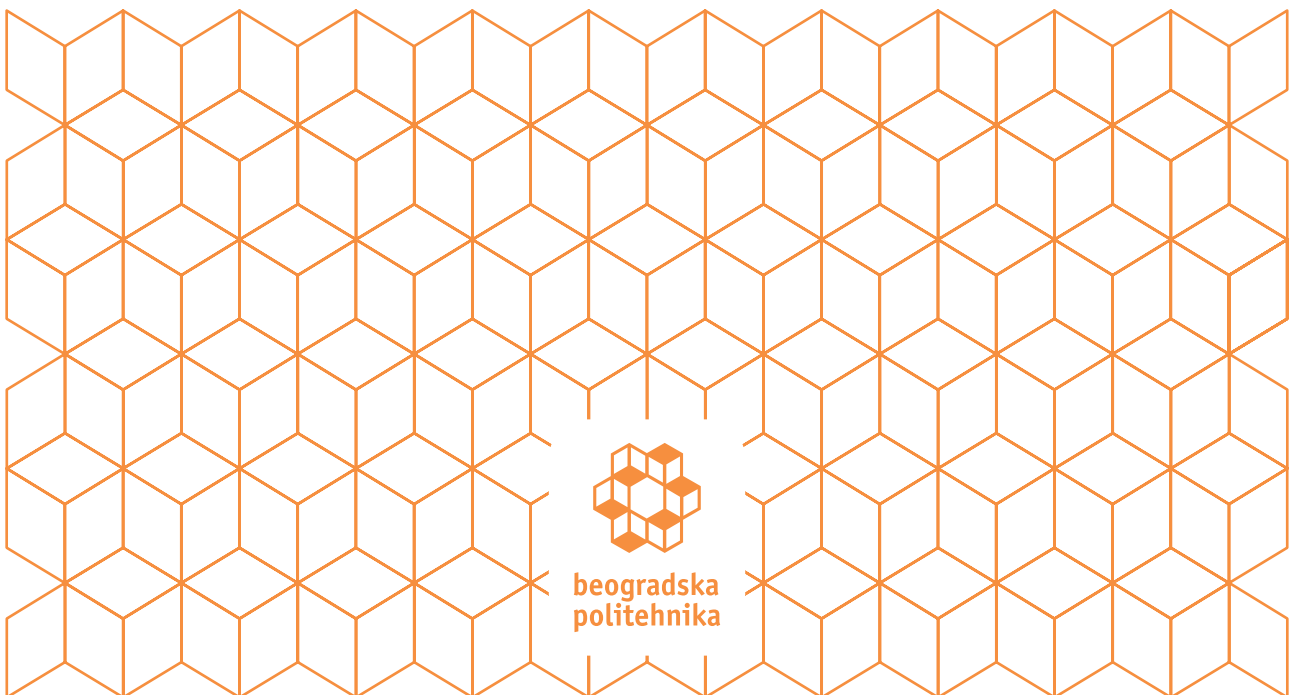




ČETVRTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA 2017

ZBORNİK Politehnika RADOVA 2017

Beograd, 8. decembar 2017. godine




beogradska
politehnika



**ČETVRTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA 2017**

**ZBORNÍK
RADOVA**

Izdavač

VISOKA ŠKOLA STRUKOVNIH STUDIJA
BEOGRADSKA POLITEHNIKA

Za izdavača

prof. dr Marina Stamenović

Urednici sekcija:

mr Vesna Alivojvodić

prof. dr Šimon Đarmati

prof. dr Dragoslav Ugarak

prof. dr Dragutin Jovanović

prof. dr Natalija Simeonović

Tehnička priprema i dizajn korica

prof. mr Duško Trifunović



UKLANJANJE ESTRONA, 17 β -ESTRADIOLA I 17 α -ETINILESTRADIOLA IZ VODE NA AKTIVNIM UGLJENIČNIM TKANINAMA

Danijela Prokić, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, dprokic@tmf.bg.ac.rs
Marija Vukčević, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, marijab@tmf.bg.ac.rs
Ivana Matić Bujagić, VŠSS Beogradska politehnika, imatic@politehnika.bg.ac.rs
Marina Maletić, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, mvukasinovic@tmf.bg.ac.rs
Ana Kalijadis, Institut za nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu, anaudovicic@vinca.rs
Tatjana Đurkić, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, tanjav@tmf.bg.ac.rs

