

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Adsorpcja prometryny na adsorbencie haloizytowym

*MARTA RACZYŃSKA-ŻAK<sup>1</sup>, DANUTA GRABKA<sup>1,2</sup>, PIOTR M. SŁOMKIEWICZ<sup>1,2</sup>*

**UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH, <sup>1</sup>INSTYTUT CHEMII, <sup>2</sup>LABORATORIUM BADAŃ STRUKTURALNYCH**

### **STRESZCZENIE**

W artykule opisano przebieg adsorpcji prometryny na haloizycie. Badania przeprowadzono w układzie stacjonarnym i przepływowym. Określono najlepszy sposób modyfikacji kwasowo-zasadowej tego sorbentu. Wyznaczono wielkość masy sorbentu optymalnej dla adsorpcji prometryny o określonym stężeniu oraz czas kontaktu haloizytu z prometryną. Parametry adsorpcji wyznaczono za pomocą izotermy Freundlicha.

### Prometryn adsorption by halloysite sorbent

### **ABSTRACT**

The effect of the Prometryn sorption on the halloysite is described. The studies were carried both in the stationary and flow systems. The optimal way of acid -base modification of this sorbent, its optimal dose and time of contact between halloysite and Prometryn were presented. The isothermal model was proposed. The adsorption data by Freundlichisoterm were determined.

## 1. WSTĘP

Herbicydy są powszechnie stosowane w rolnictwie i dlatego można je wykryć we wszystkich składnikach środowiska naturalnego. Nawet dawno już nieużywane substancje mogą występować w środowisku jako depozyty w osadach, glebach czy organizmach żywych. Herbicydy wykrywano we wszystkich rodzajach wody krążącej w przyrodzie: w wodach powierzchniowych, podziemnych a także w opadach atmosferycznych [1]. Istnieje wiele programów badawczych mających na celu ograniczenie oddziaływania środków ochrony roślin na wody przeznaczone do spożycia. Podejmowano próby unieszkodliwiania ich różnymi metodami: fizycznymi – poprzez infiltrację, koagulację [2]; biologicznymi – przez fitoremediację [3], hodowlę makrofitów [4] oraz zastosowanie metod biotechnologicznych [5]. Od wielu lat prowadzone są także badania nad wykorzystaniem różnych sorbentów do usuwania herbicydów z wody. Popularnym adsorbentem jest węgiel aktywowany w różny sposób [6] oraz nanorurki [7]. Adsorpcja pestycydów badana była również na zeolitach [8], montmorylonitach [9], sepiolitach [10] oraz na żelach krzemionkowych [11]. Na skuteczność adsorpcji pestycydów wpływa ich rozpuszczalność: pestycydy fosforoorganiczne (lepiej rozpuszczalne) są gorzej usuwane niż chloroorganiczne (trudno rozpuszczalne) [12]. Skuteczność adsorpcji mogą zmniejszać kwasy humusowe obecne w oczyszczanej wodzie. Z jednej strony działają one jako konkurencyjne adsorbaty, zaś z drugiej tworzą z usuwanymi zanieczyszczeniami hydrofilowe, trudno adsorbowalne kompleksy. Nowością jest wykorzystanie ilastego minerału – haloizytu do usuwania z wody pestycydów. Haloizyt, dioktaedryczny krzemian glinu, jest definiowany jako uwodniona faza kaolinitowa o symetrii jednoskośnej [13]. Jego strukturę opisuje się również w układzie heksagonalnym [14]. Haloizyt odznacza się dużą powierzchnią właściwą (60-500 m<sup>2</sup>/g, w zależności od sposobu przetwarzania), wysoką podatnością jonowymienną oraz dużą odpornością chemiczną w szerokim zakresie pH [15]. Jego właściwości fizykochemiczne wskazują, że może być dobrym adsorbentem zanieczyszczeń wód, w tym herbicydów. Herbicyd prometryna jest symetryczną pochodną z grupy s-triazyn. Była powszechnie stosowana w zwalczaniu chwastów w uprawach pasz, warzyw (seler, koperek, pietruszka, pasternak) i innych roślin (bawełna oraz rośliny uprawiane na nasiona np. marchewka, pietruszka, pasternak i kolendra) [16].

Prometryna po raz pierwszy została zarejestrowana jako środek ochrony roślin w 1964 r. w Stanach Zjednoczonych przez Ciba Crop Protection [16]. Znajdowała się w preparatach o nazwach: Prometryne, Caparol, Gesagard, Primatol Q oraz Prometex. Obecnie sprzedawana jest w Chinach jako Prometryn oraz Pendimethalin.

