



**PETI NAUČNO-STRUČNI  
SKUP POLITEHNIKA**

# **ZBORNİK RADOVA**



**BEOGRADSKA  
POLITEHNIKA**



Beograd, 13. decembar 2019. godine

**Izdavač**

Beogradska politehnika  
Brankova 17, Beograd  
[www.politehnika.edu.rs](http://www.politehnika.edu.rs)

**Za izdavača**

prof. dr Vojkan Lučanin

**Urednici sekcija:**

dr Jelena Drobac  
dr Ivana Matić Bujagić  
dr Svetozar Sofijanić  
dr Aleksandra Nastasić  
dr Nenad Đorđević

**Tehnička priprema i dizajn korica**

Tim Beogradske politehnike

**Dizajn logoa Skupa**

Dušan Borović



## ADSORPCIJA ESTROGENIH HORMONA IZ VODENIH RASTVORA NA RAZLIČITIM UGLJENIČNIM MATERIJALIMA

Danijela Prokić<sup>1</sup>, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta  
Angelina Mitrović<sup>2</sup>, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu  
Ivana Matić Bujagić<sup>3</sup>, VŠSS Beogradska politehnika  
Marija Vukčević<sup>4</sup>, Tehnološko-metalurški fakultet  
Tatjana Đurkić<sup>5</sup>, Tehnološko-metalurški fakultet

**Apstrakt:** U ovom radu vršena je adsorpcija estrogenih hormona (estrone, 17 $\beta$ -estradiola i 17 $\alpha$ -etinilestradiola) na različitim ugljeničnim materijalima, u cilju ispitivanja primenljivosti ovih materijala za uklanjanje estrogenih hormona iz vode. Materijali korišćeni u eksperimentalnom delu ovog rada bili su hemijski modifikovani i nemodifikovani karbon kriogel i ugljenične nanocevi, kao i aktivirani i neaktivirani hidrotermalni ugljenik i aktivirane ugljenične tkanine. Hemijska modifikacija materijala vršena je pomoću KOH, HNO<sub>3</sub> ili HCl. Na osnovu eksperimentalnih podataka ispitana je kinetika adsorpcije, konstruisane su adsorpcione izoterme i upoređene sa teorijskim modelima. Vršena je i desorpcija hormona, da bi se ispitala mogućnost regeneracije adsorbenta. Koncentracija ispitivanih hormona u rastvoru nakon adsorpcije određena je metodom tečne hromatografije - tandem masene spektrometrije. Karakterizacija površine ugljeničnih materijala vršena je primenom BET metode, kao i određivanjem pH-vrednosti vodenih suspenzija materijala, merenih nakon dostizanja ravnoteže (engl. pH slurry). Najveća efikasnost adsorpcije postignuta je na nemodifikovanim ugljeničnim nanocevima, dok su u pogledu desorpcije najbolje rezultate pokazale ugljenične nanocevi modifikovane sa KOH.

**Ključne reči:** ugljenični materijali, estrogeni hormoni, adsorpcija

## ADSORPTION OF ESTROGENIC HORMONES FROM WATER SOLUTION ONTO DIFFERENT CARBON MATERIALS

**Abstract:** Adsorption of estrogenic hormones (estrone, 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol) onto different carbon materials was studied, in order to investigate materials applicability for the removal of these hormones from water. For this purpose, chemically modified and unmodified carbon cryogel and carbon nanotubes, carbonized and activated hydrothermal carbon, as well as activated carbon cloths, were used. Chemical modification of the materials was performed using KOH, HNO<sub>3</sub> or HCl. Based on experimental data, the adsorption kinetics was investigated and the adsorption isotherms were plotted and compared with theoretical models. In order to test the possibility of regeneration of the sorbent, desorption of hormones from the sorbent surface was also examined.

