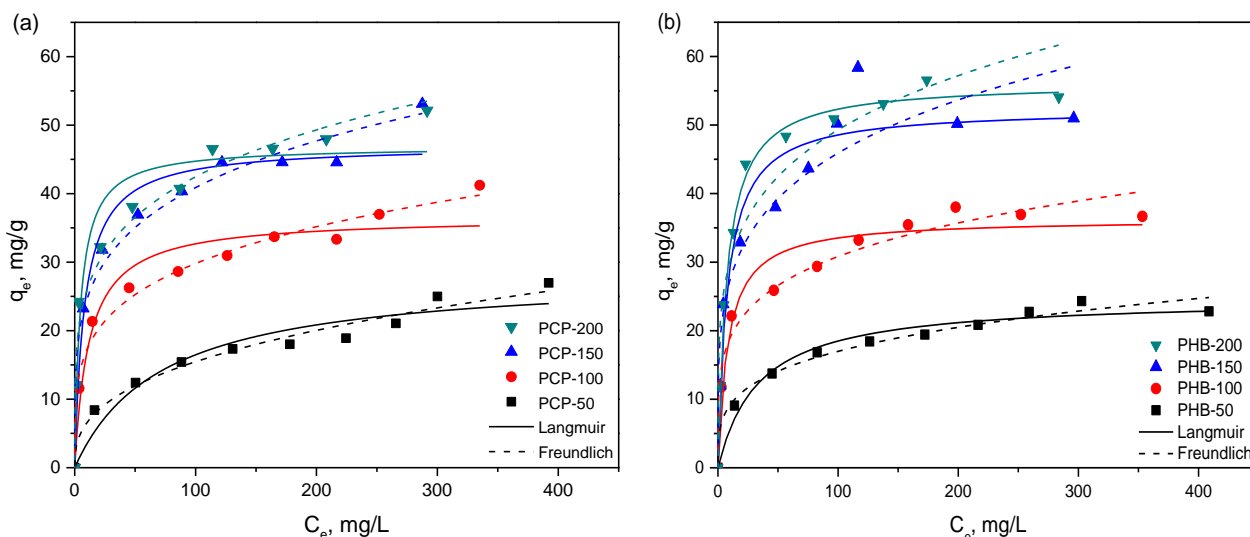
Za potencijalnu praktičnu primenu modifikovanih zeolita kao nosača aktivnih farmaceutskih supstanci, potrebno je da modifikovani minerali sadrže odgovarajuću količinu organske faze koja bi trebala da adsorbuje što višu količinu lekovite supstance. Da bi se odredila optimalna količina organske faze neophodna da adsorbuje aktivnu farmaceutsku supstancu, u ispitivanjima adsorpcije natrijum diklofenaka korišćen je filipsit modifikovan sa različitim količinama organskih katjona CP i HDTMA i to ispod, jednako i iznad ECEC vrednosti filipsita (PCP-50, PCP-100, PCP-150, PCP-200, PHB-50 i PHB-100, PHB-150 i PHB-200). Cilj ovih eksperimenata je da se ispita kako stepen pokrivenosti površine filipsita organskim katjonima, kao i njihova konfiguracija (monosloj ili dvosloj) utiče na adsorpciju lekovite supstance.

5.3.1. Adsorpcione izoterme natrijum diklofenaka na organo-filipsitima

Natrijum diklofenak je so slabe kiseline, po hemijskoj strukturi natrijum {2-[(2,6-dihlorofenil) amino] fenil} acetat (slika 9). To je hidrofobni molekul ($\log K_{ow} = 4,51$ [151]), umereno rastvorljiv u vodi, sa konstantom disocijacije $pK_a = 4$ [57] što znači da je na pH 7,4 prisutan u anjonskom obliku.

Ispitivanje adsorpcije lekovite supstance natrijum diklofenaka prvo je urađeno na nemodifikovanom filipsitu pri sledećim uslovima: $C_{susp} = 200$ mg/50 mL, $C_{leka} = 50$ mg/L. Utvrđeno je da se natrijum diklofenak praktično ne adsorbuje na prirodnom filipsitu.

Adsorpcione izoterme dobijene za natrijum diklofenak na organo-filipsitima prikazane su na slici 25, dok su karakteristični parametri adsorpcionih izoterma dati u tabeli 20 [152].



Slika 25. Adsorpcione izoterme natrijum diklofenaka na organo-filipsitima PCP (a) i PHB (b), pri čemu 50, 100, 150 i 200 označavaju količinu organske faze.

Tabela 20. Parametri adsorpcionih izoterma za natrijum diklofenak na organo-filipsitima.

	pH 7,4					
	Langmuir izoterma			Freundlich izoterma		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	n	K_F (L/mg)	r^2
PCP-50	28,36	0,014	0,933	2,676	2,768	0,978
PCP-100	36,54	0,084	0,946	4,190	9,932	0,982
PCP-150	47,05	0,123	0,943	4,502	14,703	0,981
PCP-200	46,90	0,207	0,944	4,633	15,716	0,968
PHB-50	24,74	0,030	0,975	3,709	4,912	0,983
PHB-100	36,30	0,121	0,957	4,713	11,591	0,968
PHB-150	52,38	0,127	0,941	4,446	16,295	0,915
PHB-200	56,20	0,135	0,995	4,660	18,350	0,920

Sa slike 25 se može videti da količina adsorbovanog natrijum diklofenaka raste sa porastom polazne koncentracije natrijum diklofenaka u rastvoru.

Adsorpcija natrijum diklofenaka na svim organo-filipsitima odgovara nelinearnom tipu izoterme pa su Langmuir i Freundlich modeli izoterma korišćeni za fitovanje eksperimentalnih podataka. Kao što se može videti iz tabele 20, oba modela pokazuju dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima ($r^2 > 0,91$). Vrednosti faktora heterogenosti n iz Freundlich-ovog modela kreću se od 2,676 do 4,633 za CP-filipsite i od 3,709 do 4,660 za HDTMA-filipsite. Kada je vrednost Freundlich-ove konstante n između 1 i 10 to implicira da je adsorpcija favorizovan proces, s tim što veća vrednost n ukazuje na jaču interakciju između organo-filipsita i natrijum diklofenaka [153].

Sa slike 25 se može videti da se kod CP modifikovanog filipsita količina adsorbovanog natrijum diklofenaka povećava sa povećanjem količine organskog katjona sve do 150 % njegovog ECEC. Iznad te količine organskog katjona, za uzorak PCP-200 ne beleži se porast adsorpcije natrijum diklofenaka u odnosu na PCP-150. Kod HDTMA modifikovanog filipsita, takođe adsorpcija natrijum diklofenaka raste sa porastom sadržaja HDTMA jona na površini filipsita. Takođe, za razliku od CP modifikovanih filipsita, uočava se blagi porast adsorpcije natrijum diklofenaka kod PHB-200 u odnosu na PHB-150. Kada je količina organskog katjona iznad ECEC

vrednosti filipsita, viša adsorpcija natrijum diklofenaka je postignuta sa HDTMA modifikovanim filipsitima u odnosu na CP modifikovane filipsite.

Maksimalno adsorbovane količine natrijum diklofenaka na osnovu Langmuir-ovog modela su 28,36 mg/g za PCP-50, 36,54 mg/g za PCP-100, 47,05 mg/g za PCP-150 i 46,90 mg/g za PCP-200. Za HDTMA modifikovani filipsit maksimalno adsorbovane količine natrijum diklofenaka prema Langmuir-ovom modelu iznose 24,74 mg/g, 36,30 mg/g, 52,38 mg/g i 56,20 mg/g za PHB-50, PHB-100, PHB-150 i PHB-200, redom. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima koje su objavili Serri i saradnici [87], koji su ispitivali filipsit, šabazit i klinoptilolit modifikovan sa CP-Cl (u količini ekvivalentnoj 150 % njihove ECEC vrednosti) za kontrolisano otpuštanje natrijum diklofenaka. CP modifikovani filipsit i klinoptilolit su pokazali približne vrednosti adsorbovane količine lekovite supstance (45,1 mg/g za CP-filipsit i 49 mg/g za CP-klinoptilolit), dok je CP-šabazit adsorbovao znatno nižu količinu natrijum diklofenaka. Sva tri uzorka su pokazala produženo oslobađanje lekovite supstance u trajanju od 5 h.

Kako natrijum diklofenak na pH 7,4 postoji uglavnom u anjonskom obliku, nelinearne izoterme dobijene za CP i HDTMA modifikovane filipsite ukazuju na kompleksan mehanizam adsorpcije ove lekovite supstance. Mogući mehanizam adsorpcije uključuje elektrostatičke interakcije između anjonskog oblika natrijum diklofenaka i pozitivno naelektrisane „glave“ HDTMA ili CP u dvosloju ili lokalnom dvosloju kao i particioni proces između hidrofobnog dela natrijum diklofenaka i HDTMA ili CP alkilnih lanaca. Proces particije podrazumeva interakciju između organske hidrofobne faze koju čine dugolančani organski katjoni na površini minerala i nepolarnog dela molekula natrijum diklofenaka. Kada je količina organskog katjona iznad ECEC vrednosti filipsita formira se dvosloj na njegovoj površini koji čini površinu pozitivnom čime se povećava afinitet za adsorpciju anjonskog oblika natrijum diklofenaka. Lokalni dvosloj može postojati čak i kad je količina organskog katjona jednaka ili ispod vrednosti ECEC. Nelinearne izoterme su potvrdile da pored procesa particije, elektrostatičke interakcije takođe imaju ulogu u adsorpciji natrijum diklofenaka na organo-filipsitima.

Krajišnik i saradnici [91,92] su ispitivali adsorpciju natrijum diklofenaka na klinoptilolitu modifikovanom sa tri različite količine (100, 200 i 300 % ECEC) CP (uzorci ZCPC-10, ZCPC-20 i ZCPC-30) i HDTMA (ZHB-10, ZHB-20 i ZHB-30). Primetili su da je maksimalno adsorbovana količina natrijum diklofenaka na ZCPC-20 (42,92 mg/g) skoro dvostruko veća nego na ZCPC-10 (22,32 mg/g), dok je na ZCPC-30 blago povećana u odnosu na ZCPC-20 (50,76 mg/g). Kod HDTMA modifikovanih klinoptilolita adsorpcija natrijum diklofenaka proporcionalno raste sa porastom količine organskog katjona. Tako je maksimalno adsorbovana količina natrijum diklofenaka na ZHB-10 23,58 mg/g, na ZHB-20 45,87 mg/g i na ZHB-30 67,40 mg/g. Razlike u adsorpciji natrijum diklofenaka na CP i HDTMA modifikovanim klinoptilolitima potvrdile su da adsorpcija lekovite supstance zavisi od tipa organskog katjona koji se koristi za modifikaciju. Poredeći rezultate adsorpcije natrijum diklofenaka na klinoptilolitu modifikovanom sa CP i HDTMA sa rezultatima adsorpcije natrijum diklofenaka na filipsitu modifikovanom istim organskim katjonima primećuje se generalno slična efikasnost, s tim što se maksimalno adsorbovana količina lekovite supstance na organo-klinoptilolitu može uporediti sa maksimalno adsorbovanom količinom na organo-filipsitu koji sadrži manju količinu organske faze.

