

# Sorpcija memantina na prirodne uzorke tla i sedimente

---

Lukač, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:031969>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-29**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Lukač

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Lukač

## **SORPCIJA MEMANTINA NA PRIRODNE UZORKE TLA I SEDIMENTE**

ZAVRŠNI RAD

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

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

prof. dr. sc. Sandra Babić

izv.prof.dr.sc. Tatjana Gazivoda Kraljević

Zagreb, rujan 2018.

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 2017./2018. pod mentorstvom prof. dr. sc. Dragane Mutavdžić Pavlović.

## SAŽETAK

### Sorpcija memantina na prirodne uzorke tla i sedimente

Farmaceutici se koriste za liječenje i prevenciju bolesti u ljudi i životinja. Rigoroznim testiranjima se prati utjecaj farmaceutika na njihovo zdravlje. No veliki je problem da se negativne nuspojave koji farmaceutici mogu imati na okoliš sve do relativno nedavno nisu proučavale u istoj mjeri.

Najčešći izvori farmaceutika u okolišu su procesi proizvodnje farmaceutika te kanalizacijski sustavi u kojima se preostali farmaceutici iz ljudskog i životinjskog izmeta vraćaju u ciklus vode. Pojava memantina na tlu i sedimentu se također može pripisati tim procesima kruženja vode koja onda dolazi u kontakt s određenim tлом/sedimentom.

Sorpcija je pojava vezanja tekuće faze s krutom fazom. Koliko će se neka tvar iz tekuće faze dobro vezati za čvrstu fazu ovisi o svojstvima otopljene tvari u tekućoj fazi kao i o fizikalno-kemijskim svojstvima čvrste faze. Memantin je farmaceutik koji se koristi u liječenju srednje i napredne Alzheimerove bolesti i preporučuje se kao opcija tijekom liječenja onih pacijenata koji su netolerantni na AChE inhibitore. Budući da je u uporabi tek od 1989. godine, njegov utjecaj na okoliš još je uvelike nepoznat. Kako bi se odredio utjecaj memantina na okoliš provodilo se istraživanje sorpcije memantina na 5 prirodnih uzoraka tla i 5 uzoraka sedimenta iz Republike Hrvatske. Proučavao se utjecaj fizikalno-kemijskih svojstava tla i sedimenta poput udjela humusa te pH i ionske jakosti na proces sorpcije. Određena je kinetika procesa sorpcije i desorpcije memantina.

**Ključne riječi:** sorpcija, memantin, prirodno tlo i sediment

## ABSTRACT

### Sorption of memantine on natural soil and sediment samples

Pharmaceuticals are used for the treatment and prevention of diseases in humans and animals. Rigorous testing is used to monitor the effects on their health. However it is a big problem that the negative side effects that pharmaceuticals can have on the environment have not been studied in a similar manner up until recently.

The most common sources of pharmaceuticals in the environment are the process of producing the pharmaceutical and the canalisation system through which leftover pharmaceuticals in human and animal waste reenter the water cycle. The appearance of memantine in soil and sediments can also be attributed to these water cycling processes from which the water then comes into contact with a particular soil/sediment.

Sorption is the process by which a liquid phase binds itself to a solid phase. How well a given particle from the liquid phase will bond to the solid phase is dependent upon the properties of the liquid phase as well as the physico-chemical properties of the solid phase. Memantine is a pharmaceutical used in treating mild to serious Alzheimer's disease and is recommended as an option during the treatment of those patient who are intolerant to AchE inhibitors.

Since, it has been only in use since 1989. its impact on the environment is still unknown. In order to determine the effects of memantine on the environment we've conducted research into the sorption of memantine onto 5 natural soil and 5 natural sediment samples from the territory of the Republic of Croatia. The effect of the physico-chemical properties such as the humus or the pH and ionic strength on sorption process have been studied. Kinetic of memantine sorption and desorption process were determined.

