

Utjecaj pH na sorpciju albendazola

Glavač, Antonija

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:407326>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Antonija Glavač

UTJECAJ pH NA SORPCIJU ALBENDAZOLA

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

izv. prof. dr. sc. Marijana Hranjec

doc. dr. sc. Šime Ukić

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem se mentorici, izv. prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović, na podršci, pomoći i savjetima tijekom izrade ovog završnog rada.

Zahvaljujem se obitelji, prijateljima i mom Matiji što su me podržavali i pružali mi oslonac tijekom ove tri godine studija.

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



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

SAŽETAK

Utjecaj pH na sorpciju albendazola

Albendazol je antihelmintik širokog spektra djelovanja koji se koristi za uklanjanje parazita iz domaćina. Upotrebljava se samostalno ili u kombinaciji s drugim lijekovima. Upotreba ovog lijeka je velika i raširena, a problem leži u njegovu učinku na okoliš. Velik dio farmaceutski aktivnih tvari nakon njihove upotrebe za namijenjenu svrhu biva ispušten u otpadne vode nepromijenjen ili u obliku razgradnih produkata koji se često vrlo teško uklanjaju. Da bi saznali kakav je utjecaj albendazola na okoliš, ispitivali smo njegovu sorpciju na pet različitih uzoraka tla i sedimentata koji su prikupljeni na teritoriju Republike Hrvatske. Sorpcija albendazola na tla i sedimente prikazana je Freundlichovom i Dubinin-Radushkevichovom izotermom pomoću kojih su određeni parametri sorpcije. Dobiveni koeficijent sorpcije (K_d) za ispitivane sedimente kreće se u rasponu od 29,438 mL/g do 73,565 mL/g, a za ispitivana tla u rasponu od 30,058 mL/g do 104,43 mL/g. Također su ispitane i fizikalno-kemijske karakteristike sedimentata i tla, te utjecaj promjene pH vrijednosti na sorpciju albendazola. Rezultati ispitivanja su pokazali da se povećanjem pH vrijednosti smanjuje koeficijent sorpcije.

Ključne riječi: albendazol, antihelmintik, sorpcija, tlo, sediment, pH

ABSTRACT

The influence of pH value on sorption of albendazole

Albendazole is a broad spectrum activity antihelmintic, which is used to remove the parasite from the host. It is used alone or in combination with other drugs. The use of this drug is large and spread out, but the problem lies in its impact to the environment. Much of pharmaceutically active components, after their use for intended purpose, gets released in discharged wastewater unchanged or in the form of degradation products which are often very difficult to remove. To find out what is the effect of albendazole on the environment, we examined the sorption on five different samples of soil and sediment collected from Croatian territory. Sorption of albendazole on the soil and sediment is shown by Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms by which certain parameters of sorption were determined. The obtained sorption coefficient (K_d) for tested sediments is in range of 29.438 mL/g to 73.565 mL/g, and for tested soils in range of 30.058 mL/g to 104.43 mL/g. Physico-chemical properties of sediments and soils were also tested so as the impact of changes in pH on sorption of albendazole. The results showed that an increase in pH reduces the sorption coefficient.

Keywords: albendazole, antihelmintic, sorption, soil, sediment, pH

SADRŽAJ

1.	UVOD.....	1
2.	OPĆI DIO.....	2
2.1.	Farmaceutici.....	3
2.1.1.	Utjecaj farmaceutika na okoliš.....	3
2.1.2.	Antibiotici.....	4
2.1.3.	Antihelmintici.....	4
2.1.3.1.	Albendazol.....	5
2.2.	Sediment.....	5
2.2.1.	Fizikalne značajke sedimenata.....	7
2.3.	Tlo.....	8
2.3.1.	Fizikalne značajke tla.....	9
2.4.	Kemijske značajke sedimenata i tla.....	11
2.5.	Sorpcija.....	14
2.5.1.	Sorpcijske izoterme.....	15
2.5.2.	Koeficijent raspodjele.....	20
2.6.	Kinetika sorpcije i desorpcije.....	21
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1.	Materijali.....	24
3.1.1.	Kemikalije.....	24
3.1.2.	Farmaceutik: albendazol.....	24
3.1.3.	Sedimenti.....	25
3.1.3.1.	Fizikalno-kemijska svojstva sedimenata.....	25
3.1.4.	Tlo.....	27
3.1.4.1.	Fizikalno-kemijska svojstva tla.....	27
3.2.	Instrumenti.....	29
3.2.1.	Analitička vaga.....	29
3.2.2.	pH metar.....	30
3.2.3.	Mučkalica.....	31
3.2.4.	Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti.....	32
3.3.	Opis rada.....	33
3.3.1.	Priprema standardnih otopina albendazola.....	33
3.3.2.	Određivanje sorpcije mućkanjem.....	33

3.3.3. Određivanje desorpcije mućkanjem.....	33
3.3.4. Analiza uzoraka pomoću tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti.....	34
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	36
4.1. Sorpcijske izoterme.....	30
4.2. Kinetika sorpcije.....	51
5. ZAKLJUČAK.....	56
6. LITERATURA.....	59
7. PRILOZI.....	62
8. ŽIVOTOPIS.....	65

1.UVOD

Svijest o prisutnosti farmaceutika, a posebice antibiotika u okolišu posljednjih nekoliko godina izaziva sve veću zabrinutost. Brojna istraživanja su dokazala njihov štetan utjecaj na okoliš, no još nisu donesena zakonska ograničenja koja bi ograničila ispuštanje farmaceutika, posebice antibiotika, te njihove koncentracije u površinskim, podzemnim vodama, poljoprivrednim i drugim tlima, sedimentima te pitkoj vodi. Potrošnja im se povećala posljednjih nekoliko godina te nastavlja i dalje rasti zbog čega su istraživanja u svrhu utvrđivanja koncentracija i vrsta najzastupljenijih antibiotika u okolišu te potencijalnih metoda za njihovo pročišćavanje od iznimne važnosti. Farmaceutici u ljudskom tijelu prolaze put biorazgradnje, što rezultira značajnim otpuštanjem različitih metabolita. Nastali metaboliti mogu se dalje transformirati u postupku pročišćavanja otpadnih voda, a produkt razgradnje farmaceutika može imati sličnu ili čak veću toksičnost od izvorne tvari. Farmaceutici najčešće dospijevaju u okoliš izlučivanjem ili putem komunalnih otpadnih voda. Iz navedenog je jasno koliko je važna sorpcija te koliki utjecaj ima na ostanak farmaceutika u okolišu.

Albendazol je antihelmintik široke upotrebe za uklanjanje parazita. Visoke je učinkovitosti što dovodi do porasta njegove upotrebe, a utjecaji na okoliš nisu poznati. Iz tog razloga ispitivana je sorpcija albendazola na 5 uzoraka sedimenata i 5 uzoraka tla prikupljenih na teritoriju Republike Hrvatske.

Sorpcija je prikazana Freundlichovim i Dubinin-Radushkevichovim izotermama. Ispitan je i utjecaj pH na sorpciju albendazola na tla i sedimente čije su fizikalno-kemijske karakteristike poznate.

2.OPĆI DIO

2.1. Farmaceutici

Farmaceutici ili lijekovi su smjese različitih tvari koje u određenim količinama i pod određenim uvjetima služe za sprječavanje, ublažavanje, liječenje ili dijagnosticiranje bolesti u ljudskom ili životinjskom organizmu. Osnovna podjela lijekova je na prirodne, sintetske i polusintetske. Prema njihovom djelovanju razlikujemo: sredstva za uklanjanje bolova (analgetike), sredstva za sniženje temperature (antipiretike), sredstva za smirivanje (sedative), sredstva za sprječavanje alergičnih simptoma (antihistaminici), sredstva za sprječavanje djelovanja otrova (antidoti) i druge [1].

2.1.1. Utjecaj farmaceutika na okoliš

Tone farmaceutski aktivnih spojeva (PhAC), različitih medicinskih kategorija, se godišnje upotrijebi u ljudskoj medicini za dijagnozu, liječenje i prevenciju bolesti. Razvijeni su da bi već u malim dozama postigli određene farmakološke i fiziološke učinke pa zbog svojih svojstava često uzrokuju nenamjeravane posljedice po živi svijet. Potrošnja im se povećala posljednjih godina i bit će sve veća zbog porasta stanovništva i njegovog starenja, rasta potrošnje, širenja potencijalnih tržišta, novih dobnih skupina itd. Nakon što se upotrijebi za namijenjenu svrhu velik se dio ovih tvari ispušta u otpadne vode nepromijenjen ili u obliku razgradnih produkata koji se često teško uklanjaju konvencionalnim postrojenjima za obradu voda zbog čega se farmaceutici nazivaju tzv. „novim“ zagađivalima i predmet su istraživanja velikog broja znanstvenika. Ovisno o učinkovitosti obradbe i kemijskom sastavu spoja, farmaceutski aktivne tvari mogu dospjeti u površinske i podzemne vode. Najveće količine se u okoliš unose otpadnim vodama iz proizvodnih procesa, životinjskim i ljudskim izlučevinama, nepropisnim odlaganjem lijekova kojima je prošao rok upotrebe, aktivnim muljem kao produktom obrade otpadnih voda zagađenih spomenutim tvarima. Kod ljudi se farmaceutski aktivne tvari nakon oralne, parenteralne ili lokalne primjene izlučuju kroz jetru ili bubrege kao smjesa osnovnog spoja i metabolita koji su obično polarniji i hidrofilniji od izvornog lijeka. Životinjske izlučevine su najveći izvor zagađenja ovim supstancama. Izlučevine se koriste kao gnojivo na poljoprivrednim površinama te na taj način farmaceutici i njihovi metaboliti mogu onečistiti podzemne vode ili ući u hranidbeni lanac, ovisno o njihovoj topljivosti i tendenciji sorpcije na krute čestice. Važan izvor farmaceutika su i ribogojilišta, pogotovo zadnjih deset godina zbog upotrebe antibiotika čija se količina

izjednačila s onom u ljudskoj medicini. Farmaceutici se također koriste kao dodatak prehrani i direktno se dodaju u vodu, a veliku primjenu nalaze i u agrokulturi te tako direktno dospijevaju u vodu i sediment. Postojanost farmaceutika u sedimentu i tlu ovisi o njihovoj razgradnji, fotostabilnosti, tendenciji sorpcije i vezanja te o topljivosti. Antibiotici i estrogene samo su dvije od brojnih vrsta farmaceutika za koje se sumnja da opstaju u okolišu, bilo zato što se ne mogu prirodno biološki razgraditi ili zbog njihova trajnog ispuštanja [2-4].

2.1.2. Antibiotici

Antibiotici su skupina lijekova koja se koristi za liječenje infekcija uzrokovanih bakterijama (i nekih parazita). Oni ne djeluju protiv infekcija uzrokovanih virusima. Antibiotici se obično grupiraju ovisno o tome kako rade. Svaka vrsta antibiotika radi samo protiv određenih vrsta bakterija ili parazita [5]. Jedan od kriterija podjele antibiotika je prema njihovoj kemijskoj strukturi. Prema tome antibiotici mogu biti derivati aminokiselina, polipeptida, oligosaharida, glikozida, nukleozida i ostalih. Među najvažnijima su penicilini, cefalosporini, aminoglikozidi, tetraciklini, makrolidi, sulfonamidi itd. [6]. Danas je dostupno preko 100 različitih vrsta antibiotika, a napravljeni su od prirodnih ili sintetičkih tvari. Njihova prečesta i preraširena upotreba dovodi do negativnih posljedica po pojedinca i društvo, u vidu slabljenja imuniteta i razvoja otpornih vrsta bakterija [7, 8].

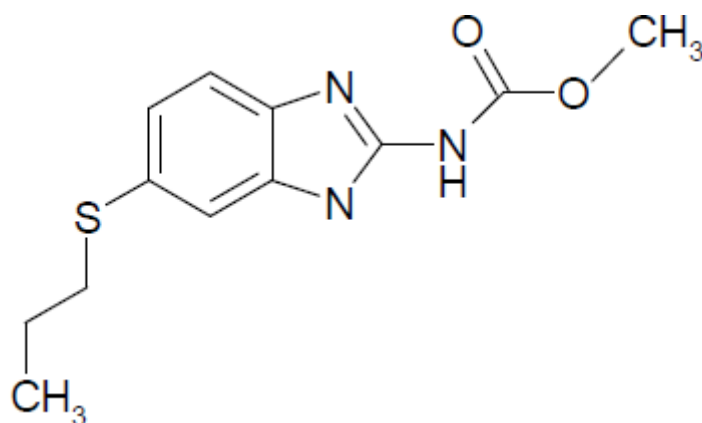
2.1.3. Antihelmintici

Antihelmintici su lijekovi koji se koriste za liječenje infekcija uzrokovanih raznim vrstama crva (helmita). Ljudi su nosioci crva jedne ili druge vrste. Ovisno o vrsti crva koji je uzrokovao infekciju ona se može manifestirati kao mala nelagoda (dječja glista), ali u drugim slučajevima takve infekcije mogu izazvati ozbiljne zdravstvene tegobe. Primjeri crva koji žive u crijevnom traktu domaćina su pljosnati crvi (*Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Diphyllobothrium latum*, *Hymenolepis nana*) i intestinalni valjkasti crvi ili nematode (*Ascaris lumbricoides*, *Enterobius vermicularis*, *Trichuris trichiura*, *Strongyloides stercoralis*, *Necator americanus*, *Ankylostoma duodenale*), a onih koji žive u tkivima domaćina su nematode ili metilji (*Schistosoma Haematobium*, *Schistosoma Mansoni*), tkivni valjkasti crvi (*Trichinella spiralis*, *Dracunculus medinensis*, *Wuchereria bancrofti*) i hidatidni pljosnati crvi (*Echinococcus species*). Antihelmintici se obično dijele na vermicide, lijekove koji

isključivo ubijaju crve i na vermifugide, lijekove koji izbacuju crve iz probavnog trakta. Najčešća podjela antihelmintika je prema njihovoj kemijskoj strukturi: derivati kinolina (prazikvantel), organofosforni spojevi (diklorvos, triklorfon), derivati benzimidazola (mebendazol, albendazol, flubendazol, febantel), derivati imidazotiazola (levamisol), tetrahidropiridini (pirantel-pamoat, oksantel-pamoat), derivati fenola i salicilamidi (niklozamid, klozantel), derivati piperazina, makrociklički laktoni (ivermektin) [9, 10].

2.1.3.1. Albendazol

Albendazol je antihelmintik širokoga spektra djelovanja iz grupe benzimidazola (Slika 2.1). Ometa normalni metabolizam parazita i selektivno sprječava ugrađivanje glukoze u njegova sva tri razvojna stupnja. Posljedica toga je potrošnja endogenog glikogena u samim parazitima i smanjeno stvaranje ATP-a zbog čega se paraziti prestanu kretati i umiru [11, 12].



Slika 2.1. Strukturna formula albendazola

2.2. Sediment [13, 14]

Sediment (sedimentna stijena) predstavlja akumulaciju čvrstog materijala nastalu na površini ili pri samoj površini Zemlje određenim geološkim, fizikalnim, kemijskim i biološkim procesima koji se mogu odvijati u vodenim sredinama (jezera, mora) ili na kopnu. Osobitost sedimentnih stijena je da su slojevite, odnosno najčešće pojavljivanje sedimenata je sloj koji ukazuje na to kojim je procesom taj sediment nastao te obično označava jednu fazu sedimentacije. Postoji nekoliko faza koje uzrokuju nastajanje sedimenata i sedimentnih

stijena, a to su trošenje starijih stijena, erozija, taloženje, transport materijala i dijageneza. Trošenje je dugotrajan proces koji se odvija na površini ili plitko pod površinom zemlje te dovodi do razaranja čvrstih stijena i formiranja rastresitih sedimenata i ne obuhvaća značajnije kretanje sedimenata. Razlikujemo fizikalno, kemijsko i mehaničko trošenje i najčešće se javljaju istovremeno, no ovisno o geološkim uvjetima (klima, nagib terena, vrsta stijene) jedna vrsta trošenja uvijek prevladava. Erozija je proces koji produkte trošenja odstranjuje s mjesta njihovog nastanka što je omogućenom vjetrom, vodom (rijeke, bujice, kiša), ledenjacima i gravitacijom. Transport je prijenos produkata trošenja stijena od matične stijene do mjesta taloženja u krutom i otopljenom stanju pomoću vode, vjetra, ledenjaka, gravitacijskog kretanja, a dijageneza obuhvaća sve mehaničke i kemijske promjene koje se događaju u sedimentu od njegova taloženja do početka metamorfnih procesa. Sedimente možemo klasificirati obzirom na način postanka na klastične ili klastite, biogene (organogene) i kemogene sedimente. Klastični sedimenti obuhvaćaju skupinu sedimenata i sedimentnih stijena nastalih mehaničkom sedimentacijom zrna (klasta) nastalih razaranjem postojećih stijena uslijed temperaturne razlike dana i noći, djelovanja morske vode, ledenjaka, čovjeka ili živog svijeta koji potpomaže razaranje stijena. Produkti trošenja rijetko ostaju na mjestu postanka i često se transportiraju na neko drugo mjesto. Način, intenzitet i brzina trošenja ovise o klimi, morfologiji terena i vrsti trošenja stijene. Klastične sedimentne stijene dijele se prema veličini čestica na rudite, alenite, pelite i lutite (Tablica 2.1).