Da bi se bolje razjasnio mehanizam adsorpcije natrijum diklofenaka na organo-filipsitima urađena je karakterizacija organo-filipsita nakon adsorpcije natrijum diklofenaka iz rastvora pri najvišoj polaznoj koncentraciji lekovite supstance (uzorci PCP-50+DS, PCP-100+DS, PCP-150+DS, PCP-200+DS, PHB-50+DS, PHB-100+DS, PHB-150+DS i PHB-200+DS). Rezultati karakterizacije organo-filipsita nakon adsorpcije lekovite supstance su dati uporedo sa rezultatima karakterizacije organo-filipsita koji su već predstavljani u poglavlju 5.1 (odeljci 5.1.6, 5.1.7 i 5.1.8).

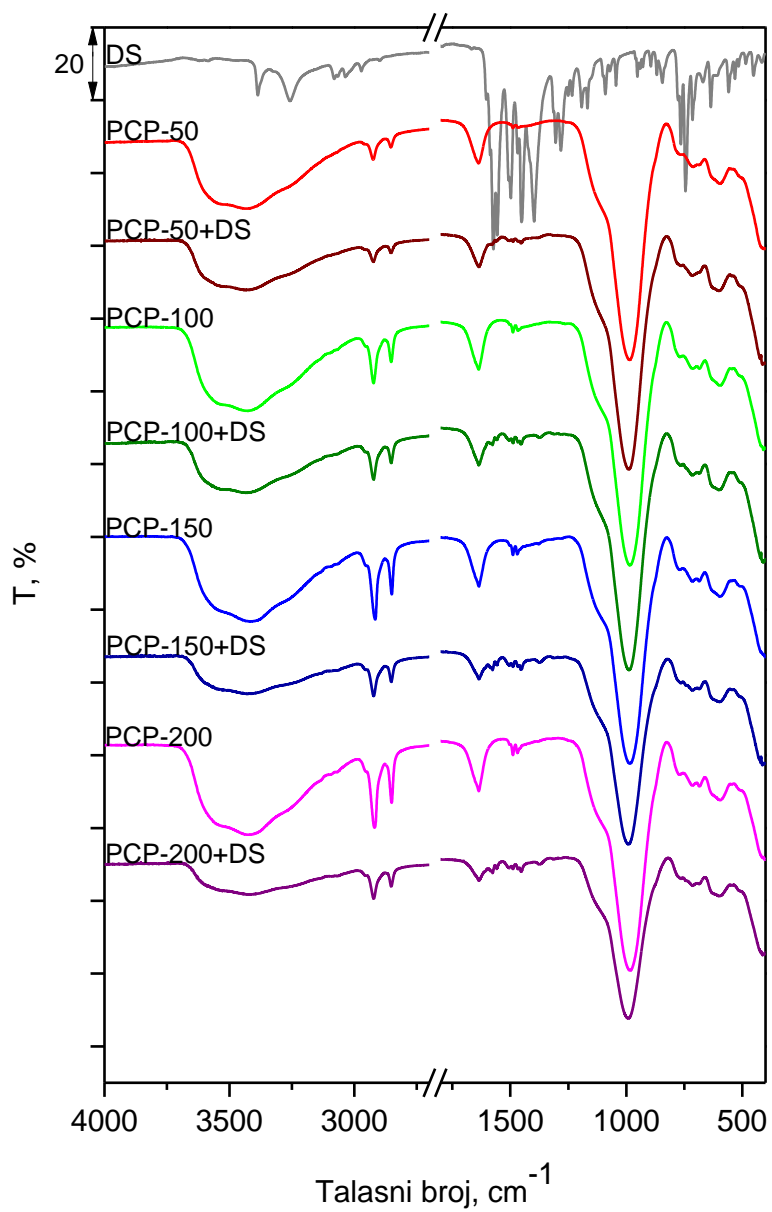
5.3.2. Infracrvena spektroskopska analiza organo-filipsita nakon adsorpcije natrijum diklofenaka

U cilju dobijanja informacija o strukturnim promenama modifikovanih filipsita nakon adsorpcije lekovite supstance snimljeni su infracrveni spektri organo-filipsita pre i nakon adsorpcije natrijum diklofenaka kao i infracrveni spektar natrijum diklofenaka (DS) i rezultati su prikazani na slikama 26 i 27.

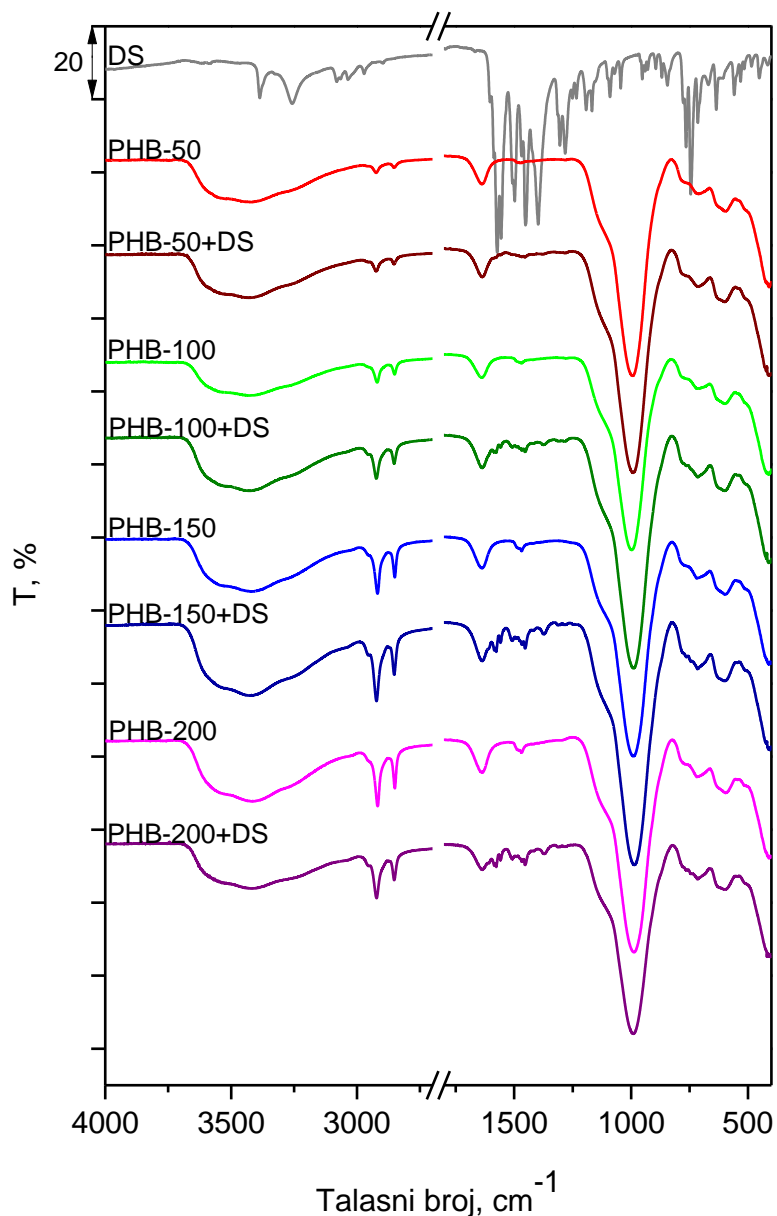
Infracrveni spektri organo-filipsita pokazuju trake karakteristične za filipsit: asimetrične i simetrične istežuće vibracije OH grupe od $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, OH savijajuća na 1636 cm^{-1} , traka jakog intenziteta na 985 cm^{-1} koja potiče od asimetričnih istežućih vibracija silikatne grupe i trake slabog intenziteta od $800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ koje odgovaraju simetričnim istežućim i savijajućim vibracijama silikatne grupe filipsita. Adsorpcija CP i HDTMA na površini filipsita potvrđena je trakama u oblasti od $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ koje potiču od asimetričnih i simetričnih istežućih vibracija CH_2 grupe i trakama od $1490\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ koje potiču od savijajućih vibracija metilenske grupe alkilnog lanca [117–119,124].

Iako se trake karakteristične za natrijum diklofenak preklapaju sa glavnim trakama organo-filipsita (oblast između 1660 i 1260 cm^{-1}), prisustvo natrijum diklofenaka u CP i HDTMA modifikovanim filipsitima je jasno vidljivo. Na slici 26 se može videti da je adsorpcija natrijum diklofenaka na CP modifikovanim filipsitima dovela do blagog smanjenja intenziteta asimetričnih i simetričnih istežućih vibracija CH_2 grupe na 2925 cm^{-1} i 2853 cm^{-1} , što može biti indikacija male desorpcije slabo vezanog CP na površini filipsita. Kod HDTMA modifikovanih filipsita se ovo ne uočava što ukazuje da su HDTMA molekuli jače vezani za površinu filipsita.

U infracrvenim spektrima organo-filipsita nakon adsorpcije DS nisu primećene promene u poziciji traka pripisanih filipsitu. Ovo ukazuje da struktura filipsita nakon adsorpcije DS ostaje nepromenjena što znači da su organo-filipsiti strukturno stabilni kao nosači lekovite supstance.



Slika 26. IC spektri natrijum diklofenaka (DS) i CP modifikovanih filipsita pre i nakon adsorpcije natrijum diklofenaka.

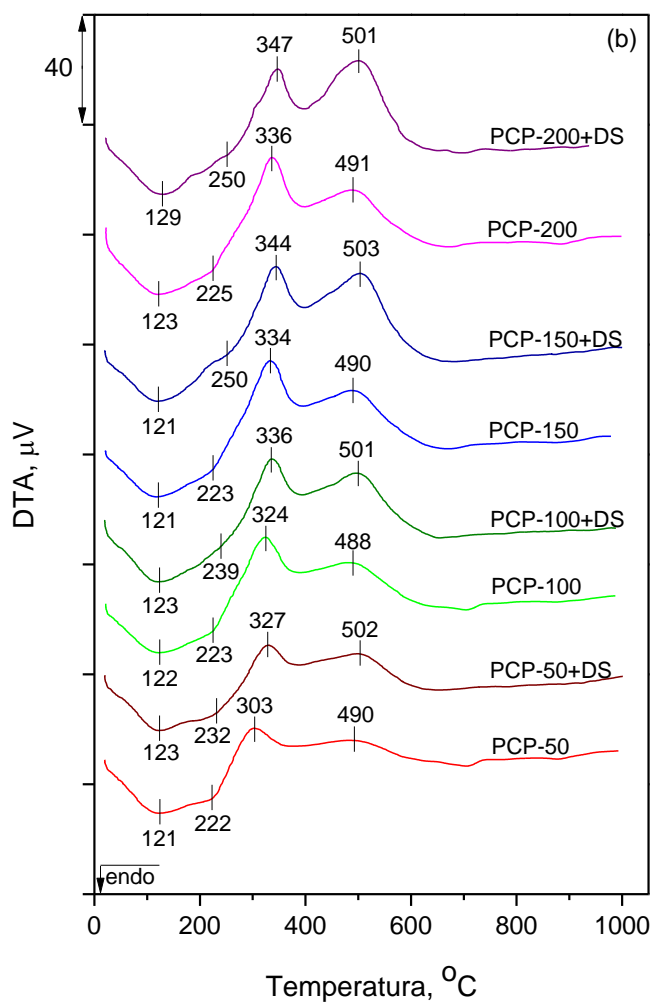
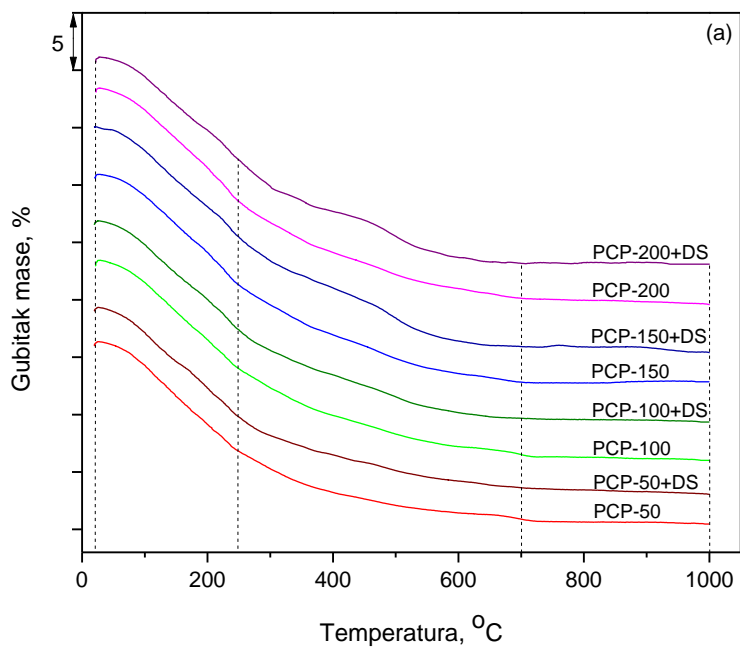


