

DUŠAN K. STOŠIĆ¹
VERA T. DONDUK¹
VLADISLAV A. RAC²
VESNA M. RAKIĆ²
JOANNA S. ZAKRZEWSKA³

¹Univerzitet u Beogradu,
Fakultet za fizičku hemiju,
Beograd

²Univerzitet u Beogradu,
Poljoprivredni fakultet, Zemun

³Institut za opštu i fizičku
hemiju, Beograd

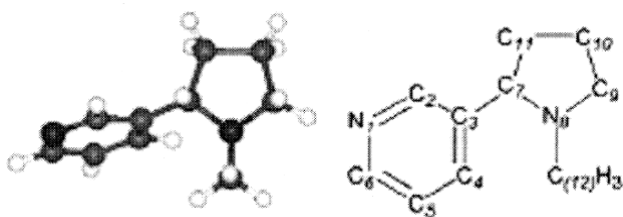
NAUČNI RAD

633.71:547.94:661.183.6:54-145.2

ADSORPCIJA NIKOTINA IZ VODENIH RASTVORA NA RAZLIČITIM VRSTAMA ZEOLITA*

U ovom radu ispitivana je adsorpcija nikotina iz vodenih rastvora na različitim zeolitima (klinoptilolitu, ZSM-5 i β zeolitu) kao i na aktivnom uglju visoke specifične površine; na 298 K. Dobijeni rezultati prikazani su u formi adsorpcionih izoterma: količina adsorbovanog nikotina u funkciji od ravnotežnih koncentracija nikotina. Ovi podaci dobijeni su iz određivanja količine nikotina preostale u vodenoj fazi, metodom UV spektroskopije. Najveće količine adsorbovanog nikotina utvrđene su na aktivnom uglju i β zeolitu (~ mmol/g). Iz ¹³C NMR spektara snimljenih iz suspenzije: čvrsti adsorbent – vodeni rastvor nikotina, utvrđen je atom ugljenika preko koga se molekuli nikotina najverovatnije vezuju sa površinama zeolita.

Nikotin je najpoznatiji alkaloid duvana koji se u najvećoj meri nalazi u listu ove biljke; međutim, u malim količinama može se izdvojiti i iz paradajza, krompira, zelenog bibera i iz listova koke. Nikotin je heterociklično jedinjenje čiji je ime po IUPAC konvenciji (S)-3-(1-Methyl-2-pyrrolidinyl)pyridine, a molekul je prikazan na slici 1.



Slika 1. Strukturna formula molekula nikotina
Figure 1. The formula of nicotine molecule

Nikotin je uljasta, bezbojna ili bledo žuta tečnost sa slabim mirisom piridina, koja se meša sa vodom u svim odnosima zbog izraženog vezivanja molekula nikotina sa molekulima vode vodoničnim vezama: svaki molekul nikotina gradi vodonične mostove sa dva molekula vode [1]. Međutim, verovatno je najpoznatija osobina nikotina ta da je ta supstanca odgovorna za nastanak i razvijanje zavisnosti od duvana; smatra se da je biološki mehanizam zavisnosti istovetan onome u slučaju heroina ili kokaina [2]. Može se reći da je nikotin visokotoksična supstanca koja šteti zdravlju čoveka i mnogih životinjskih vrsta.

*Rad saopšten na skupu "Peti seminar mladih istraživača", Beograd, decembar 25–26, 2006.

Adresa autora: D. Stošić, Fakultet za fizičku hemiju, Studentski trg 12, 11000 Beograd

E-mail: dule@ffh.bg.ac.yu

Rad primljen: Decembar 25, 2006.

Rad prihvaćen: Mart 12, 2007.

U malim količinama deluje kao stimulans jer podstiče lučenje adrenalina; međutim, u većim količinama deluje kao nervni otrov koji izazova opštu paralizu. Poznato je da je smrtonosna doza manja nego u slučaju mnogih poznatih otrova, za odraslog čoveka ona iznosi 40–60 mg, što je manje nego u slučaju strihnina (75 mg) ili arsenika (100–200 mg) [2]. Izneti podaci jasno ukazuju da je prisustvo nikotina u životnom okruženju, vazduhu i vodi, opasno i nepoželjno.

Međutim, kada se razmotre podaci poznati o rastvorljivosti nikotina u vodi, kao i o ogromnim količinama duvanskog otpada koje dospevaju u okruženje iz industrijske proizvodnje cigareta, postaje jasno da se prisustvo nikotina može očekivati u površinskim i podzemnim vodenim tokovima.