Z dniem 30 czerwca 2007 r. herbicyd ten został usunięty z listy substancji dopuszczonych do stosowania w Polsce jako środek ochrony roślin [17], co było spowodowane dostosowaniem polskiego prawa do dyrektywy Unii Europejskiej. Komisja Europejska wycofała prometrynę z użytku ze względu na potencjalne zagrożenie dla środowiska oraz dla życia i zdrowia ludzi a także zwierząt. U ludzi prometryna może powodować np. hamowanie syntezy hormonów tarczycy.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań adsorpcji prometryny na haloizycie.

## 2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

### 2.1. Haloizyt

Minerał haloizytowy udostępniła kopalnia Dunino znajdująca się na Dolnym Śląsku, koło Legnicy. Badano adsorpcję na haloizycie nietrawionym oraz trawionym za pomocą następujących odczynników: 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cz.d.a, POCH Gliwice), 65% HNO<sub>3</sub> (cz.d.a, POCH Gliwice), 30% NaOH (cz.d.a., Chempur Piekary Śląskie), 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (cz.d.a, POCH Gliwice). Haloizyt trawiono także kilkoma odczynnikami kolejno: 30% NaOH, a następnie 65% HNO<sub>3</sub> (oznaczono jako 30% NaOH/65% HNO<sub>3</sub>), oraz 30% NaOH/96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a także 30% NaOH/65% HNO<sub>3</sub>/65% HNO<sub>3</sub>/30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, również 10% HNO<sub>3</sub>/10% HNO<sub>3</sub> i dwukrotnie kwasem siarkowym (VI) (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



Rysunek 1. Haloizyt gruboziarnisty



Rysunek 2. Haloizyt drobnoziarnisty

Zbadano wpływ średnicy ( $\varnothing$ ) granulek haloizytu na jego właściwości adsorpcyjne. Do badań wykorzystano haloizyt gruboziarnisty ( $\varnothing > 1,0$  mm) (Rys. 1) oraz drobnoziarnisty (Rys. 2) o średnicach ziaren zawartych w przedziałach: 0,4-0,6 mm, 0,25-0,4 mm, 0,12-0,25 mm.

Z uwagi na silne hydrofilowe właściwości haloizytu, przed badaniami minerał był kondycjonowany przez 24 godziny w wodzie destylowanej, a następnie odsączano tę wodę.

## 2.2. Prometryna

Certyfikowany analityczny standard prometryny o czystości  $99,7 \pm 0,1\%$  zakupiono w Instytucie Przemysłu Organicznego (Annopol). Strukturę cząsteczkową oraz właściwości fizykochemiczne prometryny zestawiono w Tabeli 1 [18].

Prometryna jest niejonowym, słabopolarnym, hydrofobowym ( $\log K_{ow} > 2$ ) [19] związkiem, średnio rozpuszczalnym w wodzie, o właściwościach słabo kwasowych [20]. Jest stabilna w środowisku lekko kwaśnym, lekko zasadowym i obojętnym [16].

## 2.3. Pomiary spektrofotometryczne

Adsorpcję wodnego roztworu prometryny na haloizycie badano na podstawie zmian absorbancji w zakresie ultrafioletowym (Rys. 3), po kontakcie z minerałem. Pomiary wykonywano za pomocą spektrofotometru UV-VIS-NIR UV-3600 Shimadzu przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji (224 nm).

Stężenie prometryny odczytywano za pomocą krzywej kalibracji (Rys. 4), dla której współczynnik regresji wynosił 0,999.

Stopień adsorpcji ( $\alpha$ ) wyznaczano na podstawie równania [21]:

$$\alpha = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Tabela 1. Struktura cząsteczkowa oraz najważniejsze właściwości fizykochemiczne prometryny [18]

