

„ RUDARSTVO 2023“

14. simpozijum sa međunarodnim učešćem

Održivi razvoj u energetici i rudarstvu

11. Savetovanje sa međunarodnim učešćem

ZBORNİK RADOVA

PROCEEDINGS

**Zlatibor
30. maj - 2. jun 2023.**

ZBORNİK RADOVA/ PROCEEDINGS

Organizatori:

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina
Privredna komora Srbije

Izdavač / Publisher

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Urednik / Editor

Miroslav Ignjatović

Štampa / Printed by

Akadska izdanja, Beograd

Tiraž / Copies

180

Beograd, 30. maj 2023

14. Simpozijum „Rudarstvo 2023“

Održivi razvoj u rudarstvu i energetici

NAUČNI ODBOR

dr Dragan Radulović, ITNMS, Beograd; dr Miroslav Ignjatović, Privredna komora Srbije; Beograd; dr Vladimir Šiljkut, JP EPS; Prof.dr Mirko Gojić, Metalurški fakultet, Sisak; prof.dr Grozdanka Bogdanović, Tehnički fakultet; dr Maja Grbić, Elektrotehnički institut “Nikola Tesla”; dr Branislav Marković, ITNMS, Beograd; prof. dr Jovica Sokolović, Tehnički fakultet, Bor; prof. dr Predrag Jovančić, RGF, Beograd; dr Slavica Mihajlović, ITNMS, Beograd; dr Dragana Ranđelović, ITNMS, Beograd; dr Vladimir Jovanović, ITNMS, Beograd; Prof. Snežana Ignjatović, RGF, Beograd; dr Nevad Ikanović, JP Elektroprivreda BiH, prof.dr Omer Musić, RGG fakultet, Tuzla; dr Zajim Hrvat, JP Elektroprivreda BiH; Prof.dr Marina Dojčinović, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd; dr Edin Lapandić, JP Elektroprivreda BiH, dr Rada Krgović, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; dr Aleksandra Patarić, ITNMS, Beograd; dr Vladan Kašić, ITNMS, Beograd; dr Branko Petrović, JPEPS, Ogranak RB; Kolubara; mr Jadranka Todorović, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; mr Šefik Sarajlić, RMU Đurđevik; dr Dimšo Milošević, RiT „Ugljevik“, Ugljevik; dr Milisav Tomić, JP EPS, Ogranak RB Kolubara; mr Žarko Nestorović, JPEPS, Ogranak HE Đerdap

PROGRAMSKI ODBOR

dr Miroslav Ignjatović, Privredna komora Srbije; Ljubinko Savić, Privredna komora Srbije; Gordana Tomašević, JP EPS; dr Nikola Vuković, ITNMS; Vladimir Vukojević, NIS Gaspromneft; Nataša Malenčić, NIS Gaspromnjeft; Andrea Radonjić, Rio Tinto; Jovica Radisavljević, Zijin Bor Copper doo Bor; Bojan Rakić, JP EPS, Ogranak HE Đerdap, Miliša Jovanović, EMS ad; Prof. dr Milanka Negovanović, RGF, Beograd; Slobodan Mitić, JP PEU, Resavica; Ivan Filipov, rudnik Kovin; Drago Vasović, rudnik Veliki Majdan; Momčilo Dugalić, Jelen Do; Mr Šahbaz Lapandić, rudnik mrkog uglja Banovići

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

622(082)
502/504(082)

СИМПОЗИЈУМ са међународним учешћем "Рударство" (14 ; 2023 ; Златибор)

Održivi razvoj u rudarstvu i energetici : zbornik radova / 14. simpozijum sa međunarodnim učešćem "Rudarstvo 2023" = Sustainable development in mining and energy : proceedings = 14th Symposium with International Participation "Mining 2023", Zlatibor 30. maj - 2. jun 2023. ; [organizatori Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina [i] Privredna komora Srbije] ; [urednik, editor Miroslav Ignjatović]. - Beograd : Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, 2023 (Beograd : Akademska izdanja). - 401 str. : ilustr. ; 25 cm

Tiraž 180. - Bibliografija uz većinu radova. - Abstracts.

