



Univerzitet u Novom Sadu
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA
DEPARTMAN ZA PROIZVODNO MAŠINSTVO
Novi Sad, Srbija



MEĐUNARODNA NAUČNA KONFERENCIJA

INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE

ETIKUM 2018

ZBORNİK RADOVA
PROCEEDINGS

NOVI SAD DECEMBAR/DECEMBER 2018

PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
ETIKUM 2018
Novi Sad 2018

Publisher: **UNIVERSITY OF NOVI SAD, FACULTY OF TECHNICAL SCIENCES
DEPARTMENT OF PRODUCTION ENGINEERING
CHAIR OF METROLOGY, QUALITY, FIXTURES, TOOLS AND
ECOLOGICAL ENGINEERING ASPECTS
21000 NOVI SAD, Trg Dositeja Obradovica 6, SERBIA**

Organization of this Conference was approved by Educational-scientific Council of Faculty of Technical Sciences in Novi Sad

Technical treatment and design: Boris AGARSKI,
Milana ILIĆ MIĆUNOVIĆ,
Željko SANTOŠI.

CIP classification:

CIP - Каталогизација у публикацији
Библиотека Матице српске, Нови Сад

621.658.562(082)
502.175(082)

INTERNATIONAL Scientific Conference ETIKUM (12 ; 2018 ; Novi Sad)
Proceedings [Elektronski izvor] / [Scientific Conference with International Participation]
ETIKUM 2018, Novi Sad, 06-08 December 2018. - Novi Sad : Faculty of Technical Sciences,
Department of Production Engineering, 2018

Dostupno i na: <http://www.dpm.ftn.uns.ac.rs/index.php/etikum>. - Nasl. sa naslovnog ekrana. -
Opis zasnovan na stanju na dan 28.11.2018. - Radovi na srp. i engl. jeziku. - Tekst štampan
dvostubačno. - Str. [5-6]: Predgovor / Programski i organizacioni odbor = Foreword /
Programme and Organizing Committee. - Bibliografija uz svaki rad.

ISBN 978-86-6022-123-2

a) Производно машинство - Контрола квалитета - Зборници b) Животна средина -
Контрола квалитета - Зборници
COBISS.SR-ID 326951431

Prokić, D., Vukčević, M., Maletić, M., Janković-Častvan, I., Rusmirović, J., Đurkić T.

HEMIJSKI MODIFIKOVANE AKTIVIRANE UGLJENIČNE TKANINE: KARAKTERIZACIJA POVRŠINE I ADSORPCIJA ESTROGENIH HORMONA

Rezime: Aktivirane ugljenične tkanine su modifikovane sa HCl, HNO₃ ili KOH. Nakon toga, vršena je njihova karakterizacija primenom BET metode, FTIR analize i ispitivanjem tačke nultog naelektrisanja. Rezultati su pokazali da je prilikom modifikacije došlo do promene specifične površine, kiselosti površine, kao i sadržaja oksidnih funkcionalnih grupa. Modifikovane ugljenične tkanine su primenjene za adsorpciju estrona, 17 β -estradiola i 17 α -etinilestradiola. Najveći kapacitet adsorpcije je pokazala AUT modifikovana sa HNO₃, koja ima najveću specifičnu površinu, kao i najveći sadržaj kiselih funkcionalnih grupa. Adsorpcione izoterme su pokazale najbolje slaganje sa Frojndlihovim modelom za estron i 17 α -etinilestradiol, odnosno sa Dubinin-Raduškevič modelom za 17 β -estradiol.

Ključne reči: aktivirane ugljenične tkanine, estrogeni hormoni, adsorpcija

1. UVOD

Steroidni estrogeni su široko rasprostranjeni u životnoj sredini, gde uglavnom dospevaju kroz efluente otpadnih voda iz postrojenja za prečišćavanje [1]. Neke studije su pokazale da povećane koncentracije prirodnih i sintetičkih estrogena u akvatičnoj sredini mogu imati negativan efekat na reproduktivne karakteristike riba [2], kao i na zdravlje ljudi [3]. Za uklanjanje estrogenih hormona iz otpadnih voda koriste se različite metode, a među njima je i adsorpcija, koja ima određene prednosti u poređenju sa drugim metodama, kao što su ekonomičnost, efikasnost, mogućnost ponovne upotrebe sorbenta. Aktivirane ugljenične tkanine (AUT) privlače veliku pažnju kao potencijalni sorbenti, zbog svojih tehnoloških prednosti u poređenju sa tradicionalnim formama aktivnog ugljenika, kao što su brz proces adsorpcije, velika specifična površina, lakše rukovanje [4]. Cilj ovog rada bio je da se izvrši karakterizacija površine hemijski modifikovanih AUT i proceni uticaj modifikacije na adsorpciju hormona estrona (E1), 17 β -estradiola (E2) i 17 α -etinilestradiola (EE2) iz vodenih rastvora.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Hemijska modifikacija AUT