Tablica 2.1. Klasifikacija klastičnih stijena obzirom na veličinu čestica

Dimenzija čestica	Nevezano (rahlo)	Vežano (čvrsto)
>2 mm RUDITI (krupnozrnati klastiti)	Blokovi Kršje Šljunak	Breča (kršnik) Konglomerat (valutičnjak)
0,063mm-2mm ARENITI (srednjezrnati klastiti)	pijesak	Pješčenjak
<0,063mm LUTITI (sitnozrnati klastiti)	Prapor ili les	
	Silt (prah)	Siltit (prahovnjak) Lapor Muljnjak
<0,004mm PELITI	Glina	Glinjak Šepl

Kemogeni sedimenti najčešće nastaju kemijskim izlučivanjem ili precipitacijom iz otopina visoke koncentracije u određenim fizikalno-kemijskim uvjetima. U kemogene sedimente ubrajamo soli ili evaporite kao što su anhidrit, gips, halit, silvin i druge magnezijske, kalcijske i kalijske soli te vapnenac i dolomit. Sedimenti koji nastaju posredovanjem organizama koji iz otopine vežu mineralne sastojke potrebne za izmjenu tvari ili ugrađivanje u skelete nazivaju se biogeni (organogeni) sedimenti. U tu skupinu sedimenata spadaju nafta, asflat, treset, ugljen i vapnenac koji se često uvrštava u posebnu skupinu karbonatnih stijena.

2.2.1. Fizikalne značajke sedimenata [13, 14]

Fizikalne značajke sedimenata obuhvaćaju veličinu zrna, morfologiju zrna i građu sedimenta. Njihovim istraživanjem možemo dobiti informacije o načinu i uvjetima nastanka sedimenta. Veličina čestica u sedimentima i sedimentnim stijenama kreće se u rasponu od nekoliko mikrometara do nekoliko metara. Uzorci sedimenata korištenih u pokusu različitih su veličina zrna zbog čega smo ih usitnjavali i prosijavali. Morfometrijske značajke zrna obuhvaćaju oblik zrna, sferičnost, zaobljenost i strukturu površine zrna. Orijehtacija zrna, način pakiranja i pridržavanja zrna te kontakt među zrnima opisuju građu sedimenta i mogu utjecati na neke značajke sedimenata kao što su poroznost, gustoća ili permeabilnost. Kod klastičnih

sedimenata potrebno je znati udio cementa ili matriksa koji puni prostor između zrna u strukturi klastičnih sedimenata. Matriks utječe na gustoću, permeabilnost i poroznost sedimenta i definira strukturnu zrelost sedimenta, ovisno o njegovom udjelu odnosno udjelu pornog prostora.

2.3. Tlo [15]

Tlo je prirodna tvorenima nastala složenim i uglavnom dugotrajnim procesima djelovanjem klime, vegetacije i mikro i makro organizama na matičnu stijenu odnosno supstrat. Tlo nastaje pod utjecajem velikog broja pedogenetskih čimbenika:

- matični supstrat (litosfera),
- temperatura, voda, vjetar i ostali okolišni čimbenici,
- kemijski agensi, osim vode to su kiseline, baze, soli, plinovi, itd.,
- biljke i životinje,
- čovjek sa svojom djelatnošću.

Djelovanjem pedogenetskih čimbenika na stijenu, odnosno matični supstrat, stijena se postupno usitnjava stvarajući najprije trošinu (regolit), koja je sposobna držati vodu, a ona uzrokuju procese kemijskog trošenja primarnih minerala, ali dolazi i do sinteze novih spojeva – sekundarnih minerala iz produkata toga trošenja. Zatim dolazi do naseljavanja, najprije jednostavnih autotrofnih organizama – bakterija i algi, zatim i lišaja koji osobito snažno djeluju na matičnu stijenu, oslobađaju biogene elemente, a poslije odumiranja iz njih se stvara humus i uvjeti za prve više biljke. To su najprije jednostavne biljke skromnijih zahtjeva kao što su sukulentne biljke, kserofiti, a zatim i više biljke. Tek kada se u trošinu naseli život i stvori humus govorimo o tlu [16].

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

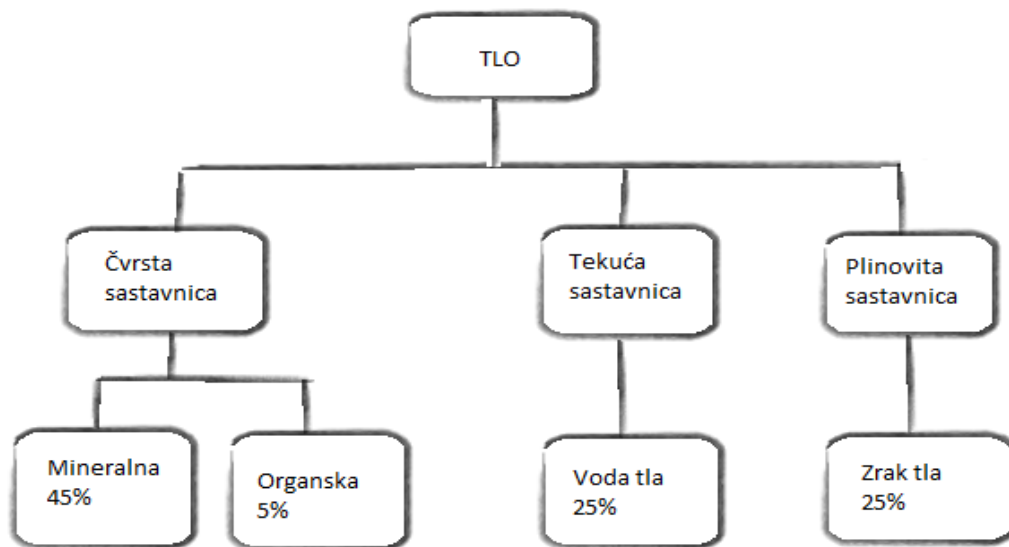
- trošenje (detritacija) litosfere,
- tvorbu organske tvari pedosfere,
- razgradnju (dekompoziciju) organske tvari pedosfere,

- premještanje (translokaciju) sastavnih dijelova pedosfere,
- novotvorbu (neogenezu).

Kao prirodno tijelo tlo ima unutarnju i vanjsku morfologiju uz fizikalne, kemijske i biološke značajke. Vanjska morfologija tla određena je reljefom te živim i mrtvim pokrovom (skeletne površine, mrtvi organski pokrov, površine voda stajaćica i tekućica). Unutarnja morfologija tla očitava se na vertikalnom profilu tla koji se otvara kopanjem pedološkog profila. Na profilu razvijenog tla raspoznaju se slojevi koji se nazivaju horizonti, a formirali su se tijekom nastajanja i razvoja tla. Unutarnja morfologija, tj. profil tla, najvažniji je pokazatelj njegova postanka, dinamike i svojstava [16].

2.3.1. Fizikalne značajke tla [15]

Prema svojim fizikalnim značajkama tlo je trodijelni sustav koji ima svoju krutu, tekuću i plinovitu sastavnicu (Slika 2.2). Odnos pojedinih sastavnica ovisi o mehaničkom sastavu tla, klimi, trenutačnim vremenskim prilikama, godišnjem dobu te o svim ostalim vanjskim čimbenicima. Kruta sastavnica sastoji se od mineralnog i organskog dijela. Mineralni dio potječe od matične stijene, a organski dio je humificirana organska tvar. Tekuću sastavnicu tla čini voda. Sastavnice tla utječu na njegov mehanički sastav (granulometriju), strukturu, relativnu gustoću i poroznost.



Slika 2.2. Optimalan volumni sastav tla

Pod pojmom mehaničkog sastava ili teksture podrazumijeva se sadržaj pojedinih frakcija u tlu u težinskim postocima. U svijetu se primjenjuju različite klasifikacije mehaničkih frakcija prema veličini čestica, a kod nas je prihvaćena klasifikacija Međunarodnog društva za proučavanje tla (Tablica 2.2).

Tablica 2.2. Međunarodna klasifikacija granulometrijskog sastava

Skelet, promjera većeg od 2mm		Sitno tlo – sitnica, promjera manjeg od 2mm	
Kamen	Više od 20	Krupni pijesak	2,0 – 0,2
		Sitni pijesak	0,2 – 0,02
Šljunak	20 – 2,0	Prah	0,02 – 0,002
		Glina	< 0,002

Smanjenjem dimenzije mehaničkih frakcija povećava se njihova aktivnost i značaj za osobine i dinamiku tla. Sve klase se prema svojim značajkama mogu podijeliti na tri osnovne skupine – vrste tala: pjeskovita, ilovasta i glinovita tla. Povećanjem disperznosti pri jednakim uvjetima povećava se snaga držanja vode, kapacitet adsorpcije, količina vezanih hranjiva, bubrenje, ljepljivost i plastičnost, a opada propusnost za vodu.

Pod pojmom strukture tla podrazumijeva se veličina, oblik i način rasporeda strukturnih agregata u tlu. Klasifikacija strukture može se provesti temeljem različitih kriterija – oblika i veličine pora, mikrostrukture i slično. Općenito, danas je najčešća klasifikacija temeljem veličine i oblika strukturnih agregata. Prema veličini agregati se dijele na mikroagregate (do 0,25 mm promjera), mezoagregate (0,25 – 2,00 mm promjera), makroagregate (2,00 – 50,0 mm promjera) i megaagregate (više od 50,0 mm promjera).

2.4. Kemijske značajke sedimentata i tla [16]

Sediment i tlo se prvenstveno razlikuju po svojim fizikalnim karakteristikama dok su im kemijske karakteristike koje su važne za određivanje njihovih svojstava zajedničke. Kemijske karakteristike važne za određivanje svojstava sedimenta/tla su sorpcijska sposobnost sedimenta/tla (adsorpcijski kompleks), specifična provodnost, reakcija sedimenta/tla (pH) i udio humusa.

Vrlo važno svojstvo sedimenta/tla je njegova sposobnost da u većoj ili manjoj mjeri veže tvari s kojima dolazi u dodir. Obzirom na sile koje djeluju u procesu sorpcije, ona se dijeli na nekoliko grupa:

Mehanička sorpcija – zasniva se na činjenici da sediment/tlo sa svojim sustavom pora djeluje kao prirodni filter te se čestice kojima su dimenzije veće od dimenzija pora zadržavaju u sedimentu/tlu.

Fizikalna sorpcija – proces je fizikalnog vezanja u vodi otopljenih molekula ili molekula plinova na koloidne čestice sedimenta/tla. Po mehanizmu fizikalne sorpcije u sedimentu/tlu se vežu različiti plinovi poput ugljikova dioksida, amonijaka i vodene pare.

Kemijska sorpcija – nastaje tako da spojevi kemijskim putem iz lakotopljivih prelaze u teže topljive oblike ili dolazi do reakcije s kationima vezanim u adsorpcijskom kompleksu sedimenta/tla. Obzirom na tendenciju ka sorpciji spojevi u sedimentu/tlu se mogu svrstati u tri skupine: spojevi koji se kemijski ne sorbiraju jer se ne mogu vezati u teže topljive oblike (kloridi, nitrati, nitriti), spojevi koji se kemijski jako sorbiraju (fosfati, karbonati, silikati), spojevi koji se po snazi kemijske sorpcije nalaze između te dvije skupine (sulfati).

Biološka sorpcija – javlja se jer biljka iz otopine sedimenta/tla prima hranjiva i druge tvari u ionskom obliku te ih veže u netopljivi organski oblik uz pomoć viših biljaka i

mikroorganizama. Biološka sorpcija sprječava ispiranje hranjiva i drugih tvari iz sedimenta/tla i na taj način povećava njihovu akumulaciju u humusnom horizontu sedimenta/tla, a s druge strane omogućava biljkama akumulaciju većih količina štetnih tvari kao što su teški metali i radionukleidi, što se koristi za čišćenje sedimenta/tla.

Fizikalno-kemijska sorpcija – opisuje mogućnost sedimenta/tla da zamijeni svoje katione s ekvivalentnom količinom kationa iz otopine sedimenta/tla i najvažniji je oblik sorpcije u sedimentu/tlu. Na površinu koloidne čestice negativnog naboja fizikalno-kemijskim silama vežu se kationi iz otopine sedimenta/tla. Svi organski i mineralni koloidi koji imaju sposobnost sorpcije kationa nazivaju se adsorpcijski kompleks sedimenta/tla. Vrlo je važna činjenica da adsorpcijski kompleks sedimenta/tla utječe na mogućnost vezanja onečišćenih tvari [15, 17].

Za sediment i tlo najvažnije nam je fizikalno vezanje vode i plinova te fizikalno-kemijsko vezanje iona.

Adsorpcijski kompleks sedimenta/tla predstavlja skup organskih i mineralnih koloida koji mogu na svojoj površini adsorbirati katione, ali na takav način da se ti kationi mogu u jednostavnim kemijskim reakcijama zamjenjivati s drugim kationima iz otopine sedimenta/tla odnosno s tvarima s kojima dolaze u dodir. Kod nekih tipova sedimenta/tla adsorpcijski kompleks je zasićen bazama (Ca, Mg, K) što onda ima povoljan utjecaj i na fizikalna svojstva (npr. stabilnost i struktura agregata). Kod nekih tipova sedimenta/tla prevladavaju H^+ ili Al^{3+} ioni, što nepovoljno utječe na reakciju sedimenta/tla (pH), kao i na niz drugih kemijskih i bioloških svojstava. Postoje i sedimenti/tla u čijem adsorpcijskom kompleksu prevladavaju Na^+ ioni koji nepovoljno utječu na njihova fizikalna svojstva jer održavaju koloide u peptiziranom stanju. Adsorpcijski kompleks neutralnog sedimenta/tla većinom je popunjen ionima Ca^{2+} i Mg^{2+} . U kiselim sedimentima/tlima H^+ i Al^{3+} zauzimaju veći dio koloidne frakcije često uz Fe^{3+} i Mn^{2+} . Sorpcija ovisi o naboju sorbiranih kationa i aniona pa tako npr. veću sorptivnu moć imaju anioni većeg naboja kao PO_4^{3-} , dok se slabije sorbira SO_4^{2-} , a pogotovo NO_3^- i Cl^- . Iznimka su jedino ioni OH^- čija je sposobnost sorpcije čak veća i od sorpcije PO_4^{3-} iona. Sorpcija kationa analogna je sorpciji aniona, uz iznimku H^+ iona. Adsorpcijski kompleks može imati znatan utjecaj na kemijska, fizikalna, biološka svojstva kao i na plodnost sedimenta/tla. Da bi dobili uvid u utjecaj adsorpcijskog kompleksa na svojstva sedimenta/tla određuju se:

1. maksimalan adsorpcijski kapacitet za baze (T)
2. stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa bazama (V)
3. suma zamjene sposobnih baza (S) i
4. nezasićenost adsorpcijskog kompleksa tla (T-S).

Reakcija sedimenta/tla je njegova vrlo važna značajka zbog utjecaja na kemijske procese u tlu, pristupačnost biogenih elemenata i životne funkcije organizama. Među mnogim procesima koji se odvijaju u sedimentu/tlu među najznačajnijima je disocijacija kiselina i baza te njihovih soli pri čemu se oslobađaju vodikovi (H^+) i hidroksilni ioni (OH^-). Ovisno o njihovoj koncentraciji u otopini sedimenta/tla, tla mogu biti kisela (ako dominiraju vodikovi ioni) ili lužnata (ako dominiraju hidroksilni ioni). Reakcija sedimenta/tla se kvantitativno izražava u pH jedinicama. Vrijednosti $pH < 7$ označava kiselu reakciju, a $pH > 7$ bazičnu reakciju. $pH = 7$ označava neutralnu otopinu, međutim sa stajališta kemije tla neutralna vrijednost reakcije sedimenta/tla kreće se u rasponu od 6,5 do 7,2 [17]. Razlikujemo aktivnu kiselost ili aktualnu pH reakciju te potencijalnu kiselost ili izmjenjivu pH reakciju sedimenta/tla. Aktivna kiselost potječe uglavnom od anorganskih (H_2CO_3 , HNO_3) i fulvinskih kiselina te od hidrolize soli slabih baza i jakih kiselina, a ovisi o slobodnim vodikovim ionima. Potencijalna kiselost predstavlja vezane vodikove ione koji mogu prijeći u otopinu sedimenta/tla [2, 16].

Mjerenjem specifične provodnosti može se procijeniti ukupna mineralizacija sedimenta/tla, kao posljedica prisutnih slobodnih iona odnosno topljivih soli u sedimentu. Najčešće razlikujemo slane i bazične sedimente. Slani sedimenti sadržavaju visoke koncentracije kationa vodotopljivih soli kao npr. K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} iona. U bazičnim sedimentima >15% od ukupno zamjenjivih kationa zasićeno je Na^+ ionima.