Izvod

Prisustvo estrogenih hormona u vodenim resursima čak i u veoma niskim koncentracijama (reda veličine ng/L) može dovesti do niza funkcionalnih poremećaja kod akvatičnih organizama, kao što su poremećaj u radu endokrinog sistema, smanjenje reproduktivne sposobnosti, pojava feminizacije mužjaka riba. Estrogeni hormoni dospevaju u vodene ekosisteme uglavnom preko komunalnih otpadnih voda, jer ih nije moguće u potpunosti ukloniti u postrojenjima za prečišćavanje. Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti uklanjanja estrogenih hormona (estrone, 17 β -estradiola i 17 α -etinilestradiola) iz vode, korišćenjem aktivnih ugljeničnih tkanina kao sorbenata. Adsorpcione karakteristike ugljeničnih tkanina ispitane su praćenjem zavisnosti adsorpcije hormona od vremena kontakta, početne koncentracije i pH vrednosti rastvora hormona. Na osnovu eksperimentalnih podataka ispitana je kinetika adsorpcije, konstruisane su adsorpcione izoterme i upoređene sa teorijskim modelima.

Ključne reči: adsorpcija, estrogeni hormoni, aktivne ugljenične tkanine

REMOVAL OF ESTRONE, 17 β -ESTRADIOL AND 17 α -ETHINYLESTRADIOL FROM WATER ONTO ACTIVATED CARBON CLOTHES

Abstract

The presence of estrogenic hormones in aquatic resources, even in very low concentrations, can lead to a number of functional disorders in aquatic organisms, such as disorders of the endocrine system, reduction in reproductive capacity and the feminization of male fish. Estrogen hormones enter into aquatic ecosystems mainly through municipal wastewater, as they can not be completely removed in purification plants. The aim of this study was to investigate the possibility of using activated carbon cloth as a sorbent for the removal of estrogenic hormones (estrone, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol) from the water. The adsorption properties of carbon clothes were evaluated, and the influence of contact time, initial concentration and pH of the hormone solution on hormone adsorption was tested. Based on the experimental data, the adsorption kinetics were investigated and the adsorption isotherms were constructed and compared with the theoretical models.

Keywords: adsorption, estrogenic hormones, activated carbon clothes

UVOD

Estrogeni hormoni su biološki aktivne supstance, koje nastaju iz holesterola i oslabaju se od strane kore nadbubrežnih žlezda, jajnika, testisa i placente ljudi i životinja (1). Zbog njihovog značajnog uticaja na reproduktivni sistem ljudi i životinja, ova jedinjenja se mogu svrstati u ometajuće komponente endokrinog sistema (2). Nekoliko istraživanja je pokazalo da povišene koncentracije prirodnih i sintetičkih hormona utiču na pojavu feminizacije mužjaka riba, kao što su redukcija veličine testisa (3), uticaj na reproduktivnu sposobnost (4) i druge reproduktivne karakteristike. Povišene koncentracije estrogena takođe mogu biti povezane sa povećanom učestalošću pojave raka dojke kod žena (5) i raka prostate kod muškaraca (6).

Ova jedinjenja dospevaju u vodene ekosisteme uglavnom preko otpadnih voda. Pošto ih postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda ne uklanjaju u potpunosti, efluenti sadrže značajne koncentracije ovih hormona (7). Deponije su takođe izvor organskih zagađujućih materija, između ostalih i hormona. Preko procednih voda deponija hormoni se mogu infiltrirati u dublje slojeve zemljišta i tako kontaminirati podzemne vode (8).

Estrogeni hormoni su do sada, sa manje ili više uspeha, uklanjani iz vode na različite načine, kao što su membranska filtracija, razgradnja različitim biološkim procesima, fotohemijaska oksidacija i sl. Jedan od načina uklanjanja ovih jedinjenja iz vode je i adsorpcija. Neki od materijala koji su do sada korišćeni kao sorbenti su hitin, hitozan, aktivni ugalj, ugljenične nanocevi (9-11).