Zbog toga su mnoge nadležne i stručne komisije obratile pažnju na problem prisustva nikotina u životnoj okolini. Na primer, Evropska unija je proglasila nikotin "opasnom i rizičnom supstancom" svojom regulativom iz 1999. godine. Potom je prisustvo nikotina u okruženju zvanično potvrđeno, najpre od strane naučne javnosti (prolećni skup Američkog hemijskog društva 2000. godine), a potom i od zvaničnih ustanova: američke Agencije za zaštitu okoline (EPA) 2004. i 2005. godine [3,4]; kao i od ministarstava pojedinih evropskih država [5].

Dakle, naučna javnost je već izvestan broj godina suočena sa problemom uklanjanja nikotina iz životne sredine. Dosadašnji pokušaji se mogu svrstati u tri osnovna pravca:

– hemijska transformacija nikotina (katalitička oksidacija) [6];

– mikrobiološka degradacija nikotina, koja se vrši primenom bakterija kao što su *Escherichia coli* ili *Pseudomonas* [7]; dobijen je procenat degradacije do 90%;

– adsorpcija na čvrstim adsorbentima. Podaci su malobrojni, objavljeni su pokušaji uklanjanja nikotina adsorpcijom na jono–izmenjivačkim smolama [8].

Među ostalim poznatim čvrstim adsorbentima, izdvajaju se zeoliti; međutim, u dostupnoj literaturi nema podataka o pokušajima adsorpcije nikotina na ovim čvrstim sistemima. Struktura zeolita nastaje povezivanjem $(\text{SiO}_4)^{4-}$ i $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tetraedara, koji su povezani preko kiseonikovih atoma. Ove primarne izgrađivačke jedinice daljim povezivanjem daju sekundarne jedinice, i konačno nastaju trodimenzionalne prostorno mrežaste strukture karakteristične za pojedine tipove zeolita. Zbog neutralizacije negativnog naelektrisanja u $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedru u strukturu se ugrađuju hidratizirani katjoni, ulazeći u šupljine i kanale, gde pokazuju značajnu pokretljivost. Na zeolitima postoje različita i brojna aktivna mesta na kojima adsorpcija može da se dogodi, što sve čini ove materijale izuzetno efikasnim adsorbentima [9].

U ovom radu je ispitivana adsorpcija vodenog rastvora nikotina na nekoliko različitih tipova zeolita: klinoptilolitu, ZSM-5 zeolitu i β zeolitu. Klinoptilolit je prirodni zeolit sa sistemom pravolinijskih kanala uzduž a i c osa, međusobno normalnih [10]. ZSM-5 $(\text{Na}^+_n (\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}]^-)$ takođe je zeolit koji sadrži pravolinijske kanale, međusobno povezane cik-cak kanalima [11]; dok je β zeolit $([\text{Na}^+_7] [\text{Al}_7\text{Si}_{57} \text{O}_{128}]^-)$ sastavljen od međusobno normalnih pravolinijskih kanala, koji su ispresecani sinusoidalnim kanalima [11]. Najširi otvori u ovim strukturama imaju dimenzije od $0,4 \times 0,7$ nm, $0,6 \times 0,6$ nm i $0,76 \times 0,64$ nm u slučaju klinoptilolita, ZSM-5 i β zeolita, respektivno.

Rastvor nikotina je takođe adsorbovan na aktivnom uglju velike specifične površine, kako bi adsorpcione sposobnosti ispitivanih zeolita bile upoređene sa onima dobijenim na čvrstom materijalu koji je poznat kao efikasan u svrhu adsorpcije velikog broja polutanata iz vode [12]. Međutim, kako je aktivni uglj veoma skup i teško ga je regenerisati, poželjno je zaminiti ga nekim drugim adsorbentom.

Adsorpcija nikotina ispitivana je metodama UV i NMR spektroskopije, dobijeni rezultati upoređeni su sa toplotama adsorpcije ranije određenim metodom mikrokalorimetrije [13].

EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu, korišćen je nikotin p.a. kvaliteta (Merck). Rastvaranje nikotina do koncentracije 0,03 M vršeno je dejonizovanom vodom.