Humus je heterogena organska tvar nastala razgradnjom primarnih organskih tvari i sintezom novih, složenijih spojeva pod utjecajem mikroorganizama u tlu ili sedimentu. Obzirom na stupanj humificiranosti razlikujemo tri funkcijski različite sastavnice humusa: huminske kiseline, fulvinske kiseline i humin, nehidrolizirajući ostatak ugljika u humusu. Humin je najinertniji dio humusa koji se ne može koloidno dispergirati. Huminske kiseline mogu se ekstrahirati iz sedimenta/tla lužinama kao tamno obojene otopine, talože s kiselinama u

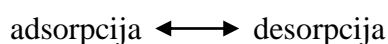
obliku gela, a s baznim kationima (Ca, Mg) tvore teško topljive spojeve. Fulvinske kiseline pripadaju fenolnim i kinoidnim spojevima koji su topljivi u vodi. Puno su kiselije i topljivije u vodi od huminskih kiselina te su najaktivniji sastojak huminskih tvari. Struktura sedimenta/tla, njegova konzistencija, kapacitet za vodu, gustoća, propusnost za vodu i prozračivanje bitno ovise o kvaliteti i količini humusa u sedimentu/tlu. Ono najbitnije je da čak 50 % zagađivala koji dospiju u sediment/tlo ostaje vezano za humus, što onemogućuje njihovo migriranje u biljno korijenje i podzemne vode [2, 16].

2.5. Sorpcija [18, 19]

Adsorpcija je nagomilavanje, odnosno akumuliranje čestica iz susjedne, plinovite ili kapljevite faze na površini krute faze, a uzrok je djelovanje privlačnih sila između čestica na krutoj površini i onih iz susjedne faze. Važno je razlikovati adsorpciju od apsorpcije koja predstavlja miješanje čestica dviju faze, dok adsorpcija podrazumijeva akumulaciju čestica na samoj površini. Adsorbens je kruta faza na kojoj se događa adsorpcija, odnosno krutina koja na svojoj površini može vezati molekule plina ili otopljene tvari. To svojstvo je posebno izraženo za porozne tvari čija je specifična aktivna površina vrlo velika, znatno veća od geometrijske površine. Najčešće upotrebljavani adsorbensi su aktivni ugljen, silikagel i zeoliti. Adsorbat je tvar koja se adsorbira na čvrstu površinu. Faktori koji utječu na adsorpciju, odnosno količinu adsorbirane tvari na površini adsorbensa su specifična svojstva površine, priroda adsorbata, vrsta adsorbensa, pH otopine te temperatura. Specifična svojstva površine koja utječu na adsorpciju su polarnost, poroznost i naboj površine. Polarne tvari će se jače adsorbirati na polarni adsorbens i obrnuto. Porozne tvari su puno bolje za adsorpciju jer imaju veliku specifičnu aktivnu površinu, a adsorpcija je također bolja kod negativno nabijenih površina kakvu ima aktivni ugljen. Što je veća topljivost adsorbata (tvari koja se adsorbira) to je jača veza adsorbata i otapala pa je adsorpcija slabija što ukazuje na to da manja topljivost adsorbata znači bolju adsorpciju. Također vrijedi Traubeovo pravilo koje glasi da veći broj ugljikovih atoma u lancu molekule adsorbata osigurava bolju adsorpciju. U pravilu, svaka krutina je potencijalni adsorbens što ovisi o površinskom karakteru te krutine. Najčešće se upotrebljava aktivni ugljen zbog svoje porozne strukture, a uz silikagel i zeolite koriste se prirodni i obrađivani ugljen, tekući pepeo, metalni oksidi (Al_2O_3), treset i dr. pH otopine utječe na sam doseg adsorpcije. Organska zagađivala se bolje uklanjaju iz vode pri

nižoj pH vrijednosti otopine, a površina aktivnog ugljena je pri nižim pH vrijednostima sposobnija za adsorpciju. Adsorpcija je egzoterman proces popraćen oslobađanjem topline zbog čega adsorpciji pogoduju niske temperature.

Postoje različite vrste adsorpcije, ovisno o privlačnim silama kojima se tvari vežu na adsorbens, odnosno o količini oslobođene topline. Fizikalna adsorpcija posljedica je Van der Wallsovih sila između adsorbata i adsorbensa koje su po jačini veze energetski najslabije. Adsorpcijska ravnoteža u ovom slučaju postiže se vrlo brzo (10^{-8} s), uz malo oslobođene topline (3 – 10 kJ/mol). Fizikalna adsorpcija je dinamički proces koje kojeg se uspostavlja dinamička ravnoteža:

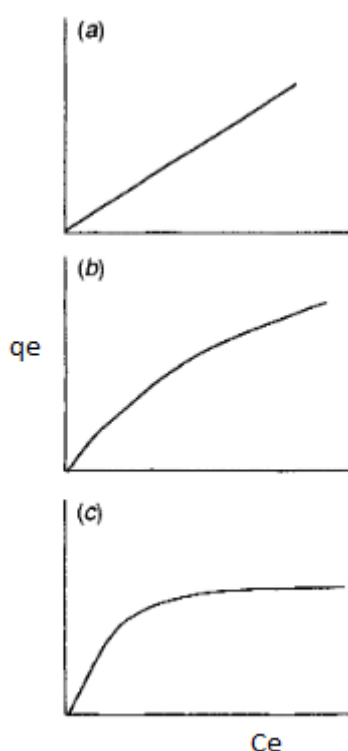


Kod kemisorpcije molekule ili atomi adsorbata stvaraju pravu kemijsku vezu s adsorbensom. Oslobođena količina energija je vrlo velika (100 – 400 kJ/mol) kao kod prave kemijske reakcije, ali se ravnoteža sporo postiže, može trajati satima ili danima. Kada se jednom formira kovalentna veza onda ju je teško raskinuti pa desorpcija kod kemisorpcije ide vrlo teško i može se reći da je kemisorpcija nepovratan proces. Ukoliko ipak dođe do desorpcije to više nije isto, npr. na aktivnom ugljenu se adsorbira O_2 , ali se desorbira CO_2 . Kod ionske (elektrostatske) adsorpcije nastaju ionske veze (djelovanje elektrostatskog naboja) pa se ne oslobađa toliko topline. Po energetskom efektu ionska adsorpcija je između fizikalne i kemijske, ali ipak bliže kemijskoj adsorpciji, a po brzini bliže fizikalnoj adsorpciji. Važno je napomenuti da će se manji ioni brže adsorbirati, a trovalentni ioni će biti jače privučeni na površinu adsorbensa od jednovalentnih.

2.5.1. Sorpcijske izoterme [19-21]

Adsorpcijska izoterma, u obliku jednadžbe ili grafički, prikazuje ravnotežnu količinu adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o koncentraciji ili tlaku pri određenoj temperaturi. Izoterme se nazivaju imenima autorima, a među najpoznatijima su empirijska Freundlichova, te teorijski izvedene Langmuirova i B.E.T. (Brunauer, Emmet i Teller) izoterma.

Ekperimentalno određene izoterme mogu biti različitih oblika ovisno o odnosu između molekula adsorbensa i adsorbata. Najjednostavniji oblik prikazan je na Slici 2.3.a i naziva se linearnom izotermom. Linearna izoterma prikazuje afinitet molekula adsorbata prema površini adsorbensa koji je konstantan u cijelom promatranom području koncentracija. Drugi oblik izoterme (Slika 2.3.b i c) prikazuje situacije u kojima je na sve višim koncentracijama sorbata sve teže adsorbirati dodatne molekule. To se događa u slučaju da je većina površine sorbensa zauzeta molekulama i/ili su preostala mjesta na njegovoj površini manje privlačna za molekule sorbata. U ekstremnim slučajevima (Slika 2.3.c), nakon postignute maksimalne koncentracije za taj sorbens, daljnja sorpcija na površinu tog sorbensa nije moguća.

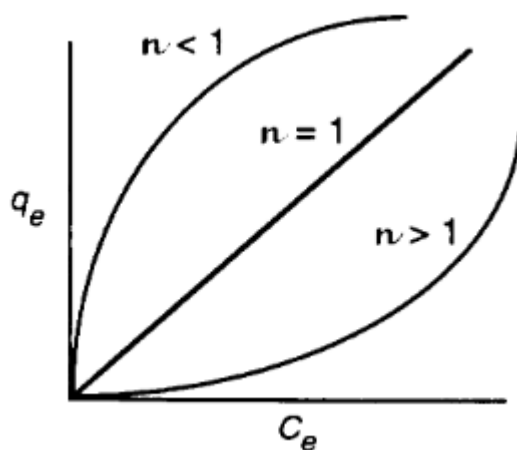


Slika 2.3. Grafički prikaz različitih oblika sorpcijskih izotermi

Freundlichova adsorpcijska izoterma je empirijski izvedena i koristi se u slučajevima kada teorijske izoterme nisu dovoljne točne za opis složenijih slučajeva adsorpcije u otopinama, koje Freundlichova izoterma dobro opisuje. Iz eksperimentalnih podataka dobivena je ovisnost količine adsorbirane tvari (mg/g) iz otopine o njezinoj ravnotežnoj koncentraciji (mg/L):

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (2-1)$$

gdje je q_e količina adsorbirane tvari na tlu ili sedimentu u mg/g, a C_e je ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari u otopini u mg/L, K_F je konstanta koja govori o kapacitetu adsorpcije, a $1/n$ predstavlja intenzitet adsorpcije.



Slika 2.4. Grafički prikaz raznih oblika Freundlichovih izoterma

Za $n < 1$ izoterma je konkavna jer su sorbirane molekule vezane sa sve slabijim slobodnim energijama, za $n = 1$ izoterma je linearna jer je slobodna energija konstantna pri svim koncentracijama molekula koje sorbiraju, a za $n > 1$ izotermna je konveksna jer je slobodna energija veća zbog više molekula koje sorbiraju u blizini adsorbensa (Slika 2.4).

Lineariziran oblik jednadžbe dobiva se logaritmiranjem gornjeg izraza:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} * \log C_e \quad (2-2)$$

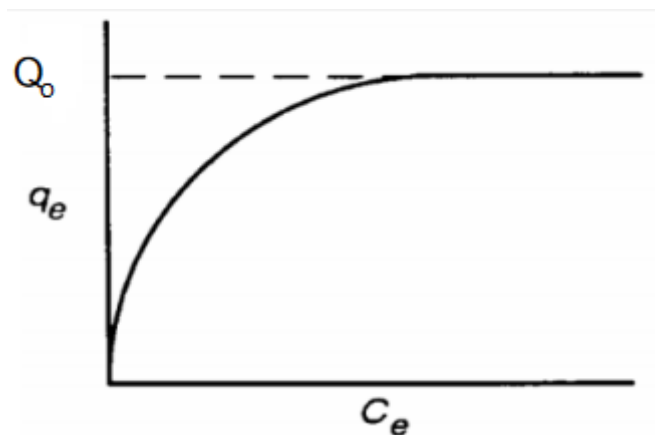
Bez obzira na velik broj teorijski izvedenih izoterma, Freundlichova izoterma se još i danas puno koristi. Nedostatak Freundlichove izoterme je što vrijedi za relativno usko područje koncentracija.

Teorijski izvedena, dvoparametarska, Langmuirova izoterma originalno je bila izvedena za opisivanje adsorpcije plinske ili kapljevite faze na površinu aktivnog ugljena. Model ove izoterme izveden je na temelju pretpostavke o monosloju. Naime, Langmuir je smatrao da

svaki adsorbens ima određeni broj aktivnih mjesta, centara na kojima može doći do adsorpcije, dakle ograničen je kapacitet površine adsorbensa. Pretpostavlja se da se na neko mjesto na površini adsorbensa može adsorbirati molekula tek onda kada je to mjesto prazno ili onda kad se neka molekula ili atom desorbiraju s tog mjesta. Kada je pokrivenost površine potpuna, onda je uspostavljena ravnoteža u monomolekularnom sloju, odnosno kada molekula zauzme neko slobodno mjesto na površini adsorbensa, daljnja adsorpcija na to mjesto nije moguća. Matematički izraz Langmuirove izoterme:

$$q_e = \frac{Q_o \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2-3)$$

u kojem Q_o (ili Q_{\max}) predstavlja maksimalan kapacitet adsorpcije monosloja, odnosno ukupan broj slobodnih površinskih mjesta za adsorpciju i stvaranje monosloja, koji je prikazan i na grafičkom prikazu Langmuirove izoterme, a b je konstanta karakteristična za svaki sustav i određuje se empirijski (Slika 2.5).

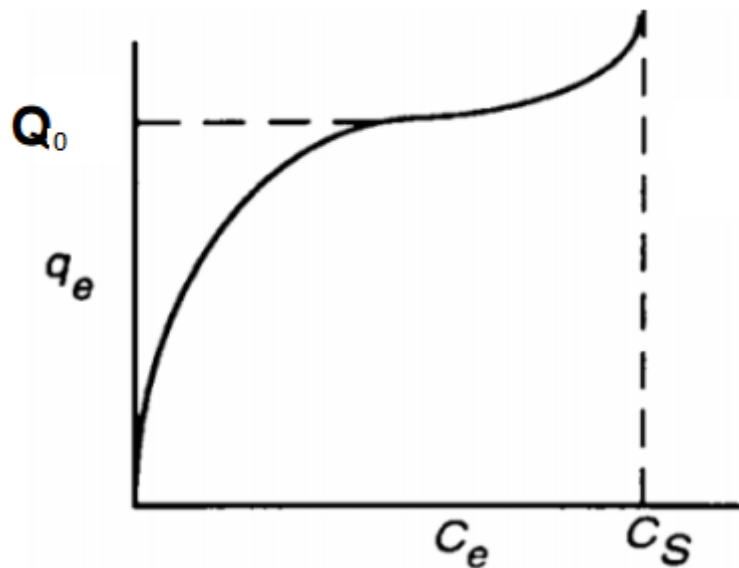


Slika 2.5. Grafički prikaz Langmuirove izoterme

Velik broj adsorpcijskih pojava nije se mogao objasniti ovim modelom izoterme pa je učinjen iskorak u vezi ove teorije i pretpostavilo se da na većini krutih površina dolazi do višeslojne adsorpcije i razvijena je Brunauer – Emmett – Teller (B.E.T.) izoterma:

$$q_e = \frac{q_s * C_{BET} * C_e}{(C_s - C_e) * [1 + (C_{BET} - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)]} \quad (2-4)$$

C_{BET} je BET adsorpcijska izoterma (L/mg), C_s i q_s predstavljaju kapacitet zasićenja monosloja i teorijski kapacitet zasićenja, dok q_e predstavlja ravnotežnu koncentraciju adsorbirane tvari (Slika 2.6).



Slika 2.6. Grafički prikaz B.E.T. izoterme

Postoji još velik broj razvijenih modela izotermni koje su formulirane na kinetičkom, termodinamičkom ili potencijalnom pristupu. Uz Langmuirovu i Freundlichovu izotermu, dvoparametarske izoterme su još i Dubinin-Radushkevich, Temkin, Flory-Huggins, Hill i dr. Radlich-Peterson, Sips, Koble-Corrigan su samo neke od troparametarskih modela izoterme, a B.E.T. izoterma je multiparametarski model. Neki od navedenih modela prikazani su u Tablici 2.3

Tablica 2.3. Popis adsorpcijskih izoterma

Izotema	Nelinearni oblik	Linearni oblik	Grafički prikaz
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 * b * C_e}{1 + b * C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{b * Q_0 * C_e}$	$1/q_e$ vs $1/C_e$
Freundlich	$q_e = K_F * C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + 1/n * \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$
Dubinini-Radushkevich	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad} \varepsilon^2$	$\ln(q_e)$ vs ε^2
Tempkin	$q_e = \frac{R * T}{bT} \ln A_T * C_e$	$q_e = \frac{R * T}{bT} * \ln A_T + \left(\frac{R * T}{bT}\right) * \ln C_e$	q_e 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 $\log(1 - \Theta)$
B.E.T.	$q_e = \frac{q_s * C_{BET} * C_e}{(C_s - C_e) * [1 + (C_{BET} - 1) * \left(\frac{C_e}{C_s}\right)]}$	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s * C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1) * C_e}{q_s * C_{BET} * C_s}$	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)}$ vs $\frac{C_e}{C_s}$

2.5.2. Koeficijent raspodjele

Koeficijent raspodjele K_d opisuje omjer između koncentracije komponente (farmaceutika) sorbirane na tlo i/ili sediment u odnosu na njezinu ravnotežnu koncentraciju u otopini. Često se naziva koeficijent raspodjele sediment (tlo)/voda:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2-5)$$

q_e predstavlja količinu adsorbirane tvari na tlu ili sedimentu u mg/g, a C_e je ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari u otopini u mg/L. Velika vrijednost koeficijenta raspodjele ukazuje na jaku sorpciju komponente na tlo ili sediment. Mala vrijednost koeficijenta raspodjele označava slabu sorpciju, odnosno brzo i lako ispiranje sorbirane komponente s tla ili sedimenta te veliku mobilnost komponente u tlu/sedimentu. Glavni faktori koji utječu na sorpciju komponente u tlu ili sedimentu su njegov pH i organski sastav, što onda direktno utječe i na vrijednost koeficijenta raspodjele [22].