**Key words:** memantine, sorption, natural sediment and soil

## SADRŽAJ

1. Uvod .....	1
2. Opći dio .....	3
2.1. Farmaceutici.....	4
2.1.1. O farmaceuticima.....	4
2.1.2. Utjecaj farmaceutika na okoliš .....	4
2.1.3. O memantinu .....	5
2.2. Sorpcija.....	7
2.2.1. Adsorpcija .....	7
2.2.2. Sorpcijske izoterme.....	9
2.2.3. Kinetika sorpcije.....	13
2.3. Tlo i Sediment .....	15
2.3.1. Tlo.....	15
2.3.2. Sediment.....	18
3. Eksperimentalni dio .....	20
3.1. Materijali.....	21
3.1.1. Kemikalije.....	21
3.1.2. Tla i sedimenti.....	21
3.2. Instrumentacija .....	25
3.2.1. Mućkalica .....	25

3.2.2. Analitička vaga .....	26
3.2.3. Tehnička vaga.....	27
3.2.4. pH-metar .....	28
3.2.5. Tekućinski kromatograf ultravisoke djelotvornosti (UHPLC).....	28
3.3. Metode rada .....	30
3.3.1. Određivanje sorpcije memantina .....	30
3.3.2. Određivanje kinetike desorpcije .....	31
3.3.3. Analiza uzoraka pomoću tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC) .....	32
4. Rezultati i rasprava.....	34
4.1. Kinetika sorpcije.....	35
4.2. Kinetika desorpcije.....	39
4.3. Sorpcijske izoterme.....	42
5. Zaključak.....	57
6. Literaturni izvori .....	60
7. Životopis.....	63



# 1. UVOD

Napredak koji je farmaceutska industrija ostvarila u zadnjem stoljeću i njen pozitivni utjecaj na društvo su općepoznati. Medicinski proizvodi su važan element medicinske prakse, a njihov pozitivan utjecaj na ljudsko i životinjsko zdravlje kao i nuspojave su široko prihvaćeni. Ipak, bez obzira na sve dobrobiti veliki je nedostatak nerazumijevanje onoga što se događa s njima kada se ispuste u okoliš, bilo tijekom konzumacije ili kao neiskorišteni proizvodi odnosno proizvodi čiji je rok valjanosti istekao. Ostatci raznih farmaceutskih proizvoda (hormoni, antikancerogene tvari, antibiotici itd.) se mogu detektirati u površinskim i podzemnim vodama, zraku i tlu. Takva rasprostranjenost naravno izaziva pitanja rizika za ljude i živa bića koje te tvari nose u okolišu.

Memantin je farmaceutik koji se koristi za liječenje srednje i napredne Alzheimerove bolesti. Memantin se preporučuje kao opcija u liječenju Alzheimerove bolesti za ljude koji su netolerantni na AChE inhibitore. U radu je ispitana sorpcija memantina na 5 uzoraka tla i 5 uzoraka sedimenta uzetih iz različitih dijelova Republike Hrvatske.

# 2. OPĆI DIO

## 2.1. Farmaceutici

### 2.1.1. O farmaceuticima [1]

Farmaceutici se mogu podijeliti s obzirom na njihovu biološku aktivnost i svrhu (npr. Antibiotici služe za suzbijanje bakterijskih infekcija), s obzirom na kemijsku strukturu i unutar podjele po kemijskoj strukturi se ponovno dijele po načinu djelovanja (npr. da li neki spoj antimetabolit ili alkilirajući spoj unutar grupe citotoksina). Od posebnog su interesa endokrini modulatori koji i u malim koncentracijama mogu imati znatan utjecaj na živi svijet. Farmaceutski proizvodi poput tableta ili tekućih lijekova se sastoje od niza sastojaka poput anorganskih soli, organskih spojeva poput šećera, mirisa, bojila i pigmenata ali ti aditivi najčešće imaju zanemariv utjecaj na okoliš. Istraživanje utjecaja farmaceutika na okoliš se uglavnom fokusira na proučavanje utjecaja aktivne farmaceutske tvar (API)<sup>1</sup> i na pomoćne tvari koje se dodaju kako bi se pospješilo djelovanje aktivne farmaceutske tvari. S kemijskog stajališta aktivne farmaceutske tvari pokrivaju širok spektar tzv. „malih molekula“ (s molarnim masama od 200 do 500) s različitim kemijskim i biološkim efektima. Često su prijašne informacije o utjecaju aktivnih tvari i pomoćnih tvari na okoliš jedino dostupne ako se one također koriste u svrhe izvan farmaceutske industrije te je potrebno daljnje istraživanje utjecaja pojedinih aktivnih tvari na okoliš.