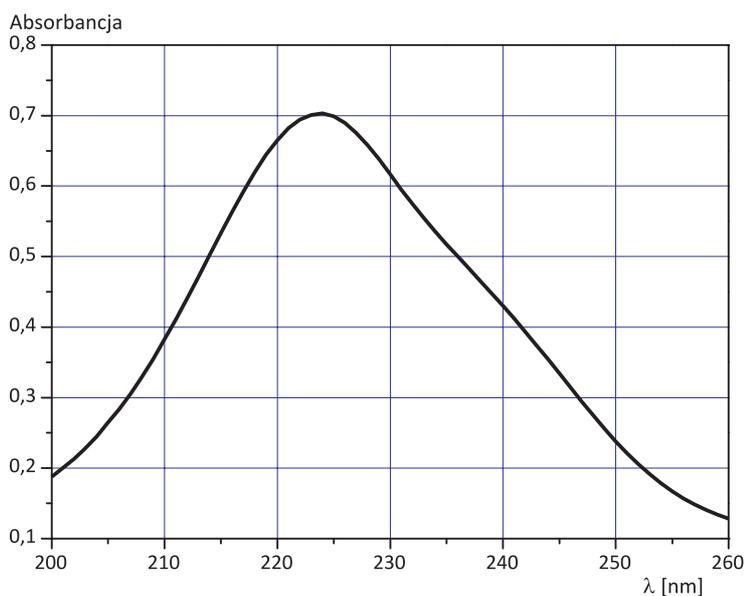
<p><b>STRUKTURA CZĄSTECZKOWA:</b></p>	
<p><b>NAZWA CHEMICZNA IUPAC:</b></p> <p><b>WZÓR SUMARYCZNY:</b></p> <p><b>MASA CZĄSTECZKOWA :</b></p> <p><b>TEMP. TOPNIENIA :</b></p> <p><b>GĘSTOŚĆ NASYPOWA :</b></p> <p><b>ROZPUSZCZALNOŚĆ:</b></p> <p><b>OKRES PÓŁTRWANIA:</b></p> <p><b>log K<sub>ow</sub> (pH = 7; 20°C):</b></p> <p><b>pK<sub>a</sub> (20°C):</b></p>	<p>2,4-N,N-diizopropyl-6-metylotio-1,3,5-triazyno-2,4-diamina</p> <p>C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>S</p> <p>241,37 g/mol</p> <p>118-120°C</p> <p>1,15 g/cm<sup>3</sup> w 20°C</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• w wodzie: 33 mg/dm<sup>3</sup> w 20°C,</li> <li>• w rozpuszczalnikach organicznych: 10-30 g/100 cm<sup>3</sup></li> </ul> <p>270 dni</p> <p>3,34*</p> <p>4,09</p>

\* K<sub>ow</sub> – współczynnik podziału substancji w układzie oktanol-woda, który wskazuje na zdolność związku do bioakumulacji

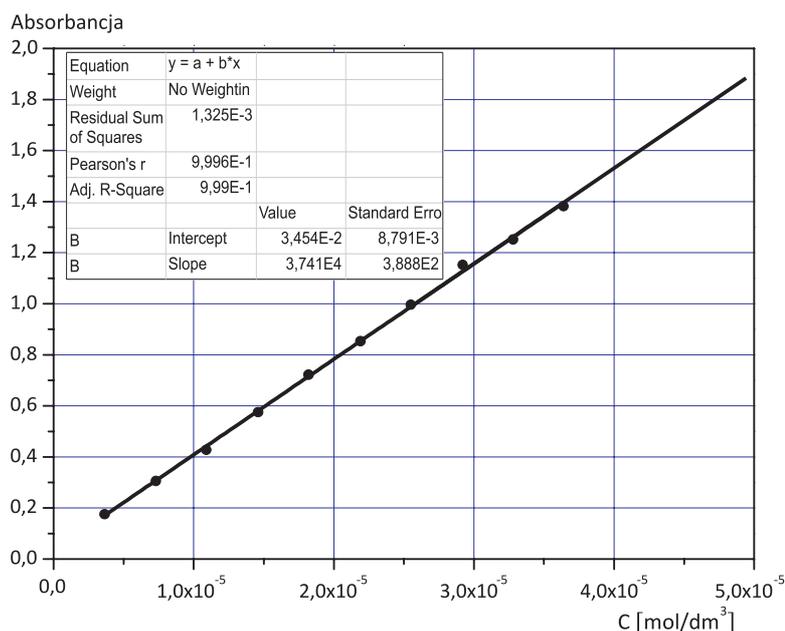
gdzie  $A_0$  i  $A$  są absorbancjami roztworu prometryny kolejno przed i po kontakcie z haloizytem.

## 2.4. Badania w układzie przepływowym

Eksperyment wykonano w kolumnie o średnicy 5 mm wypełnionej haloizytem o masie 1 g w temperaturze  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$  przy pH roztworu równym 6,5. W zależności od właściwości adsorpcyjnych adsorbentu stosowano porcje po 3, 10 lub  $12\text{ cm}^3$  roztworu prometryny o stężeniu  $1,8 \cdot 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$ . Mierzono absorbancję każdego roztworu przepuszczonego przez haloizyt.