Zeoliti na kojima je izvršena adsorpcija bili su: klinoptilolit (rudnik Zlatokop, Vranje, sastava: $(\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}) (\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}) n\text{H}_2\text{O}$); HZSM-5 zeolit (Zeolyst), ispitivani su uzorci sa $\text{Si}/\text{Al} = 15, 40$ ili 140 ; β zeolit, dobijen iz Institut de Recherches sur la Catalyse, Lyon, France, $\text{Si}/\text{Al} = 43$. Takođe, nikotin je adsorbovan i na uzorcima CuZSM-5 i FeZSM-5 zeolita koji su dobijeni postupcima jonske izmene iz Cu(II)-acetata i FeCl_2 , respektivno. Količine ugrade-

nih metala su u slučaju ovih uzoraka: 1,2% i 1,7% (CuZSM-5-1 i CuZSM-5-2) i 0,45% (uzorak FeZSM-5).

Specifične površine navedenih zeolita su $S_{\text{BET}} = 50 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ kod klinoptilolita; i $400 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ u slučaju ZSM-5 i β zeolita [12]. Aktivni uglj (Aldrich) korišćen u ovom radu ima specifičnu površinu $S_{\text{BET}} = 1600 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

Adsorpcione izoterme nikotina, u formi: količina adsorbovanog nikotina u funkciji ravnotežne koncentracije (N_{ads} vs $c_{\text{ravnotežno}}$) su dobijene na 298 K. Ravnotežne koncentracije nikotina i količine adsorbovanog nikotina su određivane metodom UV spektroskopije, snimanjem spektra u UV oblasti (200–400 nm) i očitavanjem vrednosti apsorpcije na talasnoj dužini maksimuma $\lambda = 260$ nm. Korišćen je UV-VIS GBC CiUltra 10e spektrofotometar, primenjena brzina snimanja bila je 200 nm/min.

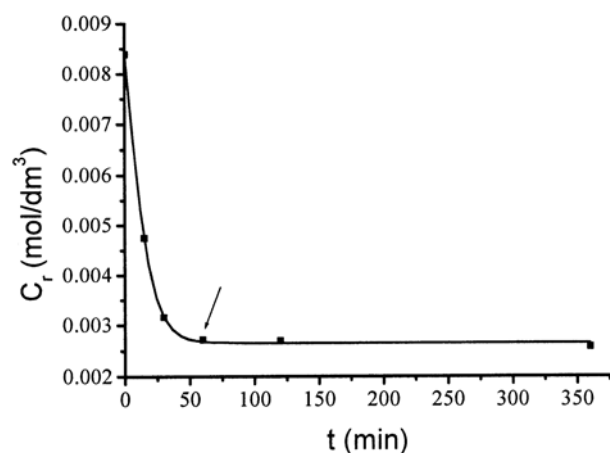
U tipičnom eksperimentu, ponovljeni su uslovi iz već pomenutih eksperimenata mikrokalorimetrije [13]: u 1,5 ml vode dodata je određena masa zeolita i željena količina nikotina. Posle mešanja koje je trajalo 60 minuta, tečna i čvrsta faza razdvojene su ultracentrifugiranjem (minispin Eppendorf), i količina preostalog nikotina u rastvoru određena merenjem apsorpcije na 260 nm. Važno je napomenuti da je svaka tačka na izotermi: N_{ads} vs $c_{\text{ravnotežno}}$ dobijena iz pojedinačnog eksperimenta izvedenog na ovaj način. Vreme kontakta čvrste i tečne faze, koje je za svaku tačku dobijenih izotermi trajalo 60 minuta, određeno je iz posebnog eksperimenta: preostala koncentracija nikotina u rastvoru u kome je bila ista količina nikotina i HZSM-5 zeolita određivana je posle 15, 30, 60, 120 i 360 minuta.

Eksperimenti ^{13}C NMR spektroskopije tečnog stanja urađeni su na Bruker MSL 400 spektrometru. Svi spektri snimljeni su pod istim uslovima: napravljena je suspenzija od 100 mg čvrstog adsorbenta, 1,5 ml vode i 1,5 ml rastvora 0,03 M nikotina.