Characterization of carbon materials was conducted by BET method, as well as by determination of the pH value of materials water suspension, measured after the equilibrium was achieved (pH

<sup>1</sup> dprokic@tmf.bg.ac.rs

<sup>2</sup> angelmitrovic@gmail.com

<sup>3</sup> imatic@politehnika.rs, imatic@tmf.bg.ac.rs

<sup>4</sup> marijab@tmg.bg.ac.rs

<sup>5</sup> tanjav@tmf.bg.ac.rs

slurry). The highest adsorption efficiency was achieved using unmodified carbon nanotubes, while in the terms of desorption, the best results were obtained for carbon nanotubes modified with KOH.

**Keywords:** carbon materials, estrogenic hormones, adsorption

## 1. UVOD

Estrogeni hormoni dospevaju u životnu sredinu uglavnom preko komunalnih otpadnih voda. Njihovo prisustvo u životnoj sredini može imati različite negativne efekte na akvatične organizme [1]. Uklanjanje estrogenih hormona iz vode može da se sprovede različitim postupcima, kao što su adsorpcija, membranska separacija, aerobna bioaugmentacija, aerobna i fotolitička degradacija [2,3]. Među ovim metodama, adsorpcija je jedna od najšire korišćenih tehnika zbog svoje ekonomičnosti, jednostavnosti i visoke efikasnosti [4], a odabir odgovarajućeg sorbenta je ključni elemenat za primenu ove metode. Ugljenični materijali su efikasni sorbenti zahvaljujući fizičkim i hemijskim osobinama, kao što su poroznost, velika specifična površina, visok adsorpcioni kapacitet, hemijska stabilnost, sl. [5].

Cilj ovog rada bio je da se ispita mogućnost adsorpcije i desorpcije estrona (E1), 17 $\beta$ -estradiola (E2) i 17 $\alpha$ -etinilestradiola (EE2) uz korišćenje različitih ugljeničnih materijala kao sorbenata, kao i da se proceni uticaj hemijske modifikacije materijala na adsorpciju hormona iz vodenih rastvora.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

### 2.1 Karakterizacija ugljeničnih materijala

U ovom radu korišćeni su različiti ugljenični materijali: ugljenične nanocevi (MWCNT), ugljenični kriogel (CC), karbonizovani (CHTC) i aktivirani (ACHTC) hidrotermalni ugljenik i aktivirana ugljenična tkanina (ACC). Nakon hemijske modifikacije ugljeničnih nanocevi i kriogela u prisustvu HNO<sub>3</sub>, KOH i HCl dobijeni su i sledeći uzorci materijala: MWCNT/HNO<sub>3</sub>, MWCNT/KOH, MWCNT/HCl, CC/KOH i CC/HNO<sub>3</sub>.

Snimanjem adsorpcionih i desorpcionih izoterma azota na temperaturi tečnog azota i obradom dobijenih podataka, dobijene su vrednosti specifične površine (S<sub>BET</sub>), površine mikropora (S<sub>micro</sub>) i mezopora (S<sub>meso</sub>) kao i zapremine mikropora (V<sub>mikro</sub>) ispitivanih materijala.

Određivanje pH vrednosti vodenih suspenzija nakon postizanja ravnoteže (engl. pH slurry) vršeno je tako što su uzorci materijala (0,020 g) potopljeni u 2 ml dejonizovane vode. Uzorci su čuvani pod azotom u zatvorenim plastičnim kivetama na sobnoj temperaturi (25 °C), do ustaljenja pH vrednosti.

### 2.2 Adsorpcija estrogenih hormona

Uticaj vremena kontakta na adsorpciju E1, E2, EE2, ispitivan je u šaržnom sistemu uz konstantno mešanje (200 o min<sup>-1</sup>), pri početnoj pH vrednosti rastvora 7. 0,02 g ugljeničnih materijala preliveno je sa 25 cm<sup>3</sup> rastvora smeše hormona koncentracije 5 mg dm<sup>-3</sup>. 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 masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta,  $q_t$  masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta u vremenu  $t$ ,  $k_1$  konstanta brzine pseudo-prvog reda i  $k_2$  konstanta brzine pseudo-drugog reda.