Rysunek 3. Widmo absorpcji wodnego roztworu prometryny ( $c = 1,8 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ )



Rysunek 4. Krzywa kalibracji wodnego roztworu prometryny

## 2.5. Badania w układzie stacjonarym

Badania przeprowadzono w temperaturze  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , stosując roztwór prometryny o stężeniu  $c = 1,8 \cdot 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$  i  $\text{pH} = 6,5$ .

### 2.5.1. Optymalny czas kontaktu

W celu określenia optymalnego czasu kontaktu adsorbentu z adsorbentem przygotowano 10 jednogramowych próbek haloizytu, do każdej dodano  $10\text{ cm}^3$  roztworu prometryny i mieszano. Próbkę odstawiono na kolejno: 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240 min., 24 h, 48 h, 72 h, po czym mierzono absorbancję roztworów.

### 2.5.2. Optymalna masa haloizytu

W celu określenia masy haloizytu, na której zostanie zaadsorbowana maksymalna ilość prometryny, przygotowano 8 próbek haloizytu o masach odpowiednio: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 oraz 1,6 g. Do każdej z nich dodano  $10\text{ cm}^3$  roztworu prometryny, zamieszano i odstawiono na 24 godziny. Następnie mierzono absorbancję roztworu prometryny w badanych próbkach.

### 2.5.3. Dawka prometryny

Wpływ stężenia herbicydu na jego adsorpcję na haloizycie badano dodając do 0,1-gramowych odważek haloizytu  $5\text{ cm}^3$  roztworu prometryny o stężeniach:  $9,4 \cdot 10^{-6}$ ;  $1,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,7 \cdot 10^{-5}$ ;  $3,1 \cdot 10^{-5}$ ;  $3,7 \cdot 10^{-5}$ ;  $4,2 \cdot 10^{-5}$ ;  $4,7 \cdot 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$ . Po 72 godzinach zmierzono absorbancję prometryny w poszczególnych roztworach.

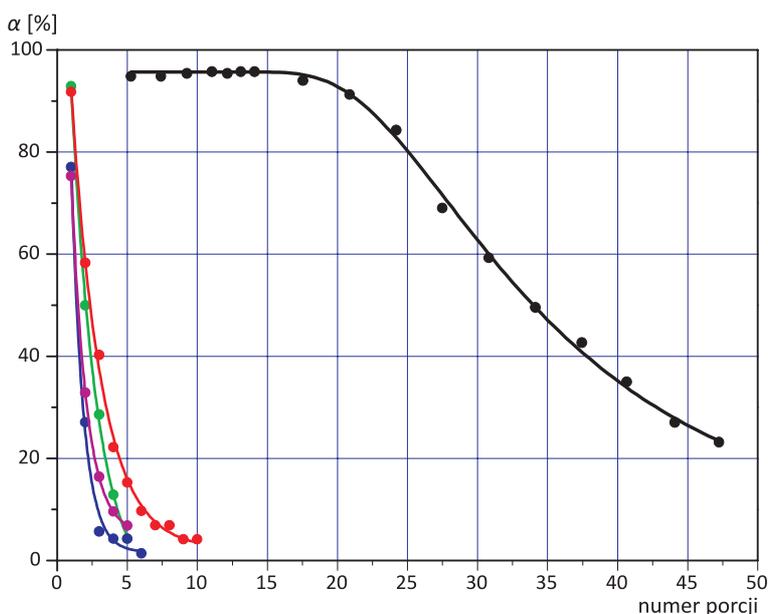
## 3. WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