ISBN:978-86-80420-27-1

а) Рударство -- Зборници б) Животна средина -- Заштита -- Зборници

COBISS.SR-ID:116330505

RUDARSTVO I PROBLEMI NJEGOVOG PRESTRUKTURIRANJA, POVRŠINSKI MODIFIKOVANI ZEOLITI - EFIKASNI ADSORBENTI EMERGENTNIH ZAGAĐIVAČA

Danijela Smiljanić, Aleksandra Daković, Marija Marković,
Milena Obradović i Milica Ožegović

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Apstrakt

Površinski modifikovani prirodni zeoliti sa katjonskim surfaktantima su se pokazali kao obećavajući adsorbenti za uklanjanje emergentnih zagađivača - nesteroidnih antiinflamatornih lekova (diklofenak, ibuprofen, naproksen i ketoprofen). Nelinarni oblik adsorpcionih izoterma kao i adsorpcioni kapaciteti (Q_{max} vrednosti iz Langmirovog modela) poslužili su da se izvedu zaključci o mehanizmu adsorpcije i uticaju izbora polaznog materijala, tipa i količine surfaktanta na adsorpciju odabranih lekova.

1. Uvod

Razvoj naprednih analitičkih tehnika omogućio je detekciju širokog spektra prirodnih i sintetičkih organskih supstanci u životnoj sredini. Ovi potencijalni zagađivači (npr farmaceutici, steroidni hormoni, proizvodi za ličnu negu, pesticidi, itd.), bez dobro poznatih efekata na životnu sredinu, obično se nazivaju emergentni zagađivači (EZ) ^{1,2}. Zbog intenzivne upotrebe u humanoj i veterinarskoj medicini, farmaceutici su pronašli različite puteve u vodenu sredinu (preko efluenta iz tradicionalnih postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda, netretirane otpadne vode iz farmaceutske industrije i bolničkih ustanova, neregularnog odlaganja lekova iz domaćinstava, kao i izlučivanja lekova i njihovih metabolita) ³⁻⁶. Nesteroidni antiinflamatorni lekovi (NSAIL) se koriste za lečenje groznice i različitih bolnih stanja (glavobolja, zubobolja, reumatski bol, itd.) ⁷. Lekovi ove grupe (poput diklofenaka, ibuprofena, ketoprofena, naproksena, acetilsalicilne kiseline i drugih) su najveća grupa farmaceutika koja se može kupiti bez recepta lekara ⁸, pa su posledično i najčešće detektovani lekovi u vodi ^{1,9}. Koncentracije NSAIL u otpadnim vodama se razlikuju u zavisnosti od tipa vodene sredine i mogu varirati od nekoliko ng/L (morska voda) do čak nekoliko mg/L (efluenti iz farmaceutske industrije) ^{1,3,9-13}. Za uklanjanje farmaceutskih supstanci iz voda ispitivano je više različitih tehnika poput fotodegradacije, flokulacije, biorazgradnje, naprednih procesa oksidacije itd ⁵. Međutim većina ovih postupaka iziskuje visoke troškove. Stoga, rešenja koja mogu smanjiti troškove prečišćavanja vode igraju važnu ulogu ne samo u poboljšanju kvaliteta vode, već i dostupnosti tretmana vode ¹⁴. Adsorpcioni procesi, korišćenjem različitih adsorbenata, su veoma perspektivni u tretmanu otpadnih voda, prvenstveno zbog jednostavnog dizajna, netoksičnosti i niske cene ^{15,16}. Ova činjenica podstiče na pronalaženje novih, lako dostupnih, jeftinijih adsorbenata, kao