### 2.1.2. Utjecaj farmaceutika na okoliš [1, 2]

Lijekovi imaju važnu ulogu u tretiranju i sprječavanju bolesti u ljudi i u životinja, ali zbog same prirode svog djelovanja farmaceutici mogu imati nepoželjne utjecaje na okoliš. Također neki farmaceutici se razgrađuju nakon uporabe ili reagiraju s drugim aktivnim tvarima te time mogu imati negativne i neočekivane posljedice za okoliš. S druge strane velik broj aktivnih tvari farmaceutika prolazi kroz probavni sustav ljudi uvelike nepromijenjen pri čemu može izazvati ozbiljnu štetu raznim živim bićima u prirodi koja su esencijalna za održavanje ekološkog sustava. Iako su mnoge aktivne tvari izrađene tako da specifično napadaju određene bakterije, gljivice ili

---

<sup>1</sup> eng. API-Active Pharmaceutical ingredient

parazite one u nepromijenjenom obliku mogu napadati i razne niže vrste organizama koje često imaju slične receptore za aktivne tvari kao navedeni organizmi. Neki od utjecaja na okoliš koje povećane koncentracije aktivnih tvari mogu izazvati su inhibicija ili stimulacija rasta vodenog bilja i algi, promjena plodnosti i razvoja riba izazvanih steroidima iz oralnih kontraceptiva, razvijanje otpornosti na antibiotike mikroba tla.

### **2.1.3. O memantinu [3, 4]**

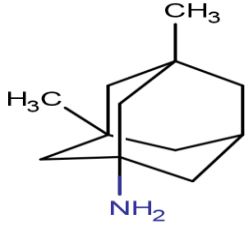
Memantin/Memantin HCl se može naći pod trgovačkim nazivima Axura, Akatinol, Namenda i Memantin Pliva. Memantin je sintetski farmaceutik tipa N-metil-D-aspartat (NMDA)-receptor antagonist, tj. djeluje na glutamatne receptore u mozgu smanjujući simptome asocirane s Alzheimerovom bolesti. Prevelika količina glutamata izaziva oštećenja moždanih stanica u ljudi koji pate od Alzheimerove bolesti. Djeluje tako što smanjuje koncentraciju i time djelovanje neurotransmitera glutamata no memantin nije lijek za Alzheimerovu bolest već samo usporava simptome asocirane njome. Memantin se najčešće preporučuje osobama koje ne mogu iz određenih razloga uzimati druge lijekove za Alzheimerovu bolest. Sistematska revizija kontroliranih ispitivanja je pronašla da memantin ima male pozitivne utjecaje na spoznaju, volju, ponašanje i obavljanje svakodnevnih aktivnosti u osrednje do ozbiljno oboljelih pacijenata, ali je nepoznat utjecaj na pacijente s blagim do umjerenim simptomima bolesti. Memantin se također testira za razna druga oboljenja poput depresije, opsesivno kompulzivnih poremećaja, Tourettova sindroma i drugih. Memantin je 2003. službeno odobrila Američka agencija za hranu i lijekove (FDA)<sup>2</sup> za liječenje pacijenata s umjerenom do teškom Alzheimerovom bolešću. Europska agencija za lijekove (EMA)<sup>3</sup> je također odobrila memantin za istu skupinu pacijenta.