### 3.1. Adsorpcja w układzie dynamicznym

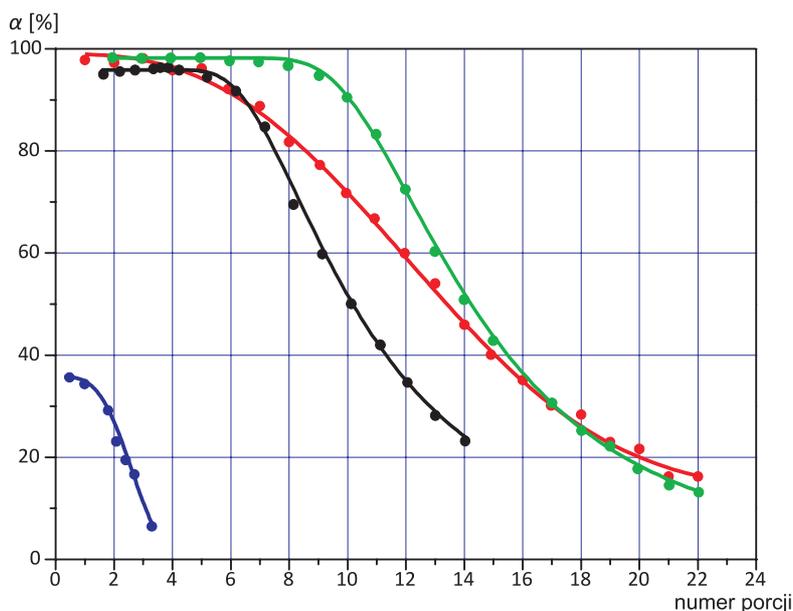
Wyniki badań adsorpcji prometryny na haloizycie przygotowanym w różny sposób (rozdział 2.1) przedstawiono na Rysunku 5. W każdym przypadku pierwsza dawka jest adsorbowana prawie całkowicie. Jednak podczas wprowadzenia kolejnych dawek adsorbentu stopień usuwania herbicydu z wody zmniejsza się znacząco. Jedynie na haloizycie trawionym 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  herbicyd jest adsorbowany aż do 15 dawki w bardzo wysokim stopniu. Dopiero po zaadsorbowaniu 0,26 mg prometryny możliwości adsorpcyjne haloizytu powoli się zmniejszają. Spośród stosowanych podczas badań spo-

sobów modyfikowania haloizytu najlepsze rezultaty daje trawienie kwasem siarkowym (VI).

W celu wybrania najlepszej metody preparowania haloizytu, porównano wpływ stopnia rozdrobnienia minerału trawionego  $H_2SO_4$  na jego zdolności adsorpcyjne prometryny. Wyniki zestawiono na Rysunku 6. Haloizyt gruboziarnisty ma gorsze właściwości sorpcyjne w porównaniu z drobnoziarnistym. Można stwierdzić, że najlepszym z przebadanych w niniejszej pracy sorbentów jest haloizyt o średnicy granulek mniejszej niż 0,25 mm.



**Rysunek 5.** Zależność stopnia adsorpcji ( $\alpha$ ) prometryny na haloizycie przygotowanym w różny sposób: (●) 96%  $H_2SO_4$ ; (●) 30% NaOH/ 65%  $HNO_3$ / 65%  $HNO_3$ / 30%  $H_2O_2$ ; (●) 65%  $HNO_3$ ; (●) 30%  $H_2O_2$ ; (●) nietrawiony od kolejnej porcji roztworu prometryny naniesionej na kolumnę (1 porcja = 0,013 mg)



**Rysunek 6.** Zależność stopnia adsorpcji ( $\alpha$ ) prometryny na haloizycie trawionym 96%  $H_2SO_4$  o różnej średnicy ziaren ( $\phi$ ): (●) 0,12-0,25 mm; (●) 0,25-0,40 mm; (●) 0,40-0,60 mm; (●) powyżej 1 mm od kolejnej porcji roztworu prometryny naniesionej na kolumnę (1 porcja = 0,043 mg)

Na podstawie stopnia adsorpcji i ilości dodawanych porcji obliczono masę prometryny zaadsorbowanej na poszczególnych haloizytach (Tab. 2). Adsorpcja prometryny przez haloizyt o średnicy ziaren 0,12-0,25 mm, trawiony 96%  $H_2SO_4$  wynosi 0,579 mg/g i jest trzydzieści sześć razy większa niż na haloizycie nietrawionym o tej samej średnicy ziaren (0,016 mg/g).

### 3.2. Adsorpcja w układzie stacjonarym

Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na adsorpcję jest czas dochodzenia do równowagi adsorpcji. Na Rysunku 7 przedstawiono wielkość adsorpcji prometryny na różnie trawionym haloizycie w zależności od czasu kontaktu. Adsorpcja po 5 minutach jest bardzo niewielka – nie przekracza 30%. Adsorpcja herbicydu na adsorbencie wzrasta wraz z wydłużaniem czasu kontaktu. Powyżej 24 godzin zdolność do usuwania herbicydu z wody nie zmienia się już znacząco (Rys. 7, 8).

