



Милена Обрадовић¹, Данијела Смиљанић²
Марија Марковић³, Милица Ожеговић⁴
Александра Даковић⁵

Прегледни научни рад
DOI: 10.5937/VIK252570

БЕНТОНИТИ МОДИФИКОВАНИ СУРФАКТАНТИМА У УКЛАЊАЊУ НЕСТЕРОИДНИХ АНТИИНФЛАМАТОРНИХ ЛЕКОВА ИЗ ВОДА

Резиме: Нестероидни антиинфламаторни лекови (НСАИЛ) доспевају у животну средину током њихове производње, употребе и одлагања, угрожавајући на тај начин водене екосистеме. Они представљају значајан еколошки проблем јер се не уклањају ефикасно конвенционалним методама које се користе у постројењима за пречишћавање вода. Стога је неопходно развити нове методе за третман отпадних вода. Адсорпција се издваја као ефикасна, економична, еколошки прихватљива и једноставна метода. Модификовани природни минерали, као што су глине (бентонит, каолин) и зеолити, показују високу ефикасност у уклањању НСАИЛ из водених средина, пружајући могуће решење овог проблема. У овом раду приказан је преглед резултата истраживања уклањања НСАИЛ на бентонитима модификованим различитим сурфактантима.

Кључне речи: бентонит, сурфактанти, адсорпција, НСАИЛ, отпадне воде

BENTONITES MODIFIED WITH SURFACTANTS IN THE REMOVAL OF NON-STEROIDAL ANTI-INFLAMMATORY DRUGS FROM WATER

Abstract: Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) enter the environment during their production, use, and disposal, thereby threatening aquatic ecosystems. They represent a significant environmental issue because they are not effectively removed by conventional methods used in wastewater treatment plants. Therefore, it is necessary to develop new methods for wastewater treatment. Adsorption stands out as an efficient, economical, environmentally friendly, and simple method. Modified natural minerals, such as clays (bentonite, kaolin) and zeolites, have shown high efficiency in removing NSAIDs from aquatic environments, offering a potential solution to this

¹ *Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, m.obradovic-@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-1349-1924*

² *Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, d.smiljanic-@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0003-3560-1415*

³ *Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, m.markovic-@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0001-6787-1933*

⁴ *Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, m.ozegovic-@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0001-7544-6785*

⁵ *Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Београд, a.dakovic-@itnms.ac.rs, ORCID: 0000-0002-7385-0458*



problem. This paper presents a review of research results on the removal of NSAIDs using bentonites modified with various surfactants.

Key Words: bentonite, surfactants, adsorption, NSAIDs, wastewater

1. Увод

Присуство одређених фармацеутских једињења у воденим екосистемима може изазвати озбиљне еколошке проблеме чак и када се јављају у ниским концентрацијама. У последњим деценијама, фармацеутици се све више препознају као загађујуће супстанце у животној средини, што је пре свега последица њихове све учесталије примене, непотпуне метаболичке разградње у организму, као и отпорности на конвенционалне методе које се користе у постројењима за пречишћавање вода. Посебну групу ових контаминаната чине нестероидни антиинфламаторни лекови (НСАИЛ), као што су ибупрофен, напроксен, кетопрофен и диклофенак натријум, који се користе у великом обиму због својих аналгетских, антипиретских и антиинфламаторних својстава. НСАИЛ предствљају једну од најчешће детектованих класа загађујућих супстанци у површинским и отпадним водама [1].

С обзиром на њихову хемијску стабилност и ниску биоразградивост, често не долази до значајне редукције концентрације НСАИЛ пречишћавањем конвенционалним методама, што резултира њиховим присуством у површинским, подземним и чак пијаћим водама, у концентрацијама које могу достићи и неколико милиграма по литру [2]. Овакво присуство НСАИЛ у воденој средини представља ризик по водене организме, нарушавајући тако њихове физиолошке процесе, али представља и ризик по људско здравље кроз потенцијалну кумулативну изложеност и фармаколошке ефекте ниских доза у дужем временском периоду [3]. Имајући у виду наведене чињенице, постаје јасно да постојећи системи за пречишћавање нису адекватни за ефикасно уклањање микрополутаната као што су фармацеутици. Стога се интензивно развијају и истражују напредне методе третмана отпадних вода (укључујући фотокатализу, озонизацију, адсорпцију, као и методе засноване на ензимским или микробиолошким процесима) са циљем постизања веће ефикасности, економичности и еколошке одрживости. Развој и примена ових савремених технологија од кључног је значаја за очување водених ресурса и заштиту јавног здравља у условима све већег фармацеутског загађења животне средине.