---

<sup>2</sup> U.S. Food and Drug Administration

<sup>3</sup> European Medicines Agency

**Tablica 2.1.** Osnovna fizikalno-kemijska svojstva memantina [3]

Ime	Memantin
IUPAC ime	3,5-dimetiladamantan-1-amin
CAS br.	19982-08-2
Molekulska masa (g/mol)	179,30
Temperatura vrelišta (760 mmHg)	239,8 °C
Molekulska formula	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N
Topljivost u vodi	35 mg/mL (HCl-sol), 0,9 mg/mL za slobodnu bazu
Log K <sub>ow</sub>	3,28
pK <sub>k</sub>	10,7
Struktura molekule	

## 2.2. Sorpcija

### 2.2.1. Adsorpcija [5, 6]

Sorpcija je pojava vezanja tekuće faze s krutom fazom. Razlikujemo adsorpciju u kojoj se čestice faze jednolično ispremijaju s česticama druge faze, dok u adsorpciji dolazi do vezanja čestica pokretne (plinovite ili kapljevite) faze na površini krute faze, a pokretačka sila tog procesa su privlačne sile između čestica na nepokretnoj fazi i onih iz pokretne faze. U procesu adsorpcije dolazi do uspostave heterogene ravnoteže između pokretne i nepokretne faze sve do zasićenja površine čvrste faze. Kruta faza se naziva adsorbat, a pokretna faza adsorbens. Faktori koji utječu na adsorpciju su površina, priroda adsorbata, pH otopine, temperatura i vrsta adsorbensa.

Neka od svojstava površine poput polarnosti površine i poroznosti imaju znatan utjecaj na adsorpciju. Polarnost površine utječe na prirodu adsorpcije, pri čemu će se polarna tvar jače adsorbirati na polarnom adsorbensu, a nepolarna tvar bolje adsorbirati na nepolarnom adsorbensu. Povećana poroznost adsorbensa dovodi do većeg stupnja adsorpcije što je posebno izraženo za porozne tvari čija je specifična aktivna površina vrlo velika. Najčešće upotrebljavani adsorbensi, zbog svojih velikih aktivnih površina, su aktivni ugljen, silikagel i zeoliti. Unatoč tome metalne površine često služe kao adsorbensi (vrlo često katalizator), pri čemu su obično glatke površine. Adsorpcija se bolje odvija na rubovima površine i hrapavim površinama, dok je u udobinama slabija. Pomoću prirode adsorbata možemo zaključiti hoće li se tvar pretežno otapati u otapalu ili će se vezati za površinu čvrste faze. Što je topljivost adsorbata manja adsorpcija je bolja, veća topljivost znači jača veza otapalo-otopljena tvar pa je adsorpcija slabija. Vrijedi Traubeovo pravilo: što je veći broj „ $n$ “ u ugljikovodičnom lancu  $(CH_2)_n$  to je bolja adsorpcija pošto se nepolarni  $(CH_2)_n$  fragmenti slabo otapaju u vodi. Utjecaj funkcionalnih grupa, H-veze, atomi, molekule, ioni, dipolne molekule s permanentnim ili induciranim dipolom može biti bitan za doseg adsorpcije. pH vrijednost također utječe na doseg adsorpcije. Tako se npr. organska zagađivala iz vode uklanjaju adsorpcijom, pri čemu se bolje

uklanjaju ukoliko je niži pH, dok je površina aktivnog ugljena sposobnija za adsorpciju pri nižim pH vrijednostima.

Adsorpcijski proces je pretežno egzotermnog karaktera pa se povećanjem temperature smanjuje adsorpcija. Dok svaka krutina može biti potencijalni adsorbens bitan je površinski karakter te krutine. Aktivni ugljen koji se priprema iz drva, lignita i ugljena je često korišteni adsorbens. O čitavom nizu detalja ovisi kakva će mu biti površina, tj. mikroporozna struktura. Ostali često korišteni adsorbensi uključuju prirodni ugljen, obrađeni ugljeni ili tekući pepeo, metalni oksidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), drvene strugotine, treset, silikatni materijali (zeoliti).