Slika 27. IC spektri natrijum diklofenaka (DS) i HDTMA modifikovanih filipsita pre i nakon adsorpcije natrijum diklofenaka.

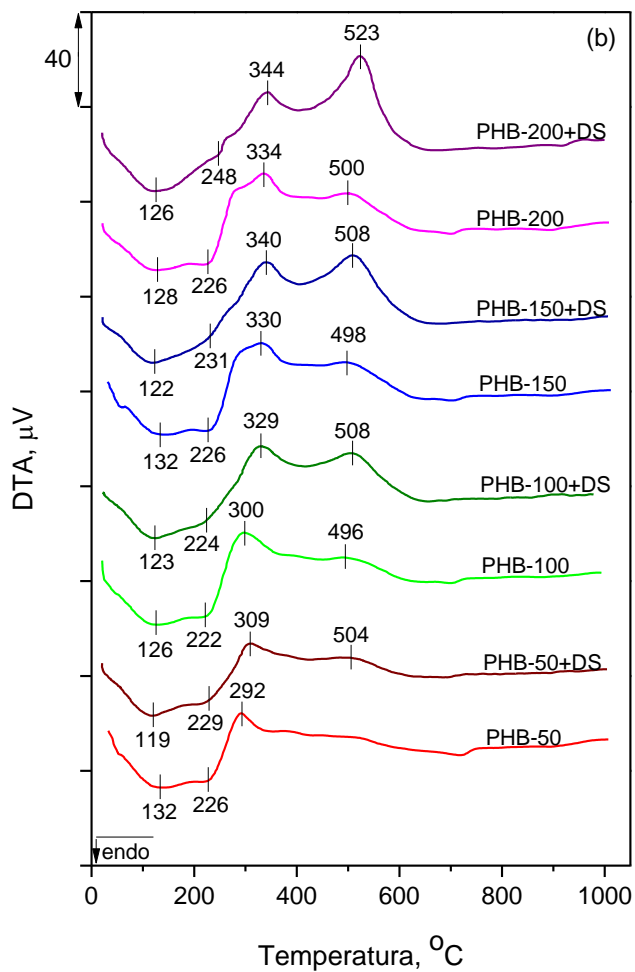
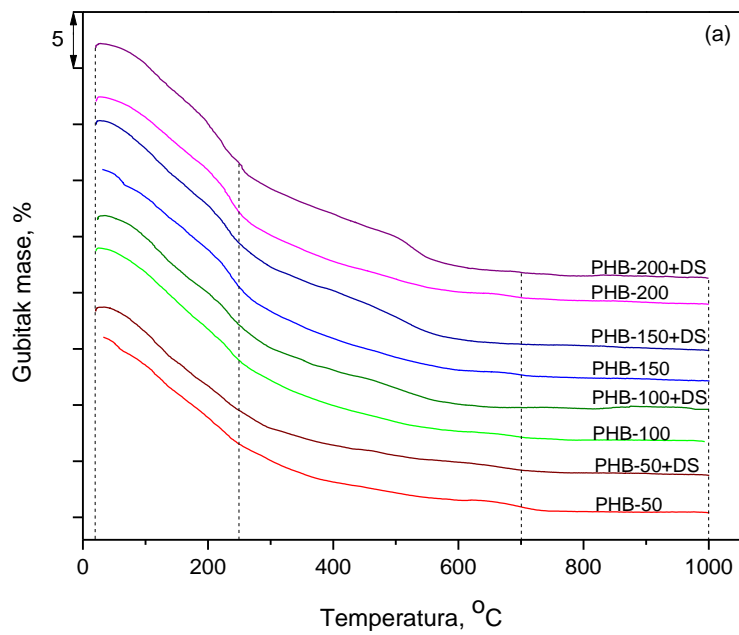
5.3.3. Termijska analiza organo-filipsita nakon adsorpcije natrijum diklofenaka

Termijska analiza organo-filipsita daje informaciju o termijskoj stabilnosti ispitivanih materijala kao i interakcijama između organskih katjona i površine zeolita.

Termogravimetrijske (TG) i krive diferencijalne termijske analize (DTA) organo-filipsita pre i nakon adsorpcije natrijum diklofenaka su predstavljene na slikama 28 i 29, dok su gubici mase u različitim temperaturskim oblastima prikazani u tabeli 21.



Slika 28. TG (a) i DTA (b) krive CP modifikovanih filipsita pre i nakon adsorpcije natrijum diklofenaka (DS).



Slika 29. TG (a) i DTA (b) krive HDTMA modifikovanih filipsita pre i nakon adsorpcije natrijum diklofenaka (DS).

Tabela 21. Gubici mase u različitim temperaturnim intervalima za organo-filipsite pre i nakon adsorpcije natrijum diklofenaka (DS).

	Gubitak mase, %			Σ (20-1000) °C
	20-250 °C	250-700 °C	700-1000 °C	
PCP-50	9,59	5,90	0,42	15,91
PCP-50+DS	9,48	5,94	0,42	15,84
PCP-100	9,48	7,44	0,43	17,35
PCP-100+DS	9,16	7,68	0,26	17,10
PCP-150	9,57	8,53	0,09	18,19
PCP-150+DS	9,57	9,48	0,51	19,56
PCP-200	9,74	8,54	0,43	18,71
PCP-200+DS	8,74	9,09	0,18	18,01
PHB-50	9,48	5,64	0,51	15,63
PHB-50+DS	9,14	5,69	0,52	15,35
PHB-100	9,83	7,00	0,35	17,18
PHB-100+DS	9,65	7,43	0,17	17,25
PHB-150	10,33	7,59	0,53	18,45
PHB-150+DS	10,85	9,05	0,52	20,42
PHB-200	10,49	7,83	0,54	18,86
PHB-200+DS	10,76	9,54	0,44	20,74

TG krive CP i HDTMA modifikovanih filipsita (slike 28a i 29a) pokazuju na nižim temperaturama do 250 °C gubitak mase koji odgovara fizički vezanoj vodi i slabo vezanim CP i HDTMA molekulima koji se nalaze na površini filipsita. Oksidacija čvrsto vezanih organskih katjona na površini filipsita dešava se na višim temperaturama (250-700 °C) i može se uočiti porast gubitka mase sa povećanjem količine organske faze (tabela 21). Gubitak mase u ovoj temperaturnoj oblasti je povećan nakon vezivanja lekovite supstance kod svih organo-filipsita, potvrđujući na taj način adsorpciju natrijum diklofenaka na organo-filipsitima.

Na DTA krivama organo-filipsita (slike 28b i 29b) endotermni pikovi ispod 200 °C odgovaraju desorpciji vode. Između 200 i 300 °C endotermni pikovi slabog intenziteta (kod CP modifikovanih filipsita oko 223 °C i kod HDTMA modifikovanih filipsita oko 225 °C) se mogu pripisati razlaganju nevezanog ili fizički vezanog organskog katjona [132,133]. Ovakva slaba energija vezivanja je verovatno posledica hidrofobnih interakcija između alkilnih lanaca adsorbovanih organskih katjona. CP i HDTMA modifikovani filipsiti su pokazali dva DTA egzotermna pika na temperaturama iznad 300 °C. Ovi egzotermni pikovi (oko 330 °C i 500 °C) potiču od oksidacije organske faze i ukazuju na jače vezivanje organskog katjona za površinu filipsita usled elektrostatičkih interakcija između amonijum katjonske „glave“ i elektronegativne površine zeolita (kada se formira monosloj). Ovaj monosloj se ponaša kao templat za formiranje drugog sloja organske faze hidrofobnim interakcijama između alkilnih lanaca [132].

Na DTA krivama CP modifikovanih filipsita nakon adsorpcije natrijum diklofenaka se uočava pomeranje endoternog pika slabog intenziteta na 223 °C koji potiče od slabo vezanog CP prema višoj temperaturi od 250 °C, bliskoj temperaturi topljenja kristalnog natrijum diklofenaka (286 °C) [92]. Pomeranje pika koji odgovara lekovitoj supstanci prema nižoj temperaturi ukazuje na desorpciju natrijum diklofenaka fizički vezanog za CP-filipsit koja se odigrava zajedno sa razlaganjem organskog katjona. Sličan efekat je primećen i kod HDTMA-filipsita (slika 29b). Za sve organo-filipsite nakon adsorpcije natrijum diklofenaka intenziteti egzotermnih pikova su povećani i pomereni prema višim temperaturama (oko 340 °C i iznad 500 °C) što ukazuje da se u ovom regionu oksidacija čvrsto vezanog organskog katjona i natrijum diklofenaka dešava istovremeno. Više temperature prvog egzoternog pika organo-filipsita nakon adsorpcije natrijum diklofenaka (iznad 327 °C kod CP-filipsita i iznad 309 °C kod HDTMA-filipsita) kada se uporede sa temperaturom oksidacije čistog natrijum diklofenaka na 307 °C [92], ukazuju da natrijum

diklofenak čvrsto interaguje sa CP i HDTMA na površini filipsita. Viša temperatura drugog egzotermnog pika kod PHB-200 (523 °C) u odnosu na PCP-200 (501 °C) ukazuje na jače vezivanje natrijum diklofenaka na površini HDTMA modifikovanog filipsita.