2. Методе за уклањање НСАИЛ из вода

Уклањање фармацеутских једињења из вода представља све значајнију тему истраживања која обухвата различите научне области. Број научних публикација посвећених овој области је у константном порасту. Током последње две деценије, испитано је више метода и техника за уклањање НСАИЛ из вода. Ове методе укључују напредне оксидационе процесе као што су фотодеградација [4], озонизација [5], оксидација [6], сонохемијски [7], електрохемијски [8] и Фентон процеси [9]; биолошке процесе као што су биодеградација [10] и мембрански биореактори [11]; мембранске сепарационе методе као што су микрофилтрација [12], нанофилтрација [13], ултра-



филтрација [12] и реверзна осмоза [13]; као и адсорпционе процесе [3,14]. Напредни оксидациони процеси функционишу кроз генерисање слободних радикала, односно изузетно реактивних врста које могу да разграде молекуле лекова [15]. Иако ове методе показују висок ниво ефикасности у уклањању НСАИЛ, проблем представљају потенцијално токсични нуспродукти [16], као и потреба за хемикалијама за формирање радикала што отежава прелазак са лабораторијског на индустријски ниво примене [17].

Биолошке методе су еколошки прихватљиве, али захтевају веће конструкције апаратура и дуже време третмана да би биле ефикасне. Мембранске сепарационе методе обезбеђују добар степен уклањања, али високи радни притисци доводе до велике потрошње енергије. Због тога се адсорпција сматра погоднијом методом за уклањање лекова из вода. Адсорпција је обећавајућа због својих бројних предности као што су једноставност примене, ниски трошкови, висока ефикасност, еколошка прихватљивост и могућност лаког руковања.

За примену адсорпције у третману вода важно је узети у обзир неколико критеријума, укључујући приступачност и ниску цену адсорбента, висок капацитет адсорпције, брзу кинетику, високу селективност и могућност поновне употребе материјала [18, 19]. Најчешће коришћени адсорбенти за уклањање НСАИЛ из вода су активни угаљ, биомаса, угљеничне нанотубе, полимерни материјали, зеолити и глине [20]. Активни угаљ је комерцијално распрострањен адсорбент, али његова употреба је ограничена због високих трошкова производње и недостатка селективности [19].

Као обећавајућа алтернатива истичу се природни минерали (зеолити и глине - каолин, бентонит, илит и сепиолит) који су еколошки прихватљиви, приступачни и широко доступни [21]. Међу њима, бентонитска глина је често коришћена минерална сировина за адсорпцију због својих својстава као што су способност бубрења у води, адсорпције и интеркалације неутралних или поларних (јонских) органских молекула [21,22]. Међутим, природне глине генерално имају веома мали афинитет за адсорпцију слабо поларних молекула.

3. Модификовани бентонит

3.1. Бентонит

Бентонит је глина природног порекла, која је од великог значаја за бројне индустријске гране, због својих физикохемијских карактеристикама и као и различитих могућности примене. Основни минерал бентонитске глине је монтморионит, минерал из групе смектита са 2:1 типом слоја. Ову структуру карактеришу два тетраедарска слоја између којих се налази један октаедарски слој, што формира такозвани ТОТ (тетраедар-октаедар-тетраедар) слој.

У структури монтморионита долази до изоморфне супституције, најчешће замене Si^{4+} са Al^{3+} у тетраедарском, односно Al^{3+} са Mg^{2+} или Fe^{2+} у октаедарском слоју. Ове супституције доводе до вишка негативног наелектрисања унутар кристалне решетке, које се уравнотежава присуством изменљивих катјона у међуслојном простору, попут Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} [23].



Природни бентонити могу бити натријумског или калцијумског типа, у зависности од тога који катјон преовлађује у међуслојном простору њихове структуре. Натријумски бентонит има изразито висок капацитет катјонске измене (ККИ), који се креће од 80 до 130 meq/100 g и има способност да у контакту са водом набубри до величине неколико пута веће од свог почетног волумена, због формирања више хидратационих слојева воде између слојева монтморионита. Насупрот томе, калцијумски бентонит има нижи ККИ (40 до 70 meq/100 g) и има мању способност бубрења [23].

Особина бентонита да мења свој волумен и реолошка својства у присуству воде, као и његова способност да измењује катјоне, чине га веома корисним у бројним индустријским и технолошким применама. У бушењу нафтних и гасних бушотина користи се као компонента бушотинских течности, у грађевинарству за хидроизолацију и стабилизацију тла, док у области заштите животне средине служи за израду геосинтетичких баријера и сорбената за тешке метале. Бентонити се такође користе у фармацији, козметици, агроиндустрији, па чак и у прехранбеној индустрији, као средство за пречишћавање и стабилизацију [22].