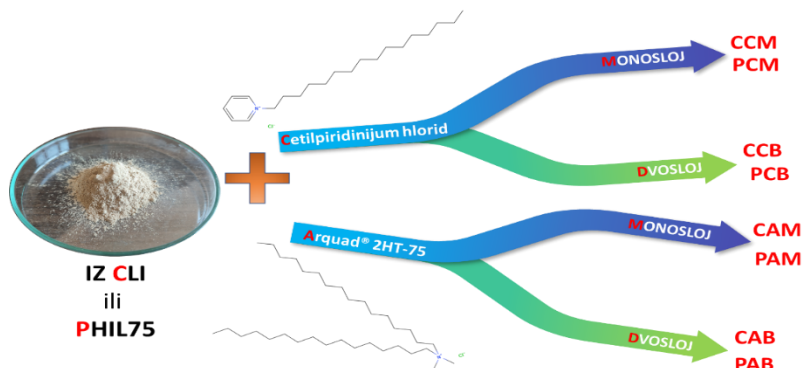
što su nemodifikovani i/ili površinski modifikovani prirodni zeoliti. Prirodni zeoliti su aluminosilikatni minerali, sa trodimenzionalnom strukturom koja se sastoji od SiO_4 i AlO_4 tetraedara povezanih preko zajedničkih atoma kiseonika, pri čemu se obrazuju šupljine i kanali koje mogu zauzeti katjoni, molekuli vode i/ili mali molekuli^{17,18}. Izomorfna supstitucija Si sa Al čini da zeolitska rešetka ima negativno naelektrisanje, koje se kompenzuje vanmrežnim katjonima, dajući zeolitima sposobnost za razmenu jona. Glavne prednosti upotrebe prirodnih zeolita za proces prečišćavanja vode su: njihova rasprostranjenost, niska cena, visok kapacitet katjonske izmene, i dobra fizičko-hemijska stabilnost¹⁹. Međutim, zbog negativno naelektrisane i hidrofilne površine, prirodni zeoliti nemaju afinitet za adsorpciju anjonskih vrsta i hidrofobnih molekula. Modifikacija katjonskim surfaktantima menja njihovu površinu, dajući kompozite poznatije kao površinski modifikovani prirodni zeoliti (PMPZ)^{20,21}. U zavisnosti od količine surfaktanta (određene u odnosu na spoljni kapacitet katjonske izmene - SKKI) koji se koristi za funkcionalizaciju, moguće je promeniti površinsko naelektrisanje polaznog materijala. Tako, pri količinama surfaktanta, ispod ili jednako SKKI, dolazi do promene naelektrisanja površine iz negativnog u neutralno pri čemu se dobija hidrofobna površina formiranjem monosloja surfaktanta i na taj način se dobijaju aktivni centri za adsorpciju hidrofobnih molekula. Sa povećanjem količine katjonskog surfaktanta, površina postaje pozitivno naelektrisana, formiranjem dvosloja surfaktanta, i formiraju se aktivna mesta za adsorpciju anjonskih vrsta. Dodatno, ovi kompoziti su veoma interesantni adsorbenti za primenu u tretmanu voda jer imaju afinitet da adsorbuju različite kategorije zagađivača: katjone, anjone, organska jedinjenja (benzen, toluen, hlorofenol, boje, pesticidi, farmaceutici, mikotoksini itd.), pa čak i patogene^{14,15,22-25}.

U ovom radu biće ukratko sumirana efikasnost kompozita dobijenih kombinovanjem dva različita tufa bogata zeolitom (klinoptilolitom ili filipsitom) sa dva surfaktanta, cetilpiridinium hlorid (C) i Arquad® 2HT-75 (A) (Slika 1). Prvi surfaktant ima jedan, a drugi dva ugljovodonična lanca. Prirodni zeoliti su modifikovani sa surfaktantima u količinama potrebnim za formiranje monosloja ili dvosloja na površini zeolita. Sintetisani kompoziti su testirani za adsorpciju aktivnih farmaceutskih supstanci - diklofenak natrijum (DCF), ibuprofen natrijum (IBU), naproksen natrijum (NAP) i ketoprofen (KET) (Tabela 1). Rezultati adsorpcije su diskutovani u zavisnosti od fizičko-hemijskih osobina ispitivanih lekova, ali i polaznog minerala, količine surfaktanta i tipa surfaktanta korišćenog za modifikaciju.