AUT/HNO₃ i AUT/KOH su dobijene zagrevanjem AUT tri sata na temperaturi ~ 80 °C, u rastvoru 5 M HNO₃ i 4 M KOH respektivno, dok je AUT/HCl dobijena potapanjem AUT u 1 M rastvor HCl tri sata, bez zagrevanja. Posle modifikacije, AUT su ispirane u destilovanoj vodi

do konstantne pH vrednosti filtrata i sušene na temperaturi od 110 °C.

2.2 Karakterizacija površine AUT

Adsorpcione i desorpcione izoterme azota su određivane kako bi se dobili podaci o karakteristikama teksture materijala. Izoterme su određivane na temperaturi -196 °C. Specifična površina je određena primenom Braunet-Emmet-Teller (BET) metode. Raspodela veličine pora i zapremina mezopora (V_{meso}) određene su po Barrett, Joyner, Halenda (BJH) metodi za desorpcioni deo izoterme. Zapremina mikropora (V_{mikro}) izračunata je iz α -s grafika.

Određivanje funkcionalnih grupa na površini AUT rađeno je primenom metode infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Ova ispitivanja izvršena su na instrumentu Bomem MB-Series (Hartmann & Braun, Kanada).

Određivanje tačke nultog naelektrisanja (eng. point of zero charge, PZC) rađeno je tako što su uzorci tkanina (po 0,0075 g) potopljeni u 15 ml 0,1 M rastvora NaCl, različitih početnih pH vrednosti. Početna pH vrednost podešavana je pomoću 0,1 M rastvora HCl ili NaOH. Uzorci su čuvani pod azotom, u zatvorenim staklenim bočicama, na sobnoj temperaturi (25 °C), do ustaljenja pH vrednosti (24 h).

2.3 Adsorpcija estrogenih hormona

Ispitivana je adsorpcija E1, E2 i EE2, iz rastvora koncentracije 5 mg dm⁻³, na nemođifikovanoj i modifikovanim AUT, pri početnoj pH vrednosti rastvora 7, sa ciljem da se odredi koji materijal ima najveći sorpcioni kapacitet. Ispitivanje je vršeno u šaržnom sistemu,

tokom 24 h, na sobnoj temperaturi (25 °C), uz konstantno mešanje (200 o min⁻¹).

Na isti način je ispitana i adsorpcija hormona na AUT/HNO₃ kao sorbentu, pri različitim početnim koncentracijama rastvora (2,5; 5; 10; 12,5 i 15 mg dm⁻³), pri čemu su dobijeni eksperimentalni podaci za konstruisanje adsorpcionih izoterma. Korišćeni su linearizovani oblici jednačina Lengmirove:

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

Frojdnlilove:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2)$$

Dubinin-Raduškevič (D-R):

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3)$$

i Temkinove izoterme:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (4)$$

gde je C_e ravnotežna koncentracija sorbata u rastvoru, q_e ravnotežna količina sorbata po jedinici mase sorbenta, Q_0 maksimalni sorpcioni kapacitet, b Lengmirova konstanta, K_f i n su Frojdnlilove empirijske konstante [5], q_m jednoslojni kapacitet, β je aktivacioni koeficijent koji je u vezi sa srednjom sorpcionom energijom, ε je Polanijev potencijal [5], B je Temkinova konstanta vezana za toplotu sorpcije, a A je Temkinova izotermna konstanta [6].