Vrste adsorpcije s obzirom na tip veze koji se uspostavlja su fizikalna adsorpcija, kemijska adsorpcija i elektrostatska adsorpcija. Fizikalna adsorpcija se očituje malim količinama oslobođene energije i velikom brzinom uspostavljanja. Fizikalna adsorpcija je uzrokovana slabim međumolekulskim Van der Waalsovima silama, nespecifičnim silama, koje su izrazito slabe i ne raspoznavaju različite površine. Energija oslobođena pri fizikalnoj adsorpciji iznosi 3-10 kJ/mol. Vremenski je fizikalna adsorpcija izrazito brza s  $10^{-8}$  s do uspostave ravnoteže. Fizikalna adsorpcija je dinamički proces pri kojem se uspostavlja dinamička ravnoteža, tj. dvosmjerni proces adsorpcije i desorpcije. Pri kemisorpciji adsorbat stvara pravu kemijsku vezu s adsorbensom. Nastoji naći mjesta da se maksimalno, s obzirom na koordinacijski broj, poveže s adsorbensom. Kod kemisorpcije se oslobađa velika količina energije u rasponu od 100 do 400 kJ/mol kao u prave kemijske reakcije. Vremenski je vrlo spora i može trajati satima ili danima. Kada se veza jednom formira ona je kovalentne prirode pa ju je teško raskinuti te zbog toga kod kemisorpcije desorpcija ide vrlo teško i može se reći da je kemijska adsorpcija nepovratni proces. Ukoliko ipak dođe do desorpcije desorbirana tvar nije ista onoj koja se adsorbirala, tj. došlo je do kemijske reakcije adsorbensa i adsorbata, npr. na aktivnom ugljenu se adsorbira  $\text{O}_2$ , ali se desorbira CO. Elektrostatska ili ionska adsorpcija je rezultat elektrostatskih privlačenja. Energija oslobođena pri elektrostatskoj ili ionskoj adsorpciji se nalazi između vrijednosti za kemijsku i fizikalnu adsorpciju. Energetske vrijednosti ionske elektrostatske adsorpcije su bliže kemisorpciji nego fizikalnoj. Po brzini je bliža fizikalnoj. Ionski izmjenjivači ponašaju se kao adsorbensi pri čemu veličina iona i naboj iona utječu na brzinu adsorpcije. Manji ioni se brže

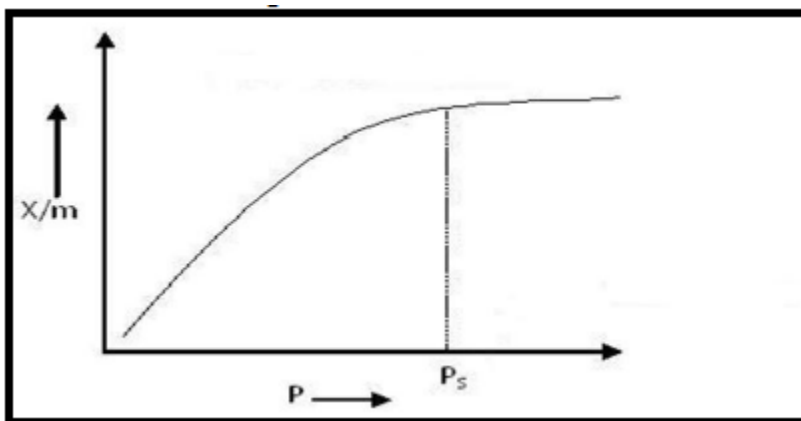


adsorbiraju od većih dok se trovalentni bolje vežu od jednovalentnih. Svaku adsorpcijsku pojavu možemo ovakvim energetske mjerjenjima ili mjerenjem brzine uspostavljanja adsorpcijske ravnoteže svrstati u jedan tip.