U ovom radu ispitivana je mogućnost uklanjanja estrogenih hormona iz vode korišćenjem aktivanih ugljeničnih tkanina (AUT) kao sorbenata. Adsorpcione karakteristike AUT su ispitivane praćenjem zavisnosti adsorpcije hormona od vremena kontakta, početne koncentracije i pH vrednosti rastvora hormona. Na osnovu eksperimentalnih podataka ispitana je kinetika adsorpcije, konstruisane su adsorpcione izoterme i upoređene sa teorijskim modelima.

EKSPERIMENTALNI DEO

Ugljenična tkanina, korišćena u ovom radu kao sorbent za uklanjanje estrona, 17β -estradiola i 17α -etinilestradiola iz vode, impregnirana je solima amonijum-hlorida i cink-hlorida pre karbonizacije i aktivacije, koja je vršena ugljen-dioksidom.

Uticaj vremena kontakta na adsorpciju ispitivan je u šaržnom sistemu uz konstantno mešanje (200 o min^{-1}). $0,025 \text{ g}$ ugljenične tkanine je preliveno sa 25 cm^3 rastvora smeše hormona koncentracije 5 mg dm^{-3} . Probe su uzimane na 5, 15, 30, 60, 120, 180 min i 24 h. Za ispitivanje kinetike adsorpcije korišćeni su Lagergrenov model pseudo-prvog reda:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2,303} \right) \cdot t \quad (1)$$

i model pseudo-drugog reda:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2)$$

gde je q_e ravnotežna količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta, q_t količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta u vremenu t , k_1 konstanta brzine pseudo-prvog reda i k_2 konstanta brzine pseudo-drugog reda.

Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju odabranih hormona praćen je na različitim pH vrednostima početnog rastvora (4, 6, 7, 8 i 10), koncentracije 10 mg dm^{-3} . pH vrednosti rastvora podešavane su korišćenjem sirćetne kiseline i amonijaka.

Ispitivanjem adsorpcije hormona pri različitim početnim koncentracijama rastvora (2,5; 5; 7,5; 10 i 12,5 mg dm⁻³) dobijeni su podaci za konstruisanje adsorpcionih izoterma. Korišćene su linearizovane jednačine Lengmirove:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_0} + \frac{1}{Q_0} \cdot C_e \quad (3)$$

i Frojndlihove izoterme:

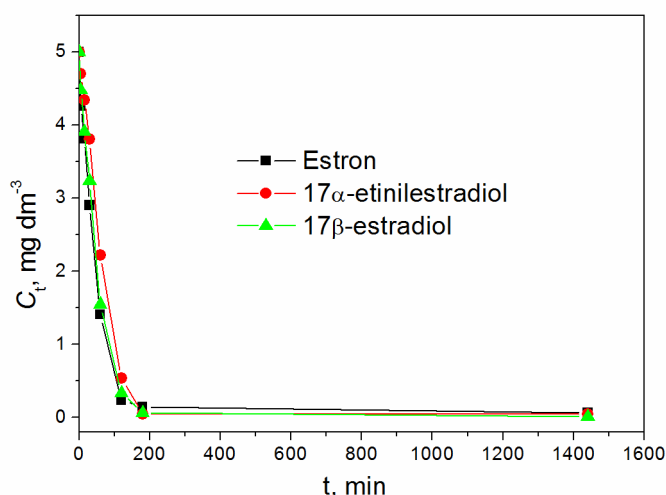
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (4)$$

gde je C_e ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru, q_e ravnotežna količina adsorbata po jedinici mase adsorbenta, Q_0 maksimalni sorpcioni kapacitet, b Lengmirova konstanta, a K_f i n su Frojndlihove empirijske konstante.

Koncentracija odabranih hormona u rastvoru nakon adsorpcije određivana je metodom tečne hromatografije-tandem masene spektrometrije. Razdvajanje hormona je vršeno na tečnom hromatografu Surveyor (Thermo Fisher Scientific, USA), na reverzno-faznoj koloni Zorbax Eclipse XDB-C18, dužine 75 mm, 4.6 mm i.d. i veličine čestica 3.5 μm (Agilent Technologies, USA). Mobilna faza, protoka 0,5 cm³ min⁻¹, se sastojala od metanola i vodenog rastvora mravlje kiseline (0,1%), pri čemu se sadržaj metanola menjao od 75 do 82% u roku od 10 min. Za detekciju i kvantifikaciju hormona korišćen je LCQ Advantage (Thermo Fisher Scientific, USA) maseni spektrometar sa elektrosprej jonskim izvorom i jonskim trapom. Snimanje je vršeno u pozitivnom modu.