2.4. Analitička metoda

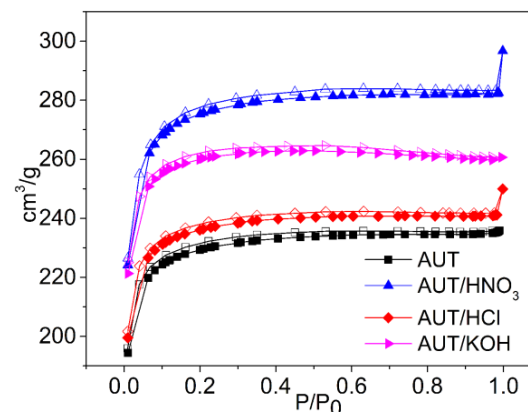
Koncentracija ispitivanih hormona u rastvoru nakon adsorpcije ispitivana je metodom tečne hromatografije u sprezi sa tandem masenom spektrometrijom. Razdvajanje hormona vršeno je na tečnom hromatografu Dionex UltiMate 3000® (Thermo Fisher Scientific, USA). Zorbax Eclipse XDB-C18 kolona (75 mm x 4.6 mm x 3.5 µm) je korišćena za reverzno-fazno razdvajanje. Mobilna faza, konstantnog protoka 0,5 cm³ min⁻¹, se sastojala od metanola i 0,1% vodenog rastvora mravlje kiseline, pri čemu se sadržaj metanola

menjao od 75 do 100% u roku od 10 min. Nakon 15 min početni uslovi su ponovo uspostavljeni i držani tokom narednih 5 min. Detektovanje i kvantifikacija hormona zaostalih u rastvoru nakon adsorpcije vršeno je primenom LTQ XL (Thermo Fisher Scientific, USA) masenog spektrometra sa elektrosprej jonskim izvorom i linearnim jonskim trapom. Snimanje je vršeno u pozitivnom modu.

3. REZULTATI

3.1. Karakteristike teksture

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota ispitivanih uzoraka prikazane su na slici 1. Izoterme za sve materijale pripadaju izotermama tipa I(b) prema IUPAC klasifikaciji, što ukazuje da su svi materijali mikroporozni.



Sl. 1. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota za sve ispitivane materijale

U tabeli 1 prikazane su karakteristike teksture ispitivanih uzoraka. Dobijene vrednosti ukupne zapremine pora (V_{total}) i zapremine mikropora (V_{micro}) potvrđuju da su sve AUT mikroporozne. BET analiza je pokazala da se specifična površina povećava nakon procesa modifikacije, od 3% posle tretmana sa HCl do 20% posle tretiranja sa HNO₃, uz neznatno smanjenje srednjeg prečnika pora kod svih modifikovanih uzoraka.

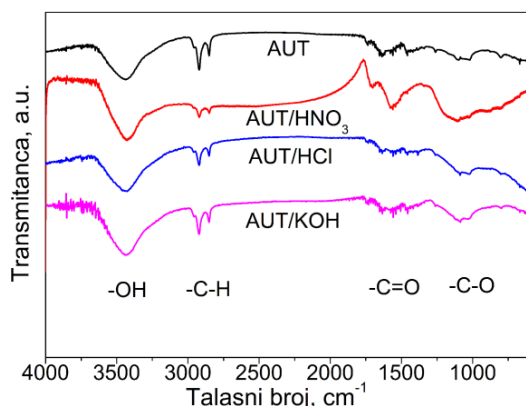
3.2. FTIR spektroskopija

Na slici 2 prikazani su FTIR spektri nemodifikovane i modifikovanih AUT. Kod svih uzoraka prisutna je široka traka na približno 3435 cm⁻¹ koja potiče od vibracija istezanja O–H veze

Tabela 1. Karakteristike teksture ispitivanih materijala

Uzorak	S_{BET} , m ² /g	V_{total} , cm ³ /g	V_{meso} , cm ³ /g	V_{micro} , cm ³ /g	D_{sr} , nm
Nemodifikovana AUT	683,18	0,3646	0,0359	0,3460	2,25
AUT/HNO ₃	820,12	0,4383	0,0558	0,4140	2,19
AUT/HCl	702,76	0,3740	0,0355	0,3570	2,20
AUT/KOH	77061	0,4034	0,0307	0,3950	2,13

karboksilnih ili fenolskih grupa, kao i široka traka u regionu $1000-1200\text{ cm}^{-1}$, koja može biti pripisana C–O istezućim vibracijama etarskih, estarskih ili fenolnih grupa [7]. Intezitet ovih traka je veći kod spektara modifikovanih AUT, što ukazuje da modifikovane AUT sadrže veću količinu kiseoničnih grupa. Ove promene su najizraženije za AUT/HNO₃, a najmanje izražene za AUT/HCl. Glavna karakteristika spektra AUT/HNO₃ je u pojavi jake adsorpcione trake na 1560 cm^{-1} , koja se može pripisati C=O vibracijama istezanja karboksilne grupe, kao i izraženog pika na 1703 cm^{-1} , koji takođe upućuje na formiranje površinskih grupa kao što su karboksilne, estarske ili laktonske [7]. Takođe, može se primetiti da pikovi na 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} , karakteristični za C–H vibracije istezanja metil- ili metilenskih grupa, imaju niži intezitet signala kod modifikovanih AUT, što ukazuje da su neke od alifatičnih grupa oksidisane za vreme tretmana. I ova pojava je najizraženija kod AUT modifikovane sa HNO₃.



