

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Iva Karačić

SORPCIJA FEBANTELA NA PRIRODNO TLO I SEDIMENTE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

doc. dr. sc. Tatjana Gazivoda Kraljević

dr. sc. Mirta Čizmić, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Dragani Mutavdžić Pavlović, koja mi je svojim stručnim savjetima, sugestijama i podrškom pomogla pri izradi ovoga rada.

Također se zahvaljujem tehničarkama Slavici Kos i Tanji Ivančić na pruženoj pomoći u laboratoriju tokom izrade eksperimentalnog dijela ovog rada.

Posebno hvala mojoj obitelji, prijateljima te svima koji su mi bili podrška tijekom preddiplomskog studija.

Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2014-09-2353.



Rad je izrađen na Zavodu za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu akademske godine 2015./2016. pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dragane Mutavdžić Pavlović.

SAŽETAK

U novije doba otpadni farmaceutici predstavljaju sve veću opasnost za okoliš te za zdravlje ljudi i životinja. Proces kojim se može doći do informacija o sudbini, utjecaju i transportu otpadnih farmaceutika u okolišu te time doprinijeti uklanjanju istih naziva se sorpcija. U ovom radu ispitan je proces sorpcije farmaceutski aktivne tvari febantela na prirodna tla i sedimente s područja Republike Hrvatske. Febantel se koristi kao veterinarski lijek te ima široku upotrebu u svijetu. U radu su ispitani mehanizam i kinetika sorpcije, utjecaj ionske jakosti te utjecaj pH. S ciljem određivanja mehanizma sorpcije primjenjeni su linearni, Freundlichov te Dubinin-Radushkevichev model izoterme pri čemu su eksperimentalni podaci pokazali najbolje slaganje s linearnim modelom ($R^2 > 0,99$), dok je kinetičkim modelom pseudo-drugog reda najbolje opisana brzina sorpcije. Najviše vrijednosti koeficijenta sorpcije pokazuje uzorak tla Josipovac i uzorak sedimenta Glina, dok najniže vrijednosti pokazuju uzorak tla Gračac te uzorak sedimenta Birovača. Ispitivanjem utjecaja ionske jakosti i pH uočava se trend povećanja koeficijenta sorpcije (K_d) sa smanjenjem ionske jakosti otopine, kao i sa smanjenjem pH vrijednosti otopine.

Ključne riječi: febantel, tlo, sediment, sorpcija, koeficijent sorpcije, ionska jakost, pH

ABSTRACT

Recently, waste pharmaceuticals represent an increasing danger for the environment as well as for the human and animal health. The process by which you may get information about the fate, the impact and transport of waste pharmaceuticals in the environment and thus contribute to removing them is called sorption. In this study, the subject of examination was the process of sorption of the pharmaceutically active agent febantel on natural soils and sediments from the Croatian territory. Febantel is used as a veterinary medicine worldwide. In this study, the mechanism and kinetics of sorption, the impact of ionic strength and the influence of pH are examined. In order to determine the sorption mechanisms, linear, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm model are applied. Experimental data showed the best agreement with the linear model ($R^2 > 0,99$), while the rate of sorption is the best described with the kinetic model of pseudo-second-order. The highest values of the coefficient of sorption (K_d) shows a sample of soil Josipovac and sample of sediment Glina, while the lowest values indicate a soil Gračac and sediment Birovača. In the results obtained by examining the influence of ionic strength and pH, there is a noticeable trend of increasing sorption coefficient with decreasing ionic strength and pH of the solution.

Key words: febantel, soil, sediment, sorption, coefficient of sorption, ionic strength, pH

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. Farmaceutici	4
2.1.1. Farmaceutici i okoliš.....	4
2.1.2. Antihelmintici	6
2.1.2.1. Benzimidazoli	6
2.1.2.1.1. Febantel.....	7
2.2. Sedimenti	9
2.2.1. Postanak i trošenje sedimentnih stijena	9
2.2.2. Podjela sedimenata.....	10
2.3. Tlo	12
2.3.1. Nastanak tla	12
2.3.1.1. Procesi nastanka tla	13
2.3.2. Sastav tla	13
2.4. Fizikalno-kemijske značajke tla i sedimenta	14
2.5. Sorpcija.....	17
2.5.1. Kinetika sorpcije	18
2.5.2. Adsorpcijske izoterme.....	19
2.5.2.1. Langmuirova izoterma	20
2.5.2.2. Freundlichova izoterma.....	21
2.5.3. Koeficijent raspodjele, K_d	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO	25
3.1. Materijali	26
3.1.1. Kemikalije korištene tijekom eksperimenta.....	26
3.1.2. Farmaceutski aktivna tvar- Febantel.....	26
3.1.3. Tla i sedimenti.....	26
3.1.4. Fizikalno-kemijske značajke tla i sedimenta	27
3.2. Instrumenti.....	29
3.2.1. Tehnička vaga	29
3.2.2. Analitička vaga	30
3.2.3. Mućkalica.....	30
3.2.4. pH- metar	31

3.2.5. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)	32
3.3. Opis rada.....	32
3.3.1. Priprema standardnih otopina febantela.....	32
3.3.2. Priprema uzorka i određivanje sorpcije mućkanjem.....	32
3.3.3. Opis rada tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC).....	33
3.3.4. Određivanje desorpcije mućkanjem.....	35
4. REZULTATI I RASPRAVA	36
4.1. Određivanje početnih parametara za sorpciju febantela.....	37
4.2. Sorpcijske izoterme	38
4.2.1. Utjecaj ionske jakosti na proces sorpcije febantela na prirodno tlo i sedimente	39
4.2.2. Utjecaj pH na proces sorpcije febantela na prirodno tlo i sedimente.....	46
4.3. Određivanje mehanizma sorpcije febantela kinetičkim modelima.....	50
5. ZAKLJUČAK	54
6. LITERATURA	57
7. PRILOZI	61
8. ŽIVOTOPIS	67

1. UVOD

Svijest o prisutnosti farmaceutika, a posebno antibiotika, u okolišu posljednjih nekoliko godina izaziva sve veću zabrinutost. Farmaceutici mogu dospjeti u okoliš iz raznih izvora, no najštetniji utjecaj na njihovo ispuštanje imaju industrijska postrojenja. Kada farmaceutici dopiju u okoliš, dolazi do njihove razdiobe između različitih dijelova okoliša (voda, tlo, sediment, zrak) što podrazumijeva procese sorpcije, desorpcije te razgradnje. Prilikom procesa razgradnje farmaceutika u okolišu nastaju novi spojevi, razgradni produkti, s bitno drugačijim fizikalnim i kemijskim svojstvima te nastali spojevi mogu biti toksičniji od osnovne komponente. Posljedice njihovog djelovanja u okolišu još uvijek nisu dovoljno ispitane što postaje problem od globalne važnosti. Kako bismo sačuvali kvalitetu okoliša za buduće generacije taj problem treba početi sustavno riješavati. Proces od velike važnosti koji znatno utječe na sudbinu i utjecaj farmaceutika i raznih kemikalija u okolišu te o kojem će biti govora u ovome radu jest sorpcija.

U ovom radu prikazano je ispitivanje sorpcije farmaceutika pod nazivom febantel, koji spada u skupinu antihelmintika. Koristi se kao lijek protiv raznih parazita kod životinja. I za ovaj se farmaceutik kao i mnoge druge ne znaju posljedice djelovanja na okoliš stoga je u ovom radu ispitana sorpcija febantela na 5 uzoraka tla i 5 uzoraka sedimenata iz različitih dijelova Republike Hrvatske.

Za opisivanje sorpcijskih izoterma koriste se Freundlichov i Dubinin-Raduschkevichev model. Ispitan je i utjecaj ionske jakosti te utjecaj pH na sorpciju febantela na ispitivane uzorke sedimenata i tala čije su fizikalno-kemijske karakteristike poznate.

2. OPĆI DIO

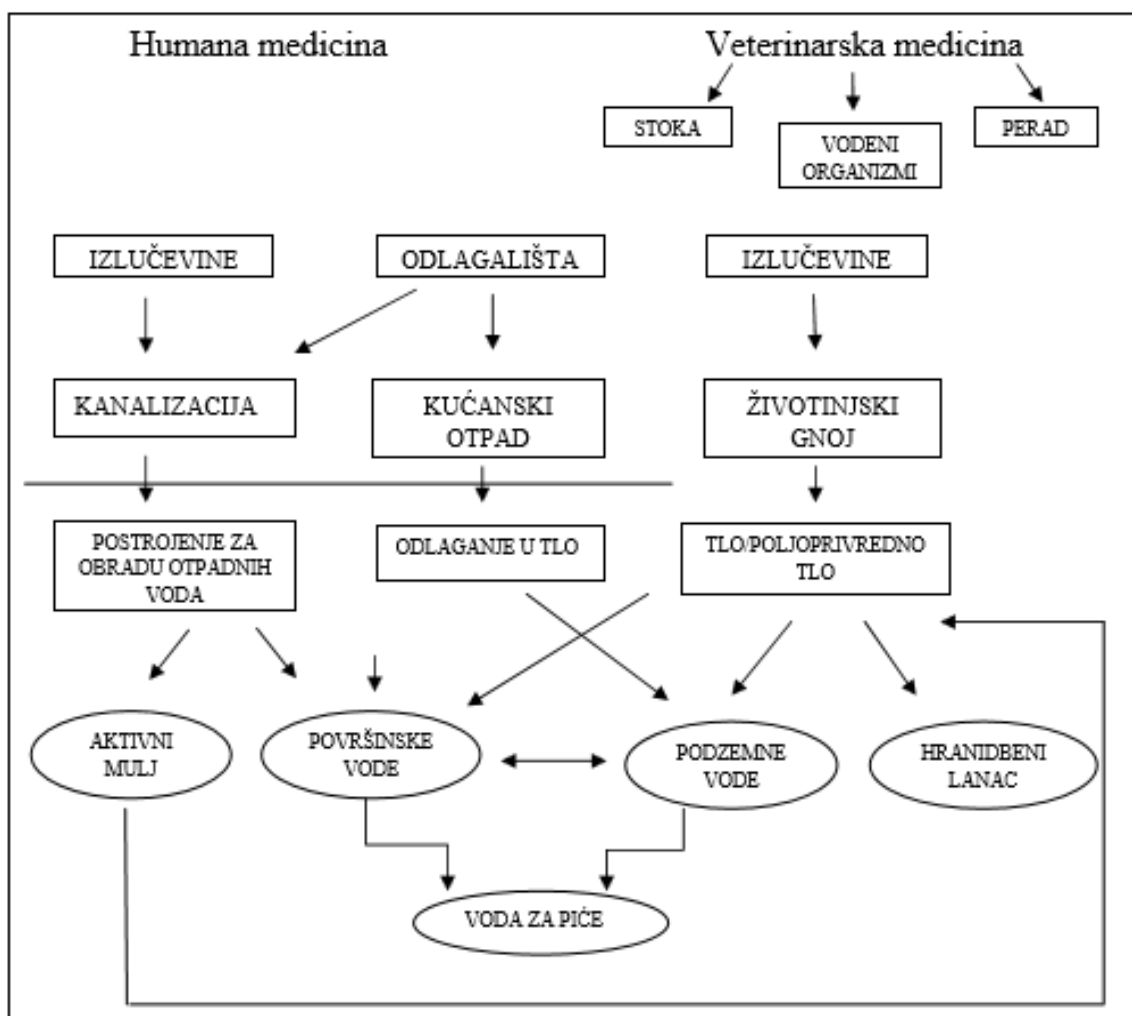
2.1. Farmaceutici

Farmaceutici su raznolika grupa spojeva široke namjene pri liječenju i prevenciji bolesti kod ljudi i životinja [1]. Farmaceutici se razvijaju i koriste zbog svoje više ili manje specifične biološke aktivnosti, a osobito zbog svoje karakteristične ionske prirode. Farmaceutici se mogu klasificirati prema njihovim učincima, ali i prema kemijskoj strukturi. Normalno, farmaceutski proizvodi i dezinficijensi se klasificiraju prema terapeutskoj svrsi (antibiotici, antihelmintici ili antiparazitici, anestetici, analgetici, antihistaminici). Klasifikacija prema kemijskoj strukturi se uglavnom odnosi na podskupine i aktivne supstance farmaceutika [2]. U ovom radu najviše će se spominjati antihelmintici.

2.1.1. Farmaceutici i okoliš

Humani i veterinarski farmaceutici kontinuirano ulaze u okoliš kao rezultat proizvodnih procesa, odlaganja neiskorištenih lijekova ili kao izlučevine. Tek nedavno su farmaceutici prepoznati kao zagađivala okoliša što zahtijeva daljnja istraživanja. Dobra topljivost u vodi i slaba razgradivost nekih farmaceutika omogućuje njihov prolazak kroz sve prirodne filtere i postrojenja za obradu voda te na taj način ugrožavaju sustav opskrbe pitkom vodom. Nepotpuno uklanjanje u postrojenjima za obradu otpadnih voda navodi se kao glavni put njihova ispuštanja u okoliš. Činjenica da farmaceutici nisu na listi zagađivala, rezultirala je slabijim istraživanjima o njihovoj prisutnosti u okolišu. Stoga se analitičke metode njihovog određivanja u složenim matricama poput otpadnih voda, tla i sedimenata tek odnedavno razvijaju [3]. Napredak i poboljšanje analitičkih metoda tijekom posljednjih desetljeća rezultirali su učestalom detekcijom farmaceutika u okolišu i shodno tome podizanjem svijesti o ovoj problematici. Za zdravstvenu zaštitu ljudi u Europi odobreno je oko 3000 aktivnih farmaceutskih tvari te se očekuje da će se širom svijeta te količine nastaviti povećavati zbog porasta stanovništva, napretka zdravstvene zaštite i očekivanog duljeg životnog vijeka ljudi. Farmaceutici osim što ispuštanjem u okoliš zagađuju pitku vodu, oni mogu štetno djelovati i na pojedina živa bića u ekosustavima. Još uvijek nisu donesena zakonska ograničenja koja bi limitirala ispuštanje antibiotika i farmaceutika općenito te njihove koncentracije u površinskim i podzemnim vodama, poljoprivrednim i drugim tlima te najvažnije, u pitkoj vodi. Najčešći izvori iz kojih dospijevaju u okoliš su: industrijska postrojenja za farmaceutsku proizvodnju, postrojenja za obradu otpadnih voda, bolnice, životinjske farme, odlagališta pa

čak i groblja. Zbog toga su istraživanja s ciljem utvrđivanja koncentracija i vrsta najzastupljenijih farmaceutika u okolišu te potencijalnih metoda za njihovo pročišćavanje od iznimne važnosti. Ovo je osobito bitno za Republiku Hrvatsku, jer smo po upotrebi antibiotika visoko rangirani u Europi, a antibiotici koji su pronađeni u visokim koncentracijama u otpadnim vodama većih hrvatskih gradova su jedni od najstabilnijih i najštetnijih. Nažalost, sustavna ispitivanja koncentracija antibiotika i farmaceutika u hrvatskim površinskim i podzemnim vodama se još ne provode [1, 4, 5].



Slika 1. Glavni tokovi humanih i veterinarskih lijekova u okolišu [6]

2.1.2. Antihelmintici [7, 8, 9]

Antihelmintici su farmaceutici koji se koriste kao lijekovi protiv glista i trakavica (helmita), crvolikih crijevnih nametnika na čovjeku i domaćim životinjama. Ne postoji univerzalni anthelmintik koji bi djelovao na sve crijevne nametnike. Antihelmintici se daju u kombinaciji sa sredstvima za čišćenje crijeva. Oni omamljuju ili usmrćuju helminte, a sredstva za čišćenje omogućuju crijevnoj peristaltici njihovo uklanjanje iz crijeva. Idealan antihelmintik treba imati širok spektar djelovanja, netoksičnost za životinju, brzo izlučivanje, jednostavnost primjene i nisku cijenu. Najčešća podjela antihelmintika je prema kemijskoj strukturi:

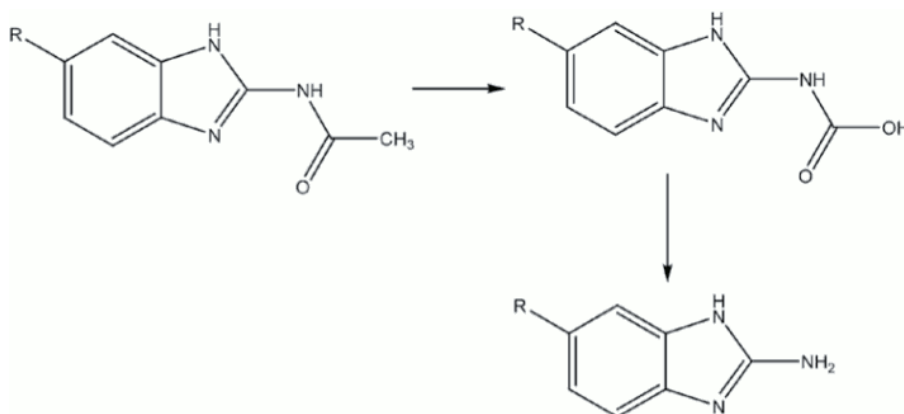
1. Derivati kinolina (prazikvantel),
2. Organofosforni spojevi (diklorvos, triklorfon),
3. Derivati benzimidazola (mebendazol, albendazol, flubendazol, febantel),
4. Derivati imidazotiazola (levamisol),
5. Tetrahidropiridini (pirantel-pamoat, oksantel-pamoat),
6. Derivati fenola uključujući salicilamide (niklozamid, klozantel),
7. Derivati piperazina,
8. Makrociklični laktoni (ivermektin).