5.3.4. Određivanje elektrokinetičkog (zeta) potencijala organo-filipsita nakon adsorpcije natrijum diklofenaka

Za procenu promena na površini organo-filipsita nakon adsorpcije lekovite supstance izvršeno je merenje elektrokinetičkog (zeta) potencijala organo-filipsita pre i nakon adsorpcije natrijum diklofenaka i rezultati su prikazani u tabeli 22.

Tabela 22. Zeta potencijal organo-filipsita pre i nakon adsorpcije natrijum diklofenaka (DS).

Uzorak	Zeta potencijal (mV)	Uzorak	Zeta potencijal (mV)
PCP-50	-36,0	PCP-50+DS	-37,1
PCP-100	-30,5	PCP-100+DS	-35,6
PCP-150	-0,8	PCP-150+DS	-8,2
PCP-200	10,7	PCP-200+DS	-14,0
PHB-50	-26,3	PHB-50+DS	-30,6
PHB-100	-13,8	PHB-100+DS	-22,9
PHB-150	13,2	PHB-150+DS	-8,0
PHB-200	16,9	PHB-200+DS	-10,8

Iz tabele 22 se vidi da su vrednosti zeta potencijala za uzorke sa niskim sadržajem organske faze (PCP-50 i PHB-50) izrazito negativne. Sa povećanjem količine organskog katjona na površini filipsita raste i vrednost zeta potencijala, ali je i dalje prilično negativna za uzorke PCP-100 i PHB-100. Ovo ukazuje da na površini filipsita nije formiran monosloj iako količina organskog katjona odgovara ECEC vrednosti zeolita, već postoje delovi površine gde je formiran dvosloj i delovi površine koji su ostali nepokriveni organskom fazom. Pri daljem povećanju organske faze vrednost zeta potencijala raste i prelazi u pozitivnu za PHB-150, dok je za PCP-150 zeta potencijal i dalje negativan, što ukazuje da je neki deo površine filipsita ostao nepokriven ovim organskim katjonom. Organo-filipsiti sa količinom organskog katjona koja odgovara 200 % ECEC vrednosti filipsita imaju pozitivne vrednosti zeta potencijala što pokazuje da je na površini formiran dvosloj organske faze [154,155]. Veće vrednosti zeta potencijala za HDTMA modifikovane filipsite u odnosu na CP modifikovane filipsite ukazuju da je ovaj organski katjon uniformnije raspoređen na površini HDTMA-filipsita, odnosno da razlike u molekularnoj strukturi i verovatno sterni efekti u toku procesa modifikacije dovode do različite raspodele CP i HDTMA na površini filipsita.

Nakon adsorpcije natrijum diklofenaka, zeta potencijal CP kao i HDTMA modifikovanih filipsita ima negativne i smanjene vrednosti u odnosu na uzorke bez lekovite supstance. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima Krajišnik i saradnika [92,93] koji su ispitivali adsorpciju natrijum diklofenaka na klinoptilolitu modifikovanom sa tri različite količine (100, 200 i 300 % ECEC) cetilpiridinium-hlorida (ZCPC-10, ZCPC-20 i ZCPC-30) i heksadeciltrimetilamonijum-bromida (ZHB-10, ZHB-20 i ZHB-30). Kod svih uzoraka uočili su niže vrednosti zeta potencijala nakon adsorpcije lekovite supstance. S obzirom da je natrijum diklofenak u fosfatnom puferu na pH 7,4 prisutan u anjonskom obliku, smanjenje zeta potencijala je potvrda da su molekuli lekovite supstance prisutni na površini organo-zeolita.

6. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji prirodni zeolit filipsit je modifikovan sa različitim količinama cetilpiridinium-hlorida (CP-Cl) i heksadeciltrimetilamonijum-bromida (HDTMA-Br). Dobijeni organo-filipsiti su okarakterisani različitim metodama karakterizacije. Modifikacija minerala dugolančanim organskim katjonima se odvija mehanizmom jonske izmene neorganskih katjona sa spoljašnje površine filipsita i CP odnosno HDTMA jona kada su količine ovih organskih katjona \leq ECEC vrednosti zeolita. Kada su količine organskih katjona $>$ ECEC zeolita pored jonske izmene tj. elektrostatičkih interakcija prisutne su dodatne hidrofobne interakcije između alkilnih lanaca organskih katjona. Organo-filipsiti su zatim ispitivani kao adsorbenti slabo polarnih organskih molekula, mikotoksina (zearalenon, ohratoksin A, aflatoksin B₁) i nosači lekovite supstance (natrijum diklofenak).

Infracrvena spektroskopska analiza CP i HDTMA modifikovanih filipsita je pokazala porast intenziteta traka karakterističnih za organske katjone sa povećanjem sadržaja organske faze u zeolitu. Trake koje se odnose na filipsit nisu pokazale promene nakon modifikacije sa CP i HDTMA jonima što ukazuje da nije došlo do strukturnih promena u filipsitu, odnosno da su organski katjoni prisutni samo na površini filipsita. Poredeći spektre CP-filipsita sa spektrom kristalnog CP-Cl, kao i spektre HDTMA-filipsita sa kristalnim HDTMA-Br uočene su promene u poziciji traka koje se odnose na vibracije alkilnih lanaca organskih katjona što ukazuje da organski katjoni na površini filipsita zauzimaju neuređeniju strukturu u odnosu na kristalne supstance. Promene su bile manje izražene kod HDTMA-filipsita što može ukazivati na uređeniju strukturu alkilnih lanaca na površini HDTMA modifikovanih filipsita u odnosu na CP modifikovane filipsite.

Termijska analiza je pokazala da je na TG dijagramima gubitak mase u prvoj temperaturskoj oblasti (od 20-250 °C) koji potiče od dehidratacije uzorka, manji kod organo-filipsita u odnosu na polazni filipsit, što se može pripisati organskim katjonima koji prisutni na površini povećavaju hidrofobnost površine filipsita. U drugoj temperaturskoj oblasti (od 250-700 °C) na DTA dijagramima organo-filipsita prisutna su dva egzotermna pika koja potiču od oksidacije organske faze. Intenziteti ovih pikova se povećavaju sa povećanjem količine CP odnosno HDTMA na površini filipsita. Položaj prvog pika se pomera ka višim temperaturama sa povećanjem sadržaja organske faze i kod CP-filipsita i kod HDTMA-filipsita, što ukazuje na jače vezivanje organskog katjona za površinu filipsita verovatno zbog uniformnijeg rasporeda CP i HDTMA molekula.

Vrednosti zeta potencijala CP i HDTMA modifikovanih filipsita su pokazale da do formiranja monosloja organske faze nije došlo iako je količina dodatog organskog katjona jednaka ECEC vrednosti zeolita, odnosno da su na površini organo-filipsita verovatno formirani lokalni dvosloji dok je deo površine ostao nepokriven organskom fazom. Razlike u vrednosti zeta potencijala između CP i HDTMA modifikovanih filipsita ukazuju da na to da razlike u molekulskoj strukturi organskih katjona uzrokuju njihovu različitu orijentaciju na površini filipsita, odnosno da su HDTMA molekuli uniformnije raspoređeni na površini filipsita.

Ispitivanja adsorpcije mikotoksina na nemodifikovanom filipsitu su pokazala nisku adsorpciju zearalenona i ohratoksina A, i visoku adsorpciju aflatoksina B₁. Modifikacija površine filipsita organskim katjonom CP kao i HDTMA dovela je do značajnog povećanja adsorpcije zearalenona i ohratoksina A, dok na adsorpciju aflatoksina B₁ nije imala veći uticaj.

Rezultati adsorpcije mikotoksina – zearalenona i ohratoksina A na CP modifikovanom filipsitu upoređeni sa rezultatima za CP modifikovani klinoptilolit su pokazali da stepen hidrofobnosti filipsita kao i klinoptilolita igra važnu ulogu u adsorpciji zearalenona i ohratoksina A. Sa porastom količine organske faze na površini filipsita kao i na površini klinoptilolita raste indeks adsorpcije zearalenona kao i ohratoksina A što ukazuje da su organski katjoni odgovorni za adsorpciju ovih mikotoksina.

Viša adsorpcija zearalenona je uočena na CP modifikovanom filipsitu u odnosu na CP modifikovan klinoptilolit, što uzevši u obzir da organo-filipsiti sadrže veće količine organskog katjona, zbog većeg ECEC filipsita u odnosu na klinoptilolit potvrđuje da je upravo broj ovih jona

odgovoran za adsorpciju zearalenona kod oba organo-zeolita. Poredeći rezultate za filipsit modifikovan različitim organskim katjonima ne zapažaju se značajne razlike u adsorpciji zearalenona na CP i HDTMA modifikovanim filipsitima, što ukazuje da je adsorpcija praktično nezavisna od tipa organskog katjona upotrebljenog za modifikaciju površine filipsita. Kod organo-filipsita kao i kod organo-klinoptilolita pH sredine nema veći uticaj na adsorpciju zearalenona.

Rezultati su pokazali da je mehanizam adsorpcije zearalenona na organo-filipsitima i organo-klinoptilolitima različit. Linearne izoterme dobijene za organo-klinoptilolite ukazuju da dominira proces particije zearalenona sa hidrofobnim lancima CP jona. Kod organo-filipsita nelinearne izoterme su pokazale da zbog porasta dostupnih CP i HDTMA jona za dodatne interakcije sa zearalenonom, pored hidrofobnih inetrakcija između hidrofobnog dela molekula zearalenona sa hidrofobnim alkilnim lancima CP ili HDTMA, mehanizam adsorpcije uključuje i elektrostatičke interakcije između polarnih „glava“ dugolančanih organskih katjona i anjonskog oblika molekula zearalenona.

Rezultati adsorpcije ohratoksina A na organo-zeolitima su pokazali da adsorpcija ovog mikotoksina zavisi od pH sredine. Adsorpcija ohratoksina A na organo-filipsitima, kao i na organo-klinoptilolitima je bila viša na pH 3, gde je ohratoksin A prisutan u neutralnom i delom u anjonskom obliku, u odnosu na pH 7 gde je ovaj mikotoksin prisutan samo u anjonskom obliku. Razlika u adsorpciji na različitim pH vrednostima je uočljivija kod organo-zeolita sa manjom količinom organske faze. Nelinearne izoterme dobijene za organo-filipsite i organo-klinoptilolite ukazuju da je za adsorpciju ohratoksina A odgovorna kombinacija hidrofobnih i hidrofobnih interakcija. Mehanizam adsorpcije uključuje particiju, elektrostatičke interakcije anjonskog oblika ohratoksina A sa polarnim „glavama“ organskih katjona, kao i anjonsku izmenu između Cl^- ili Br^- jona iz lokalnog dvosloja organske faze i anjonskog oblika ohratoksina A. Niža adsorpcija ohratoksina A na pH 7 se može objasniti prisustvom odbojnih interakcija između anjonskog oblika mikotoksina i negativne nepokrivene površine zeolita. Rezultati su pokazali da su organo-filipsiti jednako efikasni u adsorpciji ohratoksina A kao i organo-klinoptiloliti. Poredeći rezultate za organo-filipsite modifikovane različitim organskim katjonima (CP i HDTMA) može se zaključiti da tip organskog katjona nema veći uticaj na adsorpciju ohratoksina A.