PRIKAZ REZULTATA I DISKUSIJA

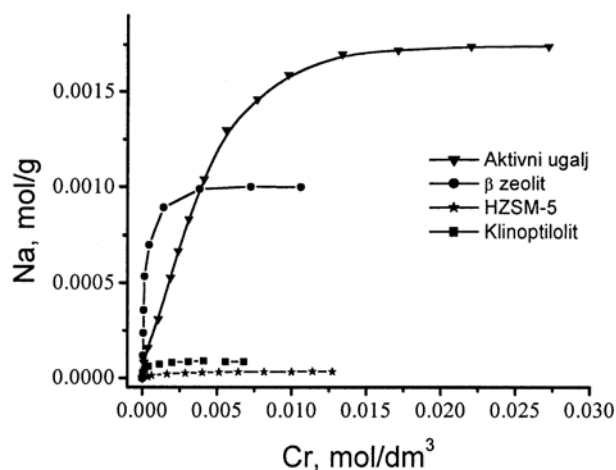
Slika 2 pokazuje koncentracije nikotina preostale u rastvoru posle različitih vremena kontakta zeolit – tečni rastvor nikotina u suspenziji, za slučaj HZSM-5 zeolita. Sa slike se može jasno videti da je ravnotežna koncentracija nikotina postignuta posle 60 minuta. Na osnovu ovih rezultata, interval od jednog sata određen je kao vreme kontakta čvrste i tečne faze u suspenziji i za sve ostale uzorke.

Iz prethodno urađenih mikrokalorimetrijskih eksperimenata utvrđeno je da najveće toplote adsorpcije nastaju kao rezultat kontakta nikotina sa β zeolitom: detektovane su toplote u rasponu od 3 do $0,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$; dok se vrednosti toplote adsorpcije nikotina na aktivnom uglju nalaze u rasponu od 2,5 do $0,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$



Slika 2. Koncentracije nikotina postignute posle različitog vremena kontakta HZSM-5 zeolita i 0,03 M vodenog rastvora nikotina.

Figure 2. Concentrations of nicotine achieved after HZSM-5 zeolite was in contact with 0.03 M aqueous solution of nicotine during different times.

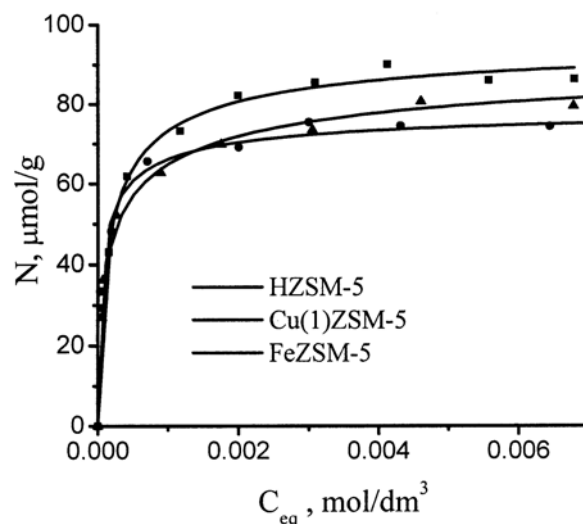


Slika 3. Adsorpcione izoterme vodenog rastvora nikotina (0,03 M) na različitim zeolitima.

Figure 3. Adsorption isotherms of aqueous solutions of nicotine (0.03 M) on different zeolites.

[13]. Međutim, iz tih eksperimenata nije bilo moguće utvrditi količinu adsorbovanog nikotina. Rezultati dobijeni u ovom radu pokazuju da je, bez obzira na veće toplote adsorpcije, najveća količina adsorbovanog nikotina utvrđena u slučaju aktivnog uglja.

Slika 3 pokazuje adsorpcione izoterme vodenog rastvora nikotina dobijene na aktivnom uglju, β zeolitu, klinoptilolitu i HZSM-5 zeolitu ($\text{Si}/\text{Al} = 15$). Količina nikotina adsorbovana do zasićenja u slučaju aktivnog uglja je $\sim 1,7$ mmol po gramu čvrstog adsorbenta. Međutim, važno je napomenuti da bez obzira na to što je specifična površina ova dva materijala vrlo različita, β zeolit adsorbuje samo neznatno manju količinu nikotina: sa slike 2 može se uočiti da je



Slika 4. Adsorpcija vodenog rastvora nikotina na različitim formama katjon-izmenjenih ZSM-5 zeolita.

Figure 4. Adsorption of aqueous solutions of nicotine on different forms of ion-exchanged ZSM-5 zeolites.