Захваљујући слојевитој структури и присуству изменљивих катјона, монтморионит у саставу бентонита омогућава интеркалацију не само воде већ и других поларних органских молекула у његов међуслојни простор. Ово својство омогућава модификацију бентонита у органофилне глине, које имају значајну улогу у уклањању органских загађујућих супстанци [24, 25]. Простор између слојева, као и присуство пора различитих величина (микро-, мезо- и макропоре), доприносе укупној површинској активности бентонита и његовој великој адсорпционој способности.

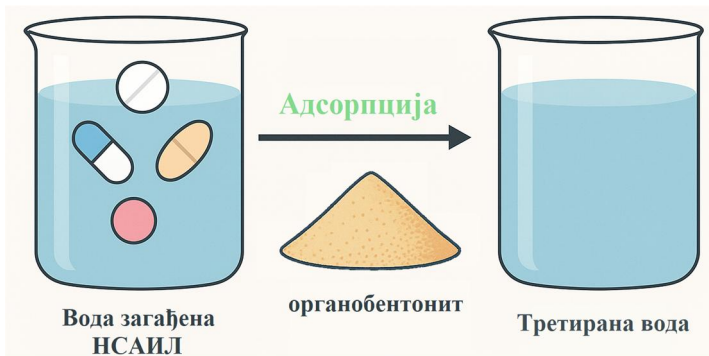
3.2. Модификација бентонита катјонским сурфактантима

Бентонит има способност измене катјона захваљујући негативно наелектрисаним површинама, што га чини погодним за уклањање катјонских загађивача из вода, попут амонијум јона или тешких метала [26]. Ради побољшања адсорпционих својстава и примене у различитим областима (катализа, нанокмозити, премази и сл.), бентонит се може модификовати јонском изменом, интеркалацијом, органским и неорганским везивањем или пиларењем [27]. Један од најчешћих начина модификације бентонита је употреба катјонских сурфактаната - кватернерних амонијум соли. Ови јони замењују неорганске катјоне у међуслојном простору и на спољашњој површини, при чему површина из хидрофилне прелази у хидрофобну [28]. Када је бентонит модификован катјонским сурфактантом у количини мањој од ККИ вредности, адсорпција се одвија путем механизма катјонске измене, при чему су алкилни ланци сурфактаната у међуслојном простору оријентисани паралелно. При концентрацијама сурфактаната приближним вредности ККИ, преовлађују хидрофобне интеракције, што доводи до гушћег паковања молекула унутар слојева. У случају да количина сурфактаната прелази ККИ, адсорпција се одвија углавном путем хидрофобних интеракција, уз значајно ширење међуслојног простора. У зависности од количине и распореда сурфактаната, катјони могу формирати различите конфигурације унутар међуслојног простора органобентонита, укључујући монослој, двослој, псеудо-тримолекулски слој или

парафински тип структуре. Органомодификација бентонита доводи до повећаног афинитета према органским загађивачима, што унапређује његова својства у процесима пречишћавања загађених вода. Органобентонити се стога испитују као адсорбенти за уклањање фенола, боја, пестицида и анјона из водених раствора [29–32], и на тај начин показују значајан потенцијал за примену у области заштите животне средине.

4. Адсорпција НСАИЛ на модификованим бентонитима

Међу најзаступљенијим фармацеутским загађивачима у водама су нестероидни антиинфламаторни лекови, као што су диклофенак натријум (ДЦФ) и ибупрофен (ИБУ), који се тешко уклањају конвенционалним методама пречишћавања. Због њихове хемијске постојаности и утицаја на водене екосистеме све више се испитују алтернативни приступи, међу којима се издваја примена органобентонита – смектитских глина модификованих катјонским сурфактантима, који побољшавају њихову способност селективне адсорпције органских загађивача. Шематски приказ уклањања НСАИЛ из загађених вода адсорпцијом на органобентонитима приказан је на слици 1.



Слика 1. Процес уклањања НСАИЛ из вода адсорпцијом на органобентониту
Figure 1. The process of NSAIDs removal from water by adsorption on organobentonite

Велики број истраживачких радова и студија бави се синтезом, карактеризацијом и применом бентонита модификованих различитим типовима сурфактаната с циљем побољшања њихових адсорпционих својстава. Адсорпција лекова на органобентонитима зависи од типа и концентрације коришћеног сурфактанта, а одговарајуће адсорпционе изотерме могу имати линеарни или нелинеарни облик (за чије се моделовање најчешће користе Лангмиров и Фројндлихов модел адсорпционе изотерме).