2.6. Kinetika sorpcije [23, 24]

Sorpcija farmaceutika na površinu sorbensa proces je koji se sastoji od nekoliko stupnjeva. Prvi je stupanj prijenos sorbata međufaznom difuzijom do vanjske površine sorbensa. Drugi stupanj je znatno sporija difuzija sorbata u unutarnju, poroznu strukturu sorbensa, a treći stupanj je povezivanje sorbata s unutarnjom ili vanjskom površinom sorbensa fizičkim ili kemijskim vezama. Brzina sorpcije opisuje se pomoću nekoliko kinetičkih modela.

Jednostavna kinetika sorpcije opisuje se pseudokinetičkim modelom 1. reda danog jednadžbom:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - qt) \quad (2-6)$$

koja integriranjem i primjenom graničnih vrijednosti $qt=0$ za $t=0$ i $qt=qt$ za $t=t$ prelazi u oblik:

$$\log (q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} * t \quad (2-7)$$

gdje q_e i q_t predstavljaju količinu adsorbirane tvari u ravnoteži (mg/g), odnosno količinu adsorbirane tvari na površini adsorbensa u točno određenom vremenu (mg/g). k_1 predstavlja konstantu brzine sorpcije (min^{-1}).

Pseudokinetički model 2. reda se najčešće koristi za opis kinetike sorpcije. U ovom modelu se pretpostavlja da je kapacitet adsorpcije direktno proporcionalan broju zauzetih aktivnih mjesta na sorbensu. Jednadžba pseudokinetičkog modela 2. reda može se prikazati kao:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t) \quad (2-8)$$

gdje je k_2 konstanta brzine reakcije adsorpcije (g/mg min), q_e predstavlja količinu adsorbirane otopljene tvari u ravnoteži (mg/g), a q_t količinu adsorbirane otopljene tvari na površini adsorbensa u točno određenom vremenu (mg/g). Da bi se zadržao linearan oblik modela, jednadžba se integrira za granične slučajeve od $t=0$ do t , $q_t=0$ do q_t :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} + \frac{1}{q_e} \quad (2-9)$$

Model unutarfazne difuzije (Weber i Morris) opisuje prijenos otopljene tvari iz otopine do krutine i u velikoj se mjeri koristi za opis difuzije u sorpcijskim procesima. Model je predložen jednadžbom:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} + C \quad (2-10)$$

u kojoj k_{id} predstavlja konstantu unutarfazne difuzije, a C debljinu graničnog sloja.

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

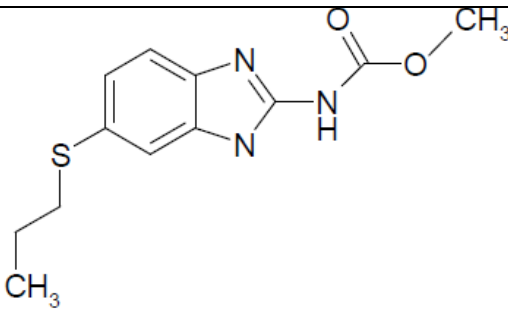
3.1.1. Kemikalije

Korištene kemikalije su :

- Natrijev azid, NaN_3 ; proizvođač: Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska, stupanj čistoće *p.a.*
- Kalcijev klorid, CaCl_2 ; proizvođač: POCH, Poljska, stupanj čistoće *p.a.*

3.1.2. Farmaceutik: albendazol

Tablica 3.1. Svojstva ispitivanog farmaceutika - albendazola

Klasa farmaceutika	Antihelmintik; benzimidazol
Naziv po IUPAC-u	metil N-[6-(propilsulfanil)-1H-1,3-benzodiazol-2-il] karbamat
Empirijska formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$
Molarna masa, [g/mol]	265,33
Molekulska struktura [20]	
CAS broj	54965-21-8
Topljivost, [mg/mL]	0,0228
Točka tališta	208 to 210 °C
pK_k	6,9 [25]
$\log K_{ov}$	1,27 [25]

3.1.3. Sedimenti

Korišteno je 5 različitih uzoraka sedimenata uzetih sa teritorija Republike Hrvatske (Slika 3.1), sljedećih područja: rijeka Studena u Primorsko-goranskoj županiji, mjesto Birovača u Ličko-senjskoj županiji, rijeka Sava u Brodsko-posavskoj županiji, rijeka Glina kod mjesta Topusko te rijeka Lonja.



Slika 3.1. Ispitivani uzorci sedimenata

3.1.3.1. Fizikalno-kemijska svojstva sedimenata

Fizikalna, kemijska i biološka svojstva sedimenta, te njegova morfologija i građa utječu na sorpciju farmaceutika zbog čega je bilo potrebno provesti karakterizaciju korištenih uzoraka sedimenata, ili bar prikupiti podatke o provedenoj karakterizaciji. Naime, sorpcija albendazola na naših 5 uzoraka sedimenata ovisit će o navedenim svojstvima sedimenata i bit će rezultat interakcije pojedinih svojstava. U Tablicama 3.2 i 3.3 su prikazani rezultati karakterizacije ispitivanih uzoraka sedimenata.

Tablica 3.2. Fizikalno-kemijska svojstva sedimenata [26]

	SEDIMENTI				
	Studena	Birovača	Sava	Glina	Lonja
w(KP), %	33,21	0,59	17,05	11,10	14,50
w(G), %	0,092	0,15	0,05	0,05	0,05
w(P), %	0,24	0,20	0,25	0,25	0,25
w(SP), %	66,45	99,06	82,65	88,60	85,20
w(CaCO₃), g kg⁻¹	0,003	3,47	338,99	4,38	82,67
pH (za 0,01M CaCl₂)	3,92	4,70	6,98	6,97	7,19
w(humus), %	2,77	1,51	3,62	3,00	1,35
Provodnost, μS/cm	26,4	13,30	247,00	115,50	127,40
TDS, mg/L	16,9	8,51	158,08	73,92	81,54

Tablica 3.3. Rezultati određivanja pristupačnih mikroelemenata (Cu, Mn, Zn i Mn) u uzorcima sedimenata [26]

	SEDIMENTI				
	Studena	Birovača	Sava	Glina	Lonja
Zn, μg/10g sedimenta	43,90	32,94	153,68	57,58	48,65
Cu, μg/10g sedimenta	55,04	52,92	80,85	55,44	50,69
Fe, μg/10g sedimenta	797,05	329,60	2898,00	1160,58	1429,25
Mn, μg/10g sedimenta	218,00	24,51	439,05	603,93	266,85

3.1.4. Tlo

Korišteno je 5 različitih uzoraka tla uzetih sa teritorija Republike Hrvatske (Slika 3.2), sa sljedećih područja: mjesto Josipovac u Osječko-baranjskoj županiji, u Zadarskoj županiji mjesto Gračac i mjesto Bruvno, mjesto Topusko u Sisačko-moslavačkoj županiji te mjesto Dolina u Brodsko-posavskoj županiji.



Slika 3.2. Ispitivani uzorci tla

3.1.4.1. Fizikalno-kemijska svojstva tla

Tlo je, kao i sediment, vrlo kompleksna struktura karakterizirana morfologijom te fizikalnim, kemijskim i biološkim značajkama. O tim svojstvima tla ovisit će sorpcija albendazola na ispitivane uzorka tla zbog čega je potrebno provesti njihovu karakterizaciju ili barem prikupiti podatke o provedenoj karakterizaciji. U Tablicama 3.4 i 3.5 su prikazani rezultati karakterizacije ispitivanih uzoraka tla.

Tablica 3.4. Fizikalno-kemijska svojstva tla [27]

	TLO				
	Josipovac	Gračac	Topusko	Bruvno	Dolina
w(KP), %	38,31	56,65	29,90	45,20	42,00
w(G), %	0,057	0,05	0,05	0,10	0,05
w(P), %	0,16	0,10	0,25	0,15	0,30
w(SP), %	61,47	43,20	70,50	54,55	57,65
w(CaCO₃), g kg⁻¹	0,003	797,14	35,02	94,00	4,38
pH (za 0,01M CaCl₂)	6,00	7,25	6,58	7,09	6,37
w(humus), %	11,59	1,52	5,06	0,06	3,95
Provodnost, μS/cm	144,3	44,60	196,00	115,30	149,80
TDS, mg/L	92,4	28,54	125,44	73,79	95,87

Tablica 3.5. Rezultati određivanja pristupačnih mikroelemenata (Cu, Mn, Zn i Mn) u uzorcima tla [27]

	TLO				
	Josipovac	Gračac	Topusko	Bruvno	Dolina
Zn, μg/10g sedimenta	384,40	6,64	275,44	8,45	24,08
Cu, μg/10g sedimenta	231,84	12,46	91,23	16,00	84,00
Fe, μg/10g sedimenta	3046,90	245,60	1674,25	202,08	830,45
Mn, μg/10g sedimenta	275,24	225,68	1067,00	95,35	351,60

3.2. Instrumenti

3.2.1. Analitička vaga

Analitička vaga je instrument koji se koristi za precizno određivanje mase uzoraka. Korištena je analitička vaga Mettler Toledo XA105DU (Slika 3.3), čiji je maksimalan kapacitet 120 g, a mogućnost očitavanja je 0,01 g.



Slika 3.3. Analitička vaga Mettlet Toledo XA105DU

3.2.2. pH metar

Tipičan pH-metar se sastoji od specijalne sonde za mjerenje (staklene elektrode) spojene na elektronski metar koji mjeri i prikazuje izmjerenu pH vrijednost. Sonda pH metra mjeri pH-vrijednost kao aktivnost vodikovih iona koji okružuju njezin okrugli završetak. Sonda proizvodi malu voltažu (oko 0,06 volti po jedinici pH) što se mjeri i prikazuje kao pH vrijednost pomoću pH metra. Korišten je pH-metar Mettler Toledo (Slika 3.4).



Slika 3.4. pH-metar Mettler Toledo

3.2.3. Mućkalica

Za mućkanje uzoraka korištena je mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080 (Slika 3.5). Mućkalica ima mogućnost podešavanja temperature u intervalu od 5-80 °C i brzine 25-500 okretaja/min.



Slika 3.5. Mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080

3.2.4. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)

Analiza ekstrakata nakon mućkanja provedena je na UHPLC Agilent Series 1290 (Slika 3.6) uređaju koji ima vakuumski degazer, automatski dodavač uzorka, termostata i binarnu pumpu. Korištena je kolona Agilent punjena s C18 sorbensom Agilent SB-C18. Dimenzije kolone su 50 x 2,1 mm, a promjer čestica unutar kolone je 1,8 μm .

UHPLC uređaj spojen je na spektrometar masa Agilent 6490 Triple Quad MS kojim su detektirani analiti. Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u pozitivnom modu.



Slika 3.6. Tekućinski kromatograf UHPLC (Agilent Series 1290) sa spektrometrom masa

3.3. Opis rada

3.3.1. Priprema standardnih otopina albendazola

Pripremljene su standardne otopine albendazola koncentracija: 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1; 2 mg/L otapanjem određene količine albendazola u određenom volumenu 0,01 M otopine kalcijeva klorida, CaCl₂.

3.3.2. Određivanje sorpcije mućkanjem

Izvaže se 1 g uzorka tla/sedimenta, prethodno prosijanog, i doda se 2 mg natrij-azida (0,2 %, w/w) kako bi se smanjila mikrobiološka aktivnost uzorka. U svaki uzorak doda se 10 mL standardne otopine albendazola pripremljene pomoću 0,01 M otopine kalcijeva klorida, CaCl₂. Pripremljeni uzorci stavljaju se na mućkanje određeno vrijeme (10; 20; 30; 40; 50 minuta te 1; 2; 4; 6; 18 i 24 sata) na sobnoj temperaturi od 25 °C. Mućkanje se provodi u zatamnjenom prostoru kako bi se izbjegla eventualna fotorazgradnja ispitivanog farmaceutika. Nakon mućkanja bistri dio otopine se filtrira i sprema u vijalicu nakon čega se snima na tekućinskom kromatografu ultra visoke djelotvornosti (UHPLC). Sva mjerenja provode se u tri ponavljanja. Radi se i slijepi uzorak tako da na mućkanje stavimo samo tlo odnosno sediment s otopinom kalcijeva klorida kako bi se tijekom mjerenja uzeo u obzir utjecaj matice tla odnosno sedimenta.

Ekperimenti su se provodili pri „normalnom“ pH području otopina albendazola, koji se kretao oko 6,6. Na isti način se provode i ekperimenti za pH=5,0 i pH=8,0 otopine albendazola. pH otopine albendazola namješta se pomoću pH metra dodatkom 0,01 M otopine klorovodične kiseline, HCl (za namještanje pH otopine albendazola na 5,0) te dodatkom 0,01 M otopine natrijeva hidroksida, NaOH (za namještanje pH otopine albendazola na 8,0).

3.3.3. Određivanje desorpcije mućkanjem

Desorpcija se određuje nakon što se odredi sorpcija, odnosno nakon što se odredi u kojem trenutku je došlo do sorbiranja ravnotežne koncentracije ispitivanog farmaceutika na tlo.

Prvi dio eksperimenta je isti, odnosno uzorci tla/sedimenta mućkaju se 24 h (na osnovu preliminarno provedenih eksperimenata) s otopinom 0,01M kalcijeva klorida i ispitivanog farmaceutika. Nakon mućkanja uzorci se stavljaju da odstoje kako bi se bistri dio odvojio od

taloga. Bistri dio se odekantira što je više moguće. U posudi preostane samo uzorak tla odnosno sedimenta na koji se potom stavlja 10 mL čiste 0,01M otopine kalcijeva klorida i ponovno se stavlja na mućkanje određeno vrijeme (10, 20, 30, 40, 50 minuta te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata) na sobnoj temperaturi od 25 °C. Ostatak eksperimenta isti je kao i kod određivanja sorpcije.

3.3.4. Analiza uzoraka pomoću tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)

Nakon sorpcije i desorpcije albendazola na sedimente i tla, uzorci i standardne otopine albendazola su analizirani pomoću UHPLC kromatografa vezanog na spektrometar masa. Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u pozitivnom modu. Pokretna faza sastojala se od 0,1% mravlje kiseline u H₂O (A) i 0,1% mravlje kiseline u acetonitrilu (B) uz gradijentno eluiranje. Gradijent pokretne faze prikazan je u Tablici 3.6.

Tablica 3.6. Gradijent pokretne faze korišten za separaciju tekućinskom kromatografijom

Vrijeme (min)	Udio otapala A u pokretnoj fazi, %
0,00	80
0,30	50
0,50	30
1,00	30
1,01	80
2,00	80

Prije početka same analize, kromatografska kolona je kondicionirana. Nakon stabilizacije tlaka u koloni analiza je mogla početi. U kolonu je injektirano 1 µL uzorka. Protok je tijekom analize iznosio 0,35 mL/min. Budući da se radi o gradijentu pokretne faze, prije svakog injektiranja uzorka potrebno je kolonu prethodno uravnotežiti. Za to je potrebna 1 minuta.

Svaka analiza provedena je pri sljedećim uvjetima izvora iona spektrometra masa (Tablica 3.7):

Tablica 3.7. Uvjeti izvora iona spektrometra masa

Temperatura plina	250 °C
Protok plina	15 L/min
Tlak raspršivača plina	20 psi
Napon kapilare	450 V

Snimanje i obrada dobivenih rezultata mjerenja napravljena je uz pomoć računalnog programa Mass Hunter. Albendazol je identificiran na temelju m/z omjera molekuskog iona i vremena zadržavanja.

Kvantitativna analiza provodila se integriranjem kromatograma, odnosno očitavanjem površine ispod odgovarajuće kromatografske krivulje albendazola. Nakon očitavanja površine ispod krivulja uspoređivale su se s vrijednosti površina standardnih otopina i uzoraka te se odredila preostala koncentracija albendazola u uzorcima nakon sorpcije i desorpcije.