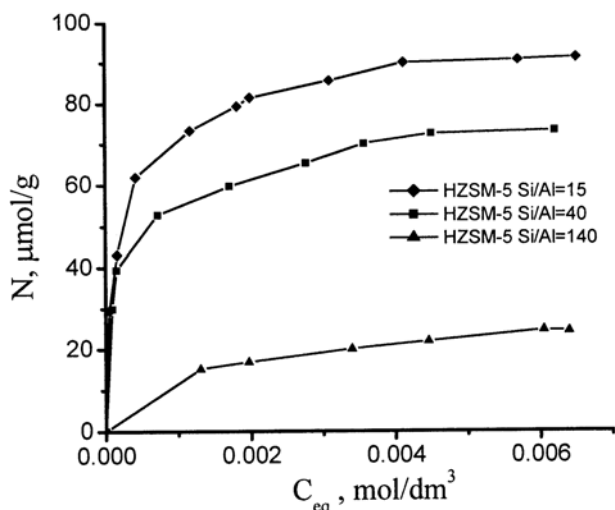
do zasićenja adsorbovana količina ovog polutanta od ~ 1 mmol/g.

Očigledno, najmanja količina adsorbovanog nikotina nađena je na HZSM-5 zeolitu. Da bi ispitali da li se adsorpcione mogućnosti ovog zeolita mogu korigovati, adsorpcija vodenog rastvora nikotina izvršena je i na modifikovanim HZSM-5 zeolitima.

Poznato je da se elektrostatičko polje unutar zeolitske strukture može modifikovati zamenu katjona koji ima ulogu elektrostatičkog uravnotežavanja. Uobičajena metoda ugradnje katjona je jonska izmena iz vodenog rastvora. U ovom radu, ispitana je adsorpcija na ZSM-5 zeolitu ($\text{Si}/\text{Al} = 15$) koji sadrže Cu^{2+} i Fe^{3+} katjone.

Sa slike 4 može se videti da u slučaju ZSM-5 strukture, promena elektrostatičkog polja zeolita ne utiče značajno na adsorpciju nikotina. Zapravo, u slučaju adsorpcije na uzorcima koji sadrže katjone (Cu^{2+} ili Fe^{3+}) utvrđene su nešto niže količine adsorbovanog nikotina, u poređenju sa HZSM-5 uzorkom. Ovakav rezultat ukazuje na mogućnost da elektrostatičke interakcije nisu presudne za adsorpciju nikotina na ovom zeolitu i da bi slaba adsorpcija nikotina mogla biti rezultat sternih efekata.

Na HZSM-5 zeolitu urađen je i dodatni eksperiment: rastvor nikotina adsorbovan je i na oblicima ovog zeolita koji imaju različiti Si/Al odnos. Naime, poznato je da zeoliti sa višim sadržajem silicijuma u mreži pokazuju izraženu hidrofobnost. Kako u literaturi postoje podaci koji ukazuju da se neki polutanti, na primer fenol [14], adsorbuju u većoj meri na hidrofobnim materijalima nego na hidrofilnim, ovde je proverena adsorpciona sposobnost ZSM-5 strukture sa višim sadržajem Si u odnosu na Al. Kako je već po-



Slika 5. Adsorpcija vodenog rastvora nikotina na različitim formama HZSM-5 zeolita.

Figure 5. Adsorption of aqueous solutions of nicotine on different forms of HZSM-5 zeolites.

menuto u eksperimentalnom delu, pored osnovnog oblika (Si/Al = 15, sadržaj vode 9%) primenjeni su zeoliti sa Si/Al odnosom jednakim 40 i 140 (sadržaj vode 6, odnosno 4,5%).

Slika 5 pokazuje adsorpcione izoterme nikotina na ovim uzorcima. Može se uočiti da je količina nikotina adsorbovana do zasićenja na uzorcima sa višim sadržajem silicijuma značajno manja. Dakle, povećana hidrofobnost uzoraka nema za rezultat povećani afinitet ka nikotinu. Očigledno, struktura nikotina koja je odgovorna za formiranje vodoničnih veza sa okružujućim molekulima vode, čini da ova supstanca ima veliki afinitet ka vodi. Na osnovu ovog rezultata može se zaključiti da hidrofobni materijali koji ne adsorbuju vodu, dakle, neće biti u stanju da adsorbuju nikotin.