U ovom radu ispitana je i adsorpcija hormona pri različitim početnim koncentracijama rastvora (2, 4, 6, 8, 10 i 12 mg dm<sup>-3</sup>) uz korišćenje MWCNT/KOH, CC/KOH i ACHTC kao adsorbenata, pri čemu su dobijeni eksperimentalni podaci za konstruisanje adsorpcionih izoterma. Korišćeni su linearizovani oblici jednačina Lengmirove:

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

i Frojndlirove adsorpcione 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 masa adsorbata po jedinici mase adsorbenta,  $Q_0$  maksimalni adsorpcioni kapacitet,  $b$  Lengmirova konstanta,  $K_f$  i  $n$  su Frojndlirove empirijske konstante.

Desorpcija estrogenih hormona sa materijala vršena je smešom metanola i dihlormetana (1:1, v/v). Koncentracija hormona u rastvoru nakon adsorpcije i desorpcije ispitivana je metodom tečne hromatografije (Surveyor, Thermo Fisher Scientific, SAD) u sprezi sa tandem masenom spektrometrijom (LCQ Advantage Thermo Fisher Scientific, SAD). Razdvajanje hormona vršeno je na reverzno-faznoj C18 koloni, a mobilna faza se sastojala iz 75% metanola i 25% (0,1% vodenog rastvora) mravlje kiseline.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Površinske karakteristike ispitivanih materijala prikazane su u tabeli 1.

**Tabela 1.** Površinske karakteristike ispitivanih materijala

Materijal	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	S <sub>micro</sub> , m <sup>2</sup> /g	S <sub>meso</sub> , m <sup>2</sup> /g	V <sub>micro</sub> , cm <sup>3</sup> /g	pH slurry
MWCNT	252,1	16,3	235,8	0,0749	6,06
MWCNT/HNO <sub>3</sub>	258,1	10,0	248,1	0,0761	4,25
MWCNT/KOH	245,9	9,8	236,1	0,0719	8,24
MWCNT/HCl	238,5	7,3	231,2	0,0692	5,96
CC*	620	263	357	0,127	9,68
CC/HNO <sub>3</sub>	/	/	/	/	5,07
CC/KOH	/	/	/	/	5,44
ACHTC	1002	947	55	0,479	4,71
CHTC	213	210	3	0,187	7,53
ACC	820,12	635	/	0,4140	2,27

\* preuzeto iz rada Minović T. 2015. [5]

Kao i što je očekivano, aktivirani ugljeni materijali (ACC i ACHTC) poseduju razvijenu specifičnu površinu sa visokim udelom mikroporoznosti. Karbonizovani hidrotermalni ugljenik ima značajno nižu specifičnu površinu, ali se i on odlikuje prisustvom mikroporoznosti. Karakteristika nemodifikovanih i modifikovanih CC i MWCN je mezoporozna površina. Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 1, može se zaključiti da modifikacija ugljeničnih nanocevi pomoću HNO<sub>3</sub>, KOH ili HCl nema značajnog uticaja na promenu specifične površine i poroznosti ovog materijala, pa se pretpostavlja da ovakva modifikacija ne bi značajno uticala ni na promenu poroznosti kod

ugljeničnog kriogela. Vrednosti pH slurry (tabela 1) ukazuju na razlike u kiselosti površine korišćenih materijala. Modifikacijom materijala sa HNO<sub>3</sub> i HCl dolazi do povećanja kiselosti površine, dok modifikacija sa KOH dovodi ili do porasta kiselosti u slučaju ugljeničnog kriogela, ili do smanjenja kiselosti površine prilikom modifikacije ugljeničnih nanocevi. Takođe, aktivacijom karbonizovanog hidrotermalnog ugljenika dolazi do povećanja kiselosti površine materijala.

Podaci dobijeni ispitivanjem kinetike adsorpcije E1, E2 i EE2 na ugljeničnim materijalima upoređeni su sa jednačinama brzine pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Iz odsečka i nagiba linearizovanih oblika jednačina brzina dobijeni su parametri prikazani u tabeli 2.