Adsorpcija aflatoksina B_1 na organo-filipsitima pokazala je visoke vrednosti kao i na nemodifikovanom filipsitu. Moguće je da su adsorpcioni centri kod nemodifikovanog filipsita neorganski katjoni prisutni na površini minerala dok kod organo-filipsita organski katjoni CP i HDTMA stvaraju nove adsorpcione centre. Poredeći rezultate adsorpcije aflatoksina B_1 za CP i HDTMA modifikovane filipsite uočava se nešto viša adsorpcija na HDTMA modifikovanim filipsitima na obe pH vrednosti. Međutim kada se uporede rezultati adsorpcije aflatoksina B_1 na nemodifikovanom filipsitu i organo-filipsitima, zapaža se neznatno povećanje indeksa adsorpcije ovog mikotoksina uzrokovano prisustvom HDTMA ili CP jona na površini filipsita.

Poredeći adsorpciju aflatoksina B_1 na nemodifikovanim zeolitima – filipsitu i klinoptilolitu sa adsorpcijom na montmorilonitu, uočava se da montmorilonit adsorbuje znatno višu količinu aflatoksina B_1 , što je posledica razlike u strukturama ova dva minerala. Adsorpcija aflatoksina B_1 bila je veća na klinoptilolitu u odnosu na filipsit na pH 3 kao i na pH 7. S obzirom da su kod klinoptilolita dvovalentni katjoni više zastupljeni na površini u odnosu na jednovalentne, dok su kod filipsita jednovalentni katjoni dominantni na površini, to ukazuje da na adsorpciju aflatoksina B_1 utiče i vrsta neorganskih katjona a ne samo njihova količina. Verovatno je da su aktivni centri kod zeolita i montmorilonita dvovalentni neorganski katjoni, pre svega Ca^{2+} joni i da oni mnogo lakše formiraju helatne komplekse sa β -dikarbonilnim sistemom aflatoksina B_1 nego jednovalentni neorganski katjoni.

Ispitivanja adsorpcije lekovite supstance su pokazala da se natrijum diklofenak praktično ne adsorbuje na nemodifikovanom filipsitu. Kod CP i HDTMA modifikovanih filipsita primećen je porast adsorpcije natrijum diklofenaka sa porastom sadržaja organske faze. Kada je količina organskog katjona iznad ECEC vrednosti filipsita, viša adsorpcija natrijum diklofenaka je postignuta sa HDTMA modifikovanim filipsitima u odnosu na CP modifikovane filipsite. Nelinearne izoterme su pokazale da mehanizam adsorpcije natrijum diklofenaka na CP i HDTMA

modifikovanim filipsitima uključuje elektrostatičke interakcije između anjonskog oblika natrijum diklofenaka i pozitivno naelektrisane „glave“ HDTMA ili CP u dvosloju ili lokalnom dvosloju kao i particioni proces između hidrofobnog dela natrijum diklofenaka i HDTMA ili CP alkilnih lanaca.

Karakterizacija organo-filipsita nakon adsorpcije natrijum diklofenaka je potvrdila prisustvo lekovite supstance na površini CP i HDTMA modifikovanih filipsita i pokazala da nema promena u strukturi organo-filipsita.

Na osnovu izloženih rezultata se može zaključiti da su CP i HDTMA modifikovani filipsiti efikasni adsorbenti mikotoksina (zearalenon, ohratoksin A, aflatoksin B₁) i lekovite supstance (natrijum diklofenak) i mogli bi da nađu potencijalnu praktičnu primenu u ishrani životinja i kao nosači aktivnih farmaceutskih supstanci.

7. LITERATURA

- [1] G. Gottardi, E. Galli, *Natural Zeolites*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
- [2] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470822371>.
- [3] C. Baerlocher, L. McCusker, D. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Sixth Revised Edition, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-044453064-6/50287-5>.
- [4] W. Loewenstein, The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates., *Am. Mineral.* 39 (1954) 92–96.
- [5] T. Armbruster, M.E. Gunter, Crystal structures of natural zeolites, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 45 (2001) 1–67. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.1>.
- [6] D.W. Ming, F.A. Mumpton, *Zeolites in Soils*, In: *Minerals in Soil Environments*, in: J.B. Dixon, S.B. Weed (Eds.), SSA, Medison, Wisconsin USA, 1989: pp. 873–906.
- [7] R.T. Pabalan, F.P. Bertetti, Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites, *Rev. Mineral. Geochemistry.* 45 (2001) 453–518. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.14>.
- [8] V.J. Inglezakis, A. Zorpas, *Handbook of natural zeolites*, Bentham ebooks, 2012.
- [9] M. Sprynskyy, R. Golembiewski, G. Trykowski, B. Buszewski, Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity, *J. Phys. Chem. Solids.* 71 (2010) 1269–1277. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.05.006>.
- [10] K. Koyama, Y. Takéuchi, Clinoptilolite: The distribution of potassium atoms and its role in thermal stability, *Zeitschrift Fur Krist. - New Cryst. Struct.* 145 (1977) 216–239. <https://doi.org/10.1524/zkri.1977.145.3-4.216>.
- [11] G.D. Gatta, P. Cappelletti, N. Rotiroti, C. Slebodnick, R. Rinaldi, New insights into the crystal structure and crystal chemistry of the zeolite phillipsite, *Am. Mineral.* 94 (2009) 190–199. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3032>.
- [12] R. Rinaldi, J.J. Pluth, J.V. Mith, Zeolites of the phillipsite family. Refinement of the crystal structures of phillipsite and harmotome, *Acta Crystallogr.* B30 (1974) 2426–2433.
- [13] D. Caputo, F. Pepe, Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review, *Microporous Mesoporous Mater.* 105 (2007) 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.024>.
- [14] N. Widiastuti, H. Wu, M. Ang, D. ke Zhang, The potential application of natural zeolite for greywater treatment, *Desalination.* 218 (2008) 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.022>.
- [15] S. Wang, Y. Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.
- [16] M. Pansini, C. Colella, D. Caputo, M. De’Gennaro, A. Langella, Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water, *Microporous Mater.* 5 (1996) 357–364. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00071-2](https://doi.org/10.1016/0927-6513(95)00071-2).
- [17] C. Colella, M. De’ Gennaro, A. Langella, M. Pansini, Evaluation of natural phillipsite and chabazite as cation exchangers for copper and zinc, *Sep. Sci. Technol.* 33 (1998) 467–481. <https://doi.org/10.1080/01496399808544991>.
- [18] P. Ciambelli, P. Corbo, L. Liberti, A. Lopez, C. Porcelli, Ammonia removal from municipal water by phillipsite, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 24 (1985) 539–546. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)65323-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)65323-9).
- [19] J.E. Garcia Hernández, M.M. González Martín, J.S. Notario del Pino, C.D. Arbelo

- Rodriguez, Treatment of wastewater effluents with Phillipsite-rich tuffs, *Environ. Pollut.* 76 (1992) 219–223. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(92\)90140-6](https://doi.org/10.1016/0269-7491(92)90140-6).
- [20] P. Cappelletti, G. Rapisardo, B. De Gennaro, A. Colella, A. Langella, S.F. Graziano, D.L. Bish, M. De Gennaro, Immobilization of Cs and Sr in aluminosilicate matrices derived from natural zeolites, *J. Nucl. Mater.* 414 (2011) 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.05.032>.
- [21] M. Mercurio, V. Mercurio, B. De Gennaro, M. De Gennaro, C. Grifa, A. Langella, V. Morra, Natural zeolites and white wines from Campania region (Southern Italy): A new contribution for solving some oenological problems, *Period. Di Mineral.* 79 (2010) 95–112. <https://doi.org/10.2451/2010PM0005>.
- [22] P.J. Reeve, H.J. Fallowfield, Natural and surfactant modified zeolites: A review of their applications for water remediation with a focus on surfactant desorption and toxicity towards microorganisms, *J. Environ. Manage.* 205 (2018) 253–261. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.09.077>.
- [23] Z. Li, I. Anghel, R.S. Bowman, Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite, *J. Dispers. Sci. Technol.* 19 (1998) 843–857. <https://doi.org/10.1080/01932699808913218>.
- [24] T. Ivanković, J. Hrenović, Surfactants in the environment, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* 61 (2010) 95–110. <https://doi.org/10.2478/10004-1254-61-2010-1943>.
- [25] S. Gamoudi, N. Frini-Srasra, E. Srasra, Influence of synthesis method in preparation of HDTMA+- and HDPy+-illites/smectites, *Appl. Clay Sci.* 116–117 (2015) 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.06.044>.
- [26] I. Ltfi, F. Ayari, D.B.H. Chehimi, M.T. Ayadi, Physicochemical characteristics of organophilic clays prepared using two organo-modifiers: alkylammonium cation arrangement models, *Appl. Water Sci.* 8 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0732-8>.
- [27] E. Sullivan, J. Carey, R. Bowman, Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite, *J. Colloid Interface Sci.* 206 (1998) 369–380. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5764>.
- [28] H.N. Tran, P. Van Viet, H.P. Chao, Surfactant modified zeolite as amphiphilic and dual-electronic adsorbent for removal of cationic and oxyanionic metal ions and organic compounds, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147 (2018) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.027>.
- [29] R.S. Bowman, Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation, *Microporous Mesoporous Mater.* 61 (2003) 43–56. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00354-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00354-8).
- [30] R.S. Bowman, G.M. Haggerty, R.G. Huddleston, D. Neel, M.M. Flynn, Sorption of nonpolar organic compounds, inorganic cations, and inorganic oxyanions by surfactant-modified zeolites, *ACS Symp. Ser.* 594 (1995) 54–64. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0594.ch005>.
- [31] J.M. Ranck, R.S. Bowman, J.L. Weeber, L.E. Katz, E.J. Sullivan, BTEX removal from produced water using surfactant-modified zeolite, *J. Environ. Eng.* 131 (2005) 434–442. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(2005\)131:3\(434\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(2005)131:3(434)).
- [32] Z. Li, R.S. Bowman, Sorption of perchloroethylene by surfactant-modified zeolite as controlled by surfactant loading, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2278–2282. <https://doi.org/10.1021/es971118r>.
- [33] Z.H. Li, T. Burt, R.S. Bowman, Sorption of ionizable organic solutes by surfactant modified zeolite, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3756–3760. <https://doi.org/10.1021/Es990743o>.
- [34] A. Kuleyin, Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite, *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.10.036>.