REZULTATI I DISKUSIJA

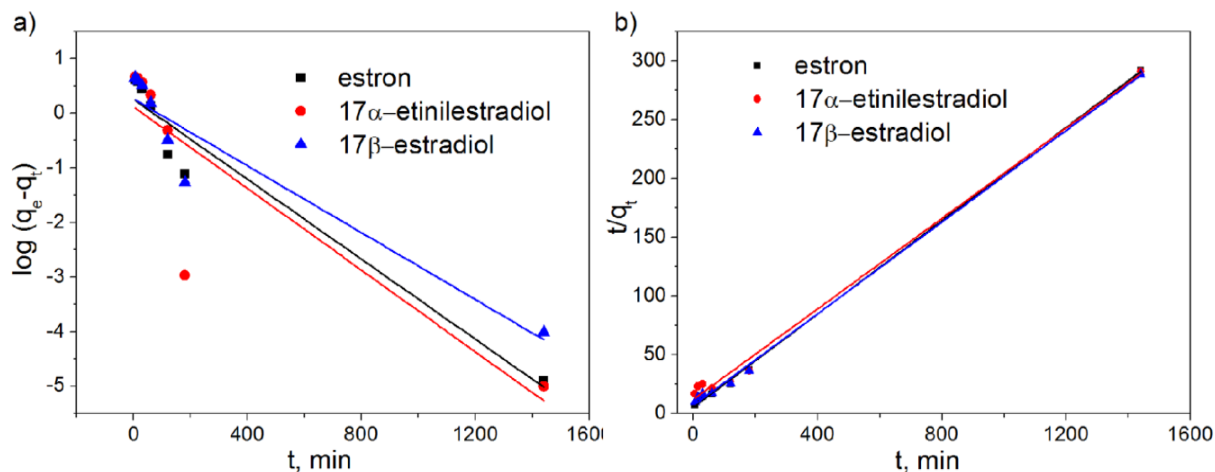
Na slici 1 dat je grafički prikaz koncentracije odabranih hormona u rastvoru tokom vremena adsorpcije. Sa slike se može videti da nakon tri sata dolazi do uspostavljanja ravnoteže, pri čemu je uklonjeno približno 99% hormona iz rastvora početne koncentracije 5 mg dm⁻³.



Slika 1. Koncentracija hormona u rastvoru tokom vremena adsorpcije

Podaci dobijeni ispitivanjem kinetike adsorpcije su upoređeni sa jednačinama brzine pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Slaganje dobijenih eksperimentalnih podataka sa ispitanim kinetičkim modelima prikazano je na slici 2, sa koje se može videti da se eksperimentalni podaci bolje slažu sa

modelom pseudo-drugog reda. Iz odsečka i nagiba linearizovanih jednačina brzine dobijeni su parametri prikazani u tabeli 1. Visoke vrednosti korelacionih faktora ($R^2 > 0,99$) i dobro slaganje eksperimentalnih ($q_{e, \text{exp}}$) i izračunatih ($q_{e, \text{mod}}$) vrednosti ravnotežno adsorbovane količine hormona po jedinici mase adsorbenta, potvrđuju da adsorpcija prati zakon brzine pseudo-drugog reda. Prema vrednostima konstante k_2 uočava se da je brzina adsorpcije estrona najveća, a 17α -etinilestradiol najmanja.

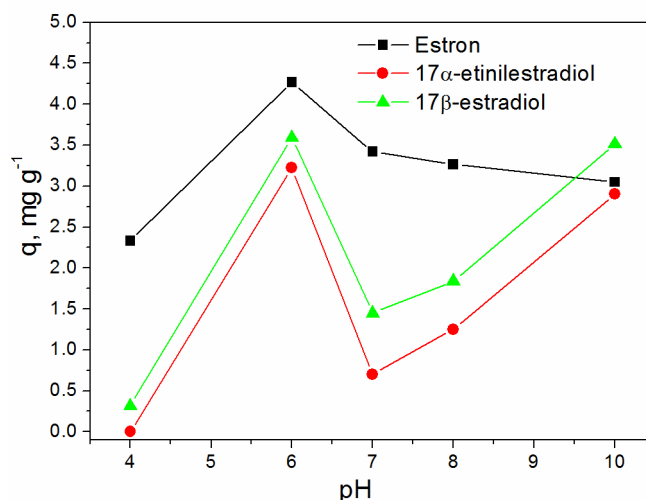


Slika 2. Slaganje eksperimentalnih podataka sa linearizovanim oblikom jednačina brzine: a) pseudo-prvog i b) pseudo-drugog reda, za adsorpciju hormona na AUT