Ghemit и сарадници су за модификацију користили цетилтриметиламонијум-бромид у различитим концентрацијама и закључили да је бентонит модификован у количини 200% ККИ имао највећи капацитет адсорпције – чак 600,6 mg/g за ДЦФ и 194,9 mg/g за ИБУ [14]. Процес адсорпције испитиваних лекова карактерише брза кинетика, добијене су нелинеарне адсорпционе изотеме које добро описују модели адсорпционих изотерми по Лангмиру и Фројндлиху. Такође, утврђено је да узорак



задржава ефикасност и након више циклуса употребе, што га чини погодним за практичну примену.

França и сарадници су, са друге стране, примењивали пиридинијумске сурфактанте и микроталасну синтезу, чиме су значајно скратили време модификације бентонита [21]. Њихов рад показује да структура сурфактанта и његова организација унутар међуслојног простора глине директно утичу на ефикасност адсорпције, при чему је максимална вредност за ДЦФ износила 91,13 mg/g. Поред електростатских, уочене су и хидрофобне и π - π интеракције као важан део механизма уклањања лекова.

De Oliveira и Guegan су испитивали адсорпцију ДЦФ на органобентонитима у присуству мицела сурфактаната у раствору [33]. Комбинација интеркалираних и слободних сурфактаната у систему довела је до побољшане адсорпције, при чему је утврђено да не долази до засићења, што указује на могућност континуираног уклањања контаминаната. У даљем истраживању, исти аутори су показали да је адсорпција ДЦФ изразито осетљива на рН и температуру – најбољи резултати су добијени при рН већем од 4,5 и температурама испод 35°C [34]. Електростатске интеракције су доминантне, док хемијска структура сурфактанта има мањи утицај на укупну ефикасност.

Chu и сарадници су модификовали монтморионит бензилдиметилхексадециламонијум-хлоридом и добили значајно боље резултате у односу на немодификовану глину [35]. Постигнути су капацитети адсорпције од 125,55 mg/g за ДЦФ и 81,64 mg/g за ИБУ, при чему је адсорпција ДЦФ најбоље описана Лангмировим моделом, а ИБУ Фројндлиховим.

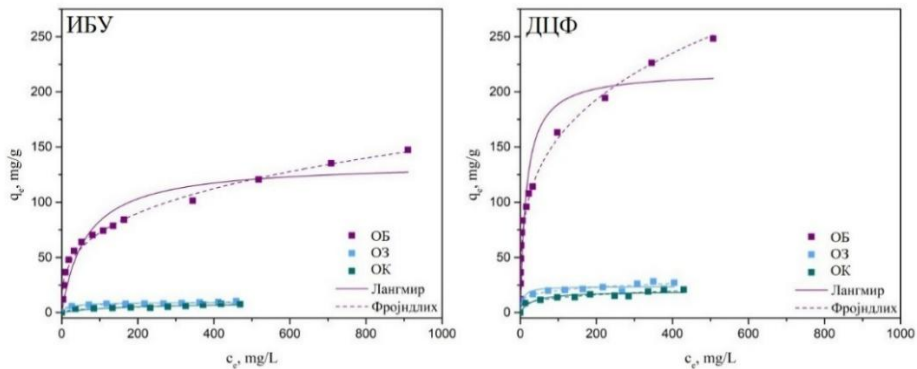
Kryuchkova и сарадници упоредили су адсорпцију лекова (ИБУ, карбамазепина и парацетамола) на немодификованом и модификованом монтмориониту [36]. Модификовани монтморионит показао је способност адсорпције и адсорпциони капацитет преко 90% за карбамазепин и ИБУ, док је за парацетамол био око 63–67%. Адсорпција је најбоље описана Фројндлиховим моделом, а најефикасније услове представљали су рН=6 и температура 25°C.

Martin и сарадници синтетисали су два материјала, природни монтморионит и синтетички лискун модификоване октадециламином и испитивали њихову могућу примену као адсорбената за уклањање ИБУ из водених раствора [37]. Методе карактеризације су показале да се ИБУ адсорбује у међуслојном простору, и на спољашњој површини испитиваних материјала.

Анализа адсорпционих изотерми показала је да је Лангмиров модел најбоље описивао адсорпцију на модификованом монтмориониту, док је на модификованом лискуну бољи био Фројндлихов модел. Време достизања адсорпционе равнотеже је било знатно краће код модификованог монтморионита (мање од 5 минута) у поређењу са модификованим лискуном (око 60 минута).