Do sada prikazani rezultati ukazuju na to da je najveća količina nikotina adsorbovana na β , a najmanja na ZSM-5 zeolitu. Međutim, osim mogućnosti da se dobiju kvantitativni podaci o količini nikotina adsorbovanog do zasićenja, iz UV spektara snimljenih posle adsorpcije nikotina nije bilo moguće dobiti bilo kakav podatak o stanju molekula nikotina na površini zeolita. Na ovom mestu važno je pomenuti da je, po isteku adsorpcije tokom 60 minuta, u svim slučajevima (za svaku pojedinačnu tačku na izotermi i za svaki ispitivani čvrsti katalizator) uočena jedino promena intenziteta pika (λ_{max}), odnosno da je dobijen UV spektar istovetnog oblika kao u slučaju inicijalnog vodenog rastvora nikotina. Ovo govori o činjenici da se, kao rezultat kontakta nikotina i čvrstih supstanci, dešava samo adsorpcija, a ne i hemijske transformacije. Međutim, pomenuti rezultati

ne daju informacije o stanju molekula nikotina adsorbovanih na površini.

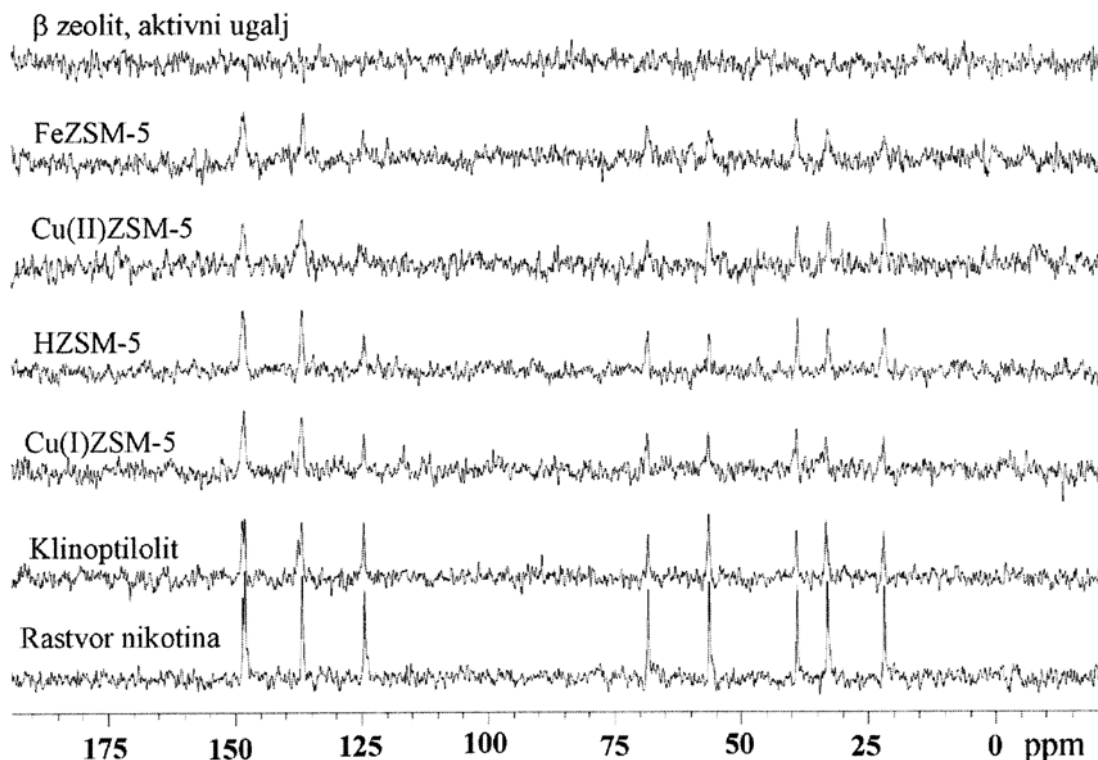
Da bi eventualno bile dobijene ove informacije, urađena je serija NMR eksperimenata iz tečnog stanja. Kako je već objašnjeno u eksperimentalnom delu, ¹³C spektri snimljeni su primenom, za sve ispitivane čvrste adsorbente, istovetnih uslova: čvrsti adsorbent pomešan je sa 1,5 ml vode i 1,5 ml nikotina. Za slučaj svih ispitivanih ZSM-5 zeolita i uzorka klinoptilolita, ove količine odgovaraju tačkama u oblasti zasićenja na adsorpcionim izotermama. Važno je napomenuti da u slučaju aktivnog uglja i β zeolita, ove količine odgovaraju rastućem pravolinijskom delu izoterme. Dobijeni spektri prikazani su na slici 6.