Tablica 3.8. Uvjeti UHPLC-ESI-MS/MS analize za analizu uzoraka

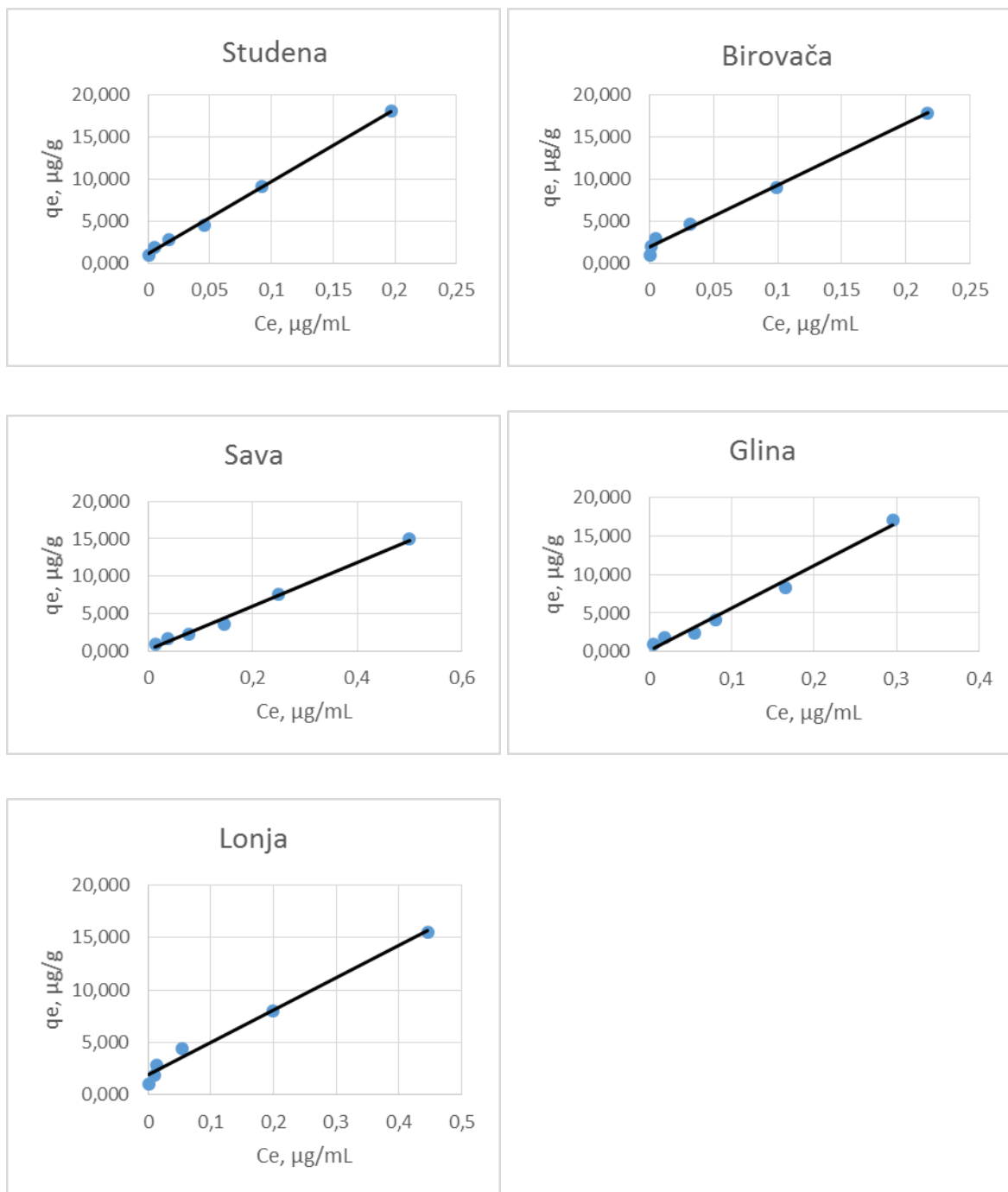
Farmaceutik	Vrijeme zadržavanja, min	Prekursor ion, m/z	Rezultirajući ion, m/z	Fragmentor	Energija sudara, eV
Albendazol	1,02	266,0	234,0	380	20

4.REZULTATI I RASPRAVA

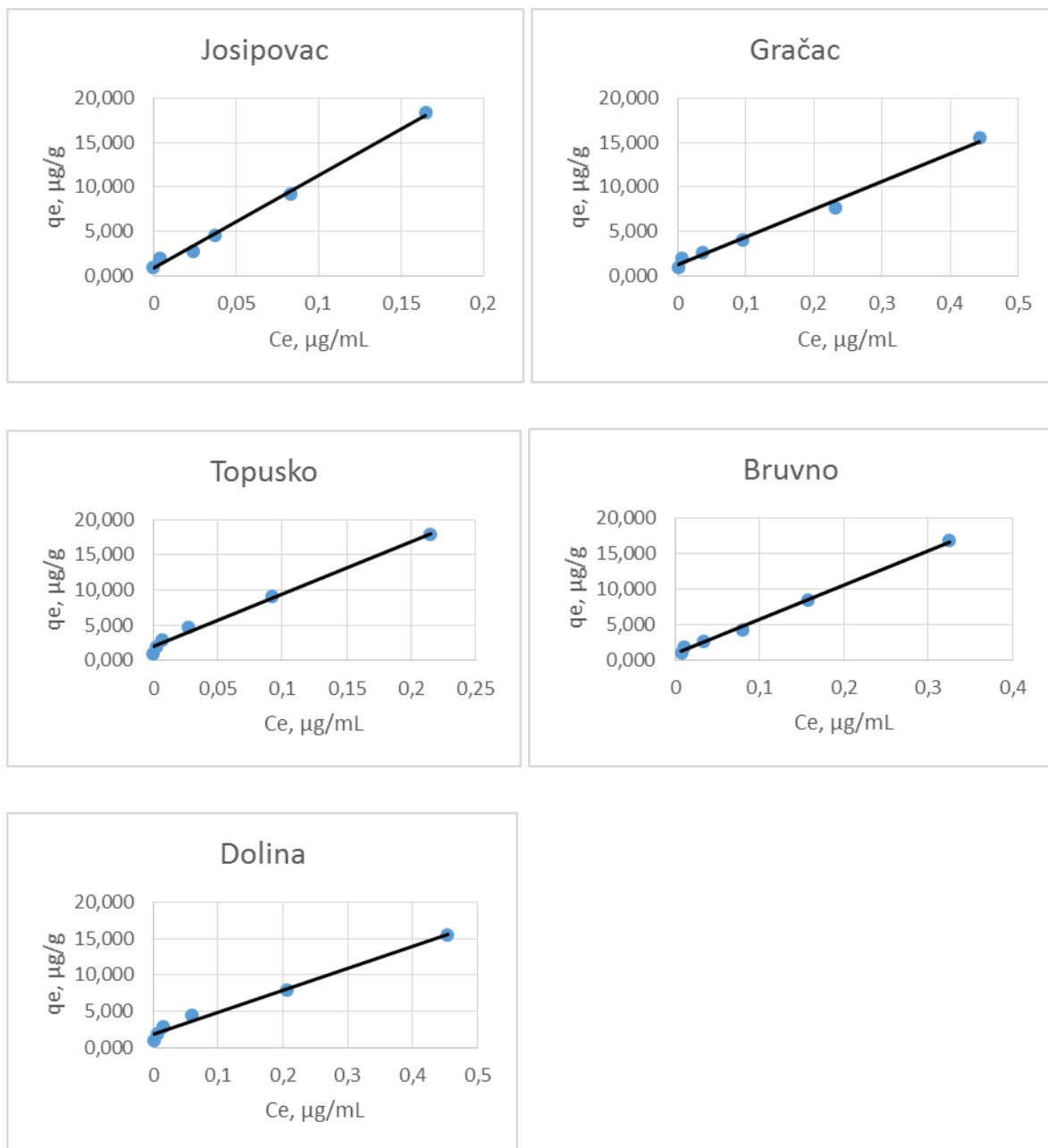
4.1.Sorpcijske izoterme

Ispitali smo sorpciju albendazola na 5 uzoraka tla i 5 uzoraka sedimenata prikupljenih na teritoriju Republike Hrvatske. Pritom nam je bilo važno odrediti koeficijent raspodjele albendazola, K_d , ili ako on nije poznat, procijeniti ga, odnosno odrediti odgovarajući omjer sediment (tlo)/otopina za sorpciju. Koeficijent raspodjele opisuje omjer između farmaceutika, u našem slučaju albendazola, sorbiranog na tlo/sediment u odnosu na njegovu ravnotežnu koncentraciju u otopini. Bitan nam je i raspon koncentracija ispitivanog farmaceutika u otopini zbog granice kvantifikacije analitičke metode kojom provodimo mjerenje. U slučaju da je sorpcija albendazola na ispitivane uzorke jako velika, preostala količina farmaceutika u otopini je mala zbog čega je nužno da se uzorci snimaju na uređaju koji može detektirati tako male koncentracije kao što je tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti (UHPLC).

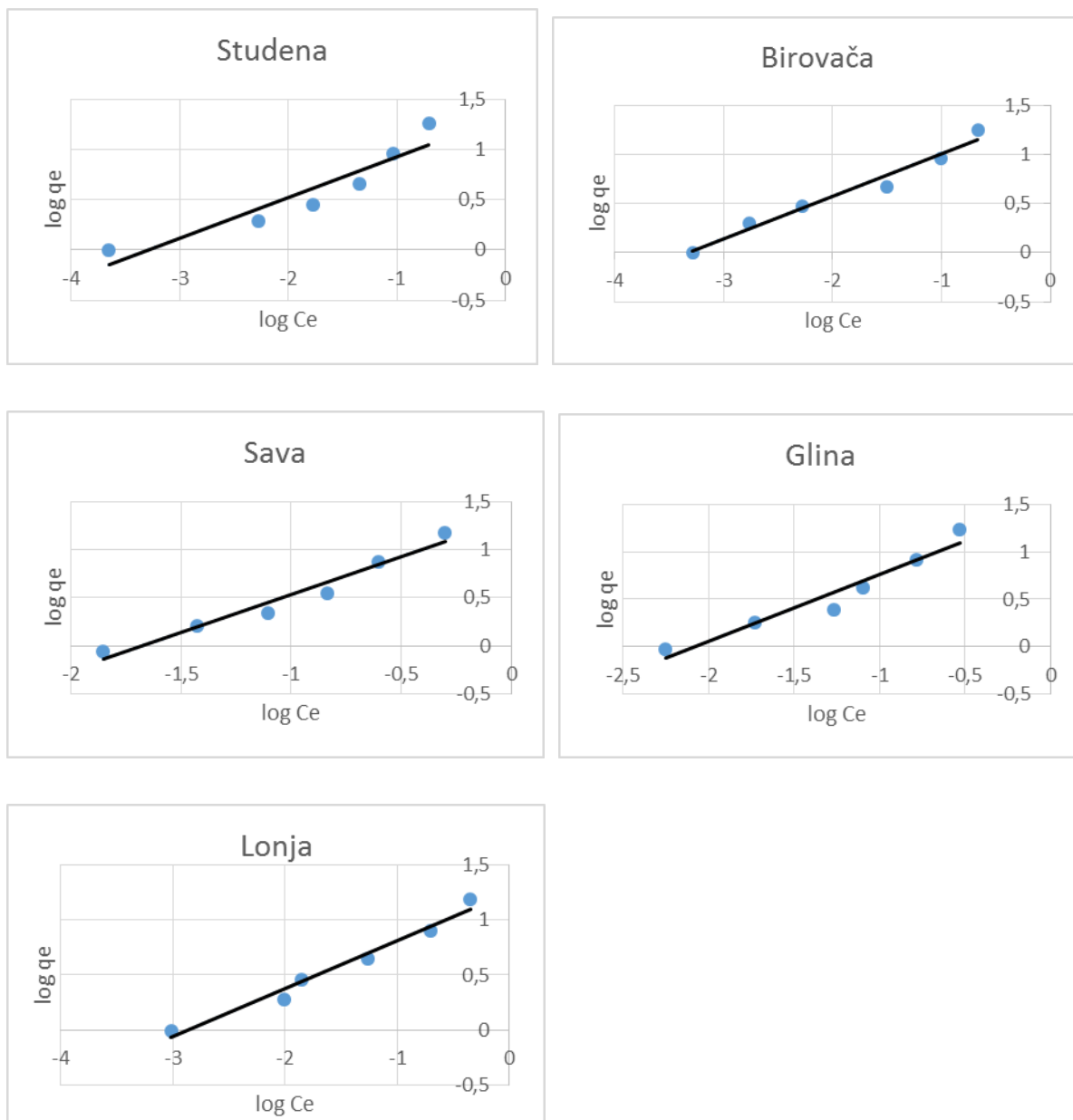
Eksperimentalni podaci opisani su Freundlichovom i Dubinin-Radushkevicheovom izotermom, a parametri određeni iz navedenih izoterma su uspoređeni s fizikalno-kemijskim karakteristikama ispitivanih uzoraka tla/sedimenata. Također je ispitivana promjena pH otopine albendazola i njezin utjecaj na sorpciju albendazola na ispitivane uzorke tla/sedimenta.



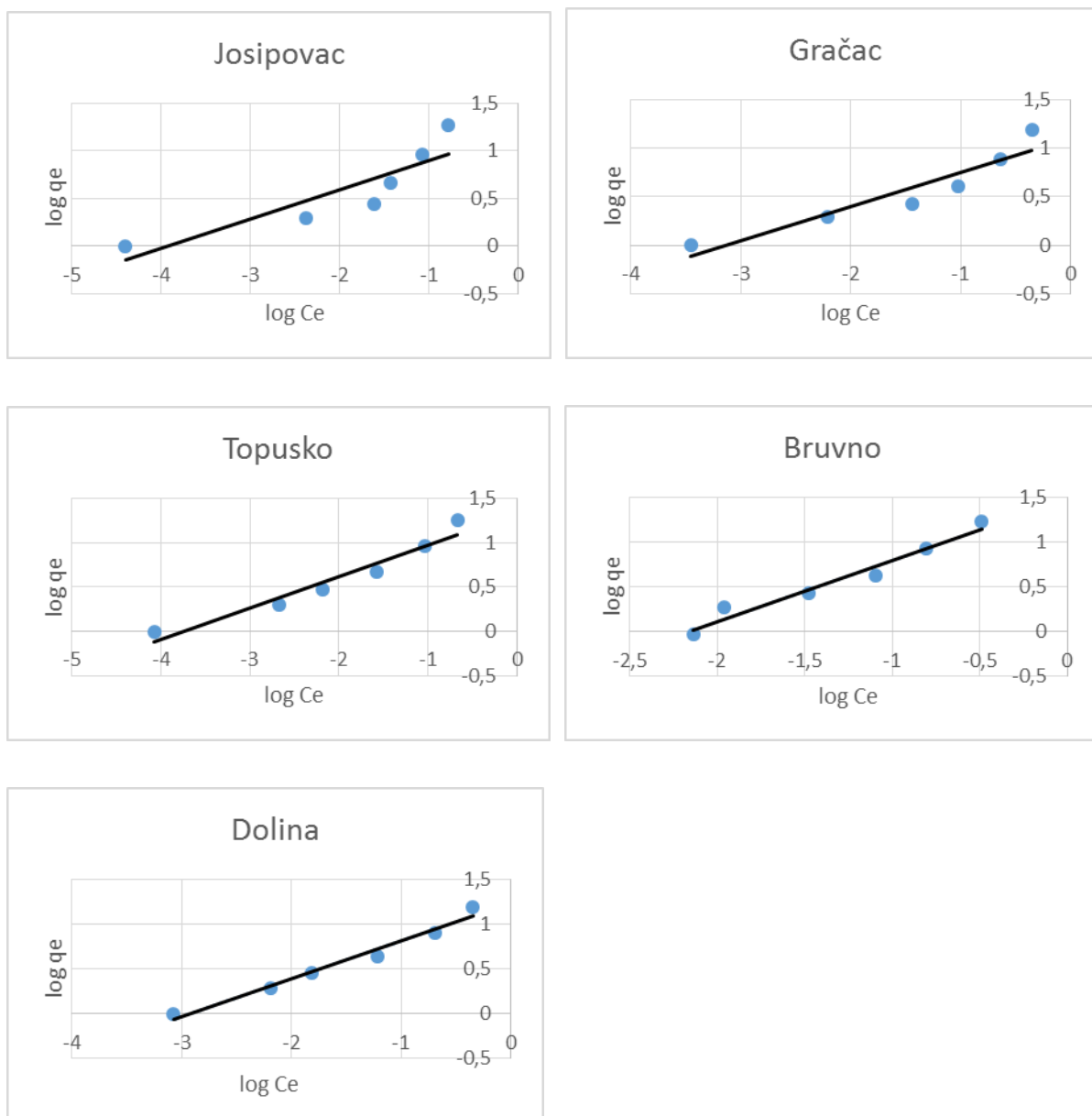
Slika 4.1. Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma albendazola za ispitivane sedimente pri početnoj pH vrijednosti