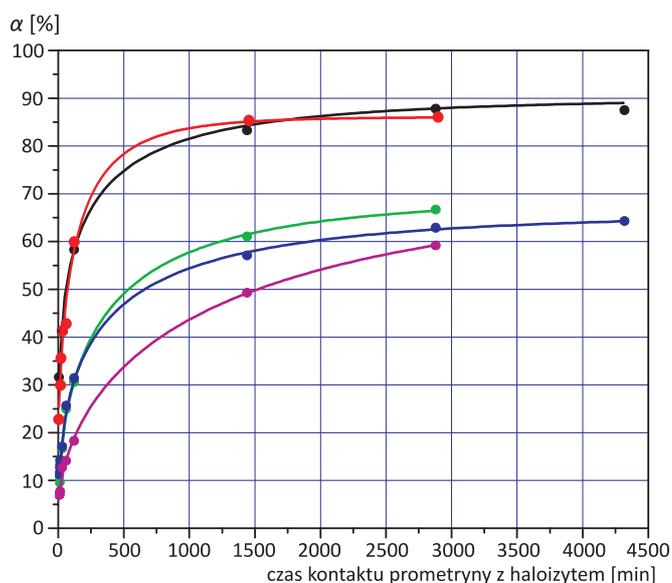
Podobnie, jak w przypadku badań przeprowadzonych w układzie dynamicznym, najlepsze wyniki uzyskano dla haloizytu trawionego 96%  $H_2SO_4$ . Jak widać na Rysunku 7, wcześniejsze trawienie 30% roztworem NaOH (krzywa czerwona) nie poprawia właściwości adsorpcyjnych tego minerału. Można sądzić, że stosowanie wodorotlenku sodu do trawienia haloizytu nie jest celowe.

Wpływ rozdrobnienia adsorbentu na możliwość usuwania prometryny z wody w układzie stacjonarym przedstawiono na Rysunku 8. Haloizyt drobnoziarnisty o średnicy ziaren 0,4-0,6 mm adsorbuje 20% lepiej niż gruboziarnisty. Jednak minerał o średnicy granulek większej niż 1,0 mm po 24 godzinach usuwa z wody 70% prometryny, zatem jego właściwości adsorpcyjne również są zadowalające.

W celu określenia optymalnej masy haloizytu potrzebnej do adsorpcji roztworu prometryny o konkretnym stężeniu zbadano zależność adsorpcji 0,043 mg prometryny, znajdującej się w 10  $cm^3$  roztworu wodnego, po 24 godzinnym kontakcie, od masy minerału trawionego 96% kwasem siarkowym (VI). Z wykresu przedstawionego na Rysunku 9 wynika, że powyżej masy haloizytu równej 0,8 g adsorpcja niewiele już się zmienia. Można zatem obliczyć, że na 1 gramie sorbentu można zaadsorbować 0,04 mg prometryny. Wynika z tego,

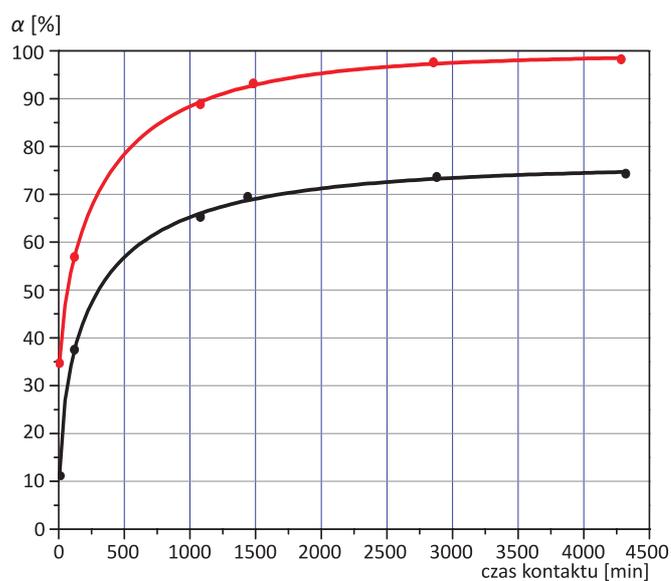
**Tabela 2.** Masa prometryny zaadsorbowanej na poszczególnych preparatach haloizytowych

Sposób trawienia haloizytu o danej średnicy ziaren $\phi$ [mm]	Masa zaadsorbowanej prometryny na haloizycie [mg]
Nietrawiony ( $\phi = 0,25-0,12$ )	0,016
65% HNO <sub>3</sub> ( $\phi = 0,25-0,12$ )	0,025
30%NaOH/65% HNO <sub>3</sub> / 65% HNO <sub>3</sub> /30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( $\phi = 0,25-0,12$ )	0,034
30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( $\phi = 0,25-0,12$ )	0,019
10% HNO <sub>3</sub> /10% HNO <sub>3</sub> ( $\phi = 0,25-0,12$ )	0,029
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $\phi = 0,25-0,12$ )	0,026
65% HNO <sub>3</sub> ( $\phi > 1$ )	0,028
30%NaOH/65%HNO <sub>3</sub> ( $\phi > 1$ )	0,043
96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $\phi > 1$ )	0,021
96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $\phi = 0,6-0,4$ )	0,337
96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $\phi = 0,4-0,25$ )	0,572
96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $\phi = 0,25-0,12$ )	0,579