- [35] J. Lemić, D. Kovačević, M. Tomašević-Čanović, D. Kovačević, T. Stanić, R. Pfend, Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites, *Water Res.* 40 (2006) 1079–1085. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.01.001>.
- [36] J. Lemić, M. Tomašević-Čanović, M. Adamović, D. Kovačević, S. Milićević, Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.* 105 (2007) 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.014>.
- [37] A. Huwig, S. Freimund, O. Käppeli, H. Dutler, Mycotoxin detoxication of animal feed by different adsorbents, *Toxicol. Lett.* 122 (2001) 179–188. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(01\)00360-5](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(01)00360-5).
- [38] Y.H. Shi, Z.R. Xu, J.L. Feng, C.Z. Wang, Efficacy of modified montmorillonite nanocomposite to reduce the toxicity of aflatoxin in broiler chicks, *Anim. Feed Sci. Technol.* 129 (2006) 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2005.12.006>.
- [39] S. Rawal, J.E. Kim, R. Coulombe, Aflatoxin B₁ in poultry: Toxicology, metabolism and prevention, *Res. Vet. Sci.* 89 (2010) 325–331. <https://doi.org/10.1016/j.rvsc.2010.04.011>.
- [40] Q. Lu, J.A. Qin, Y.W. Fu, J.Y. Luo, J.H. Lu, A.F. Logrieco, M.H. Yang, Modified mycotoxins in foodstuffs, animal feed, and herbal medicine: A systematic review on global occurrence, transformation mechanism and analysis methods, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 133 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116088>.
- [41] R.J. Cole, R.H. Cox, The Aflatoxins, in: *Handb. Toxic Fungal Metab.*, Academic Press, 1981: pp. 1–66. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-179760-7.50006-1>.
- [42] M. Buszewska-Forajta, Mycotoxins, invisible danger of feedstuff with toxic effect on animals, *Toxicon.* 182 (2020) 34–53. <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2020.04.101>.
- [43] S.D. Kocić-Tanackov, G.R. Dimić, Gljive i mikotoksini - Kontaminanti hrane, *Hem. Ind.* 67 (2013) 639–653. <https://doi.org/10.2298/HEMIND120927108K>.
- [44] R.C. Gupta, M.A. Lasher, I.R. Miller Mukherjee, A. Srivastava, R. Lall, Aflatoxins, ochratoxins, and citrinin, in: R.C. Gupta (Ed.), *Reprod. Dev. Toxicol.*, Academic Press, 2017: pp. 945–962. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804239-7.00048-2>.
- [45] S.N. Zhou, E.P.C. Lai, N-phenylacrylamide functional polymer with high affinity for ochratoxin A, *React. Funct. Polym.* 58 (2004) 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2003.11.005>.
- [46] H. Xiao, S. Madhyastha, R.R. Marquardt, S. Li, J.K. Vodela, A.A. Frohlich, B.W. Kemppainen, Toxicity of ochratoxin A, its opened lactone form and several of its analogs: structure–activity relationships, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 137 (1996) 182–192. <https://doi.org/10.1006/taap.1996.0071>.
- [47] Z. Sinovec, R. Resanović, S. Sinovec, Mikotoksini pojava, efekti i prevencija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet veterinarske medicine, Beograd, 2006.
- [48] A. Zinedine, J.M. Soriano, J.C. Moltó, J. Mañes, Review on the toxicity, occurrence, metabolism, detoxification, regulations and intake of zearalenone: An oestrogenic mycotoxin, *Food Chem. Toxicol.* 45 (2007) 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2006.07.030>.
- [49] S.L. Lemke, P.G. Grant, T.D. Phillips, Adsorption of zearalenone by organophilic montmorillonite clay, *J. Agric. Food Chem.* 46 (1998) 3789–3796. <https://doi.org/10.1021/jf9709461>.
- [50] C.M. Maragos, Zearalenone occurrence and human exposure, *World Mycotoxin J.* 3 (2010) 369–383. <https://doi.org/10.3920/WMJ2010.1240>.
- [51] M. Eskola, G. Kos, C.T. Elliott, J. Hajšlová, S. Mayar, M. Eskola, G. Kos, C.T. Elliott, J. Hajšlová, S. Mayar, J. Haj, Worldwide contamination of food-crops with mycotoxins: Validity of the widely cited ‘FAO estimate’ of 25 %, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 60 (2020) 2773–2789. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1658570>.

- [52] P. Vila-Donat, S. Marín, V. Sanchis, A.J. Ramos, A review of the mycotoxin adsorbing agents, with an emphasis on their multi-binding capacity, for animal feed decontamination, *Food Chem. Toxicol.* 114 (2018) 246–259. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2018.02.044>.
- [53] A. Haque, Y. Wang, Z. Shen, X. Li, M. Kashif, Microbial Pathogenesis Mycotoxin contamination and control strategy in human, domestic animal and poultry: A review, *Microb. Pathog.* 142 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2020.104095>.
- [54] C. Colella, A critical reconsideration of biomedical and veterinary applications of natural zeolites, *Clay Miner.* 46 (2011) 295–309. <https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.2.295>.
- [55] D. Krajišnik, Doktorska disertacija, Farmaceutski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2011.
- [56] D. Krajišnik, A. Daković, J. Milić, M. Marković, Zeolites as potential drug carriers, in: M. Mercurio, B. Sarkar, A. Langella (Eds.), *Modif. Clay Zeolite Nanocomposite Mater.*, 1st Editio, Elsevier, 2019: pp. 27–55. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00002-5>.
- [57] P. Bertocchi, E. Antoniella, L. Valvo, S. Alimonti, A. Memoli, Diclofenac sodium multisource prolonged release tablets - a comparative study on the dissolution profiles, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 37 (2005) 679–685. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2004.11.041>.
- [58] R. Altman, B. Bosch, K. Brune, P. Patrignani, C. Young, Advances in NSAID development: Evolution of diclofenac products using pharmaceutical technology, *Drugs.* 75 (2015) 859–877. <https://doi.org/10.1007/s40265-015-0392-z>.
- [59] S. Wongrakpanich, A. Wongrakpanich, K. Melhado, J. Rangaswami, A comprehensive review of non-steroidal anti-inflammatory drug use in the elderly, *Aging Dis.* 9 (2018) 143–150. <https://doi.org/10.14336/AD.2017.0306>.
- [60] A. Daković, M. Tomašević-Čanović, G. Rottinghaus, V. Dondur, Z. Mašić, Adsorption of ochratoxin A on octadecyldimethyl benzyl ammonium exchanged-clinoptilolite-heulandite tuff, *Colloids Surf. B.* 30 (2003) 157–165. [https://doi.org/10.1016/S0927-7765\(03\)00067-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7765(03)00067-5).
- [61] A. Daković, M. Tomašević-Čanović, V. Dondur, G.E. Rottinghaus, V. Medaković, S. Zarić, Adsorption of mycotoxins by organozeolites, *Colloids Surf. B.* 46 (2005) 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.08.013>.
- [62] A. Daković, S. Matijašević, G.E. Rottinghaus, V. Dondur, T. Pietrass, C.F.M. Clewett, Adsorption of zearalenone by organomodified natural zeolitic tuff, *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.02.033>.
- [63] A. Daković, M. Tomašević-Čanović, G.E. Rottinghaus, S. Matijašević, Ž. Sekulić, Fumonisin B₁ adsorption to octadecyldimethylbenzyl ammonium-modified clinoptilolite-rich zeolitic tuff, *Microporous Mesoporous Mater.* 105 (2007) 285–290. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.037>.
- [64] M. Tomasevic-Canovic, A. Daković, V. Markovlć, D. Stojšić, The effect of exchangeable cations in clinoptilolite and montmorillonite on the adsorption of aflatoxin B₁, *J. Serbian Chem. Soc.* 66 (2001) 555–561. <https://doi.org/10.2298/jsc0108555t>.
- [65] M. Marković, A. Daković, G.E. Rottinghaus, A. Petković, M. Kragović, D. Krajišnik, J. Milić, Ochratoxin A and zearalenone adsorption by the natural zeolite treated with benzalkonium chloride, *Colloids Surf. A.* 529 (2017) 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.054>.
- [66] M. Spasojević, A. Daković, G.E. Rottinghaus, M. Obradović, D. Krajišnik, M. Marković, J. Krstić, Influence of surface coverage of kaolin with surfactant ions on adsorption of ochratoxin A and zearalenone, *Appl. Clay Sci.* 205 (2021) 106040. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106040>.
- [67] M.P. Spasojević, A.S. Daković, G.E. Rottinghaus, A.S. Radosavljević-Mihajlović, M. Marković, D. Krajišnik, Zearalenone and ochratoxin A: adsorption by kaolin modified with surfactant, *Metall. Mater. Eng.* 25 (2019) 39–45.

- [68] E. Vekiru, S. Fruhauf, I. Rodrigues, F. Ottner, R. Krska, G. Schatzmayr, D.R. Ledoux, G.E. Rottinghaus, A.J. Bermudez, *In vitro* binding assessment and *in vivo* efficacy of several adsorbents against aflatoxin B₁, *World Mycotoxin J.* 8 (2015) 477–488. <https://doi.org/10.3920/WMJ2014.1800>.
- [69] J.B. Dixon, I. Kannewischer, M.G. Tenorio Arvide, A.L. Barrientos Velazquez, Aflatoxin sequestration in animal feeds by quality-labeled smectite clays: An introductory plan, *Appl. Clay Sci.* 40 (2008) 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.10.010>.
- [70] S. Abbès, J. Ben Salah-Abbès, M.M. Hetta, M. Ibrahim, M.A. Abdel-Wahhab, H. Bacha, R. Oueslati, Efficacy of Tunisian montmorillonite for *in vitro* aflatoxin binding and *in vivo* amelioration of physiological alterations, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.01.004>.
- [71] A.C. Pappas, E. Tsiplakou, M. Georgiadou, C. Anagnostopoulos, A.N. Markoglou, K. Liapis, G. Zervas, Bentonite binders in the presence of mycotoxins: Results of *in vitro* preliminary tests and an *in vivo* broiler trial, *Appl. Clay Sci.* 99 (2014) 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.009>.
- [72] F. Uddin, Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization, in: M. Zoveidavianpoor (Ed.), *Curr. Top. Util. Clay Ind. Med. Appl.*, IntechOpen, 2018: pp. 3–24. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77987>.
- [73] T.D. Phillips, A.B. Sarr, P.G. Grant, Selective chemisorption and detoxification of aflatoxins by phyllosilicate clay, *Nat. Toxins.* 3 (1995) 204–213. <https://doi.org/10.1002/nt.2620030407>.
- [74] P.G. Grant, T.D. Phillips, Isothermal adsorption of aflatoxin B₁ on HSCAS clay, *J. Agric. Food Chem.* 46 (1998) 599–605. <https://doi.org/10.1021/jf970604v>.
- [75] I. Kannewischer, M.G. Tenorio Arvide, G. Norman White, J.B. Dixon, Smectite clays as adsorbents of aflatoxin B₁: initial steps, *Clay Sci. Japan* 12 (Supplement 2). (2006) 199–204.
- [76] Y. Deng, A.L.B. Velázquez, F. Billes, J.B. Dixon, Bonding mechanisms between aflatoxin B₁ and smectite, *Appl. Clay Sci.* 50 (2010) 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.008>.
- [77] Y. Deng, M. Szczerba, Computational evaluation of bonding between aflatoxin B₁ and smectite, *Appl. Clay Sci.* 54 (2011) 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.07.007>.
- [78] F. Kang, Y. Ge, X. Hu, C. Goikavi, M.G. Waigi, Y. Gao, W. Ling, Understanding the sorption mechanisms of aflatoxin B₁ to kaolinite, illite, and smectite clays via a comparative computational study, *J. Hazard. Mater.* 320 (2016) 80–87. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.006>.
- [79] A. Daković, S. Matijašević, G.E. Rottinghaus, D.R. Ledoux, P. Butkeraitis, Ž. Sekulić, Aflatoxin B₁ adsorption by natural and copper modified montmorillonite, *Colloids Surf. B.* 66 (2008) 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.05.008>.
- [80] A. Daković, M. Kragović, G.E. Rottinghaus, D.R. Ledoux, P. Butkeraitis, D.Z. Vojislavljević, S.D. Zarić, L. Stamenić, Preparation and characterization of zinc-exchanged montmorillonite and its effectiveness as aflatoxin B₁ adsorbent, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2012) 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.010>.
- [81] J. Nones, J. Nones, A. Poli, A.G. Trentin, H.G. Riella, N.C. Kuhnen, Organophilic treatments of bentonite increase the adsorption of aflatoxin B₁ and protect stem cells against cellular damage, *Colloids Surf. B.* 145 (2016) 555–561. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.05.061>.
- [82] G. Wang, Y. Miao, Z. Sun, S. Zheng, Simultaneous adsorption of aflatoxin B₁ and zearalenone by mono- and di-alkyl cationic surfactants modified montmorillonites, *J. Colloid Interface Sci.* 511 (2018) 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.074>.
- [83] W. Zhang, L. Zhang, X. Jiang, X. Liu, Y. Li, Y. Zhang, Enhanced adsorption removal of aflatoxin B₁, zearalenone and deoxynivalenol from dairy cow rumen fluid by modified nano-