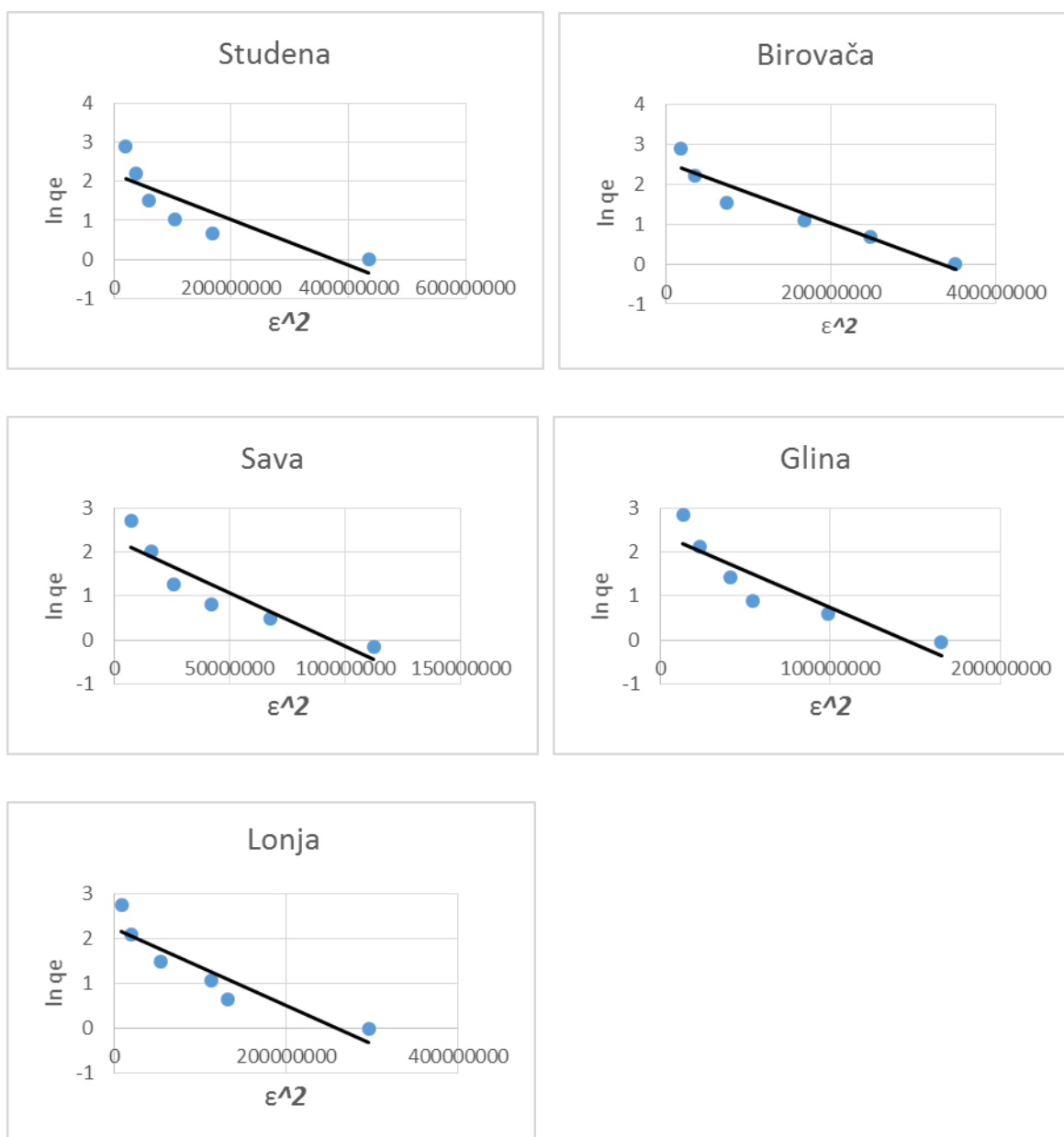
Slika 4.2. Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma albendazola za ispitivana tla pri početnoj pH vrijednosti



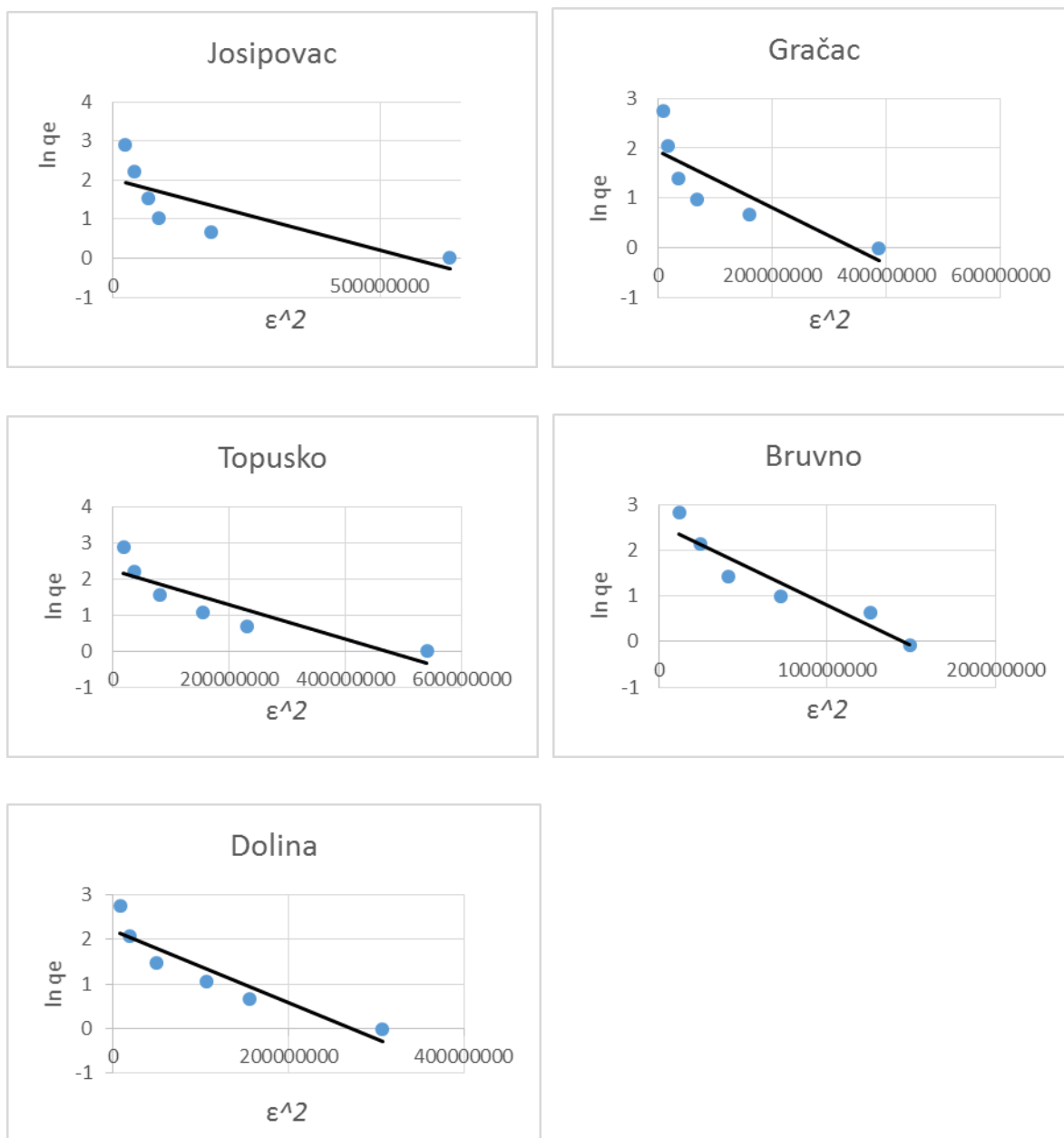
Slika 4.3. Prikaz Freundlichovih sorpcijskih izoterma albendazola za ispitivane sedimente pri početnoj pH vrijednosti



Slika 4.4. Prikaz Freundlichovih sorpcijskih izoterma alendazola za ispitivana tla pri početnoj pH vrijednosti



Slika 4.5. Prikaz Dubinin-Radushkevich sorpcijskih izotermi albendazola za ispitivane sedimente pri početnoj pH vrijednosti



Slika 4.6. Prikaz Dubinin-Radushkevich sorpcijskih izoterma albendazola za ispitivana tla pri početnoj pH vrijednosti

Na slikama 4.1-4.6 dani su grafički prikazi linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma albendazola na ispitivane uzorke tla i sedimenata pri početnoj pH vrijednosti uzorka (pH 6,6), a u Tablici 4.1 dani su parametri navedenih izoterma.

Tablica 4.1. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,01 M CaCl₂ pri početnoj pH vrijednosti

	Linearna		Freundlich			Dubinin-Radushkevich			
Sediment	K_d , mL/g	R^2	n	R^2	K_F , $\mu\text{g/g}(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	q_s , $\mu\text{g/g}$	k_{ad} , mol^2/kJ^2	R^2	E , kJ/mol
Studena	85,244	0,9979	2,48	0,8797	21,18	8,828	$6 \cdot 10^{-9}$	0,7218	9,13
Birovača	73,565	0,9923	2,31	0,9705	27,37	12,54	$8 \cdot 10^{-9}$	0,9138	7,91
Sava	29,438	0,9920	1,27	0,9617	20,88	9,898	$2 \cdot 10^{-8}$	0,8424	5,00
Glina	55,278	0,9871	1,42	0,9362	29,09	11,175	$2 \cdot 10^{-8}$	0,8211	5,00
Lonja	30,808	0,9864	2,28	0,9722	17,89	9,272	$9 \cdot 10^{-9}$	0,8461	7,45
Tlo									
Josipovac	104,43	0,9948	3,25	0,7779	15,94	7,457	$4 \cdot 10^{-9}$	0,6182	11,18
Gračac	31,399	0,9912	2,86	0,8821	12,50	7,015	$6 \cdot 10^{-9}$	0,7084	9,13
Topusko	74,768	0,9910	2,82	0,9378	21,32	9,452	$5 \cdot 10^{-9}$	0,7906	10,00
Bruvno	48,659	0,9961	1,46	0,9603	30,35	13,185	$2 \cdot 10^{-8}$	0,8789	5,00
Dolina	30,058	0,9889	2,38	0,9759	16,97	9,118	$8 \cdot 10^{-9}$	0,8562	7,91

Ispitivanjem sorpcijske ravnoteže opisuje se povezanost količine adsorbata akumulirane na površini adsorbensa i ravnotežne koncentracije otopljenog adsorbata. Sve izoterme nisu dovoljno dobre za opis sorpcije albendazola na ispitivane uzorke tla i sedimenata što se vidi iz vrijednosti regresijskog koeficijenta, R^2 . Linearna izoterma je najjednostavniji oblik sorpcijske izoterme i prikazuje afinitet molekula adsorbata prema površini adsorbensa koji je konstantan u cijelom promatranom području. Najviše vrijednosti regresijskog koeficijenta dobivene su za linearne izoterme ($R^2 \sim 0,992$), a najmanje za Dubinin-Radushkevicheve izoterme koje se kreću oko 0,82, uz iznimku sedimenta Studena za koji R^2 iznosi 0,72. Vrijednost regresijskog koeficijenta za Freundlichove izoterme kreće se oko 0,94 uz iznimku tla Josipovac čiji regresijski koeficijent iznosi 0,78.

Freundlichova izoterma izvedena je za opis sorpcije na heterogene površine kao i za opis višeslojne sorpcije s neujednačenom raspodjelom topline i afiniteta sorpcije preko heterogene površine. Iz nagiba lineariziranog oblika Freundlichove izoterme dobivene su vrijednosti

parametra adsorpcije, n . Za većinu uzoraka tla i sedimenta parametar n iznosi preko 2 što ukazuje na povećanje slobodne energije sorpcije povećanjem koncentracije albendazola, odnosno da postoji sve više molekula koje sorbiraju u blizini adsorbensa i prethodno sorbirane molekule unaprjeđuju daljnju sorpciju modificiranjem površine. Sedimenti Sava i Glina te tlo Bruvno imaju vrijednosti parametra n blizu 1 što upućuje na linearnost izoterme, odnosno na činjenicu da je afinitet sorpcije albendazola prema tlu i sedimentu u tom koncentracijskom području konstantan. Kapacitet adsorpcije, K_F , kreće se u rasponu od 17,89-29,09 $(\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$ za ispitivane sedimente, te u rasponu od 12,50-30,35 $(\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$ za ispitivana tla. Velike vrijednosti koeficijenta adsorpcije upućuju na jaku sorpciju albendazola na ispitivane uzorke, uz iznimku sedimenta Lonja ($K_F=17,89 (\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$) i tla Gračac ($K_F=12,50 (\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$) gdje je sorpcija albendazola manje izražena.

Dubinin-Radushkevicheva izoterma je dvo-parametarski model koji se uglavnom primjenjuje za opis mehanizma adsorpcije Gaussovom raspodjelom energije preko heterogene površine. Parametri izoterme dobivaju se iz odsječka i nagiba pravca lineariziranog oblika Dubinin-Radushkevicheve izoterme gdje nam q_s ($\mu\text{g/g}$) predstavlja teoretski kapacitet zasićenja, a k_{ad} (mol^2/kJ^2) konstantu energije sorpcije. Preko konstante energije sorpcije, k_{ad} , može se izračunati slobodna energije sorpcije, E (kJ/mol), koja nam govori o mehanizmu sorpcije, odnosno javlja li se fizikalna, kemijska ili ionska sorpcija u danim uvjetima. Za vrijednosti energije sorpcije, E , u rasponu od 8 do 16 kJ/mol , sorpcija albendazola je kemijski proces za sediment Studenu te tla Josipovac, Gračac i Topusko. Za $E < 8 \text{ kJ/mol}$ sorpcija albendazola je fizikalne prirode što vrijedi za sedimente Birovača, Sava, Glina, Lonja te tla Bruvno i Dolina. Vrijednosti koeficijenta raspodjele, K_d , za ispitivane sedimente nalaze se u rasponu od 29,438 mL/g do 85,244 mL/g , a za ispitivana tla u rasponu od 30,058 mL/g do 104,43 mL/g . Visoke vrijednosti koeficijenta raspodjele upućuju na jaku sorpciju albendazola na ispitivane uzorke, uz odstupanje tla Josipovac s najvećom vrijednosti $K_d=104,43 \text{ mL/g}$. Najniža vrijednost koeficijenta raspodjele za sediment Sava ($K_d=29,438 \text{ mL/g}$) upućuje na veću mobilnost albendazola u sedimentu, odnosno lakše ispiranje sa sedimenta nego u slučaju ostalih ispitivanih uzoraka. Jačina sorpcije albendazola na ispitivana tla i sedimente u relaciji je sa njihovim fizikalno-kemijskim karakteristikama.

Među ispitivanim sedimentima, sediment Sava ima najveći udio humusa (3,62 %) i spada u dosta humozne sedimente zbog čega bi trebao imati najveću vrijednosti koeficijenta raspodjele jer velik dio zagađivala koji dospije u tlo ostane vezan za humus, međutim ima najmanji koeficijent raspodjele (29,438 mL/g). Tlo Josipovac ima udio humusa čak 11,59 % i spada u vrlo jako humozna tla zbog čega ima i najveći koeficijent raspodjele među tlima ($K_d=104,43$ mL/g) što je povezano s visokim stupnjem zasićenosti adsorpcijskog kompleksa. Zbog činjenice da su glavni faktori koji utječu na sorpciju komponente na tlo/sediment njegov pH i organski sastav, što onda direktno utječe i na vrijednosti koeficijenta raspodjele, dolazi do odstupanja u interpretaciji povezanosti koeficijenta raspodjele i količine humusu u tlu/sedimentu što ukazuje na kompleksnost povezanosti svih karakteristika tla/sedimenta.

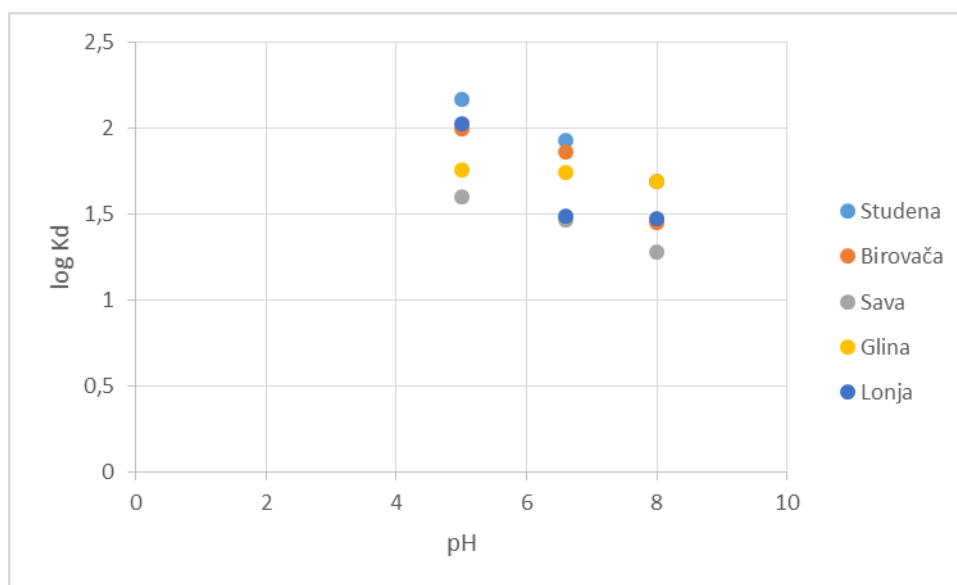
Sediment Sava posjeduje najveći udio karbonata (338,99 g/kg), a sediment Studena najmanji s tek 0,003 g/kg. Među tlima Josipovac ima najmanju udio karbonata (0,003 g/kg), a Gračac najveći (797,14 g/kg).

Mjerenjem specifične provodnosti procjenjuje se ukupna mineralizacija tla, kao posljedica prisutnih slobodnih iona odnosno topljivih soli u tlu/sedimentu. Izmjerene vrijednosti specifične provodnosti dosta su niske za sedimente Studena (26,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i Birovača (13,30 $\mu\text{S}/\text{cm}$), a nešto više za ostale, uz odstupanje sedimenta Sava s vrijednošću od 247,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Vrijednosti specifične provodnosti tla kreću se od 115,30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 196,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$ uz iznimku tla Gračac sa specifičnom provodnosti od 44,60 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Niske vrijednosti specifične provodnosti upućuju da se radi o nezaslanjenim alkalnim sedimentima/tlima zasićenim uglavnom Na^+ ionima te takvi uzorci sadrže puno manje koncentracije otopljenih soli (kationa i aniona) od ostalih uzoraka. Iz nešto više vrijednosti specifične provodnosti sedimenta Sava (247,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) u odnosu na ostale uzorke možemo zaključiti da je uzorak bogat kationima vodotopljivih soli, kao što su K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} . Na temelju izmjerenih vrijednosti specifične provodnosti, empirijski je procijenjena koncentracija ukupno otopljenih soli (TDS) dana u Tablicama 3.2 i 3.4.