**Rysunek 7.** Zależność stopnia adsorpcji ( $\alpha$ ) prometryny od czasu kontaktu z haloizytem trawionym w różny sposób:

- (●) haloizyt drobnoziarnisty trawiony 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- (●) haloizyt gruboziarnisty trawiony 30% NaOH/ 65% HNO<sub>3</sub>;
- (●) haloizyt drobnoziarnisty trawiony 30% NaOH/96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- (●) haloizyt gruboziarnisty trawiony 65% HNO<sub>3</sub>; (●) haloizyt gruboziarnisty trawiony 30% NaOH/ 65%HNO<sub>3</sub>/ 65% HNO<sub>3</sub>/ 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



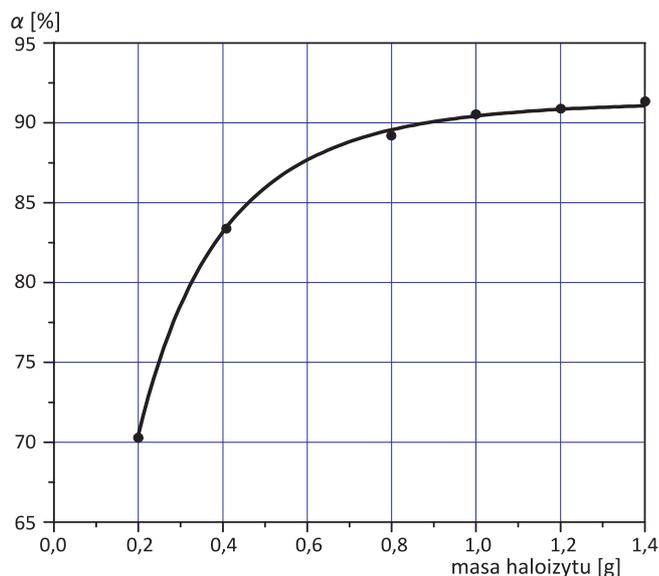
**Rysunek 8.** Zależność stopnia adsorpcji ( $\alpha$ ) prometryny od czasu kontaktu z haloizytem trawionym 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o różnej wielkości ziaren:

- (●) gruboziarnisty; (●) drobnoziarnisty ( $\phi = 0,12-0,25$  mm)

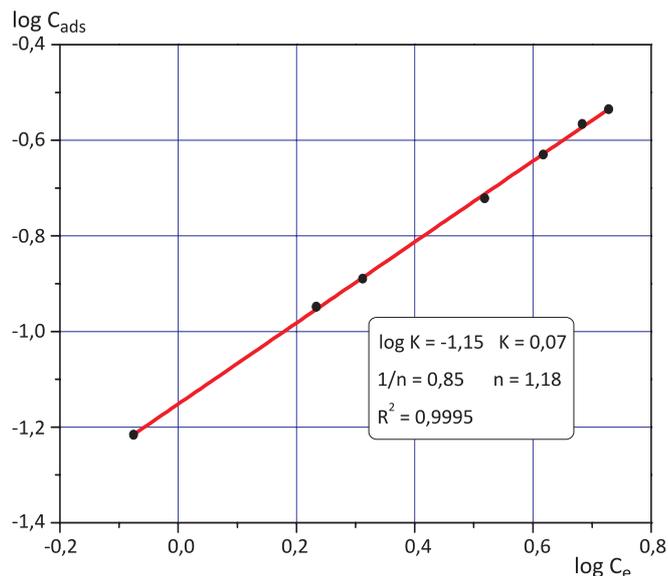
uwzględniając niewielką rozpuszczalność prometryny w wodzie, że herbicyd ten można skutecznie usuwać z wody za pomocą małych ilości haloizytu.