- montmorillonite and evaluation of its mechanism, *Anim. Feed Sci. Technol.* 259 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2019.114366>.
- [84] Y. Li, L. Zeng, Y. Zhou, T. Wang, Y. Zhang, Preparation and characterization of montmorillonite intercalation compounds with quaternary ammonium surfactant: Adsorption effect of zearalenone, *J. Nanomater.* 2014 (2014). <https://doi.org/10.1155/2014/167402>.
- [85] J. Feng, M. Shan, H. Du, X. Han, Z. Xu, In vitro adsorption of zearalenone by cetyltrimethyl ammonium bromide-modified montmorillonite nanocomposites, *Microporous Mesoporous Mater.* 113 (2008) 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.007>.
- [86] Y. Li, G. Tian, L. Gong, B. Chen, L. Kong, J. Liang, Evaluation of natural sepiolite clay as adsorbents for aflatoxin B₁: A comparative study, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020) 104052. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104052>.
- [87] C. Serri, B. De Gennaro, L. Catalanotti, P. Cappelletti, A. Langella, M. Mercurio, L. Mayol, M. Biondi, Surfactant-modified phillipsite and chabazite as novel excipients for pharmaceutical applications?, *Microporous Mesoporous Mater.* 224 (2016) 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.023>.
- [88] B. de Gennaro, L. Catalanotti, P. Cappelletti, A. Langella, M. Mercurio, C. Serri, M. Biondi, L. Mayol, Surface modified natural zeolite as a carrier for sustained diclofenac release: A preliminary feasibility study, *Colloids Surf. B.* 130 (2015) 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.03.052>.
- [89] C. Serri, B. de Gennaro, V. Quagliariello, R.V. Iaffaioli, G. De Rosa, L. Catalanotti, M. Biondi, L. Mayol, Surface modified zeolite-based granulates for the sustained release of diclofenac sodium, *Eur. J. Pharm. Sci.* 99 (2017) 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2016.12.019>.
- [90] D. Krajišnik, M. Milojević, A. Malenović, A. Daković, S. Ibrić, S. Savić, V. Dondur, S. Matijasević, A. Radulović, R. Daniels, J. Milić, Cationic surfactants-modified natural zeolites: improvement of the excipients functionality., *Drug Dev. Ind. Pharm.* 36 (2010) 1215–24. <https://doi.org/10.3109/03639041003695121>.
- [91] D. Krajišnik, A. Daković, M. Milojević, A. Malenović, M. Kragović, D.B. Bogdanović, V. Dondur, J. Milić, Properties of diclofenac sodium sorption onto natural zeolite modified with cetylpyridinium chloride, *Colloids Surf. B.* 83 (2011) 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.11.024>.
- [92] D. Krajišnik, A. Daković, A. Malenović, L. Djekić, M. Kragović, V. Dobričić, J. Milić, An investigation of diclofenac sodium release from cetylpyridinium chloride-modified natural zeolite as a pharmaceutical excipient, *Microporous Mesoporous Mater.* 167 (2013) 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.033>.
- [93] D. Krajišnik, A. Daković, A. Malenović, M. Milojević-Rakić, V. Dondur, Ž. Radulović, J. Milić, Investigation of adsorption and release of diclofenac sodium by modified zeolites composites, *Appl. Clay Sci.* 83–84 (2013) 322–326. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.011>.
- [94] A.M. Vargas, C.C. Cipagauta-Ardila, D.R. Molina-Velasco, C.A. Ríos-Reyes, Surfactant-modified natural zeolites as carriers for diclofenac sodium release: A preliminary feasibility study for pharmaceutical applications, *Mater. Chem. Phys.* 256 (2020) 123644. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123644>.
- [95] P. Cappelletti, A. Colella, A. Langella, M. Mercurio, L. Catalanotti, V. Monetti, B. de Gennaro, Use of surface modified natural zeolite (SMNZ) in pharmaceutical preparations Part 1. Mineralogical and technological characterization of some industrial zeolite-rich rocks, *Microporous Mesoporous Mater.* 250 (2017) 232–244. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.048>.
- [96] D. Gvozdić, V. Stojić, H. Šamanc, N. Fratrić, A. Daković, Apparent efficiency of

immunoglobulin absorption in newborn calves orally treated with zeolite, *Acta Vet. Brno.* 58 (2008) 345–355. <https://doi.org/10.2298/AVB0804345G>.

- [97] M. Marković, A. Daković, G.E. Rottinghaus, M. Kragović, A. Petković, D. Krajišnik, J. Milić, M. Mercurio, B. de Gennaro, Adsorption of the mycotoxin zearalenone by clinoptilolite and phillipsite zeolites treated with cetylpyridinium surfactant, *Colloids Surf. B.* 151 (2017) 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.12.033>.
- [98] European Commission, Commission Implementing Regulation (EU) No 1060/2013 of 29 October 2013 concerning the authorisation of bentonite as a feed additive for all animal species, *Off. J. Eur. Union. L* 289 (2013) 33–37. http://irmm.jrc.ec.europa.eu/EURLs/EURL_feed_additives/Pages/index.aspx.
- [99] T.A. Shannon, D.R. Ledoux, G.E. Rottinghaus, D.P. Shaw, A.S. Daković, M. Marković, The efficacy of raw and concentrated bentonite clay in reducing the toxic effects of aflatoxin in broiler chicks, *Poult. Sci.* 96 (2017) 1651–1658. <https://doi.org/10.3382/ps/pew408>.
- [100] A.F. Gualtieri, Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld-RIR method, *J. Appl. Crystallogr.* 33 (2000) 267–278. <https://doi.org/10.1107/S002188989901643X>.
- [101] H. Kirschenbaum, The classical chemical analysis of silicate rocks - the old and the new, Geological Survey Bulletin 1547, United States Government Printing Office, Washington, 1983.
- [102] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, VI ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 1997.
- [103] G. Cerri, A. Langella, P. Michele, P. Cappelletti, Methods of determining cation exchange capacities for clinoptilolite-rich rocks of the Logudoro region in northern Sardinia, Italy, *Clays Clay Miner.* 50 (2002) 127–135.
- [104] D.W. Ming, J.B. Dixon, Quantitative determination of clinoptilolite in soils by a cation-exchange capacity method., *Clays Clay Miner.* 35 (1987) 463–468. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1987.0350607>.
- [105] G.M. Haggerty, R.S. Bowman, Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 452–458.
- [106] J.J. Gulicovski, L.S. Čerović, S.K. Milonjić, Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina, *Mater. Manuf. Process.* 23 (2008) 615–619. <https://doi.org/10.1080/10426910802160668>.
- [107] S.K. Milonjic, A.L. Ruvarac, M.V. Šušić, The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions, *Termochimica Acta.* 11 (1975) 261–266.
- [108] H.K. Chung, W.H. Kim, J. Park, J. Cho, T.Y. Jeong, P.K. Park, Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent, *J. Ind. Eng. Chem.* 28 (2015) 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.021>.
- [109] G. Xue, M. Gao, Z. Gu, Z. Luo, Z. Hu, The removal of p-nitrophenol from aqueous solutions by adsorption using gemini surfactants modified montmorillonites, *Chem. Eng. J.* 218 (2013) 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.045>.
- [110] C.H. Giles, D. Smith, A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755–765.
- [111] Z. Rawajfih, N. Nsour, Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant-modified bentonite, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 39–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.063>.
- [112] M. De’Gennaro, P. Cappelletti, A. Langella, A. Perrotta, C. Scarpati, Genesis of zeolites in the Neapolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidence, *Contrib. to Mineral. Petrol.* 139 (2000) 17–35. <https://doi.org/10.1007/s004100050571>.
- [113] M. De’Gennaro, A. Langella, P. Cappelletti, C. Colella, Hydrothermal conversion of

trachytic glass to zeolite, *Clays Clay Miner.* 47 (1999) 348–357.

- [114] G.D. Gatta, P. Cappelletti, A. Langella, Crystal-chemistry of phillipsites from the Neapolitan Yellow Tuff, *Eur. J. Mineral.* 22 (2010) 779–786. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2027>.
- [115] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic Press, 1999.
- [116] B. Muir, J. Matusik, T. Bajda, New insights into alkylammonium-functionalized clinoptilolite and Na-P1 zeolite: Structural and textural features, *Appl. Surf. Sci.* 361 (2016) 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.116>.
- [117] S. Ergul, G. Sappa, D. Magaldi, P. Piscicella, M. Pelino, Microstructural and phase transformations during sintering of a phillipsite rich zeolitic tuff, *Ceram. Int.* 37 (2011) 1843–1850. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.048>.
- [118] W. Mozgawa, The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites, *J. Mol. Struct.* 596 (2001) 129–137.
- [119] A. Rujiwatra, A selective preparation of phillipsite and sodalite from perlite, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2012–2015. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.12.015>.
- [120] S. Liu, M. Chen, X. Cao, G. Li, D. Zhang, M. Li, N. Meng, J. Yin, B. Yan, Chromium (VI) removal from water using cetylpyridinium chloride (CPC)-modified montmorillonite, *Sep. Purif. Technol.* 241 (2020) 116732. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116732>.
- [121] T.M. de Miranda, A.R. de Oliveira, J.R. Pereira, J.G. da Silva, I.S. Lula, C.S. Nascimento, Â.M.L. Denadai, Inclusion vs. micellization in the cethylpyridine chloride / β -cyclodextrin system: A structural and thermodynamic approach, *J. Mol. Struct.* 1184 (2019) 289–297. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.033>.
- [122] T. Kawai, Y. Yamada, T. Kondo, Adsorbed monolayers of mixed surfactant solutions of sodium dodecylsulfate and cetylpyridinium chloride studied by infrared external reflection spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 2040–2044. <https://doi.org/10.1021/jp0767260>.
- [123] A. Tabak, N. Baltas, B. Afsin, M. Emirik, B. Caglar, E. Eren, Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 1199–1207. <https://doi.org/10.1002/jctb.2416>.
- [124] K.H.S. Kung, K.F. Hayes, Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and cetylpyridinium chloride on silica, *Langmuir.* 9 (1993) 263–267. <https://doi.org/10.1021/la00025a050>.
- [125] M. Rožić, Đ. Ivanec Šipušić, L. Sekovanić, S. Miljanić, L. Ćurković, J. Hrenović, Sorption phenomena of modification of clinoptilolite tuffs by surfactant cations, *J. Colloid Interface Sci. Colloid Interface Sci.* 331 (2009) 295–301. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.11.043>.
- [126] A. Gładysz-Płaska, M. Majdan, S. Pikus, D. Sternik, Simultaneous adsorption of chromium(VI) and phenol on natural red clay modified by HDTMA, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.071>.
- [127] Z. Li, W.T. Jiang, H. Hong, An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 71 (2008) 1525–1534. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.05.015>.
- [128] R.B. Viana, A.B.F. Da Silva, A.S. Pimentel, Infrared spectroscopy of anionic, cationic, and zwitterionic surfactants, *Adv. Phys. Chem.* 2012 (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/903272>.
- [129] D.L. Bish, J.W. Carey, Thermal Behavior of Natural Zeolites, *Rev. Mineral. Geochemistry.* (2001). <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.13>.
- [130] P. Ciambelli, P. Corbo, C. Porcelli, A. Rimoli, Ammonia removal from wastewater by exchange properties of an Italian phillipsite tuff, *Zeolites.* 5 (1985) 184–187.