Tabela 1. Parametri kinetike adsorpcije hormona dobijeni primenom Lagergrenovog modela pseudo-prvog i modela pseudo-drugog reda

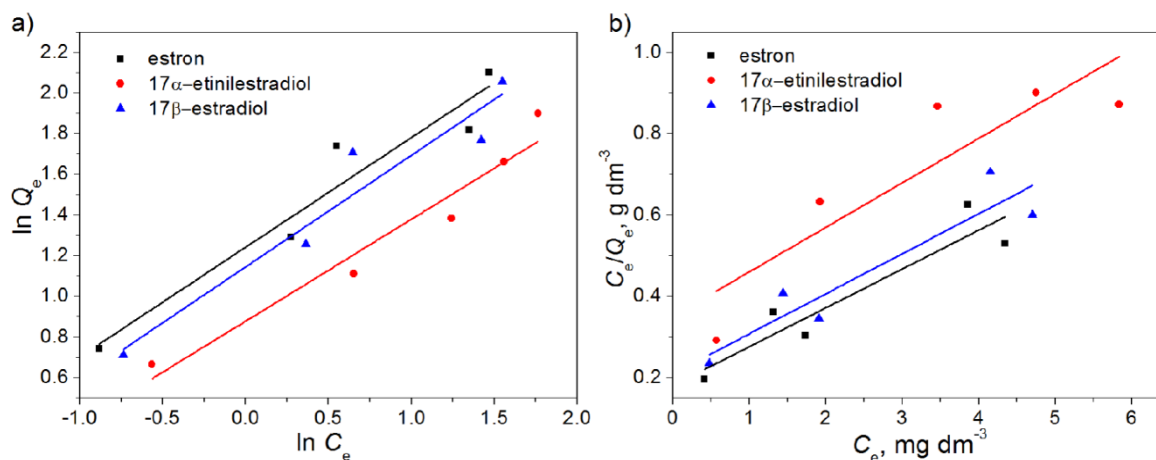
Hormon	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red			$q_{e, \text{exp}}, \text{mg g}^{-1}$
	R^2	k_1, min^{-1}	$q_{e, \text{mod}}, \text{mg g}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$	$q_{e, \text{mod}}, \text{mg g}^{-1}$	
Estron	0,9359	0,0084	1,80	0,9989	0,0074	5,04	4,94
17α -etinilestradiol	0,7165	0,0086	1,38	0,9938	0,0031	5,20	4,95
17β -estradiol	0,8894	0,0070	1,83	0,9983	0,0056	5,13	4,99

Ispitivanje zavisnosti adsorpcije od početne pH vrednosti rastvora hormona prikazano je na slici 3. Za sve ispitivane hormone, najveći adsorpcioni kapacitet je postignut na vrednosti $\text{pH} = 6$, tako da je ta vrednost izabrana kao optimalna vrednost na kojoj treba vršiti adsorpciju.



Slika 3. Grafički prikaz zavisnosti adsorpcije hormona na AUT od pH vrednosti rastvora

Na slici 4 prikazano je slaganje eksperimentalnih podataka, dobijenih nakon adsorpcije odabranih hormona na AUT pri različitim početnim koncentracijama rastvora, sa linearizovanim jednačinama Lengmirove i Frojndlihove izoterme. Eksperimentalni podaci pokazuju bolje slaganje sa Frojndlihovom izotermom.



Slika 4. Slaganje eksperimentalnih podataka sa a) Frojndlihovom i b) Lengmirovom izotermom

Parametri Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme, kao i koeficijenti korelacije dati su u tabeli 2. Vrednosti korelacionih koeficijenata potvrđuju bolje slaganje eksperimentalnih podataka sa Frojndlihovom adsorpcionom izotermom, u odnosu na slaganje sa Lengmirovom adsorpcionom izotermom. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti dobijeni iz Lengmirove izoterme, za sve ispitivane hormone se kreću u opsegu 9,13-10,46 mg g⁻¹, što je uporedivo sa rezultatima prikazanim u literaturi (10, 11).