U ovom radu ispitivan je antihelminetik febantel koji spada u skupinu benzimidazola.

2.1.2.1. Benzimidazoli

Benzimidazolni lijekovi se primjenjuju u prevenciji i tretiranju parazitskih infekcija u agrikulturni i akvakulturi te kao fungicidi širokog spektra djelovanja. Prvi benzimidazoli korišteni u liječenju svih razvojnih stadija gastrointestinalnih nematoda bili su albendazol, fenbendazol i oksfendazol. Kasnije se u primjenu uvode triklabendazol te zatim netobimin i febantel, s većom topljivošću u vodi te povećanom apsorpcijom i biološkom dostupnošću. Benzimidazoli se u živim organizmima metaboliziraju pri čemu nastaju metaboliti koji su znatno reaktivniji i toksičniji nego polazni lijek. Febantel i netobimin transformiraju se u fenbendazol i albendazol. Studije na životinjama pokazale su da nakon tretiranja s

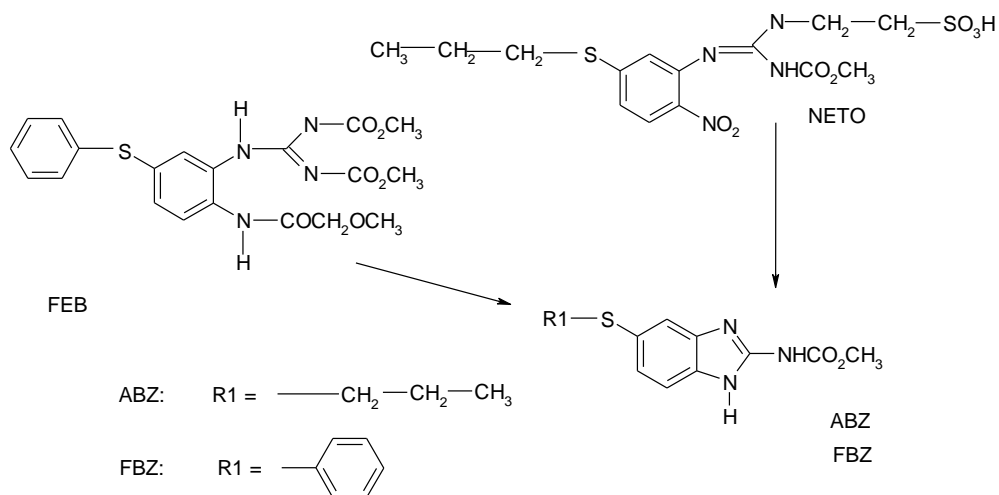
febantelom, fenbendazolom i oksfendazolom najzastupljeniji ostatci bili su fenbendazol, oksfendazol i fenbendazol sulfon [10].



Slika 2. Fotorazgradnja benzimidazolnih anthelmintika [10]

2.1.2.1.1. Febantel

Febantel je probenzimidazol, odnosno predlijek, koji se *in vivo* metabolizira u benzimidazolni antihelmintik fenbendazol. Dakle, febantel sam po sebi nema antihelmintična svojstva. Njegova učinkovitost isključivo ovisi o uspješnosti njegove transformacije u fenbendazol i fenbendazol sulfoksid (oksfendazol). Febantel se koristi za liječenje i kontrolu gastrointestinalnih glista, plućnih nametnika i trakavica. Polazni se lijek fenbendazol sulfid vrlo lako oksidira u sulfoksidni metabolit oksfendazol, koji je također vrlo važan antihelmintik. Sulfoksid se dalje može oksidirati u manje aktivan metabolit, sulfon. Osim njega kao produkt oksidacije na položaju 4 fenolnog prstena nastaje *p*-hidroksifenbendazol za kojeg se smatra da isto tako posjeduje slabu antihelmintičnu aktivnost. Svi se navedeni lijekovi koriste kod liječenja stoke, koza, ovaca, konja i svinja [10, 11, 12, 13].



Slika 3. Transformiranje febantela (FEB) u fenbendazol (FBZ) i netobimina (NETO) u albendazol [13]

Tablica 1. Karakterizacija i svojstva febantela [14]

Generičko ime	Febantel (FEBA)
CAS No	58360-30-2
Naziv po IUPAC-u	(N-{5-(feniltio)-2-[2,3-bis-(metoksikarbonil)-gvanidino]-fenil}-2-metoksiacetamid)
Strukturna formula	
Empirijska formula	[C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₆ S]
Molarna masa, g/mol	446,48
Konstante*	<p>Log Kow=1,53</p> <p>Sw=76,92 mg/L</p> <p>Log Koc=1,4468</p>
Proizvođač	Veterina (99%)

2.2. Sedimenti

Sediment (lat. *sedimentum*: talog), je mineralni taložni materijal koji nastaje razaranjem površinskih dijelova Zemljine kore ili kao posljedica mehaničkih aktivnosti geoloških procesa [15]. Dok pod terminom “sedimenti” obično razumijevamo mekane, rasute i nelitificirane taloge, pod nazivom sedimentne stijene uglavnom se podrazumijevaju litificirani talozi u obliku čvrste stijene. Sedimenti i sedimentne stijene nastaju na i pri površini Zemlje, u morima, rijekama te jezerima pri uvjetima koji odgovaraju dubinama zalijeganja sedimentnih stijena. U sedimentne stijene ubrajaju se i talozi nastali akumulacijom vulkanskog materijala nakon njegova prenošenja vjetrom, vodom ili ledom, tj. tzv. vulkanoklastične stijene. Nakon što sedimenti, zbog taloženja novih naslaga ili drugim geološkim procesima, dospiju u veće dubine, odnosno u uvjete povišenih temperatura i tlakova, pojedini sastojci postaju nestabilni pa se transformiraju u nove, stabilne sastojke [16]. Iako sedimentno kamenje ima znatno manje značenje za život biljaka na našoj planeti nego magmatsko kamenje, zbog njegove manje rasprostranjenosti, u Republici Hrvatskoj situacija je upravo obrnuta, jer je gotovo sav naš krš izgrađen od sedimentnog kamenja- vapnenca i dolomita. Vapnenci i dolomiti našega krša predstavljaju supstrat relativno siromašan bioelementima. Oni vegetaciji pružaju obilno kalcija, ponekad i magnezija, ali su siromašni svim ostalim elementima koji su esencijalni za normalan razvoj biljaka. Općenito, sedimenti su nepogodno stanište za biljke [17].

2.2.1. Postanak i trošenje sedimentnih stijena

Osnovni uvjet za nastajanje sedimenata je postojanje ishodišnog materijala, a to su primarno u evoluciji Zemljine kamene kore bile magmatske, a poslije metamorfne i starije sedimentne stijene. Procesi postanka sedimenata i sedimentnih stijena, odnosno litogeneza, obuhvaćaju:

- trošenje magmatskih, metamornih i starijih sedimentnih stijena,
- prijenos ili transport materijala u krutom ili otopljenom stanju (gravitacijom, vodom, vjetrom, ledom),
- taloženje ili sedimentaciju,
- dijagenezu (litifikacija ili okamenjivanje).

Fizikalno je trošenje u pravilu samo usitnjavanje bez tvorbe novih autogenih minerala. Ono je najjače pri eroziji vodenih bujičnih tokova i ledenjaka, kao i u području abrazijske djelatnosti



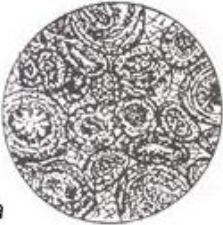



valova, odnosno uvijek tamo gdje se vodom ili ledom pokreće i prenosi velika masa stijenskog kršja. Kemijsko trošenje osim što se odvija na površini Zemlje ili plitko pod njezinom površinom, odvija se i pod vodom. Ono se odvija pod djelovanjem karbonatne kiseline H_2CO_3 i vode, osobito u vezi s njezinom temperaturom, kemizmom i pH-koncentracijom, te djelovanjem kisika. Katkad, važnu ulogu u ovom procesu mogu imati organske kiseline i drugi proizvodi životne djelatnosti organizama. Nužni preduvjeti kemijskoga trošenja su povoljna temperatura i dovoljno oborina pa je stoga u suhoj klimi kemijsko trošenje slabo zastupljeno [16].

2.2.2. Podjela sedimenata

Prema načinu postanka sedimentne stijene možemo podijeliti na one koje nastaju taloženjem čvrstih fragmenata, odnosno mehaničke ili klastične, zatim kemijske sedimentne stijene nastale taloženjem iz kemijskih rastvora, te one koje su formirane taloženjem nerastvornih organskih ostataka -organogene ili biogene. Posebnu kategoriju predstavljaju stijene nastale taloženjem vulkanoklastičnog materijala- vulkanoklastične [16].

Po mjestu sedimentacije, razlikuju se sedimenti morskih ili marinskih prostora, sedimenti nastali na kontinentu i mješoviti sedimenti [18].

U ovom radu spominju se samo sedimenti s kontinentalnih prostora. Od kontinentalnih možemo razlikovati terestičke (pustinjske, glacijalne, špiljske) i akvatičke (riječne, močvarne i jezerske te delte) [19].

Stijene	Struktura	Tekstura
SEDIMENTNE <i>mehanički sedimenti</i> <i>kemijski sedimenti</i> <i>organogeni sedimenti</i>	Klastična <i>psefitska</i> <i>psamitska</i> <i>siltitska</i> <i>pelitska</i> 	Homogena (masivna) 
	Kristalasta <i>krupnokristalasta</i> <i>sitnokristalasta</i> <i>afanitska</i> <i>amorfná</i> <i>oolitska i sferolitska</i> 	Trakasta i slojevita 
	Organogena 	Brečasta 

Slika 4. Klasifikacija prema načinu postanka, struktura i tekstura stijena [20]

Tablica 2. Klasifikacija klastičnih sedimenata prema veličini zrna [21]

SEDIMENT	VELIČINA ZRNA, mm
KAMEN	> 200
ŠLJUNAK	200-2
PIJESAK	2-0,06
MULJ	0,06-0,002
GLINA	< 0,002

2.3. Tlo [22]

Tlo je rastresit sloj na površini Zemlje, smješten između litosfere i atmosfere, nastao od matične stijene pod utjecajem čimbenika pedogeneze djelovanjem procesa pedogeneze. Tlo je, dakle, prirodna tvorevina, nastala složenim procesima. Najprije slijedi usitnjavanje i razgradnja stijene, odnosno razgradnja primarnih minerala od matične stijene te zatim sinteza, odnosno tvorba novih, sekundarnih minerala. Najveća je razlika između tla i stijene u sadržaju organske tvari- humusa. Poljoprivredno tlo sadržava 0,5- 5%, a tresetna tla i do 50% organske tvari. Upravo se po tome tlo najviše razlikuje od stijene od koje je nastalo. Premda mu je sadržaj u poljoprivrednim tlima razmjerno malen, humus u tlo unosi i održava život. Kad bi tlo izgubilo humus, to više nebi bilo živo tlo nego stijena od koje je i nastalo te bi ono izgubilo svoju prvobitnu ulogu, a to je opskrba biljke vodom, zrakom i hranjivim tvarima. Stoga možemo reći da je najbitnija značajka tla plodnost, po čemu se tlo bitno razlikuje od sedimenata.

2.3.1. Nastanak tla [22]

Nastanak tla dugotrajan je proces koji može potrajati i po nekoliko tisućljeća, a na nekim supstratima kao što je npr., vapnenac, i stotinama tisuća odnosno milijun godina. Za tvorbu sloja od jednog centimetra crvenice kao najvrjednijeg tla na vapnencu našega krša u jadranskoj poljoprivrednoj regiji potrebno je 8000- 10000 godina, odnosno za metar dubine sloja od 800000 do milijun godina. Čovjek to isto tlo može nepravilnim gospodarenjem uništiti u nekoliko desetaka godina ili ga trajno prenamijeniti u nekoliko dana.

Glavni pedogenetski čimbenici nastanka tla su:

1. matični (petrografski) supstrat (litosfera)
2. toplina, voda, vjetar i ostali okolišni čimbenici
3. kemijski agensi, osim vode još su kiseline, lužine, soli, plinovi, itd.
4. biljke i životinje
5. čovjek sa svojom aktivnošću.

Kombinacijama različitih pedogenetskih čimbenika na površini Zemlje nastaju najrazličitiji uvjeti tvorbe i evolucije tla te tla vrlo različite plodnosti. S obzirom na primanja i vezanja različitih zagađivala, svako tlo je različito. Tla s većim sadržajem koloidnih čestica- humusa i

glina lako će vezati većinu zagađivala i učiniti ih biljci pristupačnima, za razliku od, npr. pjeskovitih tala koja nemaju koloidnih čestica ili ih imaju malo.

2.3.1.1. Procesi nastanka tla [22]

Sve procese koji izravno sudjeluju u razvoju pedosfere odnosno tla nazivamo pedogenetskim procesima. Razlikujemo pet temeljnih skupina pedogenetskih procesa:

1. trošenje (detitracija) litosfere
2. tvorba organske tvari pedosfere
3. razgradnja (dekompozicija) organske tvari pedosfere
4. premještanje (translokacija) sastavnih dijelova pedosfere
5. novotvorba (neogeneza)

2.3.2. Sastav tla [22]

Sastav tla čine svi elementi Zemljine kore (O, Si, Al, Ca, Fe, Na, K i Mg), ali i mnogi drugi. Udjel čvrste faze u tlu je 50%, a čini je mineralni (anorganski) dio s udjelom od 45% te organski dio s udjelom od 5% ukupnog sastava tla. Njegovu tekuću fazu čini voda s otopljenim sastojcima (25%), a plinovitu zrak (25%). Osnovu tla čini njegoa anorganska sastavnica, ali su za održavanje života u tlu neophodni i njegoa organska sastavnica (humus) te organizmi koji u prirodi održavaju ravnotežu između živog i neživog. Obje sastavnice imaju izražen sorpcijski kapacitet. Kisik u tlo pristiže iz atmosfere, a njegov manjak u nepropusnim tlima potiče ekološki nepovoljne redukcijske procese. Po zastupljenosti nakon njega slijedi silicij te ugljik koji je u čvrstoj fazi tla vezan uglavnom u karbonatima i organskim spojevima, a u plinovitoj fazi nalazi se u obliku CO₂ koji nastaje oksidacijom organskog ugljika. Otopljen u vodi tla povećava kiselost tekuće faze što pospješuje otapanje nekih minerala uz oslobađanje hranjivih tvari. Osim navedenih elemenata kao sastavne dijelove tla bitno je spomenuti još i N, P, S, K, Ca, Fe, Mg i Na. Neživa organska tvar tla može se djelovanjem životinjskog svijeta i mikroorganizama razgraditi do vode, CO₂, NH₃ i biogenih elemenata ili se pretvoriti u humus. Humus je heterogena organska tvar nastala razgradnjom primarnih organskih tvari i sintezom novih, složenijih spojeva djelovanjem mikroorganizama u tlu. Zbog koloidnog karaktera, on je uz glinu, najaktivnija sastavnica tla.

Količina i kvaliteta humusa bitno utječu na strukturu tla, njegovu konzistenciju, gustoću, kapacitet za vodu te propusnost za vodu i prozračivanje. Humus je, zbog velikog kapaciteta sorpcije kationa, među glavnim izvorima hranjivih tvari za biljku te izravno utječe na promjene u mineraloškom sastavu tla. Oko 50% opasnih zagađivala koja dopijaju u tlo ostaje vezano za humus, što onemogućuje njihov transport u biljno korijenje i podzemne vode.

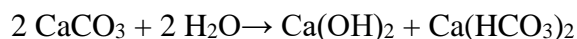
2.4. Fizikalno-kemijske značajke tla i sedimenta [23]

Složeni sustav tla funkcionira spregom kemijskih i fizikalnih svojstava svih svojih sastavnica pa ih je teško odvojeno pisati. Na kemijska svojstva tla i sedimenta najviše utječe njihova vodena faza. Voda se nalazi u porama tla ili šupljinama stijena u litosferi te sudjeluje u svim procesima tvorbe tla. Ona je prenositelj je hranjivih tvari i medij u kojemu se odvijaju biokemijske reakcije. Značajke vodene faze su njezina koncentracija, kiselost i lužnatost, pufersko djelovanje i utjecaj oksidacijsko-redukcijskih procesa.

Koncentracija otopljenih tvari u vodi je promjenjiva, jer vodena faza tla ili sedimenta neprekidno prima nove tvari otapanjem ili desorpcijom, ili ih gubi sorpcijom, ispiranjem ili taloženjem. Topljivost pojedinih tvari u otopini tla ovisi o osobinama te tvari, temperaturi i prisutnosti drugih tvari koje utječu na topljivost. Tako se npr., topljivost većine soli povećava u vodi u kojoj se nalazi otopljen CO_2 . Koncentracija vodene otopine tla prati se pomoću lizimetra u kojemu se prikuplja otopina iz pojedinih horizonata tla. Temeljem lizimetrijskog praćenja dinamike otopine tla dobiju se podaci o sezonskom i godišnjem ispiranju hranjivih tvari i potencijalnih zagađivala. Mjerenjem specifične provodnosti procjenjuje se ukupna mineralizacija tla i sedimenta, kao posljedica prisutnih slobodnih iona, tj. topljivih soli u tlu. Koncentracija spomenutih soli tla i sedimenta (otopina tla) jako ovisi o intenzitetu primanja iona, a njezino povećanje često je uzrokovano gnojidbom. Najčešće se razlikuju slana od alkalnih tala i sedimenta. Slana sadržavaju visoke koncentracije kationa vodotopljivih soli, primjerice K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ili Na^+ ionu. U alkalnim tlima i sedimentima > 15% od ukupno zamjenjivih kationa zasićeno je Na^+ ionima. Enormno velika koncentracija Na^+ iona nije poželjna jer njihova prisutnost u tlu razbija strukturu tla.