Martinez-Costa и сарадници су у свом истраживању показали да органобентонит засићен ДЦФ-ом има и афинитет за уклањање тешких метала као што је кадмијум, што указује на потенцијал ових материјала за мултифункционалну примену у третману воде [38].

У студији коју су спровели Обрадовић и сарадници испитана је примена различитих природних минерала – бентонита, каолина и зеолита модификованих катјонским сурфактантом октадецилидиметилбензиламонијум-хлоридом (ОДМБА), за уклањање ДЦФ и ИБУ из водених раствора [39]. Органомодификација је спроведена јонском изменом неорганских катјона у минералима са ОДМБА јонима, чиме су добијени органобентонит (ОБ), органикаолин (ОК) и органозеолит (ОЗ). Кинетичка испитивања су показала да се на испитиваним материјалима адсорпција оба лека дешава брзо, при чему је за ОК равнотежа достигнута у року од неколико минута од почетка процеса, док је за ОЗ и ОБ равнотежа достигнута након 30 минута. Равнотежни адсорпциони подаци су се у најбоље уклопили у Фројндлихов модел (слика 2), што упућује на хетерогеност површине адсорбената. Механизам уклањања обухвата више типова интеракција, и то хидрофобне интеракције између алкилних ланаца сурфактанта и неполарних делова молекула лекова, електростатске интеракције између анијонских облика ДЦФ и ИБУ и катјонских група у сурфактанту, као и замену јона из мицела ОДМБА са анијонима лекова. Физичкохемијска карактеризација потврдила је присуство лекова у структури адсорбената, без значајних структурних промена адсорбената. Важно је истаћи да је студија показала да ОБ има знатно већу адсорпциону способност за уклањање оба испитивана лека у поређењу са ОК и ОЗ. Ова разлика се приписује већем садржају адсорбованог сурфактанта на површини ОБ, као и његовој структури која омогућава бољу интеракцију са молекулима лекова.



Слика 2. Адсорпционе изотерме за адсорпцију ИБУ и ДЦФ на органоминералима [39]

Figure 2. Adsorption isotherms for the adsorption of ibuprofen and diclofenac sodium on organominerals [39]

У литератури су за адсорпцију лекова испитивани и комерцијални органобентонити. У раду Маја-е и сарадника испитан је комерцијални органобентонит Spectrogel® за уклањање ДЦФ из водених раствора [40]. Адсорпција је била израженија при вишим температурама, што указује на ендотермни карактер процеса. Максимални адсорпциони капацитет износио је 0,133 mmol/g на температури од 50°C. Методе карактеризације пре и након адсорпције су показале да није дошло до значајних промена у структури адсорбента, што указује на његову стабилност током процеса.



Сумирајући ове резултате, може се закључити да модификација бентонита сурфактантима значајно побољшава његову селективност и ефикасност за уклањање анионских и хидрофобних фармацеутика из водених средина. Може се закључити да органо-бентонити, независно од врсте коришћеног сурфактанта, представљају ефикасан адсорбент за уклањање фармацеутских загађивача попут ДЦФ и ИБУ. Њихова ефикасност зависи од количине и структуре сурфактанта, њиховог међуслојног распореда, као и услова средине (pH и температура). Механизми уклањања углавном укључују комбинацију електростатичких и хидрофобних интеракција. Ипак, да би се ови материјали применили на индустријском нивоу, неопходна су додатна истраживања о стабилности, регенерацији, ефикасности у реалним узорцима и потенцијалу за десорпцију контаминаната у контролисаним условима. У наставку је представљена табела 1. у којој су приказани радови у којима су глине на бази смектитског минерала монтморионита коришћени у адсорпцији НСАИЛ.

Табела 1. Приказ радова у којима су као адсорбенти за уклањање ИБУ и ДЦФ из водених средина коришћене органоглине на бази монтморионита
Table 1. Overview of studies in which organoclays based on montmorillonite were used as adsorbents for the removal of ibuprofen and diclofenac sodium from aqueous media

Лек	Адсорбент*	Концентрација (mg/L)	Капацитет адсорпције (mg/g)	Референца
ИБУ	MT-ОДА 200%	0,5 – 80	64	[41]
	BT-XDTMA 50% / 100% / 200%	10 – 1000	63,4 / 108,3 / 194,9	[14]
	MT-BDXMA 160%	20 – 150	81,6	[35]
	BT-ODMBA 100%	50 – 1500	147,4	[39]
ДЦФ	MT-BDXMA 160%	40 – 200	125,5	[35]
	BT-XDTMA 50% / 100% / 200%	10 – 1000	120,1 / 193,4 / 600,6	[14]
	MT-BDTMA 40% / 100% / 400%	10 – 2000	16,6 / 37,8 / 60,4	[34]
	MT-XDTMA 400%	10 – 2000	49,3	[33]
	MT-BDTMA 400%	10 – 2000	60,4	[33]
	BT-DDP 100% / 200%	1 – 500	13,0 / 19,3	[21]
	BT-XDP 100% / 100%	1 – 500	25,5 / 91,1	[21]
	MT-XDTMA 50% / 100% / 200%	159 – 1590	105,0 / 143,1 / 318,1	[42]
	MT-ODMBA	50 – 1500	248,3	[39]
	Комерцијални органобентонит	31,8 – 954,4	42,3	[40]