Sl. 2. FTIR spektri ugljeničnih tkanina

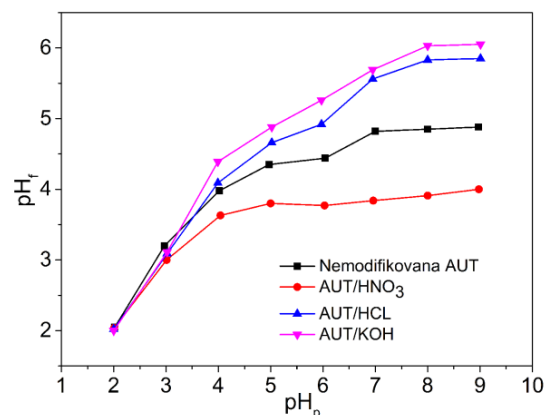
3.3. Tačka nultog naelektrisanja

Na slici 3 prikazana je zavisnost pH vrednosti rastvora $0,1\text{ M NaCl}$ posle uravnoteženja sa uzorcima AUT (pH_f) od početne pH vrednosti rastvora (pH_p). PZC se određuje kao ona vrednost pH_f na kojoj je postignut plato. PZC za nedomifikovanu AUT je na pH 4,9. Modifikacija pomoću HNO₃ povećava kiselost površine (PZC = 4,0), što je u skladu sa rezultatima FTIR analize, koji pokazuju povećanje količine kiselih karboksilnih grupa. Modifikacija sa HCl (PZC = 5,8) i KOH (PZC = 6,0) smanjuje kiselost površine, što ukazuje da kiseonične grupe koje su dobijene modifikacijom ovih materijala imaju bazni karakter.

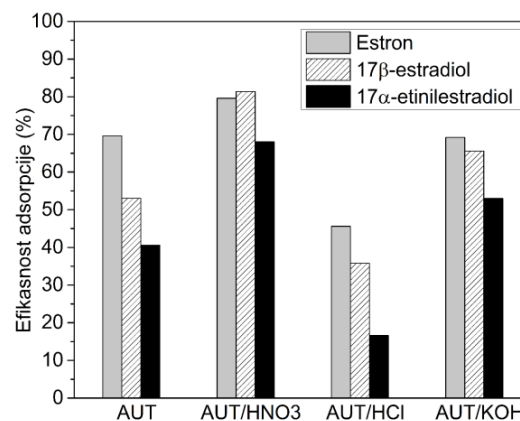
3.4. Adsorpcija estrogenih hormona

Sa slike 4, na kojoj je prikazana efikasnost adsorpcije E1, E2 i EE2 na različitim

materijalima, se može zaključiti da je efikasnost adsorpcije povećana posle tretmana sa HNO₃ i KOH, a da je smanjena posle tretmana sa HCl. Najveća efikasnost postignuta je pri korišćenju materijala AUT/HNO₃. Razlog može biti zato što ovaj material sadrži najviše kiseoničnih funkcionalnih grupa, i/ili zato što ima najveću specifičnu površinu.



Sl. 3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja ispitivanih materijala



Sl. 4. Efikasnost adsorpcije hormona na AUT

AUT/HNO₃ je korišćen kao sorbent za ispitivanje adsorpcije hormona pri različitim početnim koncentracijama rastvora. Eksperimentalni podaci su analizirani korišćenjem Lengmirove, Frojndlihove, D-R i Temkinove izoterme. Lengmirova izoterma se bazira na pretpostavci jednoslojne adsorpcije na homogenoj površini, dok Frojndlihovala podrazumeva heterogenu površinu sorbenta [5,6]. D-R model takođe uključuje heterogenost sorbenta [8]. Temkinova izoterma polazi od pretpostavke da se toplota adsorpcije za sve molekule smanjuje linearno, kako se površina sorbenta pokriva i podrazumeva da se adsorpcija karakteriše uniformnom raspodelom energije veza [9]. Parametri izoterme, kao i koficijenti korelacije,

dati su u Tabeli 2. Eksperimentalni podaci pokazuju bolje slaganje sa Frojndlihovim modelom za hormone E1 i EE2 i sa D-R modelom za hormon E2.