Kiselost i lužnatost važni su čimbenici za život biljaka. Razlikujemo aktivnu i potencijalnu kiselost. Aktivna kiselost ovisi o slobodnim vodikovim ionima u vodi tla i potječe uglavnom od anorganskih i fluvinskih kiselina, ali i od hidrolize slabih lužina i jakih kiselina.

Potencijalna kiselost se odnosi na vezane vodikove ione koji mogu prijeći u otopinu tla. Aktivna kiselost određuje se u vodenoj suspenziji tla, a potencijalna u suspenziji tla u 1 M KCl ili 0,01 M CaCl₂ (supstitucijska kiselost) ili pak u suspenziji tla u CH₃COONa (hidrolitička kiselost) [24]. Lužnatost prvenstveno ovisi o hidrolizi kalcijeva i magnezijeva karbonata:



U tlima koja sadržavaju natrijev karbonat i hidrogenkarbonat hidrolizom se oslobađa jaka lužina NaOH što štetno djeluje na biljke i tlo čini neplodnim. U tlu kao puuiferi djeluju smjese ugljične kiseline i karbonata te drugih organskih kiselina i njihovih soli. Poznavanjem pH reakcije tla dobije se uvid u mehanizme koji se odvijaju u tlu što je i prikazano u tablici 3 [24].

Tablica 3. Utjecaj pH reakcije tla na mehanizme u tlu

pH tla	Mehanizmi u tlu
2,0- 4,0	Oksidacija pirita i redukcija S- minerala; otapanje minerala
4,0- 5,5	Aluminijevi spojevi
5,5- 6,8	Izmjena kationa
6,8- 7,2	Organska tvar i minerali
7,2- 8,5	Ca i Mg- karbonati
8,5- 10,5	Izmjenjivi Na ⁺ ; otapanje krutog Na ₂ CO ₃

Osim navedenog bitno je spomenuti i oksidacijsko-redukcijske procese. Glavni reducensi u tlima i sedimentima su sastojci mrtve organske tvari (C, N, S, NH₄⁺ i amino skupina), a oksidansi su kisik, oksidi željeza i mangana, nitrati i sulfati. Jedno od najvažnijih karakteristika tla i sedimenta je njegova sposobnost vezanja i zadržavanja tla mehanički, fizikalnim silama, adsorpcijom, kemisorpcijom i biosorpcijom, odnosno njegova sorptivna moć. Sorptivna sposobnost anorganskih i organskih čestica, glinenih minerala i humusnih tvari veća je za molekule i ione što je veći stupanj njihove raspršenosti. Za životne procese u tlu /sedimentu i na njegovoj površini ključne su izmjena iona i adsorpcija. Adsorpcijski kompleks sedimenta ili tla predstavlja skup organskih i mineralnih koloida koji mogu na

svojoj površini adsorbirati katione, ali tako da se ti kationi mogu u jednostavnim kemijskim reakcijama zamjenjivati s drugim kationima iz otopine sedimenta ili tla odnosno s tvarima kojima je u doticaju. Stoga se on naziva još i izmjenjivački kompleks. Da bi se dobio uvid u adsorpcijski kompleks, obično se određuju vrijednosti maksimalnog kapaciteta za baze (T), stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa bazama (V), suma zamjene sposobnih baza (S) i nezasićenost adsorpcijskog kompleksa (T-S).

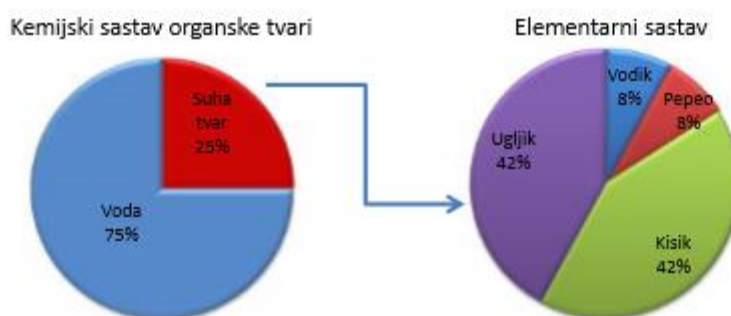
Stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa V:

- < 35% - nizak stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa
- 35-65% - osrednji stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa
- >65% - visok stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa.

Velik broj važnih kemijskih svojstava tla vezan je uz prisutnost humusa. Humus znatno povećava kapacitet tla za sorpciju iona i tako poboljšava njegova puferska svojstva regulirajući ravnotežu između iona u vodenoj fazi tla i onih koji su izmjenjivo vezani na koloidnim česticama tla. Iznos sorpcije u tlu koji opada na organsku tvar može se procijeniti empirijskim izrazom za kationski izmjenjivački kapacitet (KIK):

$$\text{KIK (mmol/100 g org. tvari)} = -60 + 50 \text{ pH}$$

Osim količine humusa u tlu važno je poznavati i njegovu kvalitetu. Humus po kvaliteti može biti kiseo kada sadržava slobodne humusne kiseline ili blag kada je u obliku svojih soli (humata) [24].



Slika 5. Kemijski i elementarni sastav organske tvari (humusa) u tlu ili sedimentu [34]

Od fizikalnih karakteristika bitno je spomenuti raspodjelu veličina čestica, strukturu, teksturu, gustoću te poroznost. Tekstura može biti od pjeskovite do glinaste, struktura se proteže između raznih oblika i veličina strukturnih agregata, a što se tiče poroznosti tla i sedimenta,

postoje sitno porozna, porozna, itd. Gustoća tla je broj koji pokazuje koliko je neki volumen veće ili manje mase od istog volumena vode [17].

Veličina zrna najvažnije je strukturno (teksturno) obilježje sedimenata, jer je ona u uskoj vezi s fizikalnim, kemijskim i hidrodinamičkim uvjetima koji su vladali za vrijeme trošenja, transporta i taloženja detritusa. Budući da se veličine zrna mogu kretati u širokim granicama, od dimenzija glina pa do kamena, jasno je da i metode njihovih istraživanja mogu biti vrlo različite [16].

2.5. Sorpcija

Tlo je polifazni sustav (kruta, kapljevita i plinovita faza) u kojemu su sastojci tla u različitim spojevima i stanjima, a vrlo različiti energetski odnosi uvjetuju brojne reakcije. Kao rezultat pedotransformacije i migracije tvari u tlu/sedimentu dolazi i do njihova relativnog zadržavanja u masi tla odnosno sedimenta, što se naziva sorpcijom. Dakle, sorpcija je stanje ili proces vezanja na sorbens odnosno čvrstu tvar. Sorpcija je vrlo značajna za dinamiku u tlu/sedimentu i za njegova najvažnija svojstva, osobito ona koja određuju plodnost. Studije sorpcije igraju važnu ulogu u razmijevanju sudbine i ponašanja zagađivala okoliša, konkretno farmaceutika. Sorpcija osim što ovisi o svojstvima farmaceutika, isto tako ovisi i o fizikalno-kemijskim svojstvima tla/sedimenta, poput pH, količine i kvalitete organskih tvari, te vrsti prisutnih minerala [25, 26].

Kod sorpcije potrebno je razlikovati pojam apsorpcije i adsorpcije. Apsorpcija je fizikalno-kemijski proces pri kojem atomi, molekule ili ioni ulaze u određeni plin, tekućinu ili čvrsti materijal i prodiru u unutrašnjost matice, odnosno upijaju se. Za razliku od apsorpcije, adsorpcija je sposobnost čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže molekule plina ili otopljene tvari iz otopina. Ovaj površinski fenomen priznat je kao najučinkovitiji, obećavajući i široko korišten osnovni pristup u procesima za pročišćavanje otpadnih voda. Adsorpcija je uzrokovana privlačnim silama između površine adsorbensa i molekula u plinu ili otopini koje se adsorbiraju (adsorbendum), i stoga je popraćena oslobađanjem topline. Postoji više vrsta adsorpcije, ovisno o privlačnim silama kojima se tvari vežu na adsorbens. Kod kemisorpcije molekule se na površinu adsorbensa vežu kovalentnim kemijskim vezama pri čemu se oslobađa dosta topline, a ravnoteža se razmjerno sporo postiže. Kod ionske adsorpcije nastaju ionske veze (djelovanje elektrostatskog naboja)

pa se ne oslobađa toliko topline. Kad među adsorbensom i adsorbiranom tvari postoje samo Van der Waalsove sile, riječ je o reverzibilnoj fizikalnoj adsorpciji pri kojoj se adsorpcijska ravnoteža postiže vrlo brzo, uz malo oslobođene topline. U stvarnim slučajevima javljaju se elementi sve tri vrste adsorpcije, pri čemu jedna više ili manje prevladava [26, 29].

2.5.1. Kinetika sorpcije [29]

Da bi se ispitaio kontrolni mehanizam sorpcije, kao što su kemijske reakcije, kontrola difuzije i prijenosa mase, nekoliko kinetičkih modela se koristi za testiranje eksperimentalnih podataka. U ovom radu opisani su pseudokinetički model prvog reda, pseudokinetički model drugog reda i model unutarčestične difuzije.

U tablici 4 prikazani su diferencijalni i integralni oblik navedenih kinetičkih modela sorpcije.

Tablica 4. Nekoliko kinetičkih modela mehanizma sorpcije

MODEL	DIFERENCIJALNI OBLIK	INTEGRALNI OBLIK
Pseudokinetički model I. reda (Lagergren)	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
Pseudokinetički model II. reda (Hoo)	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$q_t = q_e \left(\frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right)$
Model unutarčestične difuzije (Weber-Morris)	$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_{int}}{2} t^{-1/2}$	$q_t = k_{int} t^{1/2}$

Linearizirana jednadžba pseudokinetičkog modela prvog reda može se izraziti kao:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

gdje je q_e ravnotežna koncentracija, q_t koncentracija u vremenu t , a k_1 konstanta brzine adsorpcije pseudo prvog reda.

Ako se može primijeniti ova jednadžba, tada će grafička ovisnost $\log(q_e - q_t)$ o t biti linearna. Konstante k_1 i predviđeni q_e , mogu se odrediti iz nagiba i odsjeka pravca.

Pseudokinetički model drugog reda može se izraziti kao:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e}$$

gdje je k_2 konstanta brzine adsorpcije pseudo drugog reda.

Vrijednosti k_2 i q_e određuju se iz odgovarajućeg odsječka te nagiba linearne ovisnosti t/q_t o t . Linearna ovisnost dobivena u grafičkom prikazu upućuje da se pseudokinetički model drugog reda može primijeniti na dani slučaj. Inicijalna brzina sorpcije (h) može se izračunati iz sljedećeg izraza:

$$h = k_2 q_e^2$$

Proces adsorpcije je složen postupak koji se sastoji od više koraka koji uključuju transport otopljene tvari iz vodene faze na površini krutih čestica i zatim difuzije molekula otopljene tvari u unutrašnjost pora. Difuzija je najčešće spori proces, stoga on određuje brzinu sorpcije.

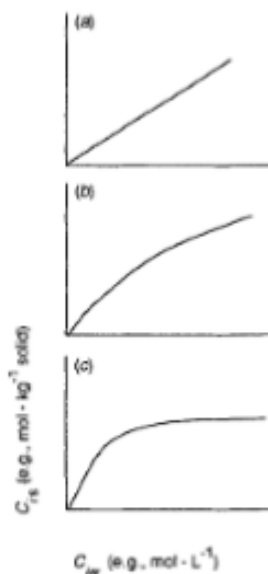
Model unutarčestične difuzije opisan je jednadžbom:

$$q_t = k_d t^{0,5} + C.$$

Ovisnost q_t o $t^{0,5}$ može predstavljati multikolinearnost što upućuje da se tijekom adsorpcijskog procesa odvija dva ili više koraka. Unutarčestična konstanta brzine k_d je direktno određena iz nagiba pravca, a C iz odsječka. Vrijednosti C daju informaciju o debljini graničnog sloja.

2.5.2. Adsorpcijske izoterme

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o specifičnim svojstvima površine, o svojstvima molekula koje se adsorbiraju, o koncentraciji otopine odnosno tlaku plina i temperaturi. Ravnotežnu količinu adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa najčešće se prikazuje u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji odnosno tlaku pri određenoj temperaturi. Takav prikaz, u obliku jednadžbe ili grafički, naziva se adsorpcijskom izotermom. Eksperimentalno određene adsorpcijske izoterme tvore razne oblike za različite kombinacije sorbata i sorbensa [26].



Slika 6. Prikaz različitih oblika sorpcijskih izoterma [28]

Pošto u tlu ili sedimentu može biti prisutno više važnijih sorbensa, ukupna sorpcijska izoterma može odražavati superpozicije različitih pojedinačnih izoterma, karakterističnih za svaku pojedinu vrstu sorbensa [28].

Izoterme su nazvane prema imenima autora, a neke od njih su su empirijska Freundlichova izoterma, teorijski izvedena Langmuirova izoterma i Dubinin-Raduschkevich izoterma.

2.5.2.1. Langmuirova izoterma [29]

Langmuirova izoterma izvedena je uz pretpostavku da adsorpcija prestaje zasićenjem površine monomolekulnim slojem adsorbirane tvari i da između adsorbiranih molekula ne postoje nikakve interakcije. Osim toga, površina adsorbenta je homogena stoga je energija konstantna na svim mjestima. Langmuirov model može se prikazati jednačbom:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Linearizirana forma Langmuirove izoterme glasi:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e}$$

Langmuirova konstanta K_L odnosi se na maksimalan kapacitet adsorpcije (Langmuirov jednoslojni adsorpcijski kapacitete) i energiju adsorpcije. Ove konstante se određuju iz odsječka i nagiba linearne ovisnosti $1/q_e$ o $1/C_e$.

Bitne značajke Langmuirove izoterme mogu se izraziti izdvajanjem ravnotežnog parametra, bezdimenzijske konstante kao:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0)$$

R_L upućuje na prirodu adsorpcijskog procesa, te može poprimiti vrijednosti:

- $R_L > 1$, nepovoljan
- $R_L = 1$, linearan
- $0 < R_L < 1$, povoljan
- $R_L = 0$, ireverzibilan.

Vrijednosti R_L u intervalu 0-1 upućuje da je adsorpcijski proces povoljan.

2.5.2.2 Freundlichova izoterma

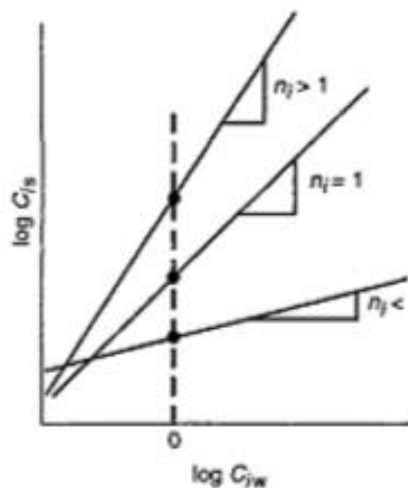
Teorijske izoterme najtočnije su za adsorpciju iz plinske faze, ali nisu dovoljno točne za složenije slučajeve adsorpcije u otopinama. Stoga je iz eksperimentalne ovisnosti količine adsorbirane tvari iz otopine, q_e , o njezinoj ravnotežnoj koncentraciji, C_e empirijski izvedena Freundlichova izoterma te je opisana jednadžbom:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

pri čemu K_F Freundlichova konstanta, a n faktor heterogenosti [26, 29].

Freundlichova izoterma se temelji na pretpostavki da je površina adsorbenta heterogena i da se adsorpcija pojavljuje na mjestima gdje postoji razlika u adsorpcijskoj energiji [29].

Freundlichov eksponent, n , je indeks raznolikosti slobodnih energija povezanih sa sorpcijom otopljene tvari na heterogeni višekomponentni sorbens. Kada je: $n = 1$, izoterma je linearna jer je slobodna energija konstantna pri svim koncentracijama molekula koje sorbiraju. Kada je $n < 1$ izoterma je konkavna jer se slobodna energija smanjuje, a kada je $n > 1$ izoterma je konveksna jer je veća slobodna energija zbog više molekula koje sorbiraju u blizini sorbensa.



Slika 7. Grafički prikaz Freundlichovih izoterma za tri različita slučaja, $n > 1$, $n = 1$, $n < 1$

K_F i n mogu se izvesti iz eksperimentalnih podataka linearnom regresijom logaritamskog oblika:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$$

pri čemu vrijednost Freundlich-ova eksponenta, $1/n$, predstavlja nagib ove linearne forme [28].

Freundlichova izoterma i njezine konstante mogu poslužiti za usporedbu više sustava adsorbens - adsorbendum, ili za uspoređivanje rezultata unutar istog sustava za razne uvjete rada [26].