2. Eksperimentalni deo

Detaljan opis modifikacije tufova bogatih zeolitom, kao i karakterizacija polaznih materijala i pripremljenih kompozita dati su u literaturi¹⁹. Ukratko, geomaterijali korišćeni za pripremu kompozita su: tuf bogat filipsitom iz oblasti Kampanja (Italija, komercijalni naziv PHIL75) koji u sebi sadrži 58% zeolita (44% filipsita, 10% šabazita i 4% analcima) i tuf bogat klinoptilolitom iz Eskişehir (Turska, komercijalni naziv IZ CLI) koji sadrži 79% minerala klinoptilolita. Polazne mineralne sirovine modifikovane

su katjonskim surfaktantima A (koji poseduje dva hidrofobna/ugljovodonična lanca) ili sa C (jedan ugljovodonični lanac) u količinama ekvivalentnim 100% od vrednosti SKKI zeolita (formiranje monosloja) i 200% SKKI (formiranje dvosloja) (Slika 1).



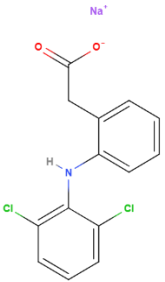
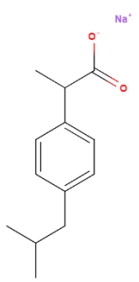
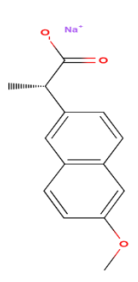
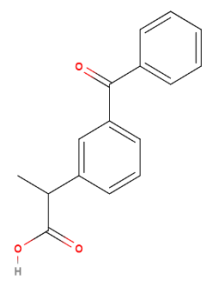
Slika 1. Shematski prikaz modifikacije prirodnih mineralnih sirovina sa različitim količinama katjonskih surfaktanata, strukturne formule surfaktanata (C i A), kao i nazivi dobijenih kompozita.

Polazne sirovine i pripremljeni kompoziti okarakterisani su metodama termijske analize (termogravimetrija i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija), infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom, i određivanjem zeta potencijala, potvrđujući uspešnu modifikaciju površine oba polazna minerala¹⁹. Modifikovanjem mineralnih sirovina sa dva katjonska surfaktanta, pri čemu su korišćene količine surfaktanta neophodne za pripremu monosloja i dvosloja, dobijeni su sledeći kompoziti: CCM, CCB, CAM, CAB, PCM, PCB, PAM i PAB. Troslojna imena kompozita su izvedena tako da se prvo slovo odnosi na polazni zeolitom bogat tuf (P za PHIL75, C za IZ CLI), drugo na surfaktant (C ili A), i treće na količinu surfaktanta (M za monosloj, B za dvosloj od engleske reči *Bilayer*) (Slika 1).

Pripremljeni kompoziti su testirani za adsorpciju četiri leka analitičke čistoće (proizvođač Sigma-Aldrich): diklofenak natrijum (DCF), ibuprofen natrijum (IBU), naproksen natrijum (NAP) i ketoprofen (KET). Strukturne formule, kao i fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih lekova su prikazani u Tabeli 1.^{19,26} Eksperimenti adsorpcije lekova na PMPZ su rađeni prema proceduri opisanoj u literaturi. Ukratko, osnovni rastvori lekova (1000 mg/L) su napravljeni u metanolu, a zatim su pripremljeni radni rastvori dodavanjem odgovarajućih količina metanolnog rastvora svakog leka 0,01 M rastvoru fosfatnog pufera podešenog na pH 6,5. Za određivanje adsorpcionih izoterma, početne koncentracije leka su bile u opsegu od 2-100 mg/L. Eksperimenti su izvođeni odmeravanjem 5 mg svakog od kompozita u plastične epruvete od 15 mL u koje je zatim dodato 10 mL rastvora leka u različitim koncentracijama. Epruvete su stavljene na šejker na 60 min, i nakon isteka reakcionog vremena, centrifugirane najpre 2 min na 3000 o/min, a supernatant je