Tabela 2. Parametri Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme za adsorpciju estrogenih hormona na AUT

Hormon	Frojndlihova ads. izoterma			Lengmirova ads. izoterma		
	R ²	K_f , mg ^{1-1/n} dm ^{3/n} g ⁻¹	1/n	R ²	Q_0 , mg g ⁻¹	b
Estron	0,9074	3,462	0,5396	0,8289	10,46	0,5288
17α-etinilestradiol	0,9328	2,406	0,5015	0,7345	9,13	0,3120
17β-estradiol	0,9036	3,143	0,5492	0,8230	10,15	0,4700

ZAKLJUČAK

Eksperimentalni podaci su pokazali da se prilikom adsorpcije odabranih hormona na aktivnoj ugljeničnoj tkanini ravnoteža uspostavlja nakon 3 h i da se pri tome uklanja približno 99% hormona iz rastvora početne koncentracije 5 mg dm⁻³. Za sve ispitivane hormone najveći adsorpcioni kapacitet je postignut na pH vrednosti 6. Adsorpcija odabranih hormona na aktivnim ugljeničnim tkaninama prati zakon brzine pseudo-drugog reda i pokazuje slaganje sa Frojndlihovom adsorpcionom izotermom. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti aktivne ugljenične tkanine kreću se u opsegu 9,13-10,46 mg g⁻¹, što ih čini dobrim adsorbentima za uklanjanje hormona iz vode.

Zahvalnica: Ovaj rad je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije kroz projekat OI 172007.

LITERATURA

1. Hamid H, Eskicioglu O., Water Res 2012;46:5813–5833.
2. Tomšikova H, Aufartova J, Solich P, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodri J, Nova L., Trends Anal Chem 2012;34:35–58.

3. Tetreault GR, Bennett CJ, Shires K, Knight B, Servos MR, McMaster ME., *Aquat Toxicol* 2011;104:278–290.
4. Rose E, Paczolt KA, Jones AG., *Evol Appl* 2013;6:1160–1170.
5. Moore SC, Matthews CE, Shu XO, Yu K, Gail MH, et al., *J Nat Cancer Inst* 2016;108:1–12.
6. Nelles JL, Hu W-Y, Prins GS., *Expert Rev Endocrinol Metab* 2011;6:437–451.
7. Pal A, Gin KYH, Lin AYC, Reinhard M., *Sci Total Environ* 2010;408:6062–6069.
8. Li WC., *Environ Pollut* 2014;187:193–201.
9. Silva CP, Otero M, Esteves V., *Environ Pollut* 2012;165:38–58.
10. Hartmann J, Beyer R, Harm S., *Environ Proc* 2014;1:87–94.
11. Gao R, Su X, He X, Chen L, Zhang Y., *Talanta* 2011;83:757–764.

CIP- Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије

502/504(497.11)(082)(0.034.2)

628.477(082)(0.034.2)

331.45/.46(082)(0.034.2)

005.6(082)(0.034.2)

7.05(082)(0.034.2)

НАУЧНО-стручни скуп Политехника (4 ; 2017 ; Београд)

Politehnika 2017 [Elektronski izvor] : zbornik radova / Četvrti naučno-stručni skup Politehnika 2017, Beograd, 8. decembar 2017.godine ; [urednici Vesna Alivojvodić ... et al.]. - Beograd : Visoka škola strukovnih studija Beogradska politehnika, 2017 (Beograd : Visoka škola strukovnih studija Beogradska politehnika). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemska zahtevi: Nisu navedeni. - Nasl. sa nasl. ekrana. - Tiraž 220. - Napomene i bibliografske reference uz tekst. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts

ISBN 978-86-7498-074-3

- a) Животна средина - Заштита - Зборници
- b) Отпадне материје - Рециклажа - Зборници
- c) Заштита на раду - Зборници
- d) Управљање квалитетом - Зборници
- e) Дизајн - Зборници

COBISS.SR-ID 252201228



**beogradska
politehnika**



9 788674 980743 >
ISBN 978-86-7498-074-3