Često se veza između q_e i C_e ne može opisati Freundlichovom ili Langmuirovom izotermom radi heterogenosti tla i sedimenata pa se stoga upotrebljavaju i kombinacije tih dviju izoterma. Najjednostavniji slučaj predstavlja mehanizam koji uključuje apsorpciju (koja se opisuje linearnom izotermom s koeficijentom raspodjele K_p) i površinski ograničenu adsorpciju [28].

$$q_e = K_p \cdot C_e + \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Tablica 5. Prikaz jednadžbi i linearnog oblika sorpcijskih izoterma

IZOTERME	JEDNADŽBA	LINEARNI OBLIK	GRAFIČKI PRIKAZ
Freundlich	$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs. $\log C_e$
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	q_e vs. $\ln C_e$
Dubinin-Raduskevich	$q_e = (q_m) \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs. ε^2
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^g}$	$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R)$	$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right)$ vs. $\ln(C_e)$
Flory-Huggins	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1 - \theta)^{n_{FH}}$	$\log \left(\frac{\theta}{C_0} \right) = \log K_{FH} + n_{FH} \log(1 - \theta)$	$\log \left(\frac{\theta}{C_0} \right)$ vs. $\log(1 - \theta)$

2.5.3. Koeficijent raspodjele, K_d

Kako bi se moglo procijeniti u kojoj je mjeri određen analit vezan za čvrstu fazu, u određenom sustavu u ravnoteži moramo znati omjer ukupne ravnotežne koncentracije analita u čvrstoj fazi i u vodenoj fazi. Takav omjer opisan je koeficijentom raspodjele, K_d :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

Kod jake sorpcije između analita i čvrste faze, koeficijent raspodjele poprima visoke vrijednosti, dok kod slabije sorpcije poprima niže vrijednosti. Jakost sorpcije prvenstveno ovisi o sastavu tla/sedimenta, jer najveću ulogu u ukupnoj sorpciji ima organski materijal koji nije uvijek prisutan u jednakim količinama u tlu i sedimentu. Kako bi se sorpcija mogla što uspješnije procijeniti uvodi se koeficijent sorpcije K_{oc} koji nam daje sadržaj organskog ugljika prisutnog u tlu ili sedimentu. K_{oc} je funkcija sadržaja organskog ugljika i koeficijenta raspodjele K_d [30].

$$K_{oc} = K_d \times \frac{100}{\%OC}$$

Osim sadržaja organskog ugljika na koeficijent raspodjele utječu i fizikalno kemijske karakteristike analita koji se veže za čvrstu fazu te pH vrijednost sredine u kojoj se odvija sorpcija. Smanjenjem pH vrijednosti jakost sorpcije kationskih oblika raste i K_d se povećava, dok se povećanjem pH smanjuje vrijednost koeficijenta K_d jer prevladavaju anionske vrste koje nisu dostupne za kationsku izmjenu ili neutralnu adsorpciju unutar tla ili sedimenta [31].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije korištene tijekom eksperimenta

Tablica 6. Kemikalije korištene tijekom eksperimenta

NAZIV	STUPANJ ČISTOĆE	PROIZVOĐAČ
Kalcijev klorid, CaCl ₂	<i>p.a.</i>	POCH, Poljska
Natrijev azid, NaN ₃	<i>p.a.</i>	Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska
Metanol, MeOH	HPLC	J. T. Baker, Nizozemska
HCl	<i>p.a.</i>	Biovit d.o.o., Varaždin, Hrvatska
NaOH	<i>p.a.</i>	Gram-mol d.o.o., Zagreb, Hrvatska
Febantel	99%	Genera, Kalinovica

3.1.2. Farmaceutski aktivna tvar- Febantel

Neke opće karakteristike febantela navedene su u Tablici 1. Od karakteristika koje nisu navedene može se spomenuti još i oblik, točka taljenja te topljivost febantela. Febantel se pojavljuje u obliku bijelih kristala, točka tališta mu je na 258,19 °C te je topljiv u vodi pri pH 5-9, a topljivost iznosi 76,92 mg/L

3.1.3. Tla i sedimenti

Za provedbu eksperimenta korišteno je 5 različitih uzoraka tla i 5 različitih uzoraka sedimenata. Svi uzorci su uzeti sa područja Republike Hrvatske. Uzorci tla su uzeti sa

područja Dolina, Bruvno, Topusko, Gračac i Josipovac, a uzorci sedimenta sa rijeke Une u mjestu Birovača, sa rijeke Gline, Lonje, Save te rijeke Studene.

3.1.4. Fizikalno-kemijske značajke tla i sedimenta

Tlo i sediment su vrlo kompleksni uzorci. Odlikuju se nizom karakterističnih svojstava poput morfologije, mehaničke građe, kemijskog sastava, te fizikalnih, kemijskih i bioloških svojstava. Budući da sorpcija različitih tvari pa tako i ispitivanog febantela uvelike ovisi o tim karakteritičnim svojstvima tla/sedimenta i rezultat je njihove interakcije, u tablici 7 i 8 nalazi se karakterizacija odabranih sedimenta i tla.

Tablica 7. Fizikalno-kemijska svojstva ispitivanih tla [32]

	TLO				
	Bruvno	Dolina	Gračac	Josipovac	Topusko
w(KP), %	45,20	42,00	56,65	38,31	29,90
w(G), %	0,10	0,05	0,05	0,057	0,05
w(P), %	0,15	0,30	0,10	0,16	0,25
w(SP), %	54,55	57,65	43,20	61,47	70,50
pH (u 0,01 M CaCl₂)	7,09	6,37	7,25	6,00	6,58
Provodnost, μS/cm	115,30	149,80	44,60	144,3	196,00
TDS, mg/L	73,79	95,87	28,54	92,4	125,44
w(humus), %	0,06	3,95	1,52	11,59	5,06
w(CaCO₃), g/kg	94,00	4,38	797,14	0,003	35,02
Zn, μg/10 g	8,45	24,08	6,64	384,40	275,44
Cu, μg/10 g	16,00	84,00	12,46	231,84	91,23
Fe, μg/10 g	202,08	830,45	245,60	3046,90	1674,25
Mn, μg/10 g	95,35	351,60	225,68	275,24	1067,00

Tablica 8. Fizikalno- kemijska svojstva ispitivanih sedimenata [33]

	SEDIMENT				
	Birovača	Glina	Lonja	Sava	Studena
w(KP), %	0,59	11,10	14,50	17,05	33,21
w(G), %	0,15	0,05	0,05	0,05	0,092
w(P), %	0,20	0,25	0,25	0,25	0,24
w(SP), %	99,06	88,60	85,20	82,65	66,45
pH (u 0,01 M CaCl₂)	4,70	6,97	7,19	6,98	3,92
Provodnost, μs/cm	13,30	115,50	127,40	247,00	26,4
TDS, mg/L	8,51	73,92	81,54	158,08	16,9
w(humus), %	1,51	3,00	1,35	3,62	2,77
w(CaCO₃), g/kg	3,47	4,38	86,27	338,99	0,003
Zn, μg/10 g	32,94	57,58	48,65	153,68	43,90
Cu, μg/10 g	52,92	55,44	50,69	80,85	55,04
Fe, μg/10 g	329,60	1160,58	1429,25	2898,00	797,05
Mn, μg/10 g	24,51	603,93	266,85	439,05	218,00

Iz dobivenih rezultata koji analiziraju količinu krupnog pijeska (KP), gline (G), praha (P) i sitnog pijeska (SP) može se zaključiti da svi ispitivani uzorci tla i sedimenata pripadaju pjeskuljama jer u njihovoj strukturi prevladavaju krupni i sitni pijesak.

Iz dobivenih pH vrijednosti može se zaključiti da su uzorci tla iz Doline i Josipovca slabo kisela tla, uzorci iz Bruvna i Topuskog su neutralna tla, a uzorak iz Gračaca je alkalno tlo. Kod pH vrijednosti uzoraka sedimenata, uzorci Studena i Birovača odgovaraju kiselim sedimentima, dok uzorci Glina, Lonja i Sava odgovaraju neutralnim sedimentima.

Mjerenjem specifične provodnosti procjenjuje se prisutnost topljivih soli u tlu i sedimentima. Najveću vrijednost provodnosti kao i TDS (koncentracija ukupno otopljenih soli) pokazuje uzorak tla Topusko te uzorak sedimenta Sava, dok najmanju pokazuje uzorak tla Gračac i uzorak sedimenta Birovača.

Dobiveni rezultati za udio humusa u ispitivanim uzorcima tla i sedimenata ukazuju da uzorak tla Bruvno spada u kategoriju vrlo slabo humoznog tla (<1%), tlo Gračac je slabo humozno

tlo (1-3%), tlo Dolina dosta humozno (3-5%), tlo Topusko jako humozno (5-10%) dok tlo Josipovac jedino pripada kategoriji vrlo jako humoznih tla (>10%). U tablici 8 može se uočiti da najmanji udio humusa imaju sedimenti Birovača, Lonja i Studena i oni spadaju u slabo humozne sedimente. Sljedeći po udjelu humusa je sediment Glina koji se nalazi na granici između slabo humoznih i dosta humoznih sedimenata i na kraju kao sediment s najvećim udjelom humusa nalazi se sediment Sava koji spada u skupinu dosta humoznih sedimenata.

Od ostalih karakteristika važno je spomenuti i zastupljenost željeza u ispitivanim uzorcima tla i sedimenata. Svim analiziranim uzorcima željezo je najzastupljeniji pristupačni mikroelement što je i karakteristika sedimenata i tla s područje Republike Hrvatske.

3.2. Instrumenti

3.2.1. Tehnička vaga

Tehničke i analitičke vage su u principu iste konstrukcije a razlikuju se jedino u materijalima i preciznosti izrade. Preciznost tehničkih vaga je manja i kreće se od 0,001 g do 0,1 g ali, za razliku od analitičke vage, mogu vagati predmete težine i do nekoliko kilograma. Elektronske tehničke vage na svojoj gornjoj strani obično imaju platformu na koju se stavlja predmet koji se važe. Računalo iz struje kroz zavojnicu potrebne da se kompenzira pomak platforme izračuna težinu predmeta i rezultat prikaže na ekranu. Masa prazne posude može biti spremljena u memoriju računala i automatski oduzeta od mase posude s vaganom tvari. Korištena je tehnička vaga Scaltec SP0 51 čija je mogućnost očitavanja 0,01g, a maksimalan kapacitet 310 g.



Slika 8. Tehnička vaga Scaltec SP0 51

3.2.2. Analitička vaga

Analitička vaga je instrument koji se koristi za precizno određivanje mase uzoraka. Idealne su za vaganje malih količina uzoraka. Ni jednu kvantitativnu kemijsku analizu nije moguće napraviti bez upotrebe vage jer, bez obzira na metodu koju koristimo, uvijek treba odvagati uzorak za analizu i potrebne količine reagensa za pripravu otopina. Pri provedenom eksperimentu korištena je analitička vaga Mettler Toledo XA105DU (slika 9), čiji je maksimalan kapacitet 120 g, a mogućnost očitavanja je 0,01 mg.



Slika 9. Analitička vaga Mettler Toledo XA105DU

3.2.3. Mućkalica

Za mućkanje uzoraka korištena je mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080, koja je prikazana na Slici 10. Mućkalica ima mogućnost podešavanja temperature u intervalu od 5-80°C i brzine 25-500 okretaja/min te ima alarm pa se može namjestiti željeno vrijeme mućkanja.



Slika 10. Mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080

3.2.4. pH- metar

Za mjerenje pH korišten je elektronski instrument pH-metar Mettler Toledo, S 20 SevenEasy, Švicarska koji je prikazan na slici 11.



Slika 11. pH metar Mettler Toledo S20 SevenEasy

3.2.5. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)

Snimanje uzoraka sedimenata nakon mućkanja provedeno je na UHPLC Agilent Series 1290 uređaju koji se sastoji od vakuumnog degazera, automatskog dodavača uzorka, termostata i binarne pumpe te je spojen na spektrometar masa Agilent 6490 Triple Quad MS (Slika 12). Korištena je kolona Agilent punjena C18 sorbensom Agilent SB-C18. Dimenzije kolone su 50 x 2,1 mm, a promjer čestica unutar kolone iznosi 1.8 μm .



Slika 12. UHPLC Agilent Series 1290 i Agilent 6490 Triple Quad MS

3.3. Opis rada

3.3.1. Priprema standardnih otopina febantela

Pripremljene su standardne otopine febantela koncentracija 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1 i 2 mg/L, otapanjem točno određene odvagane mase u volumenima 0,1, 0,01 i 0,001 M otopine kalcijeva klorida, CaCl_2 .

3.3.2. Priprema uzorka i određivanje sorpcije mućkanjem

Nakon pripremanja standardnih otopina febantela slijedi vaganje uzoraka tla i sedimenata te natrijevog azida. Uzorci tla i sedimenata koji su prethodno usitnjeni i prosijani važu se na tehničkoj vagi pri čemu je od svakog uzorka potrebno izvagati 3 x 1,0 g jer se za svaki uzorak

pri istim uvjetima mjerenje provodi 3 puta kako bi dobiveni rezultati bili što točniji. Zatim slijedi vaganje natrijevog azida koje se provodi na analitičkoj vagi. Potrebno je odvagati za svaki uzorak tla i sedimenta po 2,0 mg natrijevog azida koji se zatim dodaje u prethodno izvagane uzorke tla i sedimenata radi sprječavanja mikrobiološke razgradnje. Sljedeći korak je dodavanje u svaki uzorak po 10 mL standardne otopine febantela različitih koncentracija (0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1 i 2 mg/L) koje su napravljene međurazrijeđenjem s 0,1 M otopinom CaCl_2 . Nakon dodavanja CaCl_2 uzorci se stavljaju na mućkanje određeno vrijeme (10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1h, 2h, 4h, 6h, 18h i 24h) pri sobnoj temperaturi od 25 °C kako bi se utvrdilo vrijeme potrebno za postizanje maksimalne sorpcije te kako bi svi ostali eksperimenti provodili na tom vremenu mućkanja. Nakon mućkanja tekući, bistri dio se odijeli, profiltrira preko malog membranskog filtra i prebacuje pomoću šprice u vijalice. Potom slijedi snimanje uzoraka na UHPLC uređaju. Također zbog utjecaja matice sedimenta potrebno je na identičan način pripremiti slijepi uzorak u kojem se nalazi samo uzorak sedimenta ili tla s otopinom 0,1 M CaCl_2 .

Provedeni eksperiment potrebno je ponoviti i za otopine 0,01 M i 0,001 M CaCl_2 , te za otopine pH vrijednosti 5,0 i 8,0 u otopini 0,01 M CaCl_2 .

3.3.3. Opis rada tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)

Nakon sorpcije febantela na uzorke tla i sedimenata slijedi analiza bistrog dijela otopine na UHPLC kromatografu. Osim snimanja uzoraka, snimaju se i standardne otopine febantela koncentracija 0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1 i 2 mg/L. UHPLC kromatograf vezan je na spektrometar masa pomoću kojega su detektirani analiti. Ionizacija uzoraka je elektroraspršenjem u pozitivnom modu. Pokretna faza sastojala se od 0,1% mravlje kiseline u H_2O (A) 0,1% mravlje kiseline u acetonitrilu (B) uz gradijentno eluiranje. Gradijent pokretne faze prikazan je u tablici 9.

Tablica 9. Gradijent pokretne faze korišten za separaciju tekućinskom kromatografijom

Vrijeme, min	Udio otapala A u pokretnoj fazi, %
0,00	80
0,30	30
0,50	30
1,00	30
1,50	30
1,51	80

Prvo je potrebno kondicionirati kromatografsku kolonu prije početka analize i pričekati da se tlak stabilizira. Analiza započinje tako da se u kolonu injektira 1 μL uzorka te je prije svakog sljedećeg injektiranja potrebno pričekati 1 min da se kolona uravnoteži budući da se radi o gradijentu pokretne faze. Protok je tijekom analize iznosio 0,35 mL/ min. Uvjeti izvora iona spektrometra masa prilikom analize prikazani su u tablici 10.

Tablica 10. Uvjeti izvora iona spektrometra masa

Temperatura plina	250 °C
Protok plina	15 L/min
Tlak raspršivača plina	20 psi
Napon kapilare	4500 V

Nakon provedene analize slijedi snimanje i obrada podataka. To se provodi uz pomoć računalnog programa Mass Hunter. Identifikacija febantela temelji se na masenim spektrima i

vremenima zadržavanja iako m/z omjer molekuskog iona vrlo često može biti dovoljan za identifikaciju prisutnog analita. Kvantitativna analiza provodila se integriranjem kromatograma, odnosno očitavanjem površine ispod kromatografske krivulje koja odgovara febantelu. Nakon očitavanja površine, uspoređivale su se vrijednosti površina standardnih otopina febantela i uzoraka te se odredila preostala koncentracija febantela u uzorcima nakon sorpcije.

Tablica 11. Uvjeti LC-ESI-MS-MS analize za analizu uzoraka

Farmaceutik	Vrijeme zadržavanja (min)	Prekursor ion (m/z)	Rezultirajući ion (m/z)	Fragmentor	Energija sudara (eV)
Febantel	1,21	447,0	415,00	380	10

3.3.4. Određivanje desorpcije mućkanjem

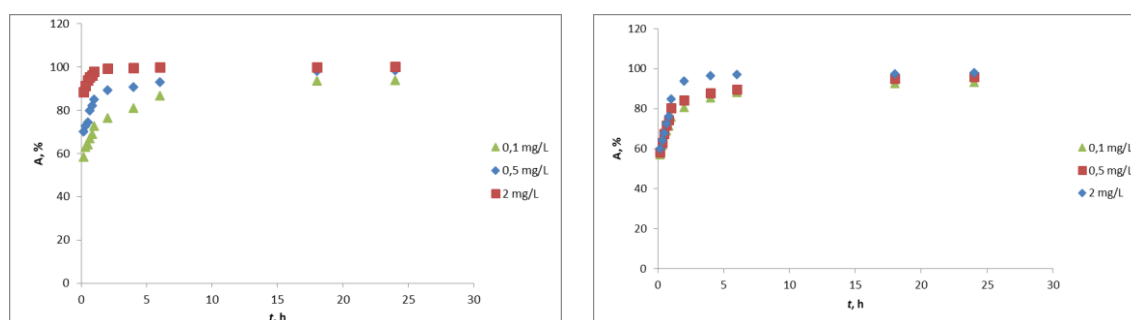
Desorpcija se određuje nakon što je proces određivanja sorpcije završio. Početni dio eksperimenta je isti, odnosno tla i sedimenti se mućkaju 24 h sa standardnom otopinom febantela koja je prethodno pripravljena u 0,01M CaCl_2 . Vrijeme mućkanja (24h) određeno je na temelju preliminarnih ispitivanja (mućkanje uzoraka tla i sedimenata sa standardnom otopinom febantela pripravljenoj u 0,01 M CaCl_2 pri različitim vremenima: 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1h, 2h, 4h, 6h, 18h i 24h). Nakon isteka 24h, odnosno postignute ravnoteže, slijedi desorpcija. Prvo je potrebno odekantirati bistru otopinu od uzorka tla i sedimenta, zatim dodati svježu otopinu CaCl_2 koncentracije 0,01M i potom staviti na mućkanje. Mućkanje se provodi pri identičnim vremenima kao što je opisano ranije u procesu sorpcije. Nakon mućkanja analiza uzoraka se ponovno provodi na UHPLC kromatografu.