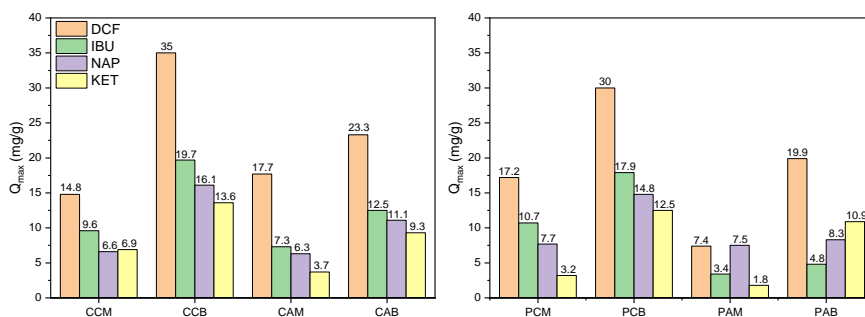
sakupljen i dodatno centrifugiran 4 min na 13500 o/min. Polazne, kao i neadsorbovane koncentracije lekova su određivane tečnom hromatografijom viskih performansi (HPLC).

Tabela 1. Strukturne formule i osnovne fizičko-hemijske karakteristike²⁶ odabranih lekova: diklofenak natrijuma, ibuprofen natrijuma, naproksen natrijuma i ketoprofena.

NSAIL	Diklofenak natrijum	Ibuprofen natrijum	Naproksen natrijum	Ketoprofen
Strukturalna formula				
M (g/mol)	318,18	228,26	252,24	254,28
²⁶ pKa	4,24	4,38	4,15	4,07
²⁶ logK _{ow}	4,51	3,97	3,18	3,12

3. Rezultati i diskusija

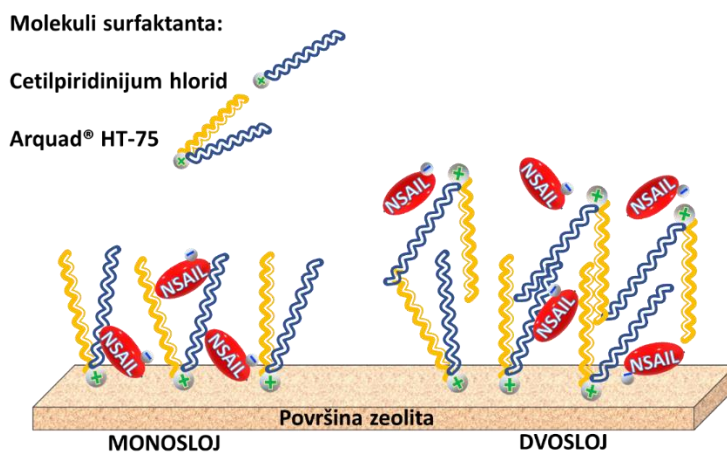
Rezultati adsorpcije pokazali su da pripremljeni PMPZ imaju dobar afinitet za lekove NSAIL grupe. Eksperimenti adsorpcije DCF, IBU, NAP i KET na pripremljenim kompozitima dati su u vidu adsorpcionih izoterma. Kada se na PMPZ adsorbuju niskopolarni organski molekuli (kao što su NSAIL) oblik dobijenih izoterma može sugerisati mehanizam adsorpcije, tako da u slučaju linearnih izoterma mehanizam adsorpcije sugerise hidrofobne interakcije između adsorbata i organske faze koju čine surfaktanti na površini zeolita, dok nelinearne izoterme ukazuju na to da osim hidrofobnih interakcija postoje i dodatne interakcije odgovorne za adsorpciju ovih molekula²⁷. Dobijene nelinearne izoterme za NSAIL su fitovane matematičkim modelima od kojih su najveći korelacioni koeficijenti dobijeni za Langmirov model^{19,28}. Maksimalne adsorbovane količine lekova (Q_{max}) (mg adsorbovanog leka po gramu adsorbenta) iz Langmirovog modela grafički su predstavljene za svaki lek i kompozit na Slici 2.