*Ознаке адсорбената у табели укључују: монтморионит (MT), бентонит (BT) и сурфактанте октадециламин (ОДА), хексадецилтриметиламонијум (ХДТМА), бензилдиметилхексадециламонијум (БДХМА), бензилдиметилтетрадециламонијум (БДТМА), додецилпиридинујум (ДДП), хексадецилпиридинујум (ХДП) као и количину коришћеног сурфактанта (%) у односу на ККИ вредност глине

Из табеле 1 примећује се да је генерално јако тешко поредити резултате из различитих студија. Уочава се да услед различитих коришћених полазних концентрација лекова, као и различитих експерименталних услова који су коришћени, максимални капацитети адсорпције ИБУ и ДЦФ значајно варирају, и то за ИБУ од 63,4 до 194,9 mg/g, док за ДЦФ варирају од 13,0 до 600,6 mg/g. За узорке са истом полазном сировином се уочава да адсорбована количина лекова расте са порастом количине органске фазе у адсорбенту.



Приказани резултати из датог прегледа литературе указују на значајан потенцијал модификованих органоглина на бази монтморионита као адсорбената за уклањање лекова (ИБУ и ДЦФ) из водених раствора. Оптимизација модификације и карактеризација модификованих природних материјала дају увид у специфичне интеракције између синтетисаних адсорбената и лекова. Испитивања адсорпције лекова при различитим експерименталним условима (количине адсорбента - дозе, полазне концентрације лекова, време контакта и температуре) омогућавају да се кроз одређивање кинетичких и термодинамичких параметара, као и капацитете адсорпције дефинише механизам адсорпције. Резултати оваквих истраживања кључни су за развој ефикасних и економски исплативих адсорбената за уклањање лекова ИБУ и ДЦФ из водених раствора.

5. Закључак

Бентонити модификовани катјонским сурфактантима представљају ефикасне и економичне адсорбенте за уклањање НСАИЛ из водених средина. Модификовани бентонити показују високу ефикасност у уклањању лекова као што су ДЦФ и ИБУ, што је потврђено кроз бројне студије. Кључни фактори који утичу на ефикасност адсорпције укључују врсту и количину сурфактанта, рН вредност раствора, температуру, као и присуство других загађивача. Механизми адсорпције најчешће укључују хидрофобне и електростатичке интеракције, али и специфичне интеракције између молекула лека и површине адсорбента. Посебно је значајно то што су неки модификовани бентонити способни за вишекратну употребу без значајног губитка ефикасности, што их чини погодним за примену у реалним условима третмана отпадних вода. Обећавајући резултати добијени у лабораторијским условима указују на велики потенцијал органобентонита као адсорбената у процесима третмана фармацеутски контаминираних вода. Ипак, за њихову пуну примену у пракси потребна су даља истраживања која би обухватила дугорочну стабилност, утицај комплексних матрица реалних отпадних вода, као и технолошку и економску одрживост на већем, индустријском нивоу.

Захвалница

Овај рад је подржало Министарство науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије (број Уговора 451-03-136/2025-03/200023).

6. Литература

- [1] T. Rodríguez-Álvarez, R. Rodil, J. B. Quintana, S. Triñanes, R. Cela, Oxidation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with aqueous permanganate, *Water Res.* 47, 3220–3230. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.034>, 2013.
- [2] V. Manzo, L. Honda, O. Navarro, L. Ascar, P. Richter, Microextraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs from waste water samples by rotating-disk sorptive extraction, *Talanta*. 128 486–492. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.06.003>, 2014.