4. REZULTATI I RASPRAVA

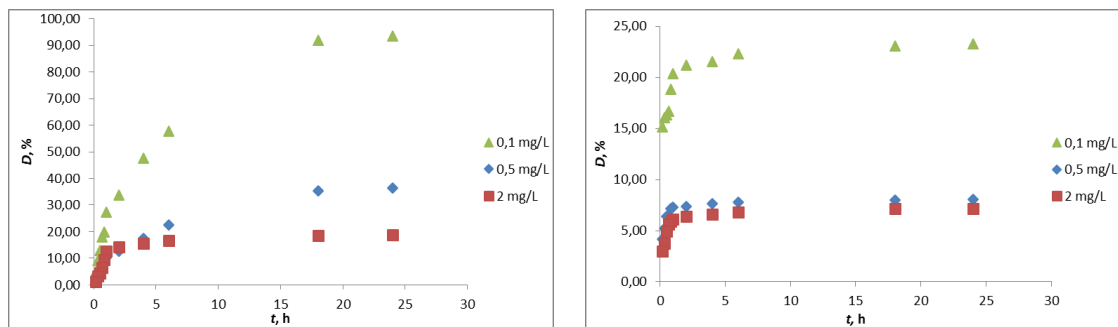
4.1. Određivanje početnih parametara za sorpciju febantela

Prije pristupanja mućkanju i određivanju afiniteta sorpcije febantela potrebno je prvo odabrati odgovarajući omjer sediment/otopina febantela i tlo/otopina febantela za sorpciju. Taj korak je nužno provesti za bilo koji ispitivani farmaceutik. Omjer sediment ili tlo/otopina farmaceutika ovisi o relativnom stupnju željene sorpcije i koeficijentu sorpcije ispitivanog farmaceutika, K_d . Obično se preferira interval stupnja sorpcije 20-50%, jer je u tom intervalu koncentracija dovoljno visoka za mjerenje u vodenom mediju što je izrazito važno u slučaju jake sorpcije. Kao što je već spomenuto, koeficijent K_d za ispitivani farmaceutik je neophodan za određivanje spomenutih omjera sediment/otopina farmaceutika i tlo/otopina farmaceutika, a podatak za vrijednost K_d može biti literaturno dostupan ili prethodno procijenjen. Pri visokim K_d vrijednostima ide se na velike omjere, a s obzirom da za febantel nema literaturno dostupnog podataka za K_d vrijednost krenulo se s malim omjerima pa bi se omjer postepeno povećavao ukoliko se ne bi moglo ništa odrediti u preostaloj otopini zbog prevelike sorpcije. U ovom slučaju krenulo se s omjerom sediment odnosno tlo/otopina febantela 1:10 i taj omjer se pokazao kao dobar.

Prije samog početka eksperimenta bilo je nužno provesti i preeliminarna ispitivanja kako bi odredili vrijeme mućkanja uzorka sorbensa s otopinom febantela unutar kojeg će se postići maksimalna sorpcija ispitivanog farmaceutika. Ispitivanje je provedeno mućkanjem po jednog uzorka tla i sedimenta 10, 20, 30, 40, 50 minuta te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata s otopinama febantela različitih koncentracija 0,1, 0,5 i 2 mg/L. Nakon određivanja vremena adsorpcije provodi se i određivanje vremena desorpcije prema opisanom postupku u eksperimentalnom dijelu. Rezultati su prikazani na slikama 13 i 14.



Slika 13. Sorpcija otopine febantela koncentracija 0,1, 0,5 i 2 mg/L u ovisnosti o vremenu za uzorak tla Josipovac (lijevo) i uzorak sedimenta Lonja (desno)



Slika 14. Desorpcija otopine febantela koncentracija 0,1, 0,5 i 2 mg/L u ovisnosti o vremenu za uzorak tla Josipovac (lijevo) i uzorak sedimenta Lonja (desno)

Iz slike 13 može se vidjeti da nakon 5 sati mućkanja nema značajne promjene u količini febantela na uzorcima tla Josipovac i sedimenta Lonja iako su promjene tijekom sorpcije nešto izraženije što su koncentracije febantela manje. Na osnovu rečenog ipak se ne može zaključiti da je maksimum sorpcije postignut u prvih 6 sati mućkanja već da je optimalno vrijeme za postizanje maksimuma neovisno o koncentraciji ipak 18 h. Također se može uočiti da se veća adsorpcijska djelotvornost postiže pri višim koncentracijama febantela u otopini. Radi jednostavnosti provedbe sorpcijskih eksperimenata svi daljnji eksperimenti provodit će se s mućkanjem u trajanju 24 h.

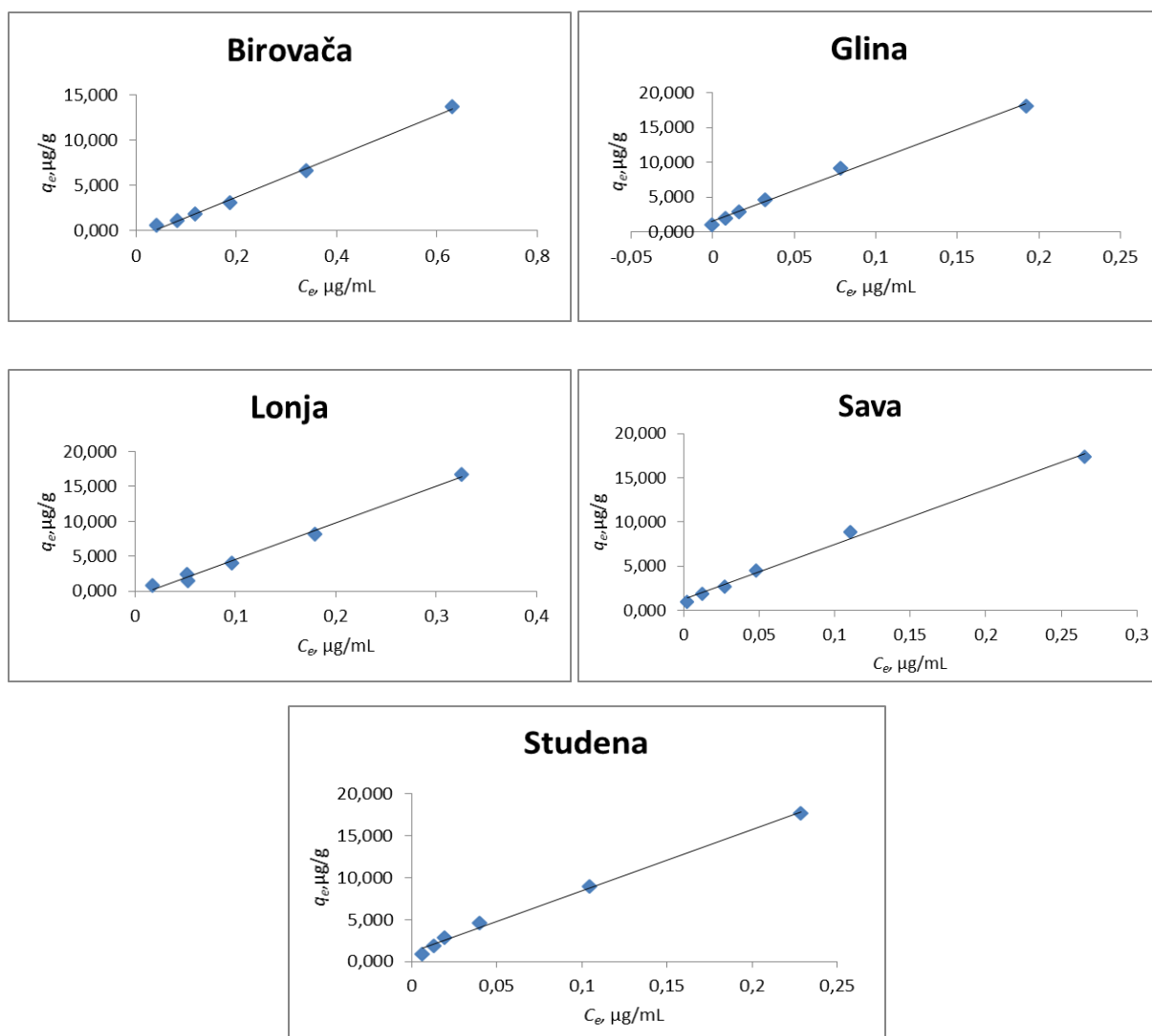
Na slici 14 prikazana je desorpcija otopine febantela spomenutih koncentracija u ovisnosti o vremenu za dane uzorke tla i sedimenta. Na ovom prikazu za razliku od prethodnog, može se uočiti puno veća razlika tijekom procesa desorpcije ovisno o ispitivanim koncentracijama febantela te da se više febantela desorbira pri nižim ispitivanim koncentracijama.

4.2. Sorpcijske izoterme

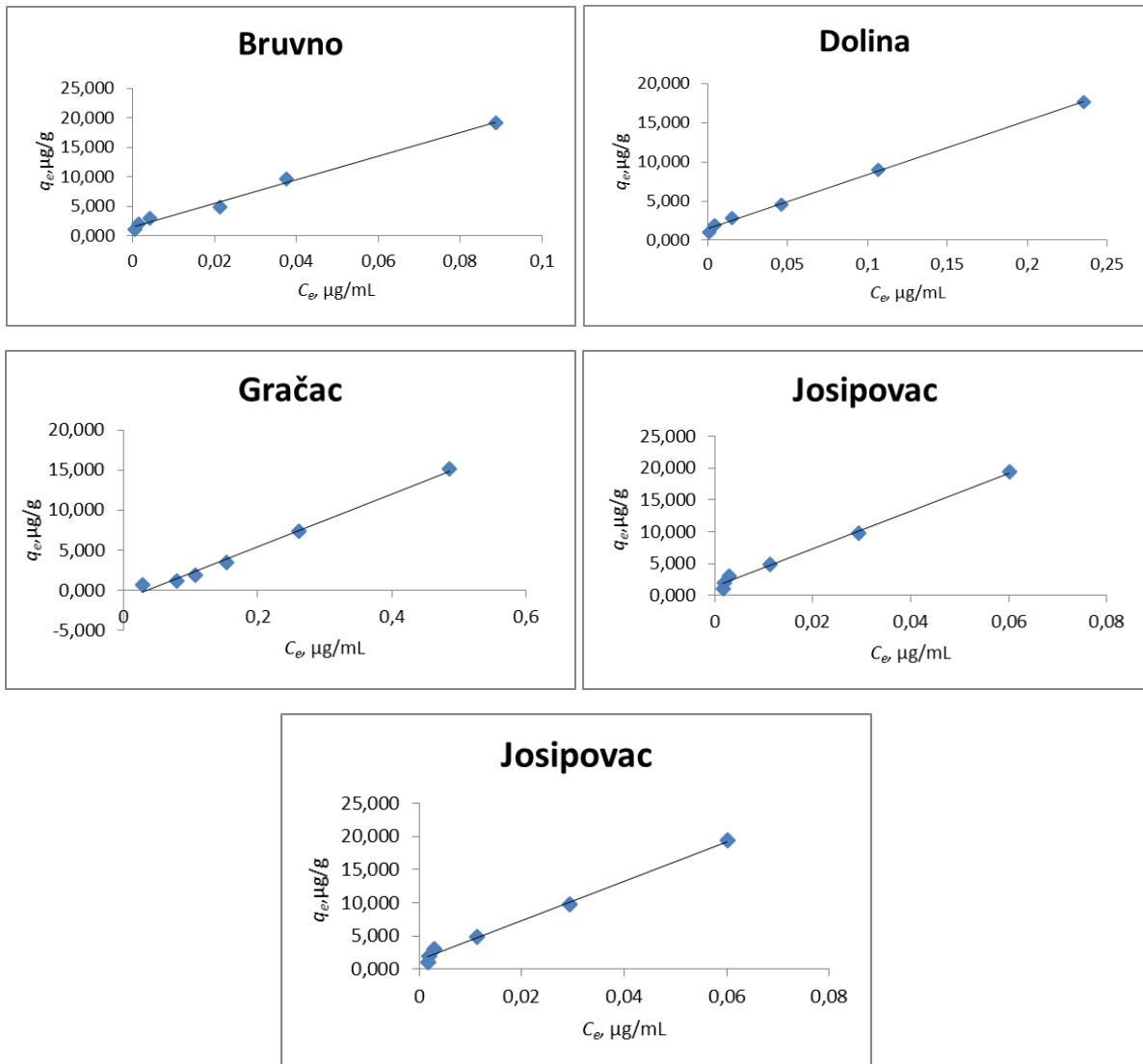
S obzirom da se proces sorpcije opisuje pomoću sorpcijskih izotermi, u ovom radu sorpciju febantela ispitalo se pomoću linearnog modela izotermi, Freundlichovog te Dubinin-Radushkevichovog modela izotermi. Na opisani način ispitalo se ionska jakost i utjecaj pH otopine febantela na sva ispitivana tla i sedimente.

4.2.1. Utjecaj ionske jakosti na proces sorpcije febantela na prirodno tlo i sedimente

Svi provedeni eksperimenti rađeni su uz prisutnost deionizirane vode te različitih koncentracija CaCl_2 kako bi se mogao ispitati utjecaj ionske jakosti otopine febantela na ispitivane uzorke tla i sedimentata. Eksperimenti su provedeni s 0,001, 0,01 i 0,1 M CaCl_2 .



Slika 15. Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma febantela za ispitivane sedimente pri 0,01 M CaCl_2



Slika 16. Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma febantela za ispitivana tla pri 0,01M CaCl₂

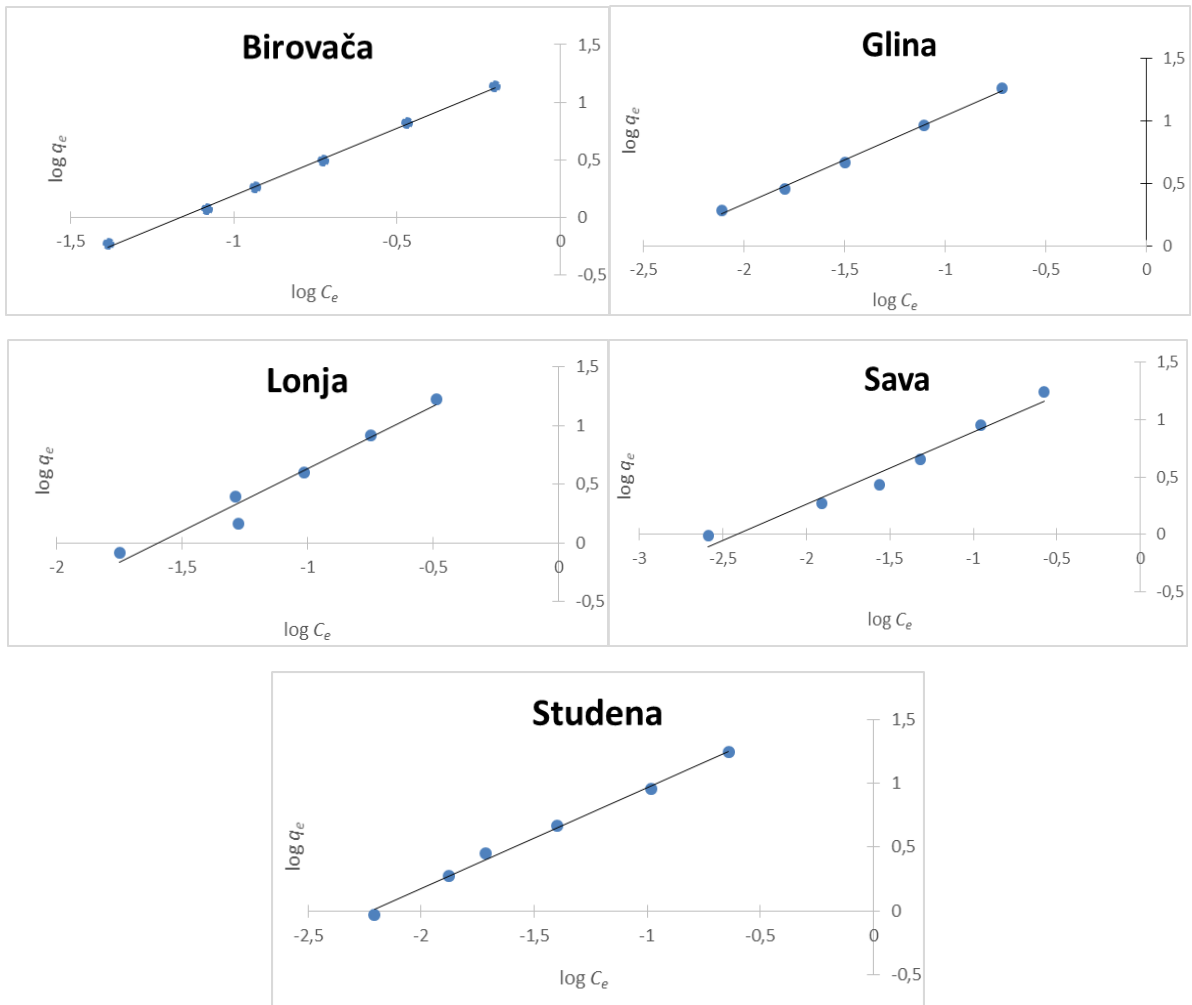
Na slici 15 i 16 prikazane su linearne sorpcijske izoterme febantela za ispitivane sedimente i tla. Izračunate Freundlichove izoterme prikazane su na slikama 17 i 18. U tablici 12 i 13 nalaze se parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih izoterma za 0,01 M otopinu CaCl₂. Parametri navedenih izoterma za 0,001 M i 0,1 M otopinu nalaze se u Prilozima (vidi Prilog 1-4).