Slika 2. Grafički prikaz Q_{\max} vrednosti iz Langmirovog modela primenjenog za fitovanje izotermi adsorpcije DCF, IBU, NAP i KET na površinski modifikovanim prirodnim zeolitima. Vrednosti uzete iz radova Smiljanić i sar., 2020¹⁹; i Smiljanić i sar., 2021

Rezultati prikazani na Slici 2 mogu poslužiti za izvođenje više zaključaka o tome kako na adsorpciju lekova utiču odabir polaznog materijala, količina i tip surfaktanta, kao i osobine lekova koji se adsorbuju.

Na osnovu Q_{\max} vrednosti dobijenih za adsorpciju izabranih lekova može se videti da adsorpcioni kapacitet kompozita za testirane lekove u većini slučajeva opada po sledećoj pravilnosti: CCB > CAB > CCM > CAM, odnosno PCB > PAB > PCM > PAM. Generalno, veći kapaciteti adsorpcije su dobijeni kada je kao polazni materijal korišćen IZ CLI, najverovatnije zbog većeg sadržaja zeolita u tufu. Takođe, uočava se da povećanje količine surfaktanta na površini zeolita pozitivno utiče na adsorpciju lekova. Najbolji rezultati su postignuti u slučaju kompozita kod kojih je formiran dvosloj.



Slika 3. Shematski prikaz orijentacije molekula surfaktanata kod kompozita sa formiranim monoslojem i dvoslojem, kao i potencijalna aktivna mesta za adsorpciju NSAIL.

Hemijska struktura surfaktanata korišćenih za modifikaciju takođe utiče na adsorpciju lekova. Surfaktant C poseduje jedan ugljovodonični lanac i aromatični prsten u svojoj strukturi, dok surfaktant A ima dva ugljovodonična lanca (Slika 1). Na osnovu adsorpcije lekova može se zaključiti da u većini slučajeva kompoziti pripremljeni sa C imaju bolju adsorpciju od kompozita sa A (npr. CCB vise od CAB), najverovatnije kao posledica povoljnije orijentacije ugljovodoničnih lanaca C u odnosu na dva ugljovodonična lanca u strukturi A. Takođe, π - π interakcije aromatičnih prstenova prisutnih u strukturi lekova i strukturi C, dodatno utiču na adsorpciju lekova²⁹. Surfaktant A, sa dva ugljovodonična lanca, usled sternih efekata, se drugačije orijentiše na površini zeolita, što se ogleda u smanjenju adsorpcije lekova na PAM, takođe prisustvo dva ugljovodonična lanca može povećati gustinu dvosloja što može otežati hidrofobne interakcije između molekula lekova i surfaktanata u dvosloju i smanjiti njihovu adsorpciju što se vidi u slučaju adsorpcije IBU na kompozitu PAB^{19,28}. Odstupanje od uočene pravilnosti kod kompozita PAM i PAB pri adsorpciji lekova, sugerije da kada je tuf bogat filipsitom (niži Si/Al odnos) kombinovan sa A, uprkos pozitivnom površinskom naelektrisanju (potvrđenom merenjem zeta potencijala) i sposobnosti da adsorbuje lekove, ne postiže tako visoke adsorpcije kao one dobijene modifikovanim zeolitima sa C, što sugerije da tip strukture zeolita i surfaktanta na površini imaju presudan uticaj na adsorpciju leka²⁷.