Očigledno je da su primenjene količine nikotina u potpunosti adsorbovane u slučaju β zeolita i aktivnog uglja – sve linije iz osnovnog spektra nikotina su nestale. Ovaj rezultat je u skladu sa rezultatima dobijenim iz UV spektroskopije, iz kojih je evidentno da se količine nikotina primenjene u NMR eksperimentu, u slučaju ova dva materijala, u potpunosti adsorbuju.

Spektar dobijen za čisti rastvor nikotina prikazan je na slici, zbog mogućnosti poređenja. Sa slike se može uočiti da su intenziteti svih linija u spektru smanjeni posle adsorpcije na uzorcima klinoptilolita i na svim oblicima ZSM-5 zeolita. Smanjenje intenziteta potiče od delimične adsorpcije rastvora nikotina koji je pomešan sa čvrstim adsorbentom. Ovaj rezultat je takođe saglasan sa onim prikazanim na slikama 3–5. Međutim, bitno je uočiti relativne promene intenziteta linija u spektru, u slučajevima adsorpcije na uzorcima klinoptilolita i ZSM-5 zeolita. Svaka linija u spektru odgovara određenom C atomu u molekulu nikotina. Dakle, relativne promene u intenzitetu ukazuju na moguće mesto interakcije, to jest, pojedinačni C atom u molekulu nikotina na kome se ostvaruje interakcija sa adsorbentom. U slučaju klinoptilolita, uočljivo je smanjenje intenziteta linija na 68,83 i 40,32 ppm u odnosu na ostale linije u spektru, što ukazuje na atome C(7) i C(12) sa slike 1, kao mesto interakcije. U slučaju ZSM-5 uzoraka, uočava se relativno smanjenje intenziteta linije na 123,54 ppm, što ukazuje na C(4) atom u strukturi nikotina kao moguće mesto interakcije. Pouzdanije informacije o stanju molekula nikotina adsorbovanog na površini mogle bi biti dobijene primenom NMR spektroskopije čvrstog stanja.

ZAKLJUČAK

Iz rezultata dobijenih u ovom radu može se zaključiti da se, pri mešanju vodenog rastvora nikotina i primenjenih čvrstih adsorbentata na 298 K dešava adsorpcija nikotina na njihovoj površini. Nepromenjeni spektri karakteristični za vodeni rastvor nikotina uka-



Slika 6. C^{13} NMR spektri dobijeni sa ispitivanih uzoraka zeolita.

Figure 6. C^{13} NMR spectra recorded from the suspensions of investigated zeolites and aqueous solution of nicotine (0.03M).

zali su da se u ispitivanim suspenzijama ne dešava hemijska transformacija. Iz smanjenja intenziteta UV apsorpcije na $\lambda = 260$ nm utvrđene su ravnotežne koncentracije i količine adsorbovanog nikotina. Najveće količine adsorbovanog nikotina dobijene su na aktivnom uglju i β zeolitu ($\sim \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, što je slično količini dobijenoj za slučaj aktivnog uglja), dok su najmanje količine dobijene za slučaj ZSM-5 zeolita. Modifikacija HZSM-5 zeolita nije dovela do poboljšanja adsorpcionih sposobnosti. U slučaju adsorpcije na klinoptilolitu i ZSM-5 zeolitima, moguća mesta interakcije nikotina sa ispitivanim čvrstim adsorbensima utvrđena su primenom NMR spektroskopije.