Tablica 12. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,01 M CaCl₂ za ispitivane sedimente

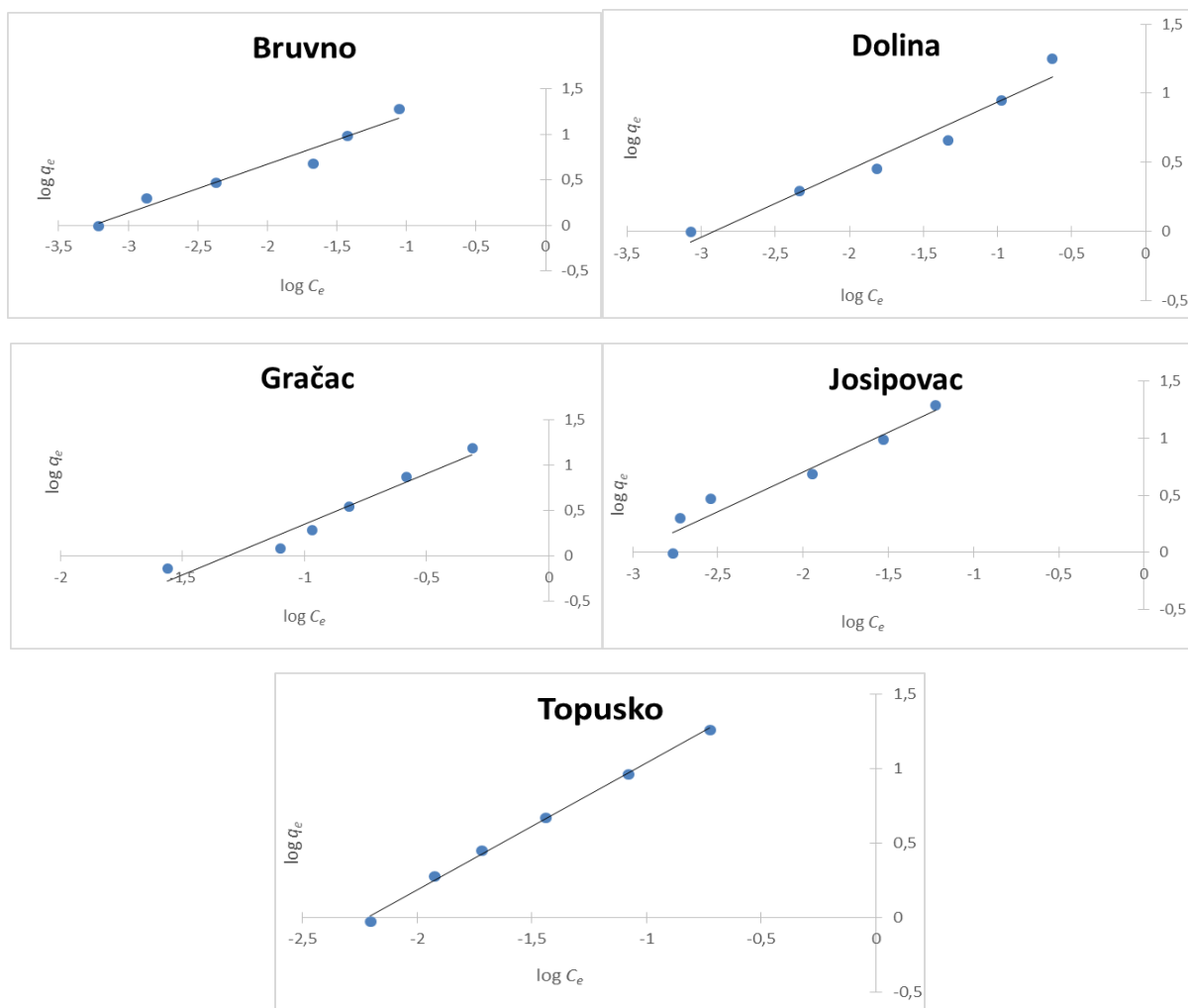
SEDIMENT	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Birovača	22,497	0,9965	0,8550	22,88	0,9984	$5 \cdot 10^{-2}$	12,02	3,163	0,9320
Glina	88,233	0,9942	1,4124	56,21	0,9968	$2 \cdot 10^{-2}$	21,02	5,000	0,9585
Lonja	52,569	0,9921	0,9423	49,81	0,9624	$3 \cdot 10^{-2}$	16,30	4,082	0,8872
Sava	62,055	0,9941	1,5823	33,72	0,9703	$1 \cdot 10^{-2}$	12,32	7,071	0,8602
Studena	73,335	0,9956	1,2617	57,17	0,9955	$2 \cdot 10^{-2}$	19,83	5,000	0,9805

Tablica 13. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,01 M CaCl₂ za ispitivana tla

TLO	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Bruvno	200,240	0,9908	1,8716	54,94	0,9560	$9 \cdot 10^{-2}$	17,07	2,357	0,9150
Dolina	69,182	0,9977	2,0446	26,77	0,9588	$9 \cdot 10^{-2}$	11,13	2,357	0,8537
Gračac	32,973	0,9904	0,8943	29,15	0,9506	$4 \cdot 10^{-2}$	11,44	3,536	0,8221
Josipovac	298,350	0,9935	1,4374	124,90	0,9378	$1 \cdot 10^{-2}$	28,60	7,071	0,9298
Topusko	92,281	0,9959	1,1754	76,63	0,9974	$2 \cdot 10^{-2}$	22,77	5,000	0,9844



Slika 17. Grafički prikaz Freundlichovih sorpcijskih izotermi febantela za ispitivane sedimente pri 0,01 M CaCl₂



Slika 18. Grafički prikaz Freundlichovih sorpcijskih izoterma febantela za ispitivana tla pri 0,01 M CaCl_2

Iz dobivenih sorpcijskih izoterma te njihovih parametara vidimo da sva tri modela opisuju proces sorpcije febantela na tla i sedimente na drugačiji način. Najprikladniji model za opis sorpcijskih procesa febantela na prirodna tla i sedimente u ovom slučaju bio bi linearni model izoterme koji je od postojećih modela i najjednostavniji. Budući da se vrijednosti regresijskog koeficijenta kreću od 0 do 1, veće vrijednosti ukazuju na izraženiju linearnu povezanost podataka, dok vrijednosti bliže nuli ukazuju na minimalnu ili nikakvu povezanost podataka. Usporedbom regresijskih koeficijenata različitih sorpcijskih izoterma u tablici 12 i 13 vidljivo je kako linearna izoterma najbolje opisuje sorpcijski proces vezanja febantela na ispitivana tla i sedimente. Ona pokazuje izrazito visoke vrijednosti R^2 , uglavnom iznad 0,99, dok su kod preostala dva modela uglavnom manja od 0,99, odnosno kreću se oko 0,90.

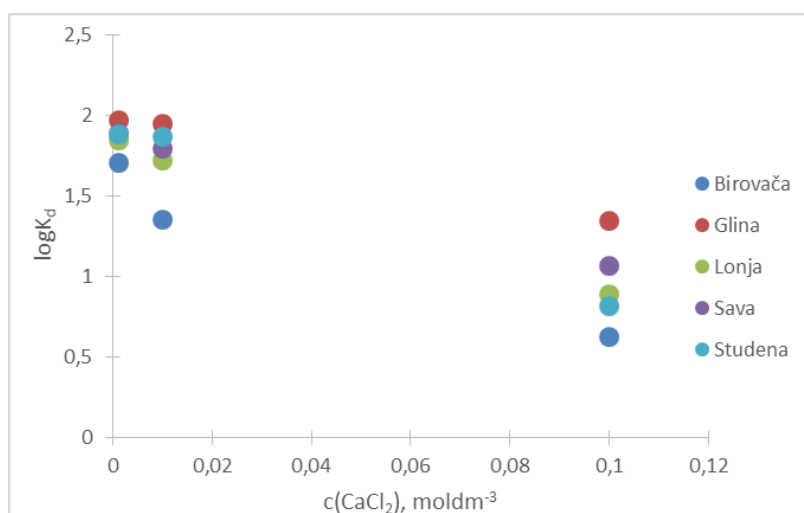
Uspoređujući koeficijente sorpcije, K_d , dobivene iz linearnih izoterma za tla i sedimente može se uočiti da se oni poprilično razlikuju. Najvišu vrijednost K_d kod sedimenata ima Glina te iznosi 88,233 mL/g, a kod tla ima Josipovac te iznosi 298,35 mL/g. Na temelju tih podataka možemo zaključiti da K_d ovisi o sorpcijskom kapacitetu febantela na organske tvari tla s obzirom da od ispitivanih tala Josipovac ima najveći udio humusa te ujedno i najvišu vrijednost K_d , dok kod sedimenata ne ovisi. Osim što ovisi o udjelu humusa u tlima, K_d ovisi i o njihovim pH vrijednostima, pa tako najnižu pH vrijednost ima također Josipovac (6,00) što se slaže sa teorijom s obzirom da se koeficijent sorpcije povećava padom pH vrijednosti. Za Glinu pH vrijednost iznosi 6,97, što nije najmanja pH vrijednost od svih ispitivanih sedimenata. Osim navedenog može se primjetiti da se porastom koncentracije kalcijeva klorida smanjuju vrijednosti koeficijenta sorpcije.

Freundlichova izoterma se temelji na pretpostavki da je površina adsorbenta heterogena i da se adsorpcija pojavljuje na mjestima gdje postoji razlika u adsorpcijskoj energiji. Pomoću parametara n i K_F opisuje se adsorpcijsko ponašanje febantela na prirodna tla i sedimente. Parametar n predstavlja intenzitet odnosno jačinu sorpcije čija vrijednost treba biti iznad 1 kako bi proces bio zadovoljavajući. Za sedimente Birovača i Lonja te tlo Gračac vrijednosti n manje su od 1 što ukazuje na manju jačinu adsorpcije, odnosno ostarivanje slabijih veza između adsorbensa i adsorbata što upućuje na veću heterogenost površine adsorbata. Kod svih ostalih sedimenata i tala n je veći od 1 što ukazuje na veću slobodnu energiju zbog više molekula koje sorbiraju u blizini sorbensa odnosno na uspješnost procesa adsorpcije. Vrijednost K_F ukazuje na relativni adsorpcijski kapacitet adsorbensa te na stupanj zadržavanja febantela na adsorbensu. Kod ispitivanih sedimenata najnižu vrijednost ima Birovača (22,8), a

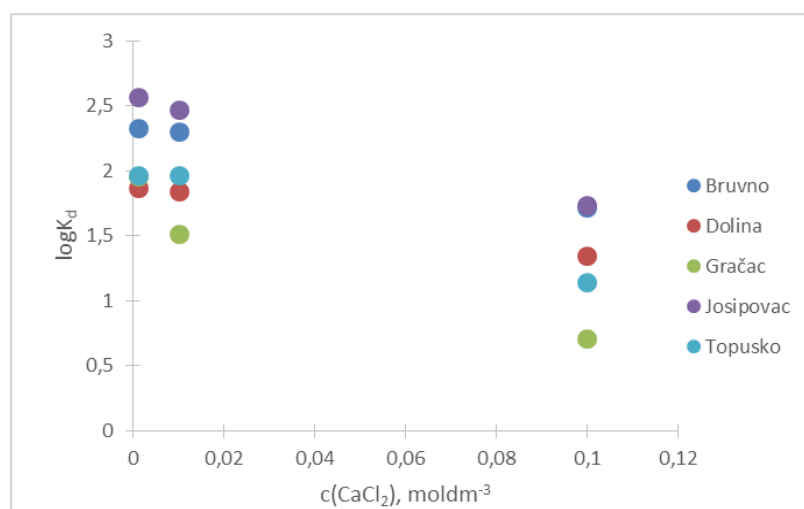
najvišu ima Studena (57,17), dok kod ispitivanih tala najnižu ima Dolina (26,77), a najvišu Josipovac (124,9).

Dubinjin-Radushkevicheva izoterma je dvo-parametarski model koji se uglavnom koristi za opis mehanizma adsorpcije pomoću Gaussove raspodjele energije na heterogenoj površini. [27] Kod ovog modela bitno je spomenuti energiju sorpcije, E , koja daje informacije o mehanizmu sorpcije. Vrijednosti parametra energije sorpcije nalaze se u rasponu od 2,357-7,071 kJ/mol što znači da je sorpcija febantela na tlo i sedimente fizikalne prirode jer vrijedi $E < 8$ kJ/mol.

Na slici 19 i 20 prikazan je učinak ionske jakosti na proces sorpcije febantela na ispitivane uzorke sedimentata i tla koristeći logaritamsku vrijednost koeficijenta sorpcije, K_d .