### 2.2.2. Sorpcijske izoterme [7-9]

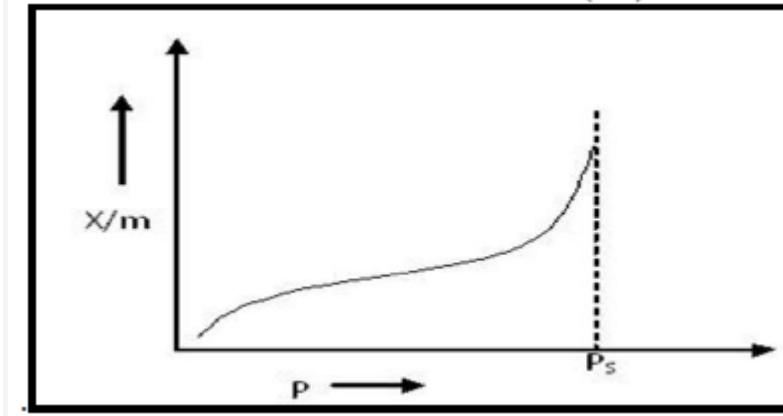
Proces adsorpcije se proučava pomoću grafičkih prikaza poznatih kao adsorpcijske izoterme. Intenzitet adsorpcije je definiran količinom adsorbata vezanog na adsorbensu kao funkcija njegovog parcijalnog tlaka ili koncentracije pri konstantnoj temperaturi. Količina adsorbiranog materijala gotovo je uvijek normalizirana masom adsorbensa. Iz gore navedenog možemo predvidjeti da nakon uspostave tlaka zasićenja  $P_s$ , adsorpcija se više ne odvija, tj. postoji ograničen broj slobodnih veznih mjesta na površini adsorbensa. Pri visokom tlaku su sva mjesta zauzeta i daljnje povećanje tlaka ne utječe na količinu adsorbirane tvari.

Adsorpcijske izoterme se dijele na više tipova. Slika 2.2.2.1 prikazuje tip I, tj. monoslojnu adsorpciju. U tipu I se formiranje monosloja prikazuje stvaranjem platoa gdje porastom tlaka ne dolazi do rasta debljine sloja jer je monosloj formiran s ovim već zauzetim slobodnim mjestima.



Slika 2.2.2.1. Adsorpcijska izoterma tip I

Adsorpcijska izoterma tipa II pokazuje veliko odstupanje od tipa I vidljivo porastom debljine sloja nakon uspostavljanja platoa, tj. nakon formiranja monosloja. U izotermama tipa II se odvija formiranje daljnjih slojeva, tj. nastaje višeslojni adsorpcijski sustav.



Slika 2.2.2.2. Adsorpcijska izoterma tipa II

Postoje još nekoliko drugih tipova adsorpcijskih izoterma koje nisu ovdje navedene. Pri proučavanju sorpcijskih fenomena se često koriste linearizirani opisi sorpcijskih modela zbog jednostavnosti očitavanja vrijednosti s pravca u usporedbi s očitavanjem istih vrijednosti s raznih krivulja. U ovom radu su se osim Linearne izoterme koristili linearizirana Freundlichova izoterma te linearizirani oblik Jovanović izoterme.

Freundlichova izoterma je najraniji poznati model koji opisuje ne-idealnu i reverzibilnu adsorpciju, koja nije ograničena na formiranje monoslojnog sustava. Ovaj empirijski model se može primijeniti na višeslojnu adsorpciju, s nejednolikom raspodjelom adsorpcijske topline i afiniteta na heterogenoj površini. Adsorbirana količina tvari je zbroj adsorbirane tvari na svim veznim mjestima, pri čemu se prvo zauzimaju jača vezna mjesta, sve dok energija adsorpcije nije eksponencijalno smanjena nakon završetka procesa adsorpcije. Trenutno se Freundlichova izoterma široko primjenjuje u heterogenim sustavima posebno za organske spojeve ili visoko interaktivne vrste na aktivnom ugljiku i molekularnim sitima.

Iz eksperimentalne ovisnosti količine sorbirane tvari iz otopine,  $q_e$ , koja se izražava u mg/g o njezinoj ravnotežnoj koncentraciji,  $C_e$ , izraženoj u mg/L izvedena je Freundlichova izoterma opisana jednadžbom:

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

gdje je  $K_F$  Freundlichova izotermna konstanta (mg/g), a  $n$  je adsorpcijski intenzitet. Logaritamski oblik Freundlich-ove izoterme predstavlja jednadžbu pravca:

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

Raspon parametra  $n$  između 0 i 1 je mjera adsorpcijskog intenziteta ili površinske heterogenosti, a približavanje te vrijednosti nuli označava povećanje heterogenosti. Vrijednost parametra  $n$  manja od jedan podrazumijeva postupak kemisorpcije gdje je  $1/n$  iznad vrijednosti jedan što ukazuje na kooperativnu adsorpciju. U posljednje vrijeme se Freundlichova izoterma kritizira zbog svoje ograničenosti izazvane nedostatkom fundamentalne termodinamičke osnove i zbog odstupanja od Henryeva zakona pri vrlo niskim koncentracijama analita odnosno u situacijama kad je analit prisutan u tragovima.