LITERATURA

- [1] J. Graton, T. van Mourik, S.L. Price, Interference between the Hydrogen Bonds to the Two Rings of Nicotine, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 5988–5997.
- [2] J.M. Arena, R.H. Drew, eds., *Poisoning/Toxicology*, Springfield, Thomas, 1986.
- [3] WaterSentinel Online Water Quality, Monitoring as an Indicator of Drinking Water Contamination, Version 1.0 December 12, 2005; U.S. Environmental Protection Agency, Water Security Division, Washington, DC 20460, EPA 817–D–05–002.
- [4] A. Johnson, B. Carey, S. Golding, Results of a Screening Analysis for Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Plant Effluents, Wells, and Creeks in the Sequim–Dungeness Area, Environmental Assessment Program Olympia, Washington 98504–7710 November 2004 Publication Number: 04–03–051; <http://www.ecy.wa.gov/biblio/0403051.html>
- [5] C.S. Jakobsen, S.R. Sorensen, K. Juhler, W. Brusck, J. Amand, *Emerging Contaminants in Danish Groundwaters*, Carsten Suhr Jacobsen, ed., Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, 2005; Geological Survey of Denmark and Greenland, Ministry of the Environment.
- [6] C. Gerard-Gomez, M. Dufaux, J. Morel, C. Naccache, Y. Ben Taarit, Catalytic Oxidation of Nicotine Over Zeolite-supported Platinum, *Appl. Catal. A: General* **165** (1997) 371–377.
- [7] S.N. Wang, P. Xu, H.Z. Tang, J. Meng, X.L. Liu, J. Huang, H. Chen, Y. Du, H.D. Blankespoor, Biodegradation and Detoxification of Nicotine in Tobacco Solid Waste by a *Pseudomonas* sp., *Biotech. Lett.* **26** (2004) 1493–1496.
- [8] A de Lucas, P. Canizare, M.A. Garcia., J. Gomez, J.F. Rodríguez, Recovery of Nicotine from Aqueous Extracts of Tobacco Wastes by an H^+ -Form Strong-Acid Ion Exchanger, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 4783–4791.
- [9] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.
- [10] M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, Natural Zeolites and the Possibility of Their Application in the Pollutant Control in Graphic Industry, *Kem. Ind.* **53** (2004) 449–458.
- [11] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, Structure of Synthetic Zeolite ZSM-5, *Nature* **272** (1978) 437–468.

- [12] B. Okolo, C. Park, M.A. Keane, Interaction of Phenol and Chlorophenols with Activated Carbon and Synthetic Zeolites in Aqueous media, *J. Colloid Interface Sci.* **226** (2000) 308–317.
- [13] V. Rakić, Lj. Damjanović, V. Rac, V. Dondur, A. Aroux, Adsorption Properties of Different Solid Materials Toward Nicotine, *J. Colloid Interface Sci.* (na recenziji)
- [14] M. Khalid, G. Joly, A. Renaud, P. Magnoux, Removal of Phenol from Water by Adsorption Using Zeolites, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 5275–5280.

SUMMARY

ADSORPTION OF NICOTINE ON DIFFERENT ZEOLITE TYPES, FROM AQUEOUS SOLUTIONS

(Scientific paper)

Dušan K. Stošić¹, Vera T. Dondur¹, Vladislav A. Rac², Vesna M. Rakić², Joanna S. Zakrzewska³

¹Faculty for Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

²Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

³Institute for General and Physical chemistry, Belgrade, Serbia

The plant alkaloid, nicotine, is a strongly toxic heterocyclic compound: the lethal dose for an adult human being (40–60 mg) is importantly lower in comparison with the other known poisons such as arsenic or strychnine. Cigarettes represent "the most toxic and addictive form of nicotine". Besides the negative effects of nicotine on public health produced by self-administration, recently another potentially very dangerous effect has been recognized: because of its miscibility with water, nicotine can be found in industrial wastewaters, and consequently, in groundwater. Therefore, the problem of nicotine removal from aqueous solutions has become an interesting topic. In this work, the removal of nicotine has been probed by adsorption on solid materials. Adsorption of nicotine on different zeolites (clinoptilolite, ZSM-5 and β zeolite) and on activated carbon was investigated from aqueous solutions, at 298 K. The obtained results are presented as adsorption isotherms: the amount of adsorbed nicotine as a function of equilibrium concentration. These data were obtained from the residual amount of nicotine in the aqueous phase, by the use of UV spectroscopy. The highest amounts of adsorbed nicotine was found for activated carbon and β zeolite (\sim mmol·g⁻¹). The attempt to modify the adsorption properties of ZSM-5 zeolite has been also done: ZSM-5 was modified by ion-exchange with VIII group metal (Cu²⁺ and Fe³⁺). In addition, the adsorption of nicotine on ZSM-5 zeolite with different Si/Al ratios has been done. It has been noticed that ion-exchange did not improve the adsorption possibilities, while the adsorption was importantly lower in the case of higher silicon content in ZSM-5 structure. ¹³C NMR spectra were collected for suspensions formed of solid adsorbent and aqueous solution of nicotine; in this way, the part of nicotine molecule which is most probably connected with the adsorbent was recognized.

Key words: Nicotine • Adsorption • Zeolite • Clinoptilolite • ZSM-5 • β zeolite •

Ključne reči: Nikotin • Adsorpcija • Zeolit • Klinoptilolit • ZSM-5 • β zeolit •