Slika 19. Učinak ionske jakosti na sorpciju febantela za ispitivane sedimente

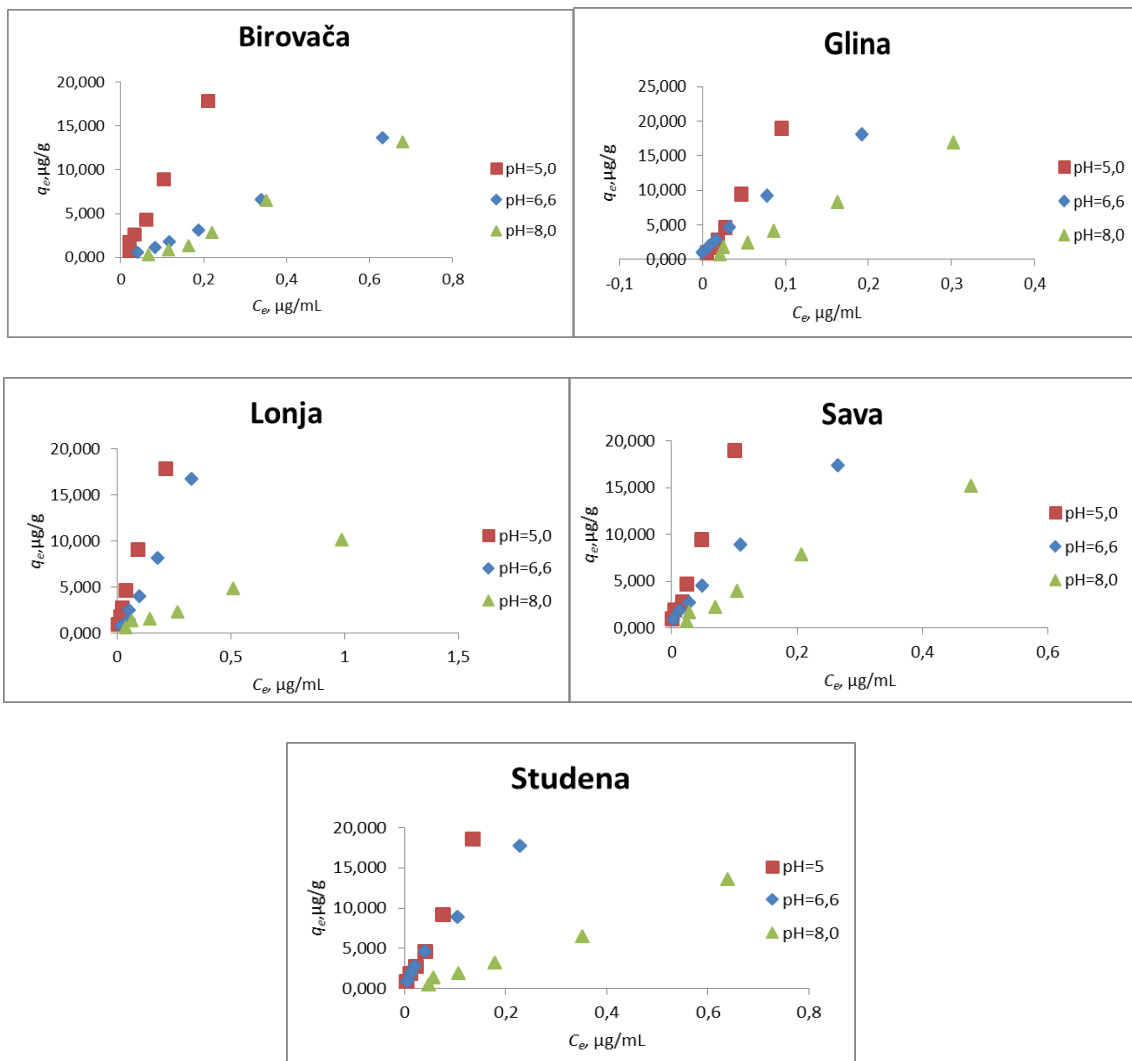


Slika 20. Učinak ionske jakosti na sorpciju febantela za ispitivana tla

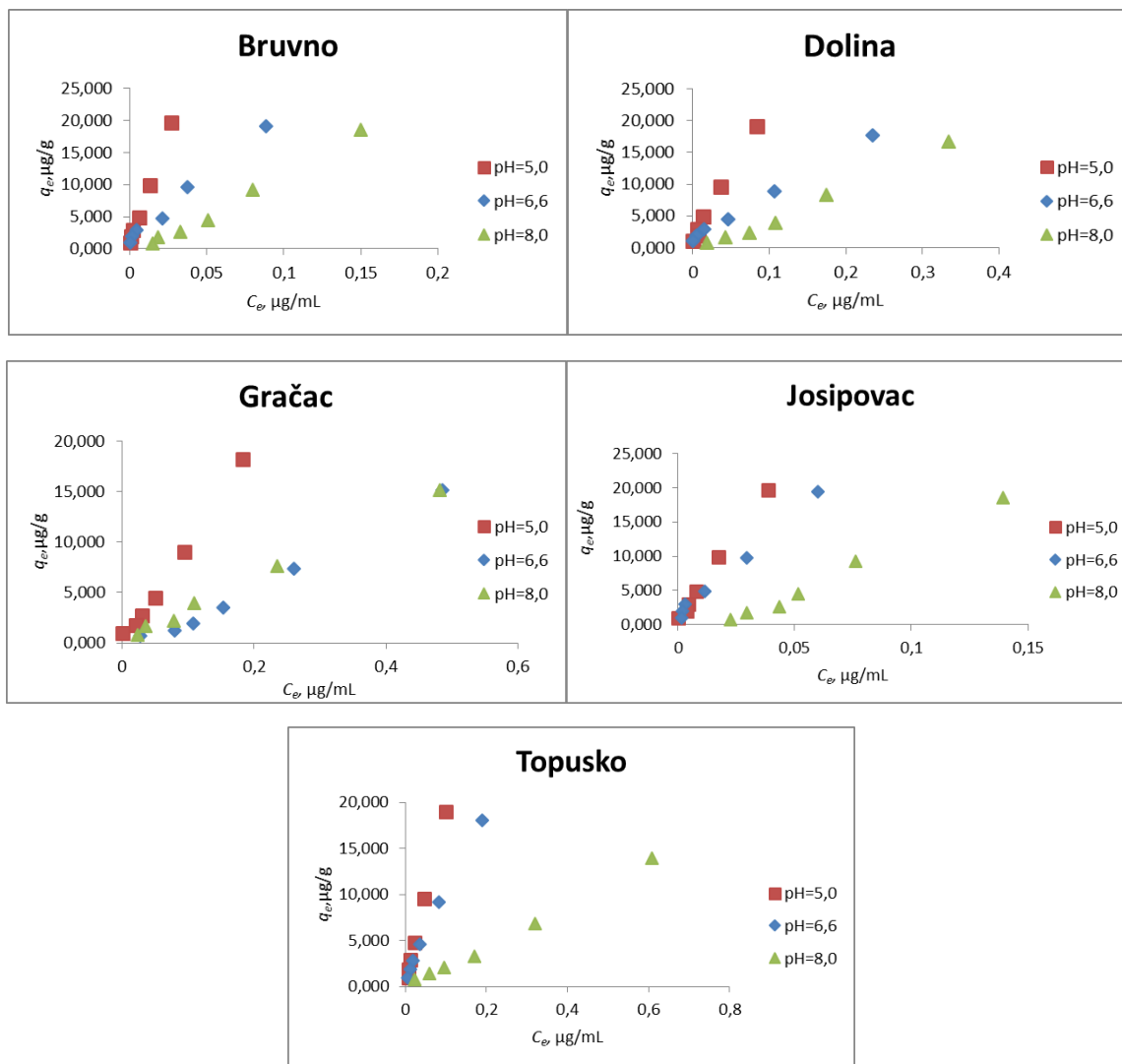
Na temelju dobivenih grafičkih prikaza može se uočiti da se kapacitet sorpcije smanjuje porastom ionske jakosti, odnosno porastom koncentracije otopine CaCl_2 . Najviše vrijednosti koeficijenta sorpcije dobivene su za 0,001 M CaCl_2 za sva tla i sedimente. Najviše vrijednosti relativnog sorpcijskog kapaciteta (K_F) i teoretskog kapaciteta zasićenja (q_m) za sorpciju febantela na prirodna tla i sedimente također su dobivene u otopini najmanje ionske jakosti (0,001 M CaCl_2) (vidi Prilog 1-2).

4.2.2. Utjecaj pH na proces sorpcije febantela na prirodno tlo i sedimente

Jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na mehanizam i brzinu adsorpcije je pH vrijednost. pH utječe na ispitivani farmaceutik na način da se on ponaša kao kation, anion ili neutralna molekula te također utječe na aktivnost funkcionalnih skupina u otopini, funkcionalnost kao i eventualno nadmetanje prisutnih metalnih iona u sastavu sedimenta ili tla. Utjecaj pH na sorpciju febantela na dane uzorke tla i sedimenata ispitan je pri pH vrijednostima 5,0, 6,6 i 8,0. pH vrijednosti 5,0 i 8,0 dobivene su dodavanjem otopine HCl ili NaOH otopini febantela različitih koncentracija (0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1 i 2 mg/L) koja je prethodno napravljena s 0,01 M CaCl_2 . pH vrijednost 6,6 je bila početna vrijednost otopine febantela s 0,01 M CaCl_2 bez dodatka kiseline ili lužine. Na slikama 21 i 22 prikazane su linearne sorpcijske izoterme, tj. ovisnost koncentracije sorbiranog febantela o njegovoj ravnotežnoj koncentraciji u otopini nakon sorpcije pri navedenim pH vrijednostima.



Slika 21. Linearne sorpcijske izoterme febantela za ispitivane uzorke sedimenata pri različitim pH uvjetima: pH=5,0, pH=6,6 i pH=8,0



Slika 22. Linearne sorpcijske izoterme febanfela za ispitivane uzorke tla pri različitim pH uvjetima: pH=5,0, pH=6,6 i pH=8,0

Tablica 14. Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno od pH

UZORAK	pH=5,0		pH=6,6		pH=8,0	
	K_d , mL/g	R^2	K_d , mL/g	R^2	K_d , mL/g	R^2
Birovača	87,360	0,9949	22,497	0,9965	21,964	0,9922
Glina	206,990	0,9960	88,233	0,9942	56,334	0,9948
Lonja	80,733	0,9934	52,569	0,9921	9,7427	0,9901
Sava	184,120	0,9938	62,055	0,9941	31,419	0,9905
Studena	135,200	0,9921	73,335	0,9956	21,328	0,9924

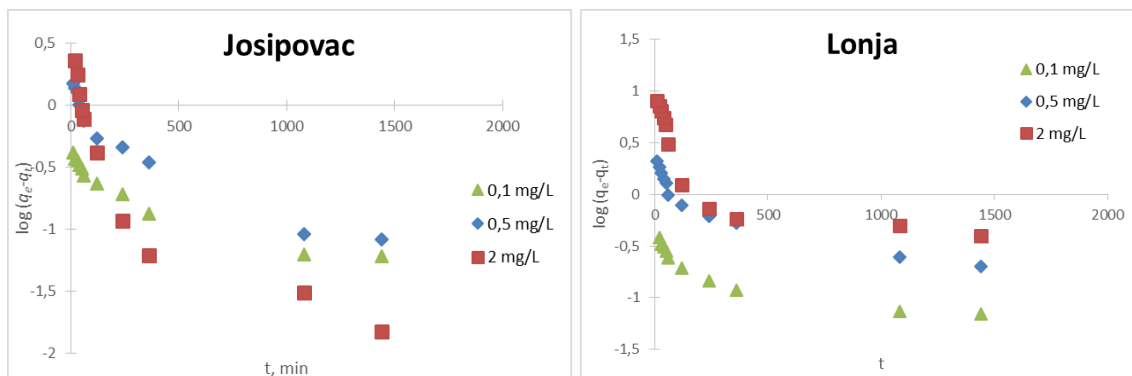
Tablica 15. Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno od pH

UZORAK	pH=5,0		pH=6,6		pH=8,0	
	K_d , mL/g	R^2	K_d , mL/g	R^2	K_d , mL/g	R^2
Bruvno	688,930	0,9982	200,24	0,9908	130,3	0,9937
Dolina	218,540	0,9936	69,182	0,9977	51,873	0,9909
Gračac	97,472	0,9938	32,973	0,9904	31,182	0,9973
Josipovac	491,390	0,9964	298,35	0,9935	156,47	0,9923
Topusko	191,730	0,9956	92,281	0,9959	22,686	0,9957

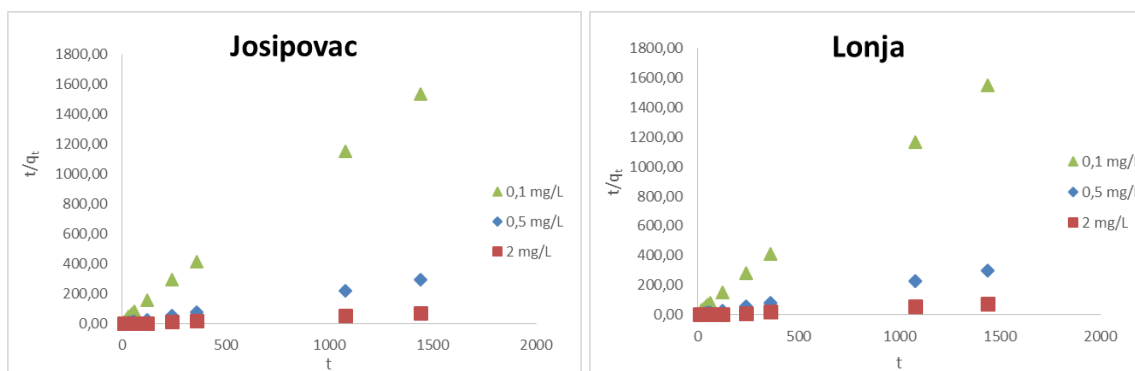
Iz dobivenih rezultata za linearni regresijski koeficijent R^2 može se uočiti da je linearni model prikladan za opisivanje sorpcije febantela za sve uzorke sedimenta i tla pri različitim pH uvjetima. Najveće vrijednosti K_d dobivene su za sediment Glina i za tlo Bruvno, a najniže za sediment Lonja i tlo Gračac pri svim uvjetima pH. Kod svih uzoraka, najveća vrijednost K_d je pri najnižem pH, pH=5,0 što se slaže sa teorijom koja kaže da su koeficijent sorpcije i pH vrijednost obrnuto proporcionalni [31]. Dakle, iz dobivenih rezultata vidimo da do povećanja adsorpcijskog kapaciteta febantela dolazi snižavanjem pH vrijednosti otopine. Utjecaj pH na sorpciju febantela na tlo i sedimente ispitaio se i pomoću Freundlichovog te Dubinin-Radushkevichevog modela sorpcijskih izoterma, a rezultati su prikazani u Prilogu 5-6.

4.3. Određivanje mehanizma sorpcije febantela kinetičkim modelima

Određivanje mehanizama adsorpcijskih procesa pomoću različitih kinetičkih modela od iznimne je važnosti radi boljeg razumijevanja dinamike adsorpcije aktivne vrste na tlo i sedimente te definiranja prirode samog procesa adsorpcije. U ovom eksperimentu mehanizam adsorpcije određen je obrađivanjem eksperimentalnih podataka kroz dva kinetička modela od kojih je prvi model pseudo-prvog reda, a drugi model pseudo-drugog reda. Kinetički modeli ispitani su za tri različite koncentracije otopine febantela, 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L. Po jedan uzorak sedimenta i tla mućkani su s otopinom febantela navedenih koncentracija u vremenskim periodima od 10, 20, 30, 40, 50 minuta te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata. Dobiveni podaci obrađeni su u programu *Microsoft Excel* te prikazani grafički i tablično.



Slika 23. Eksperimentalni podaci prikazani kinetičkim modelom pseudo-prvog reda za uzorak tla Josipovac i sedimenta Lonja pri koncentracijama otopine febantela 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L

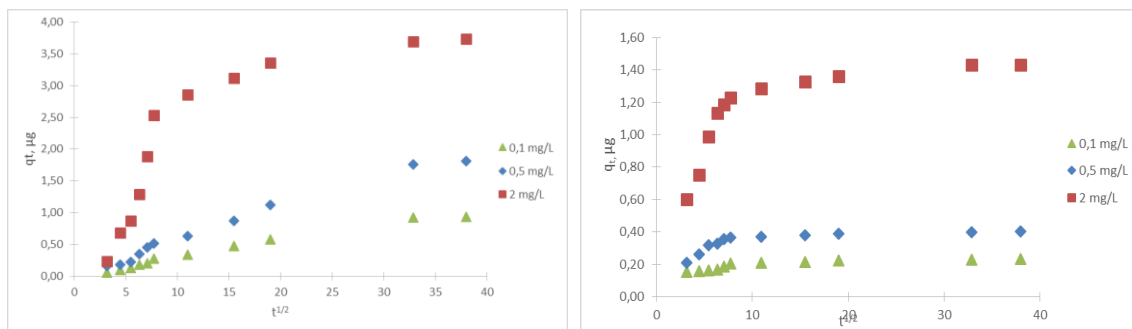


Slika 24. Eksperimentalni podaci prikazani kinetičkim modelom pseudo-drugog reda za uzorak tla Josipovac i sedimenta Lonja pri koncentracijama otopine febantela 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L

Tablica 16. Koeficijenti pseudokinetičkih modela prvog i drugog reda za uzorak tla Josipovac i sedimenta Lonja pri koncentracijama febantela 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L

	mg/L	Pseudokinetički model 1.				Pseudokinetički model 2.		
		$q_{e,exp}$, μg/g	$q_{e,calc}$, μg/g	R^2	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,calc}$, μg/g	R^2	k_2 (g/μg min)
Josipovac	2	20,030	0,8746	0,7868	$3,224 \cdot 10^{-3}$	20,040	1,0000	1,779
	0,5	4,920	1,0083	0,9063	$2,073 \cdot 10^{-3}$	4,883	0,9999	0,840
	0,1	0,940	0,3198	0,9016	$1,382 \cdot 10^{-3}$	0,950	0,9995	$5,221 \cdot 10^{-2}$
Lonja	2	19,600	3,7722	0,6066	$1,842 \cdot 10^{-3}$	19,763	0,9999	2,840
	0,5	4,800	1,3351	0,8400	$1,382 \cdot 10^{-3}$	4,682	0,9998	0,777
	0,1	0,930	0,2701	0,8123	$1,152 \cdot 10^{-3}$	0,939	0,9999	$6,513 \cdot 10^{-2}$

Izvršnost kinetičkog modela pseudo-drugog reda za opisivanje kinetike procesa adsorpcije febantela na prirodna tla i sedimente potvrđena je iznosima regresijskih koeficijenata koji iznose 1 ili približno 1, dok su odgovarajuće R^2 vrijednosti modela pseudo-prvog reda manje čime je utvrđeno da ovaj model nije adekvatan za opis ovoga procesa. Kinetički model pseudo-drugog reda, osim vrijednosti koeficijenata korelacije, određen je i vrijednošću q_e koja predstavlja ravnotežni adsorpcijski kapacitet dobiven matematičkim modelom i konstantom brzine adsorpcije pseudo-drugog reda, k_2 . Iz tablice 16 može se vidjeti da vrijednosti q_e i k_2 rastu povećanjem početne koncentracije febantela. Konstanta brzine adsorpcije za uzorak tla Josipovac najveća je pri koncentraciji febantela 2 mg/L te iznosi 1,779 g/μgmin, a najmanja pri koncentraciji 0,1 mg/L te iznosi $5,221 \cdot 10^{-2}$ g/μgmin. Za uzorak sedimenta Lonja vrijedi isti trend promjene konstante brzine s koncentracijom febantela kao i za Josipovac.



Slika 25. Kinetika desorpcije febanfela koncentracija 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L za uzorak tla Josipovac (lijevo) te uzorak sedimenta Lonja (desno)

Na temelju grafičkih prikaza na slici 25 može se zaključiti da brzina desorpcije raste s povećanjem početne koncentracije febanfela koji adsorbira na površinu ispitivanog tla i sedimenta. Također može se vidjeti da je brzina desorpcije kod uzorka tla Josipovac veća nego kod uzorka sedimenta Lonja.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je ispitati učinkovitost sorpcije febantela na prirodnom tlu i sedimentima kako bi se bolje spoznala sudbina te transport navedenog farmaceutika u okolišu. Za ispitivanje je uzeto pet uzoraka tla i pet uzoraka sedimenata s područja Republike Hrvatske. Provođenjem procesa sorpcije febantela na uzorcima tla i sedimenata ispitani su utjecaji ionske jakosti, pH vrijednosti otopine febantela, fizikalno-kemijske karakteristike ispitivanih tla i sedimenata te mehanizam kinetike sorpcije.