**Tabela 2.** Parametri kinetike adsorpcije hormona dobijeni primenom Lagergrenovog modela pseudo-prvog i modela pseudo-drugog reda za hormone E1, E2 i EE2

Materijal	Hor.	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red			q <sub>e exp.</sub> , mg g <sup>-1</sup>
		R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> , min <sup>-1</sup>	q <sub>e, mod.</sub> , mg g <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> , g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	q <sub>e, mod.</sub> , mg g <sup>-1</sup>	
MWCNT	E1	0,998	0,0060	2,04	1	0,0485	6,21	6,18
	E2	0,997	0,0044	3,20	1	0,0577	6,21	6,17
	EE2	0,996	0,0053	2,01	1	0,0401	6,21	6,19
MWCNT/HNO <sub>3</sub>	E1	0,854	0,0060	2,64	1	0,0305	6,17	6,15
	E2	0,671	0,0044	4,11	1	0,0373	6,21	6,16
	EE2	0,997	0,0051	1,92	1	0,0286	6,21	6,15
MWCNT/KOH	E1	0,996	0,0067	1,09	1	0,0212	6,10	6,05
	E2	0,990	0,0067	1,06	0,999	0,0223	6,06	6,01
	EE2	0,976	0,0048	1,06	0,999	0,0179	6,13	6,08
MWCNT/HCl	E1	0,996	0,0064	1,22	1	0,0268	6,06	6,03
	E2	0,994	0,0048	1,43	1	0,0258	6,08	6,07
	EE2	0,990	0,0051	1,42	0,999	0,0249	6,10	6,07
CC	E1	0,992	0,0074	1,98	1	0,0146	6,02	5,96
	E2	0,951	0,0044	1,51	1	0,0165	6,06	6,02
	EE2	0,982	0,0067	1,93	1	0,0138	6,02	5,94
CC/HNO <sub>3</sub>	E1	0,928	0,0071	1,75	0,999	0,0107	5,49	5,42
	E2	0,819	0,0058	1,51	0,999	0,0080	5,52	5,43
	EE2	0,827	0,0055	1,56	0,999	0,0079	5,46	5,37
CC/KOH	E1	0,956	0,0078	1,71	0,999	0,0096	6,13	6,04
	E2	0,929	0,0067	1,61	0,998	0,0079	6,17	6,05
	EE2	0,935	0,0064	1,57	0,999	0,0124	6,17	6,08
ACHTC	E1	0,990	0,0071	2,65	1	0,0081	6,21	6,12
	E2	0,987	0,0055	2,48	0,992	0,0069	6,25	6,14
	EE2	0,994	0,0058	3,13	0,999	0,0055	6,17	6,05
CHTC	E1	0,987	0,0078	3,91	0,910	0,0015	3,42	3,10
	E2	0,988	0,0083	4,36	0,694	0,0005	3,77	2,84
	EE2	0,988	0,0074	4,11	0,640	0,0005	3,57	2,71
ACC	E1	0,998	0,0074	3,57	0,993	0,0027	4,02	3,77
	E2	0,997	0,0076	3,13	0,996	0,0049	4,02	3,87
	EE2	0,985	0,0058	2,08	0,996	0,0057	3,56	3,44

\*q<sub>e exp</sub> ravnotežna masa hormona po jedinici mase adsorbenta, dobijena eksperimentalno