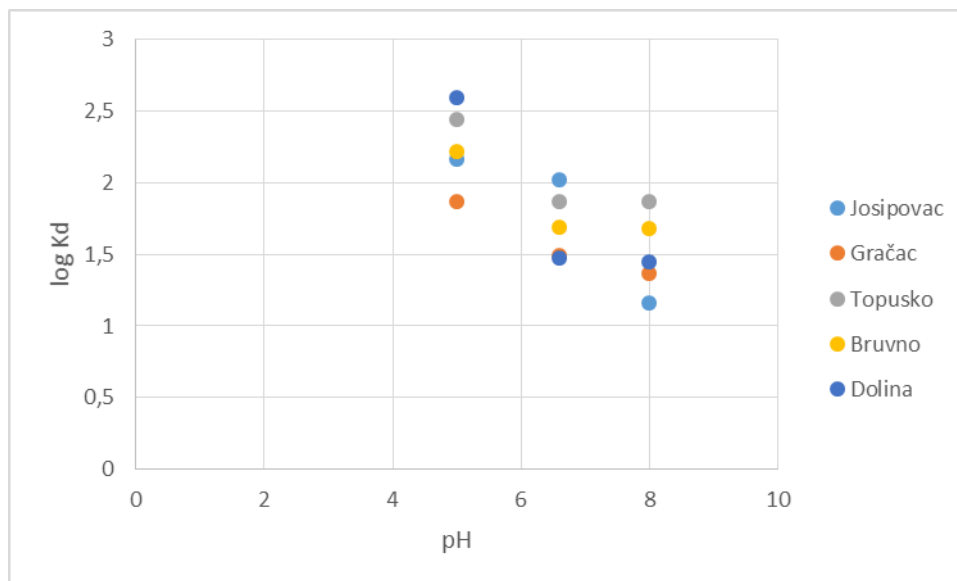
Sedimenti Studena i Birovača s pH vrijednostima (za 0,01M CaCl_2) 3,92 i 4,70 spadaju u kisele sedimente, a ostali ispitivani sedimenti i tla sa svojim pH vrijednostima u rasponu od 6,5 do 7,2 u neutralne sedimente/tla.

Kod svih analiziranih uzoraka tla i sedimenata željezo je najzastupljeniji mikroelement što je karakteristika tla/sedimenata s područja Hrvatske. Mobilnost željeza ovisi o pH vrijednosti tla/sedimenta, tj. ona raste smanjenjem pH vrijednosti. Prema Tablicama 3.3 i 3.5 željezo postiže najveću mobilnost u sedimentu Birovača te u tlu Josipovac. Sediment Sava posjeduje najveće koncentracije cinka, bakra, željeza i magnezija među ispitivanim sedimentima. Tlo Josipovac je najbogatije mikroelementima cinka, bakra i željeza, a tlo Topusko mangana.

Ispitivanja sorpcije albendazola na tla i sedimente rađena su za 0,01M otopinu kalcijeva klorida, CaCl_2 , pri normalnoj pH vrijednosti otopine albendazola koja je iznosila oko 6,6. Eksperimenti su rađeni i pri pH vrijednostima 5,0 i 8,0 kako bi se ispitaio utjecaj pH na sorpciju albendazola na ispitivane uzorke tla i sedimenata što je grafički prikazano na Slikama 4.7 i 4.8 te tablično u Prilozima 7.1 i 7.2.



Slika 4.7. Utjecaj pH na sorpciju albendazola na sedimente



Slika 4.8. Utjecaj pH na sorpciju albendazola na tla

Slike 4.7 i 4.8 prikazuju utjecaj pH na sorpciju albendazola na tla i sedimente.

Iz eksperimentalnih podataka prikazanih tablično i grafički jasno je vidljivo da se kapacitet sorpcije, odnosno broj sorbiranih molekula albendazola na površini tla/sedimenta smanjuje porastom pH. Za sve ispitivane uzorke tla/sedimenta najviši koeficijenti raspodjele dobiveni su za pH=5,0, a najmanji za pH=8,0.

Termodinamički parametri adsorpcije također su dobri pokazatelji mehanizma sorpcije albendazola na ispitivana tla/sedimente. Izračunata je Gibbsova slobodna energija prema jednadžbi:

$$\Delta G = -RT \ln K_d [22] \quad (4-1)$$

gdje je R opća plinska konstanta (8,314 J/K mol), T je temperatura (K), a K_d koeficijent sorpcije dobiven iz nagiba linearne izoterme. Dobiveni podaci dani su u Tablici 4.2.

Tablica 4.2. Slobodna Gibbsova energija za različite pH vrijednosti otopine albendazola

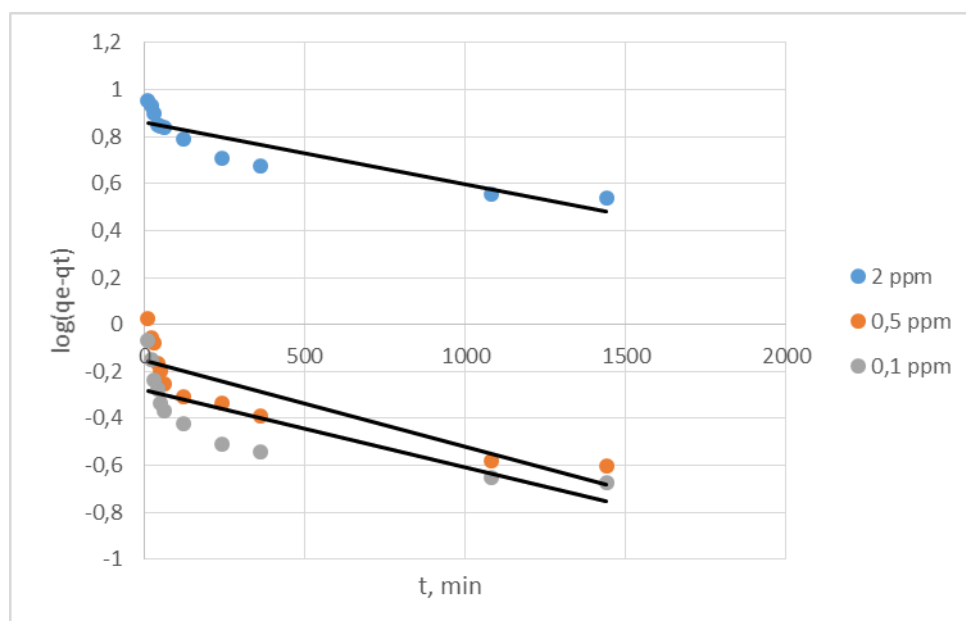
Sediment	ΔG, kJ/mol		
	pH=5,0	pH=6,6	pH=8,0
Studena	-12,388	-11,014	-9,652
Birovača	-11,383	-10,649	-8,311
Sava	-9,131	-8,380	-7,326
Glina	-10,035	-9,941	-9,642
Lonja	-11,584	-8,493	-8,437
Tlo			
Josipovac	-12,346	-11,517	-6,628
Gračac	-10,610	-8,540	-7,785
Topusko	-13,960	-10,689	-10,656
Bruvno	-12,660	-9,625	-9,596
Dolina	-14,810	-8,431	-8,276

Slobodna Gibbsova energija, pri svim pH vrijednostima otopine albendazola je negativna što pokazuje da je sorpcija albendazola na ispitivana tla/sedimente spontan proces. Vrijednosti ΔG smanjuju se porastom pH.

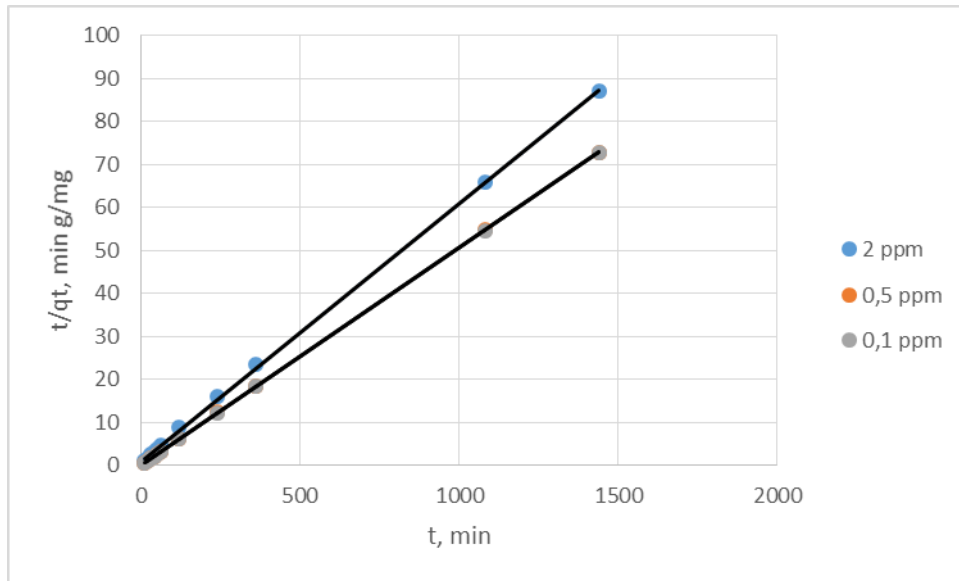
Iz svega navedenog jasno je da je proces sorpcije albendazola na tlo/sediment složen proces koji ovisi o nizu čimbenika, kako o fizikalno-kemijskim karakteristikama tla/sedimenta tako i o fizikalno-kemijskim karakteristikama farmaceutika.

4.2. Kinetika sorpcije

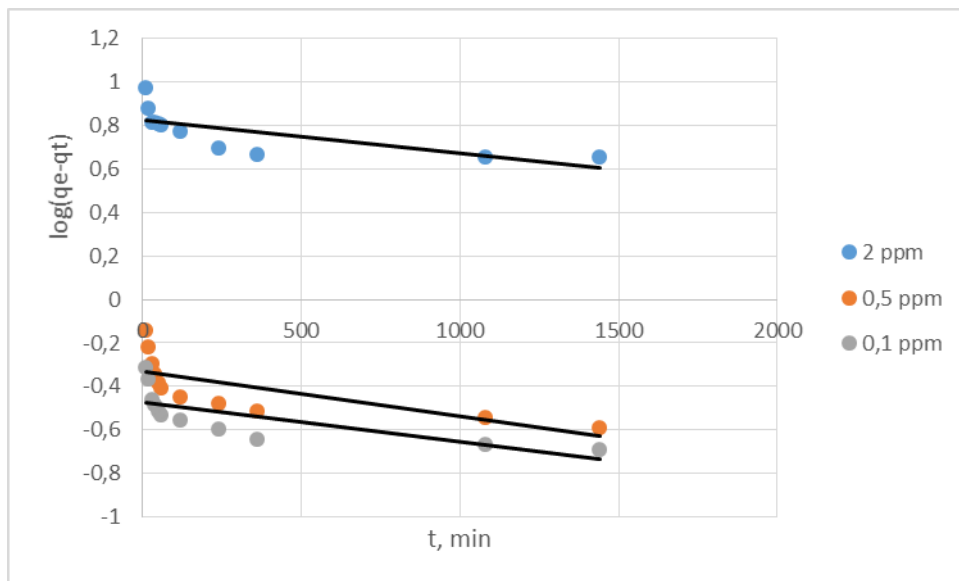
Sava i Topusko uzeti su kao referentni uzorci sedimenta odnosno tla za istraživanje kinetike sorpcije i desorpcije albendazola. Visoke vrijednosti specifične provodnosti i koncentracije ukupno otopljenih soli (TDS) te visok sadržaj humusa (najviši ili gotovo najviši sadržaj humusa u odnosu na ostale uzorke) razlog su odabira sedimenta Sava i tla Topusko kao referentnih uzoraka. Vrijednost specifične provodnosti sedimenta Sava iznosi $247 \mu\text{S}/\text{cm}$ što upućuju na veliku koncentraciju otopljenih soli (kationa i aniona; $\text{TDS}=158,08 \text{ mg}/\text{L}$) koji uzorak sedimenta Sava ima u odnosu na druge ispitivane sedimente. Za tlo Topusko specifična provodnost iznosi $196,0 \mu\text{S}/\text{cm}$, a $\text{TDS}=125,44 \text{ mg}/\text{L}$. U grupi ispitivanih sedimenta sediment Sava ima najviši udio humusa (3,62 %), dok među ispitivanim tlima tlo Topusko ističe se sadržajem humusa od 5,06 %.



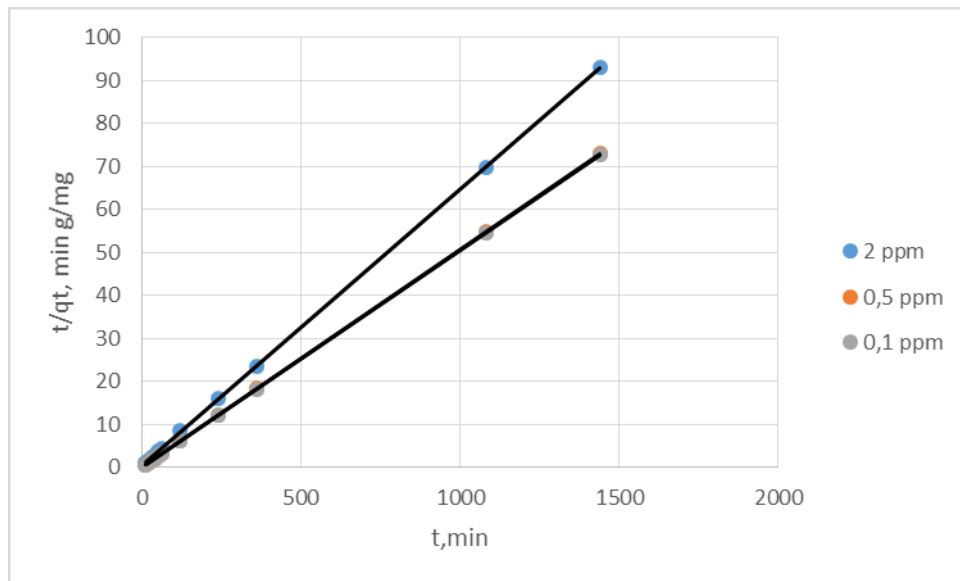
Slika 4.9. Grafički prikaz pseudokinetičkog modela 1. reda za sediment Sava za koncentracije 0,1; 0,5; 2 mg/L



Slika 4.10. Grafički prikaz pseudokinetičkog modela 2. reda za sediment Sava za koncentracije 0,1; 0,5; 2 mg/L



Slika 4.11. Grafički prikaz pseudokinetičkog modela 1. reda za tlo Topusko za koncentracije 0,1; 0,5; 2 mg/L



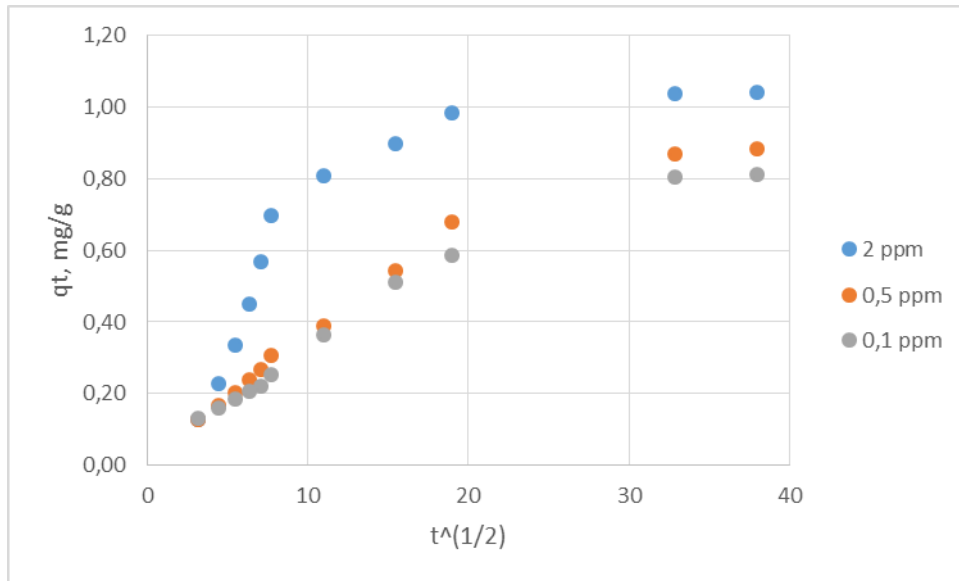
Slika 4.12. Grafički prikaz pseudokinetičkog modela 2. reda za tlo Topusko za koncentracije 0,1; 0,5; 2 mg/L

Kinetička analiza sorpcije alendazola na sediment Sava i tlo Topusko prikazana je na slikama 4.9-4.12. U Tablici 4.3 su dani parametri pseudokinetičkog modela prvog i drugog reda.