- [131] D. Rykl, F. Pechar, Thermal decomposition of natural phillipsite, *Zeolites*. 11 (1991) 680–683.
- [132] H. Guan, E. Bestland, C. Zhu, H. Zhu, D. Albertsdottir, J. Hutson, C.T. Simmons, M. Ginic-Markovic, X. Tao, A. V. Ellis, Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 616–621. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.069>.
- [133] E.J. Sullivan, D.B. Hunter, R.S. Bowman, Topological and thermal properties of surfactant-modified clinoptilolite studied by tapping-mode atomic force microscopy and high-resolution thermogravimetric analysis, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 42–53.
- [134] C.E.C. Barola, I.F.C. Dusaban, E.M. Olegario-Sanchez, H.D. Mendoza, The effect on the zeta potential of surface modified Philippine natural zeolites (SM-PNZ) for the adsorption of anionic solutions, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 478 (2019). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/478/1/012039>.
- [135] J. Warchoł, P. Misaelides, R. Petrus, D. Zamboulis, Preparation and application of organo-modified zeolitic material in the removal of chromates and iodides, *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 1410–1416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.028>.
- [136] N. Fiol, I. Villaescusa, Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies, *Environ. Chem. Lett.* 7 (2009) 79–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>.
- [137] L.S. Čerović, S.K. Milonjić, M.B. Todorović, M.I. Trtanj, Y.S. Pogozhev, Y. Blagoveschenskii, E.A. Levashov, Point of zero charge of different carbides, *Colloids Surf. A* . 297 (2007) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.012>.
- [138] A. Daković, M. Kragović, G.E. Rottinghaus, Ž. Sekulić, S. Milićević, S.K. Milonjić, S. Zarić, Influence of natural zeolitic tuff and organozeolites surface charge on sorption of ionizable fumonisin B1, *Colloids Surf. B*. 76 (2010) 272–278. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.11.003>.
- [139] M.E. Zain, Impact of mycotoxins on humans and animals, *J. Saudi Chem. Soc.* 15 (2011) 129–144. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2010.06.006>.
- [140] M. Megharaj, I. Garthwaite, J.H. Thiele, Total biodegradation of the oestrogenic mycotoxin zearalenone by a bacterial culture, *Lett. Appl. Microbiol.* 24 (1997) 329–333. <https://doi.org/10.1046/j.1472-765X.1997.00053.x>.
- [141] N. Vidal, C. Volzone, Influence of Organobentonite Structure on Toluene Adsorption from Water Solution, *Mater. Res.* 15 (2012) 944–953. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000126>.
- [142] M.E. Parolo, G.R. Pettinari, T.B. Musso, M.P. Sánchez-Izquierdo, L.G. Fernández, Characterization of organo-modified bentonite sorbents: The effect of modification conditions on adsorption performance, *Appl. Surf. Sci.* 320 (2014) 356–363. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.105>.
- [143] B. Paul, W.N. Martens, R.L. Frost, Organosilane grafted acid-activated beidellite clay for the removal of non-ionic alachlor and anionic imazaquin, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 5552–5558. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.034>.
- [144] Z. Luo, M. Gao, Y. Ye, S. Yang, Modification of reduced-charge montmorillonites by a series of Gemini surfactants: Characterization and application in methyl orange removal, *Appl. Surf. Sci.* 324 (2015) 807–816. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.043>.
- [145] T. Kőszegi, M. Poór, Ochratoxin A: Molecular interactions, mechanisms of toxicity and prevention at the molecular level, *Toxins (Basel)*. 8 (2016) 1–25. <https://doi.org/10.3390/toxins8040111>.
- [146] A. Ghose, V. Viswanadhan, J. Wendoloski, Prediction of hydrophobic (lipophilic) properties of small organic molecules using fragmental methods: An analysis of ALOGP and CLOGP methods, *J. Phys. Chem. A*. 102 (1998) 3762–3772. <http://pubs.acs.org/cgi->

bin/jtext?jpcafh/102/i21/abs/jp980230o.

- [147] T. De Mil, M. Devreese, S. De Baere, E. Van Ranst, M. Eeckhout, P. De Backer, S. Croubels, Characterization of 27 mycotoxin binders and the relation with in vitro zearalenone adsorption at a single concentration, *Toxins (Basel)*. 7 (2015) 21–33. <https://doi.org/10.3390/toxins7010021>.
- [148] M. Marković, A. Daković, G. Rottinghaus, M. Stojanović, V. Dondur, M. Kragović, Z. Gulišija, Aflatoxin B1 adsorption by the natural aluminosilicates - concentrate of montmorillonite and zeolite, *Hem. Ind.* 70 (2016) 519–524. <https://doi.org/10.2298/HEMIND150515058M>.
- [149] A. Daković, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2001.
- [150] N.Q. Thieu, H. Pettersson, In vitro evaluation of the capacity of zeolite and bentonite to adsorb aflatoxin B1 in simulated gastrointestinal fluids, *Mycotoxin Res.* 24 (2008) 124–129. <https://doi.org/10.1007/BF03032338>.
- [151] A. Avdeef, Physicochemical Profiling (Solubility, Permeability and Charge State), *Front. Med. Chem.* 1 (2004) 409–475. <https://doi.org/10.2174/1568026013395100>.
- [152] 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 (2016) 711–716. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.127>.
- [153] A. Delle Site, Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 30 (2001) 187–439. <https://doi.org/10.1063/1.1347984>.
- [154] S. Wang, W. Gong, X. Liu, B. Gao, Q. Yue, Removal of fulvic acids using the surfactant modified zeolite in a fixed-bed reactor, *Sep. Purif. Technol.* 51 (2006) 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.02.019>.
- [155] S.L. Hailu, B.U. Nair, M. Redi-Abshiro, I. Diaz, M. Tessema, Preparation and characterization of cationic surfactant modified zeolite adsorbent material for adsorption of organic and inorganic industrial pollutants, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 3319–3329. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.039>.

BIOGRAFIJA

Marija (Avram) Marković je rođena 07.12.1984. godine u Kragujevcu, gde je završila osnovnu školu i Prvu kragujevačku gimnaziju. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je 2003. godine, gde je diplomirala 2011. godine odbranivši diplomski rad pod nazivom „Numerička simulacija monotone evolucije reakcije između jodida i vodonikperoksida u kiselj sredini“. Od 2012. godine student je doktorskih studija Fakulteta za fizičku hemiju. Zaposlena je u Institutu za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina (ITNMS) u Beogradu, u laboratoriji za fizičko-hemijska ispitivanja, gde radi kao istraživač saradnik. Učestvovala je na projektu tehnološkog razvoja pod nazivom: „Osvajanje tehnoloških postupaka dobijanja ekoloških materijala na bazi nemetalnih mineralnih sirovina“ i inovacionom projektu pod nazivom: „Visoko efikasni adsorbent mikotoksina“, oba finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a)

1. T.A. Shannon, D.R. Ledoux, G.E. Rottinghaus, D.P. Shaw, A. Daković, **M. Marković**, The efficacy of raw and concentrated bentonite clay in reducing the toxic effects of aflatoxin in broiler chicks, Poultry Science, 96 (6), 2017, 1651-1658.
<https://doi.org/10.3382/ps/pew408>

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, M. Kragović, A. Petković, D. Krajišnik, J. Milić, M. Mercurio, B. de Gennaro, Adsorption of the mycotoxin zearalenone by clinoptilolite and phillipsite zeolites treated with cetylpyridinium surfactant, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 151, 2017, 324-332.
<http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.12.033>
2. **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, Journal of Molecular Liquids, 222, 2016, 711-716.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.127>

Rad u međunarodnom časopisu (M23)

1. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, M. Stojanović, V. Dondur, M. Kragović, Z. Gulišija, Adsorpcija aflatoxina B₁ na prirodnim alumosilikatima - koncentratu montmorilonita i zeolitu, Hemijska industrija, 70 (5), 2016, 519-524.
<https://doi.org/10.2298/HEMIND150515058M>

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

1. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, A. Petković, M. Mercurio, B. de Gennaro, A. Langella, Adsorption of ochratoxin A by surfactant modified phillipsite, 7th Slovenian-Serbian-Croatian Symposium on Zeolites, Ljubljana, Slovenia, May 25-27, 2017, Proceedings, pp. 103-106.

2. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, M. Kragović, M. Mercurio, B. de Gennaro, Lj. Damjanović, Adsorption of zearalenone on surface modified zeolites – clinoptilolite and phillipsite, 6th Croatian-Slovenian-Serbian Symposium on Zeolites, Šibenik, Croatia, October, 1-3, 2015, Proceedings, pp. 81-84.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

1. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, D. Krajišnik, J. Milić, M. Mercurio, Adsorption of mycotoxins by unmodified and modified phillipsite, 10th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Cracow, Poland, June 24-29, 2018, Book of Abstracts, pp. 61-62.
2. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, M. Mercurio, P. Cappelletti, L. Catalanotti, A. Langella, M. Kragović, B. de Gennaro, Aflatoxin B₁ adsorption by phillipsite- and chabazite-rich tuffs, 9th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Belgrade, Serbia, June 8-13, 2014, Book of Abstracts pp. 139-140.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Марија Марковић

Број индекса 2011/0301

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Функционализација филипсита цетилпиридијум-хлоридом и
хексадецилтриметиламонијум-бромидом и његова потенцијална примена

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Марија Марковић

Број индекса 2011/0301

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Функционализација филипсита цетилпиридинијум-хлоридом и
хексадецилтриметиламонијум-бромидом и његова потенцијална примена

Ментор др Љиљана Дамјановић-Василић, редовни професор
др Александра Даковић, научни саветник

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Функционализација филипсита цетилпиридинијум-хлоридом и
хексадецилтриметиламонијум-бромидом и његова потенцијална примена

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.