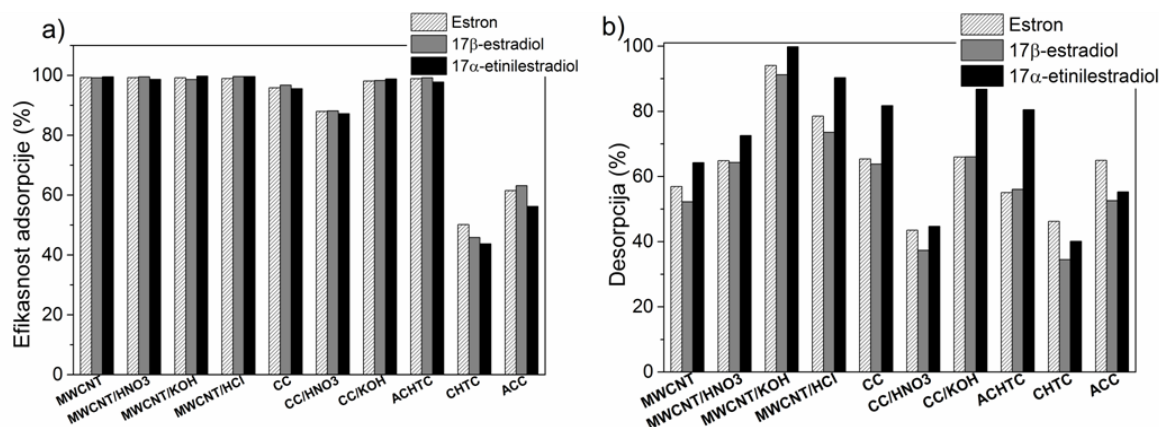
\*q<sub>e mod</sub> ravnotežna masa hormona po jedinici mase adsorbenta dobijena modelom

Uzimajući u obzir vrednosti koeficijenta korelacije (R<sup>2</sup>) i upoređivanjem eksperimentalnih vrednosti ravnotežnih masa hormona po jedinici mase adsorbenta, sa onima dobijenim odgovarajućim modelima, može se zaključiti da se adsorpcija hormona na ispitivanim materijalima

pokorava zakonu brzine pseudo-drugog reda. Dobijene vrednosti konstante brzine  $k_2$ , ukazuju da je adsorpcija brža na materijalima koji poseduju izraženu mezoporoznost (MWCN i CC), dok su za mikroporozne materijale (ACC i CHTC) niske vrednosti konstante brzine verovatno posledica otežane difuzije hormona kroz mikropore.

Upoređivanjem površinskih karakteristika (tabela 1) i eksperimentalnih vrednosti ravnotežnih masa hormona po jedinici mase adsorbenta (tabela 2), zaključuje se da promena kiselosti površine, uzrokovana promenom funkcionalnih grupa na površini nakon modifikacije, nema značajnog uticaja na adsorpcione karakteristike materijala. S druge strane, adsorpcija hormona na ugljeničnim materijalima je efikasnija što je udeo mezoporoznosti veći.

Na slici 1 prikazana je efikasnost adsorpcije i desorpcije hormona na ispitivanim materijalima. Postignuta je veoma visoka efikasnost uklanjanja hormona (98-100%), sem na ACC i CHTC, kod kojih je efikasnost oko 50% (slika 1a). U pogledu desorpcije hormona, najbolji rezultat dobijen je za MWCNT/KOH, gde je procenat desorpcije iznosio 91,27-99,81%, dok je sa površine CHTC desorbovano samo 34,51- 46,23% adsorbovanih hormona (slika 1b). Za razliku od adsorpcije, primena naknadnih tretmana, modifikacije i aktivacije materijala, ima značajnog uticaja na proces desorpcije a time i na mogućnost primene materijala.



**Slika 1.** Efikasnost a) adsorpcije i b) desorpcije hormona na ispitivanim materijalima

**Tabela 3.** Parametri Lengmirove i Frojndlihove adsorpcione izoterme za adsorpciju E1, E2 i EE2 na MWCNT/KOH, CC/KOH i ACHTC

Materijal	Hormon	Frojndlihova ads. izoterma			Lengmirova ads. izoterma		
		$R^2$	$K_f$ , $\text{mg}^{-1/n} \text{dm}^{3/n} \text{g}^{-1}$	$1/n$	$R^2$	$Q_0$ , $\text{mg g}^{-1}$	$B$
MWCNT/KOH	E1	0,972	26,15	0,612	0,734	21,74	4,600
	E2	0,991	24,09	0,558	0,892	20,00	5,188
	EE2	0,981	21,07	0,519	0,970	17,54	7,125
CC/KOH	E1	0,992	31,66	0,623	0,925	25,64	4,333
	E2	0,974	22,09	0,487	0,978	16,67	10,000
	EE2	0,972	19,67	0,473	0,945	17,54	7,125
ACHTC	E1	0,997	17,32	0,430	0,935	18,18	7,250
	E2	0,990	14,88	0,391	0,983	15,39	8,401
	EE2	0,989	10,75	0,338	0,940	14,29	4,660