Langmuirova adsorpcijska izoterma izvorno je razvijena za opisivanje adsorpcije plinovitih i čvrstih faza na aktivni ugljen, tradicionalno se koristi za kvantificiranje i kontrastiranje radne učinkovitosti različitih biosorbensa. U svojoj formulaciji, ovaj empirijski model pretpostavlja adsorbirani monomolekularni sloj u kojem može doći samo do vezanja konačnog (fiksno) broja adsorbiranih molekula na određenim lokaliziranim mjestima (vezna mjesta). Vezna mjesta su identična i ekvivalentna, bez lateralnih interakcija i steričkih smetnji između adsorbiranih molekula, čak i na susjednim mjestima. U svojoj izvedbi Langmuirova Izoterma opisuje homogenu adsorpciju u kojoj svaka molekula posjeduju stalne entalpije i energije aktivacije sorpcije. Grafički je, karakterizira plato, tj. točka ravnotežnog zasićenja gdje kada jednom molekula zauzme mjesto ne može doći do daljne adsorpcije. Štoviše Langmuirov model pretpostavlja brzo smanjenje intermolekularnih privlačnih sila porastom udaljenosti.

Donja jednadžba je jedan od prikaza Langmuirove jednadžbe gdje je  $q_m$  (mg/g) maksimalna količina adsorbirane tvari po jedinici mase sorbensa koja odgovara potpunoj pokrivenosti adsorpcijskih veznih mjesta,  $q_e$  (mg/g) je ravnotežni adsorpcijski kapacitet,  $K_L$  (L/mg) je

Langmuirova konstanta povezana s energijom adsorpcije, a  $C_e$  označava ravnotežnu koncentraciju tvari u pokretnoj fazi.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2-3)$$

Linearizirani oblik Langmuirove izoterme poprima sljedeći oblik:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e} \quad (2-4)$$

Ključna svojstva Langmuirove izoterme mogu se izraziti pomoću faktora razdvajanja ili ravnotežnog parametra,  $R_L$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2-5)$$

čija vrijednost govori o prirodnom adsorpcijskom procesu, 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.

Adsorpcijski model za površine kojeg je formulirao Jovanović temelji se na sličnim pretpostavkama kao i Langmuirov model. Sličnost se vidi i u jednadžbi za Jovanović izotermu u kojoj je  $q_m$  (mg/g) maksimalna količina adsorbirane tvari po jedinici mase sorbenta što odgovara potpunoj pokrivenosti adsorpcijskih veznih mjesta,  $C_e$  označava ravnotežnu koncentraciju tvari u pokretnoj fazi i  $k_j$  je Jovanovićeva konstanta.

$$q_e = q_m(1 - e^{(k_j C_e)}) \quad (2-6)$$

Linearni oblik Jovanovićeve izoterme glasi:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - k_j * C_e \quad (2-7)$$

### 2.2.3. Kinetika sorpcije [10-13]

Model je teoretski, matematički opis pojave koja se eksperimentalno odvija. U homogenoj kinetici (tj. u sustavima plinovitih faza i otopina) kinetička proučavanja su inače usmjerena prema dobivanju brzine sorpcije s ciljem opisivanja određene reakcije. Dodatno se često proučava reakcijski mehanizam u ovisnosti o temperaturi, tlaku, koncentraciji produkta/reaktanta, pH itd.

Proces sorpcije odvija se u tri stupnja i to:

- prijenos sorbata odnosno otopljene tvari do površine,
- difuzija sorbata u poroznu strukturu sorbensa te
- vezanje sorbata na vanjsku ili unutrašnju površinu sorbensa.

Kinetika sorpcije se može opisati kinetičkim modelima poput pseudokinetičkog modela prvog i drugog reda.