- [3] N. C. Huynh, T. T. T. Nguyen, D. T. C. Nguyen, T. Van Tran, Occurrence, toxicity, impact and removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs): A review, *Sci. Total Environ.* 898, 165317. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165317>, 2023.
- [4] Y. Ye, H. Bruning, D. Yntema, M. Mayer, H. Rijnaarts, Homogeneous photosensitized degradation of pharmaceuticals by using red light LED as light source and methylene blue as photosensitizer, *Chem. Eng. J.* 316, 872–881. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.053>, 2017.
- [5] K. H. Hama Aziz, H. Miessner, S. Mueller, D. Kalass, D. Moeller, I. Khorshid, M.A.M. Rashid, Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma, *Chem. Eng. J.* 313, 1033–1041. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.137>, 2017.
- [6] J. R. de Andrade, M. G. A. Vieira, M. G. C. da Silva, S. Wang, Oxidative degradation of pharmaceutical losartan potassium with N-doped hierarchical porous carbon and peroxymonosulfate, *Chem. Eng. J.* 382, 122971. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122971>, 2020.
- [7] K.H. Chu, Y.A.J. Al-Hamadani, C.M. Park, G. Lee, M. Jang, A. Jang, N. Her, A. Son, Y. Yoon, Ultrasonic treatment of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in water: A review, *Chem. Eng. J.* 327, 629–647. <https://doi.org/10.1016/j.cej-2017.06.137>, 2017.
- [8] B. Feier, A. Florea, C. Cristea, R. Săndulescu, Electrochemical detection and removal of pharmaceuticals in waste waters, *Curr. Opin. Electrochem.* 11, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.06.012>, 2018.
- [9] S. Hussain, E. Aneggi, S. Briguglio, M. Mattiussi, V. Gelao, I. Cabras, L. Zorzenon, A. Trovarelli, D. Goi, Enhanced ibuprofen removal by heterogeneous-Fenton process over Cu/ZrO₂ and Fe/ZrO₂ catalysts, *J. Environ. Chem. Eng.* 8, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103586>, 2020.
- [10] O. Muter, I. Perkons, T. Selga, A. Berzins, D. Gudra, I. Radovica-Spalvina, D. Fridmanis, V. Bartkevics, Removal of pharmaceuticals from municipal wastewaters at laboratory scale by treatment with activated sludge and biostimulation, *Sci. Total Environ.* 584–585, 402–413. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.023>, 2017.
- [11] S. Prasertkulsak, C. Chiemchaisri, W. Chiemchaisri, K. Yamamoto, Removals of pharmaceutical compounds at different sludge particle size fractions in membrane bioreactors operated under different solid retention times, *J. Hazard. Mater.* 368, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.050>, 2019.
- [12] C. Fonseca Couto, L.C. Lange, M.C. Santos Amaral, A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater, *J. Water Process Eng.* 26, 156–175. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.010>, 2018.
- [13] K. P. M. Licona, L. R. d. O. Geaquito, J. V. Nicolini, N.G. Figueiredo, S.C. Chiapetta, A.C. Habert, L. Yokoyama, Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water, *J. Water Process Eng.* 25, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.002>, 2018.
- [14] R. Ghemit, A. Makhlofi, N. Djebri, A. Fililissa, L. Zerroual, M. Boutahala, Adsorptive removal of diclofenac and ibuprofen from aqueous solution by organobentonites: Study in single and binary systems, *Groundw. Sustain. Dev.* 8, 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.02.004>, 2019.
- [15] T. Velepini, E. Prabakaran, K. Pillay, Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water - a review, *Mater. Today Chem.* 19, 100380. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100380>, 2021.



- [16] A. Rastogi, M. K. Tiwari, M. M. Ghangrekar, A review on environmental occurrence, toxicity and microbial degradation of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs), *J. Environ. Manage.* 300, 113694. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113694>, 2021.
- [17] A. Michelon, J. Bortoluz, C.S. Raota, M. Giovanela, Agro-industrial residues as biosorbents for the removal of anti-inflammatories from aqueous matrices: An overview, *Environ. Adv.* 9, 100261. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100261>, 2022.
- [18] I. Alessandretti, C. V. T. Rigueto, M. T. Nazari, M. Rosseto, A. Dettmer, Removal of diclofenac from wastewater: A comprehensive review of detection, characteristics and tertiary treatment techniques, *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106743. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106743>, 2021.
- [19] D. B. França, L. S. Oliveira, F. G. N. Filho, E. C. S. Filho, J. A. Osajima, M. Jaber, M. G. Fonseca, The versatility of montmorillonite in water remediation using adsorption: Current studies and challenges in drug removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 10, 107341. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107341>, 2022.
- [20] M. J. Ahmed, Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review, *J. Environ. Manage.* 190, 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.073>, 2017.
- [21] D. B. França, P. Trigueiro, E. C. Silva Filho, M. G. Fonseca, M. Jaber, Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites, *Chemosphere.* 242, 125109. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125109>, 2020.
- [22] G. Lagaly, Chapter 5 Colloid Clay Science, *Dev. Clay Sci.* 1, 141–245. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01005-6](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01005-6), 2006.
- [23] H. H. Murray, Chapter 2 Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties, *Dev. Clay Sci.* 2, 7–31. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02002-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02002-2), 2006.
- [24] M. F. Brigatti, E. Galán, B. K. G. Theng, *Structure and Mineralogy of Clay Minerals*, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>, 2013.
- [25] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 33, 1119–1198. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>, 2008.
- [26] S. Gu, X. Kang, L. Wang, E. Lichtfouse, C. Wang, Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review, *Environ. Chem. Lett.* 17, 629–654. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9>, 2019.
- [27] M. F. Brigatti, Relationships between composition and structure in Ferich smectites, *Clay Miner.* 18, 177–186. <https://doi.org/10.1180/claymin.1983.018.2.06>, 1983.
- [28] J. L. Bonczek, W. G. Harris, P. Nkedi-Kizza, Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite, *Clays Clay Miner.* 50, 11–17. <https://doi.org/10.1346/000986002761002612>, 2002.
- [29] H. B. Senturk, D. Ozdes, A. Gundogdu, C. Duran, M. Soylak, Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *J. Hazard. Mater.* 172, 353–362. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.019>, 2009.
- [30] T. S. Anirudhan, M. Ramachandran, Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm, *Process Saf. Environ. Prot.* 95, 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.03.003>, 2015.