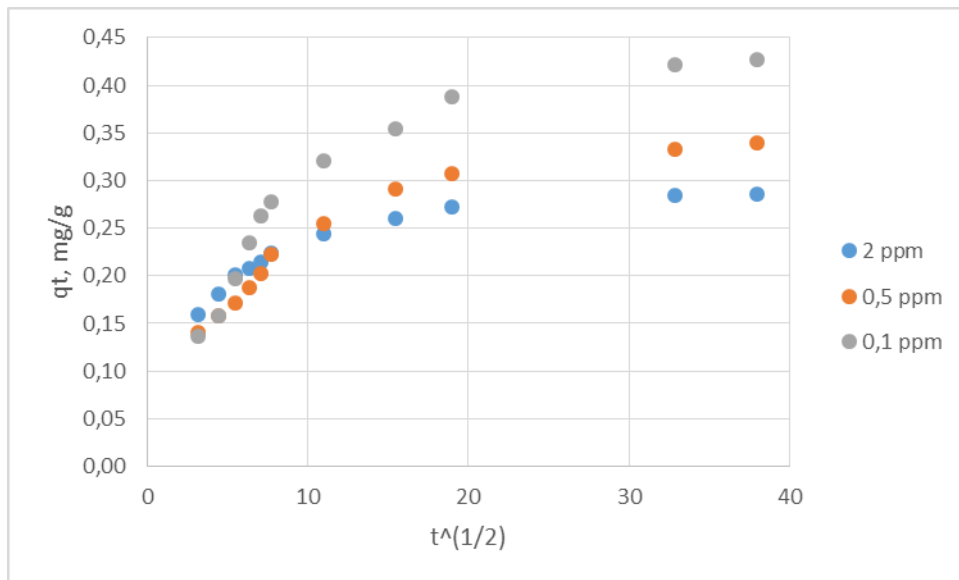
Tablica 4.3. Parametri pseudokinetičkog modela prvog i drugog reda za sediment Sava i tlo Topusko

	mg/L	Pseudokinetički model 1. reda				Pseudokinetički model 2. reda		
		$q_{e,exp}$, $\mu\text{g/g}$	$q_{e,calc}$, $\mu\text{g/g}$	R^2	k_1 (min^{-1})	$q_{e,calc}$, $\mu\text{g/g}$	R^2	k_2 ($\text{g}/\mu\text{g}$ min)
Sava	2	16,55	7,30	0,8166	$6,909 \cdot 10^{-4}$	16,67	0,9997	$3,65 \cdot 10^{-3}$
	0,5	19,75	1,42	0,7642	$9,212 \cdot 10^{-4}$	19,76	1	0,0392
	0,1	19,79	1,91	0,6530	0,6530	19,80	1	0,0647
Topusko	2	14,59	6,66	0,5189	$2,303 \cdot 10^{-4}$	15,55	1	$9,31 \cdot 10^{-3}$
	0,5	19,74	2,14	0,5305	$4,606 \cdot 10^{-4}$	19,72	1	0,101
	0,1	19,80	2,96	0,5520	$4,606 \cdot 10^{-4}$	19,80	1	0,156

Iz Slika 4.9-4.12 se jasno vidi da pseudokinetički model 2. reda daje puno bolje preklapanje s eksperimentalnim podacima te bolji opis kinetike sorpcije albendazola na sediment Sava i tlo Topusko za razliku od modela 1.reda. To je vidljivo i iz vrijednosti regresijskog koeficijenta, R^2 , koji za gotovo sve koncentracije, za oba uzorka, iznosi 1. Slaganje između $q_{e,calc}$ i $q_{e,exp}$ puno je bolje za model 2.reda te za niže koncentracije gdje su njihove vrijednosti jednake.



Slika 4.13. Model unutarfazne difuzije adsorpcije albendazola na sediment Sava pri koncentracijama 0,1; 0,5; 2 mg/L



Slika 4.14. Model unutarfazne difuzije adsorpcije albendazola na tlo Topusko pri koncentracijama 0,1; 0,5; 2 mg/L

Unutarfazna difuzija uključuje istovremenu adsorpciju na površinskim slojevima te mikroporoznu i makroporoznu difuziju. Kod sorpcijskih procesa unutarfazna difuzija može se prihvatiti kao korak koji određuje brzinu reakcije ako je ovisnost q_t o $t^{1/2}$ linearna. Za sediment Sava dobiveno je da linearnost raste smanjenjem koncentracije (Slika 4.13) što znači da pri većim koncentracijama unutarfazna difuzija nije jedini proces koji određuje

brzinu sorpcije, dok je za tlo Topusko obrnuto (Slika 4.14). Formiranje platoa na oba grafa ukazuje na postizanje ravnoteže.

5. ZAKLJUČAK

Ispitivanje sorpcije albendazola na tla/sedimente od iznimne je važnosti za očuvanje okoliša zbog kontrole njegove koncentracije, transporta i ponašanja u okolišu. Ispitana je sorpcija albendazola na 5 uzoraka tla i 5 uzoraka sedimenata prikupljenih na teritoriju Republike Hrvatske, te utjecaj pH na njegovu sorpciju kao i sama kinetika procesa sorpcije. Na temelju provedenih eksperimenata doneseni su sljedeći zaključci:

- ♣ Sve sorpcijske izoterme nisu dovoljno dobre za opis sorpcije albendazola na ispitivane uzorke tla/sedimenta. Linearna izoterma najbolje opisuje eksperimentalne podatke i za nju su dobivene najviše vrijednosti regresijskog koeficijenta ($R^2 \sim 0,992$). Najmanja vrijednost regresijskog koeficijenta dobivena je za Dubinin-Radushkevichevu izotermu i kreće se oko 0,82. Prosječna vrijednost regresijskog koeficijenta za Freundlichovu izotermu iznosi 0,94.
- ♣ Parametar adsorpcije, n , za većinu ispitivanih uzoraka tla/sedimenta ima vrijednost veću od 2 što upućuje na to da postoji sve više molekula koje sorbiraju u blizini sorbensa zbog čega dolazi do povećanja slobodne energije sorpcije povećanjem koncentracije albendazola. Sedimenti Sava i Glina te tlo Bruvno su jedini kojima je vrijednost parametra n blizu jedinice što znači da je afinitet sorpcije albendazola prema tim uzrocima konstantan u cijelom koncentracijskog području.
- ♣ Vrijednost kapaciteta adsorpcije, K_F , za ispitivana tla kreće se u rasponu od 12,50-30,35 $(\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$, a za ispitivane sedimente u rasponu od 17,89 do 29,09 $(\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$. Veće vrijednosti koeficijenta adsorpcije upućuju na jaču sorpciju albendazola na ispitivane uzorke.
- ♣ Sorpcija albendazola je kemijski proces ($E=8-16$ kJ/mol) za sediment Studenu te tla Josipovac, Gračac i Topusko. Za $E < 8$ kJ/mol sorpcija albendazola je proces fizikalne prirode za ostale ispitivane uzorke.
- ♣ Najveća vrijednosti koeficijenta raspodjele dobivena je za tlo Josipovac ($K_d=104,43$ mL/g). Za sediment Sava dobivena je najniža vrijednost koeficijenta raspodjele

($K_d=29,438$ mL/g) što upućuje na veću mobilnost albendazola u tom uzorku, odnosno lakše ispiranje albendazola s uzorka.

- ♣ Iako sediment Sava ima najveći udio humusa (3,62 %) nema najveći koeficijent raspodjele, međutim tlo Topusko s udjelom humusa od 11,59 % je najhumoznije tlo među ispitivanim uzorcima tla zbog čega ima najveći koeficijent raspodjele. To upućuje na kompleksnost povezanosti mnoštva faktora koji utječu na intenzitet sorpcije farmaceutika na tlo/sediment, a ne samo na činjenicu da humus može zadržati čak do 50% onečišćenja koja dopijuju u tlo.
- ♣ Najveću udio karbonata sadrži tlo Gračac (797,14 g/kg), a najmanji tlo Josipovac i sediment Studena (0,003 g/kg).
- ♣ Zbog visoke vrijednosti specifične provodnosti (247,0 μ S/cm) sedimenta Sava možemo zaključiti da je uzorak bogat kationima vodotopljivih soli kao što su K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i dr. Niže vrijednosti specifične provodnosti imaju nezaslanjena alkalna tla/sedimenti te su takvi uzorci uglavnom zasićeni Na^+ ionima.
- ♣ Većina ispitivanih sedimenata/tla ima pH vrijednost u rasponu od 6,5-7,2 zbog čega spadaju u neutralne sedimente/tla. Sedimenti Studena i Birovača spadaju u kisele sedimente s pH vrijednostima 3,92 i 4,70.
- ♣ Željezo je najzastupljeniji element u svim ispitivanim uzorcima i njegova mobilnost raste smanjenjem pH vrijednosti.
- ♣ Kapacitet sorpcije smanjuje se porastom pH vrijednosti. Najviši koeficijenti raspodjele dobiveni su za pH=5,0, a najmanji za pH=8,0.
- ♣ Sorpcija albendazola na ispitivana tla/sedimente je spontan proces za sve tri pH vrijednosti na što ukazuje negativna vrijednost slobodne Gibbsove energije. Vrijednosti ΔG smanjuju se porastom pH.

- ♣ Ispitivanjem kinetike sorpcije albendazola dobiveno je da pseudokinetički model 2. reda puno bolje opisuje eksperimentalne podatke od modela 1. reda. Za model 2. reda vrijednosti regresijskog koeficijenta iznose 1. Zbog toga se može zaključiti da unutarfazna difuzija nije jedini proces koji određuje brzinu sorpcije, ali ima dosta veliki utjecaj što se vidi iz djelomično linearne ovisnosti q_t o $t^{1/2}$.

6. LITERATURA

- [1] Opća enciklopedija jugoslavenskog leksikografskog zavoda, Zagreb 1977., broj 5, str. 121-122
- [2] grupa autora, Analitika okoliša, ur. M. Kaštelan-Macan i M. Petrović, HINUS i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., str. 75
- [3] B. Roig, Pharmaceuticals in the Environment, IWA Publishing, 2010, str. 1-9
- [4] M. Silvia Diaz-Cruz, M. J. Lopez de Alda, D. Barcelo, Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge, *TrAC-Trends in Analytical Chemistry* **22** (2003) 340-351.
- [5] <http://patient.info/health/antibiotics-leaflet>, (svibanj 2016.)
- [6] <http://www.bionet-skola.com/w/Antibiotici>, (svibanj 2016.)
- [7] <http://www.romanadekic.com/antibiotici.php>, (svibanj 2016.)
- [8] http://www.emedicinehealth.com/antibiotics/page2_em.htm#types_of_antibiotics, (svibanj 2016.)
- [9] A. Kar, Medicinal Chemistry, New Age International (P) Ltd., Publishers, New Delhi, 2007., str. 651-661.
- [10] <http://www.stetoskop.info/antihelmintici-b13-bs227-p97-nc1-book.htm>, (svibanj 2016.)
- [11] T. Nogrady, D. F. Weaver, Medicinal Chemistry, A Molecular and Biochemical Approach, Oxford University Press, 2005, New York
- [12] R. S. Vardanyan, V. J. Hruby, Synthesis of Essential Drugs, Elsevier, 2006
- [13] Monroe JS, Wicander R, Hazlett RW (2007) Physical Geology: Exploring the Earth, Sixth Edition. ThompsonBrooks/Cole., str. 690
- [14] Pellant C (1997) Rocks and Minerals. The visual guide to over 500 rock and mineral specimens from around the world. A Dorling Kindersley Book, str. 256
- [15] I. Kišić, Sanacija onečišćenog tla, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 2012., str. 18-47.
- [16] M. Ilijanić, Lj. Gračanin, Uvod u ekologiju bilja, Školska knjiga, Zagreb 1977., str. 32-81.
- [17] T. Sofilić, Interna skripta iz Onečišćenje i zaštita tla, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [18] K. Košutić, Interna skripta iz Fizikalne kemije II, Fakultet Kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011.
- [19] J. Macan, D. Dolar, I. Brnardić, Interna skripta za studente Fakulteta Kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011., str. 42.

- [20] 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.
- [21] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherms systems, *Chemical Engineering Journal* **156** (2010) 2-10.
- [22] K. YoungKeun, L. SungJin, H. ManHye, C. JaeYoung, Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin, and sulfathiazole in two different soil types, *Geoderma* **185-186** (2012) 97-101.
- [23] Y. Peng Teoh, M. Ali Khan, T. S.Y. Choong, Kinetic and isotherm studies for lead adsorption from aqueous phase on carbon coated monolith, *Chemical Engineering Journal* **217** (2013) 248-255.
- [24] U. A. Guler, M. Sarioglu, Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 12:79 (2014)
- [25] <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~tclrBH:3> (svibanj 2016.)
- [26] I. Šimić, Sorpcija ciprofloksacina na prirodne sedimente, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [27] D. Blažek, Sorpcija sulfametazina na prirodna tla, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.

7. PRILOZI

Prilog 7.1. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevich sorpcijskih izoterma u otopini 0,01 M CaCl₂ za pH=5,0 otopine albendazola

	Linearna		Freundlich			Dubinin-Radushkevich			
Sediment	K_d , mL/g	R^2	n	R^2	K_F , $\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	q_s , $\mu\text{g/g}$	k_{ad} , mol^2/kJ^2	R^2	E , kJ/mol
Studena	148,45	0,9968	1,22	0,9931	96,872	22,635	$2 \cdot 10^{-8}$	0,9504	5,00
Birovača	98,915	0,9910	1,52	0,9177	38,96	11,965	$1 \cdot 10^{-8}$	0,7891	7,07
Sava	39,868	0,9940	1,34	0,9911	31,017	12,932	$2 \cdot 10^{-8}$	0,9801	5,00
Glina	57,427	0,9981	2,05	0,9479	23,42	10,357	$1 \cdot 10^{-9}$	0,8363	22,36
Lonja	107,30	0,9923	0,92	0,9842	113,998	24,71	$3 \cdot 10^{-8}$	0,9368	4,08
Tlo									
Josipovac	145,95	0,9927	1,43	0,9768	40,270	32,11	$2 \cdot 10^{-8}$	0,9805	5,00
Gračac	74,424	0,9919	1,25	0,9565	57,53	19,535	$2 \cdot 10^{-8}$	0,9276	5,00
Topusko	279,98	0,9925	0,58	0,9656	1802,19	119,75	$4 \cdot 10^{-8}$	0,9774	3,54
Bruvno	165,64	0,9907	0,80	0,9859	260,68	39,714	$3 \cdot 10^{-8}$	0,9683	4,08
Dolina	394,43	0,9915	0,46	0,9763	9734,19	286,55	$5 \cdot 10^{-8}$	0,9898	3,16

Prilog 7.2. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,01 M CaCl₂ za pH=8,0 otopine albendazola

Sediment	Linearna		Freundlich			Dubinin-Radushkevich			
	K_d , mL/g	R^2	n	R^2	K_F , $\mu\text{g/g}(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	q_s , $\mu\text{g/g}$	k_{ad} , mol^2/kJ^2	R^2	E , kJ/mol
Studena	49,194	0,9866	1,96	0,9896	27,663	26,560	0,5431	0,9881	$9,6 \cdot 10^{-9}$
Birovača	28,627	0,9983	2,04	0,9109	14,96	7,479	$1 \cdot 10^{-8}$	0,7206	7,07
Sava	19,242	0,9890	3,05	0,9302	11,22	6,694	$5 \cdot 10^{-9}$	0,74	10,00
Glina	48,986	0,9917	4,24	0,7882	11,65	60459	$2 \cdot 10^{-9}$	0,5872	15,81
Lonja	30,129	0,9935	2,00	0,9598	18,98	11,065	$1 \cdot 10^{-8}$	0,8339	7,07
Tlo									
Josipovac	14,515	0,9907	2,15	0,9733	11,487	7,096	$1 \cdot 10^{-8}$	0,8187	7,0
Gračac	23,152	0,9960	2,80	0,9131	11,932	7,220	$7 \cdot 10^{-9}$	0,7670	8,45
Topusko	73,761	0,9937	2,02	0,9819	30,655	12,456	$9 \cdot 10^{-9}$	0,8696	7,45
Bruvno	48,088	0,9943	1,35	0,9829	37,265	16,332	$2 \cdot 10^{-8}$	0,9663	5,00
Dolina	28,227	0,9927	1,26	0,9717	26,84	14,5997	$3 \cdot 10^{-8}$	0,9674	4,08

8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 22. travnja 1994. godine u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole, 2009. godine upisujem Gimnaziju Antun Gustav Matoš u Zaboku. Godine 2013. upisala sam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo. Na drugog godini studija odradila sam demonstraturu na laboratorijskim vježbama kolegija Opća i anorganska kemija na zavodu za Opću i anorgansku kemiju fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije. Praksu sam odradila u Centru za forenzična ispitivanja, istraživanja i vještačenja „Ivan Vučetić“.

Izrazito sam komunikativna osoba, mogu raditi samostalno, kao i u timu. Prilagodljiva sam novim okruženjima, voljna prihvatiti svaki novi zadatak, željna učenja i iskustva. Jako sam dobar govornik i prezentator. Materinski jezik mi je hrvatski. Od stranih jezika aktivno koristim engleski jezik, govorno i pismeno. Jako dobro se snalazim u radu na računalu, a od računalnih programa vrlo dobro sam upoznata s programima Microsoft Excel, Word, Power Point. Poznajem osnove programa Matlab.