Tabela 2. Parametri adsorpcionih izoterma za adsorpciju estrogenih hormona na AUT

Isotermni modeli	E1	E2	EE2
Lengmir			
Q ₀ (mg/g)	12,658	15,625	9,259
b	0,330	0,171	0,281
R ²	0,950	0,505	0,901
Frojndlih			
K _f (mg ^{1-1/n} dm ^{3/n} g ⁻¹)	3,333	2,195	2,223
1/n	0,559	0,798	0,561
R ²	0,964	0,748	0,922
D-R			
q _m (mg/g)	8,191	10,186	6,392
E (kJ/mol)	1,547	0,827	1,193
R ²	0,869	0,966	0,857
Temkin			
A (L/g)	3,571	1,859	2,575
B (J/mol)	2,890	3,659	2,288
R ²	0,928	0,744	0,861

4. ZAKLJUČAK

Hemijska modifikacija utiče na promenu sastava površinskih funkcionalnih grupa, promenu PZC, kao i na povećanje specifične površine modifikovanih tkanina. Ove promene utiču na adsorpcione osobine ispitivanih materijala. Najbolje rezultate pokazala je tkanina modifikovana sa HNO₃, koja ima najveću specifičnu površinu i najveći sadržaj kiselih funkcionalnih grupa. Parametri adsorpcionih izoterma, kao i koficijenti korelacije pokazuju najbolje slaganje eksperimentalnih podataka sa Frojndlihovim modelom za hormone E1 i EE2 i sa D-R modelom za hormon E2, što ukazuje na to da modeli koji podrazumevaju neku vrstu heterogenosti površine sorbenta bolje objašnjavaju adsorpciju E1, E2 i EE2 na AUT. Maksimalni sorpcioni kapaciteti za sve ispitivane hormone se kreću od 9,26-15,62 mg g⁻¹, što ih čini pogodnim sorbentima za uklanjanje hormona iz vode.

5. ZAHVALNICA

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

6. REFERENCE

[1] Adeel, M., Song, X., Wang, Y., Francis, D., Yang, Y.: *Environmental impact of estrogens*

on human, animal and plant life: A critical review, Environment International, p.p. 107-119, 2017.

- [2] Tetreault, G.R., Bennett, C.J., Shires, K., Knight, B., Servos, M.R., McMaster, M.E.: *Intersex and reproductive impairment of wild fish exposed to multiple municipal wastewater discharges*, Aquatic Toxicology, 104, p.p. 278-290, 2011.
- [3] Nelles, J.L., Hu, W.J., Prins, G.S.: *Estrogen action and prostate cancer*, Expert Review of Endocrinology and Metabolism, 6, p.p. 437-451, 2012.
- [4] Ayranci, E., Duman, O.: *Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth*, Journal of Hazardous Materials, B124, p.p. 125-132, 2005.
- [5] Sari, A., Tuzen, M., Soylak, M.: *Adsorption of Pb(II) and Cr(III) from aqueous solution on Celtek clay*, Journal of Hazardous Materials, 144, p.p. 41-46, 2007.
- [6] Hameed, B.H., Salman, J.M., Ahmad, A.L.: *Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones*, Journal of Hazardous Materials, 163, p.p. 121-126, 2009.
- [7] Goreacioc, T.: *Oxidation and characterization of active carbon AG-5*, Chemistry Journal of Moldova, 10, p.p. 76-83, 2015.
- [8] Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E., Cetisli, H.: *Thermodynamics of Pb²⁺ and Ni²⁺ adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions*, Journal of Colloid and Interface Science, 286, p.p. 43-52, 2005.
- [9] Piccin, J.S., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A.: *Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C red N° 40 binding by chitosan*, 28, p.p. 295 - 304, 2011.

Autori: Danijela Prokić, istraživač-pripravnik, dr Marina Maletic, istraživač-saradnik, dr Jelena Rusmirović, naučni saradnik, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija. Dr Marija Vukčević, naučni saradnik, dr Ivona Janković-Častvan, naučni saradnik, Prof. dr Tatjana Đurkić, redovni profesor, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija.

E-mail: dprokic@tmf.bg.ac.rs
mvukasinovic@tmf.bg.ac.rs
jrusmirovic@tmf.bg.ac.rs
marijab@tmf.bg.ac.rs
icastvan@tmf.bg.ac.rs
tanjav@tmf.bg.ac.rs

ISBN 978-86-6022-123-2



9 788660 221232