Ako bi se zaključivalo samo na temelju fizikalno-kemijskih karakteristika ispitivanih uzoraka tla i sedimenata, moglo bi se zaključiti s obzirom na postotak prisutnog humusa da najveći adsorpcijski kapacitet imaju uzorak tla Josipovac među ispitivanim uzorcima tla te uzorak sedimenta Sava među ispitivanim sedimentima. Također, moglo bi se zaključiti s obzirom na pH tla ili sedimenta u 0,01 M CaCl₂ da najveći adsorpcijski kapacitet ima Josipovac među ispitivanim uzorcima tla, a Studena među ispitivanim sedimentima, no daljnjim ispitivanjima pokazalo bi se da najveći adsorpcijski kapacitet ima tlo Josipovac, no da nemaju sedimenti ni Sava ni Studena, već sediment Glina. Stoga se o sorpciji ne može zaključivati samo na temelju fizikalno-kemijskih karakteristika tla i sedimenata već na mnogo različitih parametara s obzirom da je mehanizam sorpcijskog procesa vrlo složen.

Analiza procesa sorpcije u ovom radu provela se putem linearnog, Freundlichovog te Dubinin-Radushkevichevog modela izoterme. Ispitani mehanizam procesa sorpcije pomoću adsorpcijskih izoterme ukazuje na najbolje slaganje dobivenih rezultata istraživanja s linearnim modelom ($R^2 > 0,99$). Linearizirani modeli Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterme pokazali su se kao nedovoljno dobri za opisivanje sorpcijskog ponašanja febantela na ispitivana tla i sedimente. Najmanje vrijednosti regresijskog koeficijenta dobivene su za Dubinin-Radushkevichev model izoterme. Dobivene vrijednosti koeficijenta raspodjele za ispitivane sedimente nalaze se u rasponu 22,497-88,233 mL/g, dok se za ispitivana tla nalaze u rasponu 32,973-298,350 mL/g. Na temelju tih vrijednosti može se zaključiti da je puno jača sorpcija između febantela i tla nego febantela i sedimenata. Najnižu vrijednost K_d imaju sediment Birovača (22,497 mL/g) i tlo Gračac (32,973 mL/g) što znači da se za njih febantel slabije veže i postoji rizik da ispiranjem prijeđe u niže slojeve i vodeni okoliš. Za većinu ispitivanih sedimenata i tala vrijedi $n > 1$ što ukazuje na uspješnost procesa sorpcije. Energija sorpcije manja je od 8 kJ/mol što znači da je proces fizikalne prirode.

Rezultati istraživanja utjecaja vremena na sorpciju febantela pokazali su da u procesu sorpcije postoji faza intenzivne sorpcije koja završava nakon 5 sati te faza usporene adsorpcije koja traje do kraja uspostavljanja ravnotežnog stanja (24 sata). Ovakvo vezanje febantela na adsorbens može se objasniti na način da se prvo popunjavaju slobodna mjesta na adsorbensu budući da su na početku procesa febantelu dostupna sva raspoloživa slobodna mjesta, pa se proces odvija bez smetnji i moguće je ostvariti veći učinak. Zasićenjem aktivnih mjesta na površini adsorbensa s vremenom, smanjuje se vjerojatnost vezanja febantela, a samim time i ukupna brzina procesa.

Ispitivanjem utjecaja ionske jakosti i pH može se uočiti trend povećanja koeficijenta sorpcije sa smanjenjem koncentracije otopine, odnosno ionske jakosti otopine CaCl_2 , kao i sa smanjenjem pH vrijednosti otopine. Osim utjecaja ionske jakosti i pH ispitao se i mehanizam kinetike sorpcije. Rezultati ispitivanja pokazali su kako je vezanje febantela na prirodna tla i sedimente najbolje opisano kinetičkim modelom pseudo-drugog reda.

6. LITERATURA

- [1] <http://www.fkit.unizg.hr/images/50012196/AMACIZ%20sazetak.prof.dr.sc.%20S.Babic.pdf>- Prof. dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, „Sudbina farmaceutika u okolišu i tijekom naprednih postupaka obrade voda - PharmaFate” (pristup srpanj 2016.)
- [2] K. Kummerer: *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*, Springer, Second edition, 2004., str. 3-9.
- [3] Sandra Babić, Razvoj naprednih analitičkih metoda za određivanje farmaceutika u okolišu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, http://zprojekti.mzos.hr/public/c2prikaz_det.asp?cid=1&psid=4&ID=1733 (pristup srpanj 2016.)
- [4] M. Šabić, M. Vuković Domanovac, Z. Findrik Blažević i E. Meštović, Kinetika bioremedijacije farmaceutske industrijske otpadne vode, *Kem. Ind.* **64** (5-6) (2015) 229-236.
- [5] A. Gredelj, Farmaceutici i zaštita okoliša- utjecaj na okoliš i uklanjanje antibiotika iz modelnih otpadnih voda, Diplomski rad, Geotehnički fakultet Varaždin, srpanj 2015. <https://repositorij.gfv.unizg.hr/islandora/object/gfv:136> (pristup diplomskom radu)
- [6] M. S. Diaz-Cruz, M. J. Lopez de Alda, D. Barcelo, Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge, *Trends in Analytical Chemistry- TrAc* **22**(6) (2003) 340-351.
- [7] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=2954> (pristup srpanj 2016.)
- [8] <http://www.britannica.com/science/anthelmintic> (pristup srpanj 2016.)
- [9] N. T. Crosby, *Determination of veterinary residues in food*, Woodhead Publishing Limited, 2008, str. 66-70 str
- [10] M. Denžić, N. Bilandžić, Benzimidazolni lijekovi u hrani životinjskog podrijetla, *Veterinarska stanica* **44**(5) (2013) 371-382.
- [11] http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Maximum_Residue_Limits_-_Report/2009/11/WC500014242.pdf (pristup srpanj 2016.)
- [12] J. Keegan, M. Whelan, M. Danaher, S. Crooks, R. Sayers, A. Anastasio, C. Elliott, D. Brandon, A. Furey, R. O’Kennedy, Benzimidazole carbamate residues in milk, Detection by Surface Plasmon Resonance biosensor, using a modified QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) method for extraction, *Analytica Chimica Acta* **654** (2009) 111-119.
- [13] A. J. M. Horvat, M. Petrović, S. Babić, D. Mutavdžić Pavlović, D. Ašperger, S. Pelko, A. D. Mance, M. Kaštelan-Macan, Analysis, occurrence and fate of anthelmintics and their transformation products in the environment, *Trends in Analytical chemistry- TrAc* **31** (2012) 61-84.
- [14] Ivona Kaselj, Ekstrakcija farmaceutika iz sedimenta ultrazvukom, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, rujna 2012.
- [15] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=55143> (pristup srpanj 2016.)
- [16] J. Tišljar, *Sedimentne stijene*, Školska knjiga, Zagreb, 1994., str. 7-17., 65

- [17] <https://www.scribd.com/doc/25065459/PEDOLOGIJA-skripta> (pristup srpanj 2016.)
- [18] <http://documents.tips/documents/sedimentne-stijene-klasifikacija-i-znacaj.html> (pristup srpanj 2016.)
- [19] <http://documents.tips/documents/magmatske-sedimentne-i-metamorfne-stijene.html> (pristup srpanj 2016.)
- [20] rudar.rgn.hr/~tkorman/nids_tkorman/Strojevi/vjezbe/01Svojstva.ppt (pristup srpanj 2016.)
- [21] <http://hkss.cedd.gov.hk/hkss/eng/education/GS/eng/hkg/chapter1.htm?tab=4> (pristup srpanj 2016.)
- [22] I. Kisić, Sanacija onečišćenoga tla, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2012., 16-43 str.
- [23] grupa autora, Analitika okoliša, ur. M. Kaštelan-Macan i M. Petrović, HINUS i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., str. 46-50., 75, 239.
- [24] D. Mutavdžić Pavlović, Interna skripta za vježbe iz Kemijskih i biokemijskih procesa u tlu i sedimentu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
- [25] http://www.sumfak.unizg.hr/upload/sec_001/ins_001/pedologija/7-sorpcija.pdf (pristup srpanj 2016.)
- [26] J. Macan, D. Dolar, I. Brnardić, Fizikalna kemija-Laboratorijske vježbe, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, rujna 2015, str. 44-49.
- [27] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Review, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 2–10.
- [28] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend and D. M. Imboden, Sorption I: General introduction and sorption processes involving organic matter, *Environmental Organic Chemistry*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., 2013., str. 275-283.
- [29] M. Maheshwaria, R. K. Vyasa, M. Sharma, Kinetics, equilibrium and thermodynamics of ciprofloxacin hydrochloride removal by adsorption on coal fly ash and activated alumina, *Desalination and Water Treatment* **51** (2013) 7241-7254.
- [30] K. M. Doretto, S. Rath, Sorption of sulfadiazine on Brazilian soils, *Chemosphere* **90** (2013) 2027–2034.
- [31] S. T. Kurwadkar, C. D. Adams, M. T. Meyer, D. W. Kolpin, Effects of Sorbate Speciation on Sorption of Selected Sulfonamides in Three Loamy Soils, *J. Agric. Food Chem.* **55** (2007) 1370–1376.
- [32] D. Blažek, Sorpcija sulfametazina na prirodna tla, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, rujan 2013.

[33] I. Šimić, Sorpcija ciprofloksacina na prirodne sedimente, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, rujan 2013.

[34] http://www.pfos.hr/upload/documents/OBsK-_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf
(pristup kolovoz 2016.)

7. PRILOZI

Prilog 1. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih

izotermi u otopini 0,001 M CaCl₂ za ispitivane sedimente

SEDIMENT	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	N	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol^2/kJ^2	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Birovača	50,909	0,9945	1,1915	40,28	0,9803	$2 \cdot 10^{-2}$	14,45	5,000	0,8993
Glina	93,950	0,9993	1,5547	38,99	0,9286	$1 \cdot 10^{-2}$	12,12	7,071	0,7990
Lonja	70,742	0,9986	1,3260	45,86	0,9833	$2 \cdot 10^{-2}$	15,85	5,000	0,9252
Sava	77,405	0,9940	1,0610	76,98	0,9647	$3 \cdot 10^{-2}$	25,33	4,082	0,9769
Studena	76,617	0,9941	0,9848	72,01	0,9631	$5 \cdot 10^{-2}$	32,40	3,162	0,6828

Prilog 2. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih

izotermi u otopini 0,001 M CaCl₂ za ispitivana tla

TLO	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	N	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol^2/kJ^2	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Bruvno	212,320	0,9949	0,8578	314,48	0,9734	$3 \cdot 10^{-2}$	43,32	4,082	0,9580
Dolina	73,532	0,9963	1,4691	38,54	0,9360	$1 \cdot 10^{-2}$	12,50	7,071	0,8121
Gračac	90,957	0,9954	2,9087	20,91	0,9066	$4 \cdot 10^{-2}$	9,274	3,535	0,7684
Josipovac	372,50	0,9970	1,7876	78,49	0,9559	$8 \cdot 10^{-2}$	17,68	2,500	0,8753
Topusko	93,277	0,9969	1,7683	38,03	0,9721	$1 \cdot 10^{-2}$	13,16	7,071	0,8743

Prilog 3. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih

izoterma u otopini 0,1 M CaCl₂ za ispitivane sedimente

SEDIMENT	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	N	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol^2/kJ^2	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Birovača	4,2396	0,9963	0,800	3,733	0,9902	$8 \cdot 10^{-2}$	3,641	2,500	0,8766
Glina	22,0770	0,9969	1,1230	20,360	0,9797	$4 \cdot 10^{-2}$	11,68	3,536	0,9363
Lonja	7,7252	0,9942	0,7483	9,122	0,8480	$9 \cdot 10^{-2}$	9,354	2,357	0,9039
Sava	11,6660	0,9956	1,1225	12,480	0,9825	$5 \cdot 10^{-2}$	9,418	3,162	0,9675
Studena	6,5360	0,9956	0,8300	6,896	0,9152	$9 \cdot 10^{-2}$	6,901	2,357	0,9292

Prilog 4. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih

izoterma u otopini 0,1 M CaCl₂ za ispitivana tla

TLO	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	N	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol^2/kJ^2	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Bruvno	52,637	0,9945	0,8531	69,65	0,8990	$5 \cdot 10^{-2}$	25,89	3,162	0,9085
Dolina	22,406	0,9888	1,1011	19,87	0,9356	$4 \cdot 10^{-2}$	10,77	3,536	0,8574
Gračac	5,1689	0,9942	0,7650	5,180	0,9510	$1 \cdot 10^{-2}$	5,402	7,071	0,9396
Josipovac	54,564	0,9927	1,0426	56,98	0,9230	$3 \cdot 10^{-2}$	22,49	4,082	0,9310
Topusko	13,963	0,9940	1,4395	13,64	0,9863	$3 \cdot 10^{-2}$	9,301	4,082	0,9416

Prilog 5. Parametri Freundlichove sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno od pH

	pH=5,0			pH=6,6			pH=8,0		
UZORAK	<i>n</i>	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	<i>n</i>	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	<i>n</i>	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2
Birovača	0,8821	110,380	0,9403	0,8550	22,882	0,9984	0,6122	29,228	0,9894
Glina	0,9728	198,610	0,975	1,4124	56,208	0,9968	0,9651	55,603	0,9651
Lonja	1,5708	40,188	0,9552	0,9423	49,808	0,9624	1,3214	8,346	0,9544
Sava	1,9964	36,940	0,8636	1,5823	33,721	0,9703	1,0873	31,046	0,9559
Studena	1,1721	86,099	0,9825	1,2617	57,174	0,9955	0,90366	22,014	0,9462

Prilog 6. Parametri Freundlichove sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno od pH

	pH=5,0			pH=6,6			pH=8,0		
UZORAK	<i>n</i>	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	<i>n</i>	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	<i>n</i>	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2
Bruvno	1,4586	196,420	0,9855	1,8716	54,941	0,9560	0,7979	203,140	0,9759
Dolina	2,2178	36,333	0,8362	2,0446	26,773	0,9588	0,9313	48,018	0,9768
Gračac	2,5786	17,029	0,7258	0,8943	29,154	0,9506	1,0609	29,902	0,9814
Josipovac	2,2743	46,185	0,7988	1,4374	124,940	0,9378	0,5781	659,780	0,9784
Topusko	0,9430	243,39	0,9496	1,1754	76,630	0,9974	1,1125	18,793	0,9846

Prilog 7. Parametri Dubinin- Radushkevicheve sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno od pH

	UZORAK	Birovača	Glina	Lonja	Sava	Studena
pH=5,0	β , mol ² /kJ ²	3*10 ⁻⁸	2*10 ⁻⁸	1*10 ⁻⁸	7*10 ⁻⁸	2*10 ⁻⁸
	q_m , µg/g	29,289	30,174	13,011	11,240	20,508
	E , kJ/mol	4,082	5,000	7,071	2,673	5,000
	R^2	0,9350	0,9241	0,8395	0,7394	0,9276
pH=6,6	β , mol ² /kJ ²	5*10 ⁻⁸	2*10 ⁻⁸	3*10 ⁻⁸	1*10 ⁻⁸	2*10 ⁻⁸
	q_m , µg/g	12,02	21,02	16,30	12,,32	19,83
	E , kJ/mol	3,162	5,000	4,082	7,071	5,000
	R^2	0,9320	0,9585	0,8872	0,8602	0,9805
pH=8,0	β , mol ² /kJ ²	9*10 ⁻⁸	3*10 ⁻⁸	3*10 ⁻⁸	3*10 ⁻⁸	5*10 ⁻⁸
	q_m , µg/g	15,436	19,340	6,144	14,851	13,078
	E , kJ/mol	2,357	4,082	4,082	4,082	3,162
	R^2	0,9601	0,9331	0,8300	0,9215	0,9233

Prilog 8. Parametri Dubinin-Radushkevicheve sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno od
pH

	UZORAK	Bruvno	Dolina	Gračac	Josipovac	Topusko
pH=5,0	β , mol ² /kJ ²	1*10 ⁻⁸	6*10 ⁻⁸	5*10 ⁻⁸	5*10 ⁻⁸	2*10 ⁻⁸
	q_m , µg/g	30,402	10,804	7,3046	11,713	44,084
	E , kJ/mol	7,071	2,887	3,162	3,162	5,000
	R^2	0,9521	0,6968	0,5640	0,6768	0,9627
pH=6,6	β , mol ² /kJ ²	9*10 ⁻⁸	9*10 ⁻⁸	4*10 ⁻⁸	1*10 ⁻⁸	2*10 ⁻⁸
	q_m , µg/g	17,075	11,133	11,435	28,600	22,771
	E , kJ/mol	2,357	2,357	3,535	7,071	5,000
	R^2	0,9150	0,8537	0,8221	0,9298	0,9844
pH=8,0	β , mol ² /kJ ²	3*10 ⁻⁸	3*10 ⁻⁸	3*10 ⁻⁸	5*10 ⁻⁸	3*10 ⁻⁸
	q_m , µg/g	37,088	15,605	14,175	73,892	9,742
	E , kJ/mol	4,082	4,082	4,082	3,162	4,082
	R^2	0,9652	0,8941	0,9364	0,9875	0,8723

8. ŽIVOTOPIS

IVA KARAČIĆ

Rođena sam 25. kolovoza 1993. godine u Zagrebu, Hrvatska. Godine 2008. završavam Osnovnu školu Augusta Šenoae i upisujem XVIII. gimnaziju u Zagrebu. Godine 2012. upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primjenjena kemija. Stručnu praksu sam odradila u Cedevisa d.o.o, odjel Centralni laboratorij Hrvatska / Kontrola kvalitete proizvoda.

Od stranih jezika koristim se engleskim aktivno u govoru i pismu te francuskim i španjolskim pasivno u govoru i pismu. U računalnom radu vješto se koristim programima Microsoft Office paketa (Microsoft Excel, Word, Power Point) te sam upoznata s osnovama programa Matlab.