Drugi važni faktori koji utiču na adsorpciju su svojstva adsorbata, kao što su rastvorljivost u vodi i polarnost. DCF, KET, IBU i NAP su niskopolarni, hidrofobni molekuli i na osnovu pKa (Tabela 1) postoje u anjonskom obliku pri ispitivanom pH. Različita adsorpcija lekova od strane PMPZ može biti posledica razlika u njihovoj hemijskoj strukturi. Svaka funkcionalna grupa u strukturi leka, prema njenom polaritetu, doprineće ukupnoj hidrofobnosti molekula leka izraženoj kao $\log K_{ow}$ (K_{ow} je odnos koncentracija rastvorene supstance između vode i oktanela). Vrednosti $\log K_{ow}$ za DCF, IBU, NAP i KET (Tabela 1) sugeriju sledeći redosled hidrofobnosti: DCF>IBU>NAP>KET. Sa Slike 2 se vidi da za većinu kompozita adsorpcija opada po istoj pravilnosti: DCF>IBU>NAP>KET. Ovo potvrđuje da hidrofobnost leka znatno utiče na adsorpciju, i objašnjava zašto se najhidrofobniji od testiranih lekova (DCF) adsorbuje u najvećim količinama.

Ove činjenice, zajedno sa nelinearnošću adsorpcionih izoterma, ukazuju na kompleksan mehanizam adsorpcije lekova. U slučaju kompozita koji imaju formiran monosloj, anjonski molekuli leka se mogu adsorbovati zahvaljujući elektrostatičkoj interakciji sa katjonskim „glavama“ surfaktanata adsorbovanim direktno na površinu zeolita, kao i hidrofobnim interakcijama između ugljovodoničnih lanaca surfaktanata i hidrofobnog dela molekula leka. U slučaju dvosloja, pored ovih interakcija, dolazi i do jonske izmene na spoljnoj strani dvosloja što utiče na povećanje adsorpcije (Slika 3)³⁰.

4. Zaključak

Prirodni zeolitom bogati tufovi (klinoptilolit i filipsit) modifikovani su sa katjonskim surfaktantima sa jednim ugljovodoničnim lancem (cetilpiridinium hlorid) i sa dva ugljovodonična lanca (Arquad® 2HT-75) u količinama neophodnim za dobijanje monosloja i dvosloja. Pripremljeni kompoziti su testirani za adsorpciju lekova, i na osnovu dobijenih nelinearnih adsorpcionih izoterma zaključeno je da se mehanizam adsorpcije razlikuje kod kompozita sa formiranim monoslojem i dvoslojem. Veća adsorpcija kompozita sa formiranim dvoslojem objašnjena je dodatnim interakcijama između anjonskog oblika molekula leka i pozitivno naelektrisanih „glava“ surfaktanata u dvosloju. Razlike u adsorpcionim kapacitetima poslužile su i za diskusiju uticaja izbora polazne mineralne sirovine i tipa surfaktanta na adsorpciju, ali i uticaj fizičko-hemijskih osobina odabranih lekova. Zadovoljavajuća adsorpcija lekova na kompozitima, jednostavan proces modifikacije, zastupljenost i niska cena polaznih mineralnih sirovina, čini ove kompozite obećavajućim adsorbentima emergentnih zagađivača.

Zahvalnica

Rad je realizovan u okviru projekta 451-03-47/2023-01/200023 finansiranog sredstvima Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije.

Literatura

1. Loos, R. *et al.* EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res* **47**, 6475–6487 (2013).
2. Petrovic, M., Eljarrat, E., Lopez De Alda, M. J. & Barceló, D. Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data. *Anal Bioanal Chem* **378**, 549–562 (2004).
3. Pluciennik-Koropczuk, E. Non-Steroid Anti-Inflammatory Drugs in Municipal Wastewater and Surface Waters/ Niesterooidowe Leki Przeciwpalane W Ściekach Mieskich I Wodach Powierzchniowych. *Civil And Environmental Engineering Reports* **14**, 63–74 (2015).
4. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. Á., Prados-Joya, G. & Ocampo-Pérez, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* **93**, 1268–1287 (2013).
5. Tiedeken, E. J., Tahar, A., McHugh, B. & Rowan, N. J. Monitoring, sources, receptors, and control measures for three European Union watch list substances of emerging concern in receiving waters – A 20 year systematic review. *Science of the Total Environment* **574**, 1140–1163 (2017).
6. Vieno, N. & Sillanpää, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. *Environ Int* **69**, 28–39 (2014).
7. Burian, M. & Geisslinger, G. COX-dependent mechanisms involved in the antinociceptive action of NSAIDs at central and peripheral sites. *Pharmacol Ther* **107**, 139–154 (2005).
8. Sousa, J. C. G., Ribeiro, A. R., Barbosa, M. O., Pereira, M. F. R. & Silva, A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J Hazard Mater* **344**, 146–162 (2018).

9. Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A. & Barceló, D. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ Int* **36**, 15–26 (2010).
10. Loos, R. *et al.* EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental Pollution* **157**, 561–568 (2009).
11. Terzić, S. *et al.* Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Science of the Total Environment* **399**, 66–77 (2008).
12. Coelho, A. D., Sans, C., Esplugas, S. & Dezotti, M. Ozonation of NSAID: a biodegradability and toxicity study. *Ozone Sci Eng* **32**, 91–98 (2010).
13. Lolić, A. *et al.* Assessment of non-steroidal anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in seawaters of North of Portugal: Occurrence and environmental risk. *Science of the Total Environment* **508**, 240–250 (2015).
14. Reeve, P. J. & Fallowfield, H. J. 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**, 253–261 (2018).
15. Apreutesei, R. E. *et al.* Surfactant-modified natural zeolites for environmental applications in water purification. *Environ Eng Manag J* **7**, 149–161 (2008).
16. Kyzas, G. Z., Fu, J., Lazaridis, N. K., Bikiaris, D. N. & Matis, K. A. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials. *J Mol Liq* **209**, 87–93 (2015).
17. Inglezakis, V. J. & Zorpas, A. A. *Handbook of natural zeolites. Handbook of Natural Zeolites* (2012). doi:10.2174/97816080526151120101.
18. Smith, J. V. Definition of a zeolite. *Zeolites* **4**, 309–310 (1984).
19. Smiljanić, D. *et al.* Removal of emerging contaminants from water by zeolite-rich composites: A first approach aiming at diclofenac and ketoprofen. *Microporous and Mesoporous Materials* **289**, 110057 (2020).
20. de Gennaro, B., Catalanotti, L., Bowman, R. S. & Mercurio, M. Anion exchange selectivity of surfactant modified clinoptilolite-rich tuff for environmental remediation. *J Colloid Interface Sci* **430**, 178–183 (2014).
21. Sullivan, E. J., Hunter, D. B. & Bowman, R. S. Topological and thermal properties of surfactant-modified clinoptilolite studied by tapping-modeTM atomic force microscopy and high-resolution thermogravimetric analysis. *Clays Clay Miner* **45**, 42–53 (1997).
22. Wang, S. & Peng, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* **156**, 11–24 (2010).
23. Hrenovic, J., Ivankovic, T., Sekovanic, L. & Rozic, M. Toxicity of dodecylpyridinium and cetylpyridinium chlorides against phosphate-accumulating bacterium. *Cent Eur J Biol* **3**, 143–148 (2008).
24. Krajišnik, D., Daković, A., Milić, J. & Marković, M. Zeolites as potential drug carriers. in *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and Pharmaceutical Applications* 27–55 (2018). doi:10.1016/B978-0-12-814617-0.00002-5.
25. Daković, A. *et al.* Adsorption of zearalenone by organomodified natural zeolitic tuff. *J Colloid Interface Sci* **311**, 8–13 (2007).
26. Landry, K. A., Sun, P., Huang, C. H. & Boyer, T. H. Ion-exchange selectivity of diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in ureolyzed human urine. *Water Res* **68**, 510–521 (2015).
27. Marković, M. *et al.* Evaluation of the surfactant/phillipsite composites as carriers for diclofenac sodium. *J Mol Liq* **222**, 711–716 (2016).