- [31] E. Durán, S. Bueno, M.C. Hermosín, L. Cox, B. Gámiz, Optimizing a low added value bentonite as adsorbent material to remove pesticides from water, *Sci. Total Environ.* 672, 743–751. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.014>, 2019.
- [32] A. A. Atia, Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite, *Appl. Clay Sci.* 41, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.011>, 2008.
- [33] T. De Oliveira, R. Guégan, Coupled Organoclay/Micelle Action for the Adsorption of Diclofenac, *Environ. Sci. Technol.* 50, 10209–10215. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03393>, 2016.
- [34] T. De Oliveira, R. Guégan, T. Thiebault, C. Le Milbeau, F. Muller, V. Teixeira, M. Giovanela, M. Boussafir, C. Le Milbeau, F. Muller, V. Teixeira, M. Giovanela, M. Boussafir, Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions, *J. Hazard. Mater.* 323, 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.001>, 2017.
- [35] Y. Chu, Y. Dai, M. Xia, X. Xing, F. Wang, Y. Li, H. Gao, The enhanced adsorption of diclofenac sodium (DCF) and ibuprofen (IBU) on modified montmorillonite with benzyltrimethylhexadecylammonium chloride (HDBAC), *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 681, 132764. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132764>, 2024.
- [36] M. Kryuchkova, S. Batasheva, F. Akhatova, V. Babaev, D. Buzyurova, A. Vikulina, D. Volodkin, R. Fakhruллин, E. Rozhina, Pharmaceuticals removal by adsorption with montmorillonite nanoclay, *Int. J. Mol. Sci.* 22, <https://doi.org/10.3390/ijms22189670>, 2021.
- [37] J. Martín, M. del Mar Orta, S. Medina-Carrasco, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Evaluation of a modified mica and montmorillonite for the adsorption of ibuprofen from aqueous media, *Appl. Clay Sci.* 171, 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.002>, 2019.
- [38] J. I. Martinez-Costa, R. Leyva-Ramos, E. Padilla-Ortega, Sorption of diclofenac from aqueous solution on an organobentonite and adsorption of cadmium on organobentonite saturated with diclofenac, *Clays Clay Miner.* 66, 515–528. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2018.064119>, 2018.
- [39] M. Obradović, A. Daković, D. Smiljanić, M. Ožegović, M. Marković, G.E. Rottinghaus, J. Krstić, Ibuprofen and diclofenac sodium adsorption onto functionalized minerals: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Microporous Mesoporous Mater.* 335, 111795. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111795>, 2022.
- [40] G. S. Maia, J. R. de Andrade, M. G. C. da Silva, M. G. A. Vieira, Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Powder Technol.* 345 (2019) 140–150. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.097>, 2019.
- [41] J. L. Malvar, J. Martín, M. del M. Orta, S. Medina-Carrasco, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Simultaneous and individual adsorption of ibuprofen metabolites by a modified montmorillonite, *Appl. Clay Sci.* 189, 105529. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105529>, 2020.
- K. Sun, Y. Shi, H. Chen, X. Wang, Z. Li, Extending surfactant-modified 2:1 clay minerals for the uptake and removal of diclofenac from water, *J. Hazard. Mater.* 323, 567–574. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.038>, 2017.