Podczas procesu adsorpcji prometryna może być adsorbowana na powierzchni haloizytu lub wnikać w głąb porów. Adsorpcja herbicydu na minerale, jako funkcja początkowego stężenia herbicydu

była badana w zakresie stężeń  $9,4 \cdot 10^{-6}$  -  $4,7 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Do wyznaczenia izotermy adsorpcji użyto równania Freundlicha. Równanie to opisuje chemisorpcję adsorbentu na adsorbentach o niejednorodnej strukturze. Postać tego równania jest prosta i zwykle charakteryzuje się zadowalającą zgodnością z wynikami doświadczeń w stosunkowo szerokim zakresie stężeń [22]:



**Rysunek 9.** Zależność stopnia adsorpcji ( $\alpha$ ) prometryny od masy haloizytu trawionego 96%  $H_2SO_4$ , po czasie kontaktu 24 godziny



**Rysunek 10.** Dopasowanie izotermy Freundlicha do wyników pomiarów adsorpcji prometryny na haloizycie trawionym 96%  $H_2SO_4$

$$\log C_{ads} = \log K + 1/n \log C_e \quad (2)$$

gdzie  $C_{ads}$  – masa zaadsorbowanej prometryny w mg na 1 g haloizytu,  $C_e$  jest równowagowym stężeniem w  $mg/dm^3$ . Stałe  $K$  i  $1/n$  wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów za pomocą programu Origin:  $C_{ads} = 0,07 \cdot C_e^{0,85}$ . Obserwuje się dużą zgodność obliczonej izotermy Freundlicha z wynikami doświadczalnymi (Rys. 10).

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie przedstawionych badań można stwierdzić, że usuwanie prometryny z wody za pomocą haloizytu jest celowe. Stosowanie haloizytu, o małych rozmiarach ziaren, sprzyja zwiększeniu możliwości adsorpcyjnych minerału. W celu polepszenia właściwości adsorpcyjnych haloizyt przed zastosowaniem należy przygotować poprzez trawienie 96%  $H_2SO_4$ . W układzie stacjonarnym efektywna adsorpcja zachodzi wtedy, gdy kontakt prometryny z haloizytem jest dłuższy niż 24 h.

#### LITERATURA

- [1] K. Ignatowicz, Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska, 7 (2005) 243.
- [2] J. Kaleta, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Budownictwo i Inżynieria Środowiska, 38 (2004) 23.
- [3] R. Marecik, P. Króliczak, P. Cyplik, Biotechnologia, 3 (2006) 88.
- [4] S.J.H. Crum, A.M.M. van Kammen-Polman, M. Leistra, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 37 (1999) 310.
- [5] J. Zamorska, D. Papciak, „Wybrane zagadnienia z biotechnologii środowiskowej” Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów (2001).
- [6] C. Moreno-Castilla, M.A. Fontecha-Cámara, M.A. Álvarez-Merino, M.V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, Adsorption, 17 (2011) 413.
- [7] Z. Yue, J. Economy, J. Nanoparticle Res., 7 (2005) 477.
- [8] C.F. Chang, C.Y. Chang, K.H. Chen, W.T. Tsai, J.L. Shie, Y.H. Chen, J. Colloid Interface Sci., 277 (2004) 29.
- [9] Y. Park, G.A. Ayoko, R.L. Frost, J. Colloid Interface Sci., 354 (2011) 92.

- [10] G. Akçay, M. Akçay, K. Yurdakoç, *J. Colloid Interface Sci.*, 281 (2005) 27.
- [11] B. Paul, W.N. Martens, R.L. Frost, *Applied Surface Sci.*, 257 (2011) 5552.
- [12] B. Paul, W.N. Martens, R.L. Frost, *J. Colloid Interface Sci.*, 360 (2011) 132.
- [13] N. Kohyama, K. Fukushima, A. Fukami, *Clays and Clay Minerals*, 26 (1978) 25.
- [14] J. Matusik, *Rozprawa doktorska AGH, Kraków* (2010).
- [15] W. Szeja, J. Sołtys, K. Józwiak, *Ekologia*, 4 (2007) 31.
- [16] Reregistration Eligibility Decision (RED) – Prometryn, United States Environmental Protection Agency Office of Prevention, Pesticides And Toxic Substances (7508W) EPA 738-R-95-033 February 1996.
- [17] Rozporządzenie Komisji (We) nr 835/2004z dnia 28 kwietnia 2004 r *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej* L 127/43.
- [18] *Herbicide Handbook 7th ed.*, Weed Science Society of America (WSSA), 1994.
- [19] K.V. Plakas, A.J. Karabelas, *J. Membr. Sci.*, 336 (2009) 86.
- [20] K.V. Plakas, A.J. Karabelas, *J. Membr. Sci.*, 320 (2008) 325.
- [21] T.S. Jamil, T.A. Gad-Allah, H.S. Ibrahim, T.S. Saleh, *Solid State Sci.*, 13 (2011) 198.
- [22] M. Prasad, H.Y. Xu, S. Saxena, *J. Hazard. Mater.*, 154 (2008) 221.