Parametri Frojndlihove i Lengmirove adsorpcione izoterme za adsorpciju E1, E2 i EE2 na MWCNT/KOH, CC/KOH i ACHTC dati su u tabeli 3. Ravnotežni podaci dobijeni pri adsorpciji E2 na uzorcima CC/KOH pokazuju dobro slaganje sa oba modela, dok se kod adsorpcije hormona na ostalim uzorcima materijala, može zaključiti da eksperimentalni podaci pokazuju bolje slaganje sa

Frojdlihovim modelom. Maksimalni adsorpcioni kapaciteti dobijeni iz Lengmirove izoterme, za sve ispitivane hormone se kreću u opsegu 14,29-25,64 mg g<sup>-1</sup>. Najveći adsorpcioni kapacitet za E1 pokazao je CC/KOH, dok je MWCNT/KOH pokazao najveći adsorpcioni kapacitet za E2 i EE2.

#### 4. ZAKLJUČAK

Adsorpcija hormona na ispitivanim ugljeničnim materijalima prati zakon brzine pseudo-drugog reda i brža je kod mezoporoznih materijala. Adsorpcija ispitivanih hormona kod većine materijala pokazuje bolje slaganje sa Frojdlihovom adsorpcionom izotermom, a dobijeni maksimalni adsorpcioni kapaciteti kreću se u opsegu 14,29-25,64 mg g<sup>-1</sup>. Pokazano je da naknadni tretmani materijala, hemijska modifikacija i aktivacija, nemaju značajnog uticaja na efikasnost adsorpcije, dok prave značajnu razliku u efikasnosti desorpcije hormona. Iako većina ispitivanih materijala pokazuje visoku efikasnost u adsorpciji hormona (98-100%), ugljenične nanocevi modifikovane pomoću KOH se izdvajaju kao materijal izbora za adsorpciju ispitivanih hormona iz vode zbog visoke efikasnosti adsorpcije i desorpcije, kao i visokog maksimalnog adsorpcionog kapaciteta.

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

#### LITERATURA

- [1] Adeel, M.; Song, X.; Wang, Y.; Francis, D.; Yang, Y.: Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review, *Environ Int*, 99. (2017)., pp. 107-119, 0160-4120
- [2] De Mes, T.; Zeeman, G.; Lettinga, G.: Occurrence and fate of estrone, 17 $\beta$ -estradiol and 17 $\alpha$ -ethynylestradiolin STPs for domestic wastewater, *Rev Environ Sci Bio/Technology*, 4. (2005)., pp. 275-311, 1569-1705
- [3] Vymazal. J.; Březinová, T.; Koželuh, M.: Occurrence and removal of estrogens, progesterone and testosterone in three constructed wet lands treating municipal sewage in the Czech Republic, *Sci Total Environ*, 536. (2015) ., pp. 625-631, 0048-9697
- [4] Tang, P.; Sun, Q.; Suo, Z.; Zhao, L.; Yang, H.; Xiong, X.; Pu, H.; Gan, N.; Li, H.: Rapid and efficient removal of estrogenic pollutants from water by using beta- and gamma-cyclodextrin polymers, *Chem Eng J*, 344. (2018) ., pp. 514-523, 1385-8947
- [5] Minović, T.Z.; Gulicovski, J.J.; Stoilković, M.M.; Jokić, B.M.; Živković, Lj. S.; Matović, B.Z.; Babić, B.M.: Surface characterization of mesoporous carbon cryogel and its application in arsenic (III) adsorption from aqueous solutions, *Microporous Mesoporous Mater*, 201. (2015)., pp. 271-276, 1387-1811





**BEOGRADSKA  
POLITEHNIKA**



ISBN: 978-86-7498-081-1



9 788674 980811