Linearni oblik pseudokinetičkog modela prvog reda ili Lagergrenovog modela se piše kao

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t \quad (2-8)$$

gdje su  $q_e$  i  $q_t$  količine sorbata (mg/g) koje su sorbirane na površinu sorbensa u stanju ravnoteže i u raznim vremenima  $t$ ,  $k_1$  je ravnotežna konstanta pseudokinetičkog modela prvog reda (Lagergren brzina sorpcije) ( $\text{min}^{-1}$ ) i  $t$  (min) je vrijeme kontakta među fazama.

Pseudokinetički model drugog reda se može prikazati idućom linearnom jednačbom:

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

gdje je  $k_2$  brzina adsorpcije pseudokinetičkog modela drugog reda ( $\text{g}/(\text{mg min})$ ),  $q_e$  i  $q_t$  količine sorbata (mg/g) koje su sorbirane na površinu sorbensa u stanju ravnoteže i u raznim vremenima i  $t$  (min) je vrijeme kontakta među fazama.

Modelom unutarfazne difuzije se opisuje difuzijski proces koji se odvija pri sorpciji neke tvari. Po Weber-Morris kinetičkom modelu se unutarfazna difuzija izražava pomoću jednačbe:

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

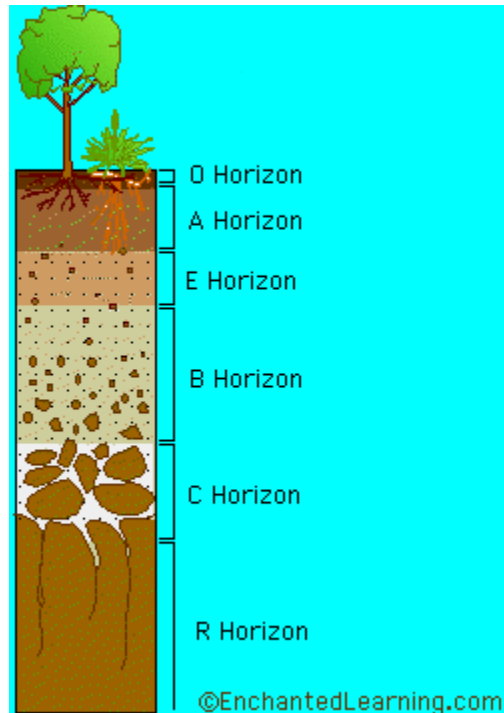
gdje je  $q_t$  količina tvari adsorbirana na površini u nekom vremenu,  $k_d$  koeficijent unutarfazne difuzije ( $\text{mg}/\text{g min}^{0.5}$ ),  $t$  vrijeme adsorpcije (min) i  $C$  debljina graničnog sloja (mg/g). Graf ovisnosti  $q_t$  o  $t^{0.5}$  daje pravac iz čijeg se nagiba pravca može odrediti  $k_d$ . Vrijednosti  $C$  daje predodžbu o debljini sloja, tj. što je deblji sloj veći je doprinos površinske sorpcije.

## 2.3. Tlo i Sediment

### 2.3.1. Tlo [14, 15]

Općenito je tlo definirano kao više ili manje čvrsti i porozni vanjski sloj zemljine kore. Prirodni je sustav minerala i organskih sastavnica, podijeljenih u horizonte, koji se međusobno razlikuju te također razlikuju od početnog materijala u morfologiji, fizikalnom sastavu, kemijskom sastavu i biološkim značajkama. Čestice koje tvore tlo se također razlikuju po veličini. Tla se dijele na osnovi karakteristika horizontalnih slojeva. Debljinu i prirodu tih slojeva određuju razni tlo-formirajući procesi koji se mogu znatno razlikovati jedan od drugog.

Profili tla se mogu podijeliti u pet osnovnih kategorija: O, A, E, B i C (Slika 2.3.1.1). O sloj je površinski sloj u kojem se uglavnom akumulira organska tvar. A horizont, koji se javlja ispod površine O sloja, sastoji se od tamno obojene akumulirane organske tvari koja se razgradila i pomiješala s mineralnim tlom. E horizont, koji se nalazi ispod O i A sloja, je lagano obojeni sloj u kojem je materijal uklonjen putovanjem vode kroz zemlju. Karakteristično za E sloj je manja koncentracija organske tvari, manje željeznih i aluminijskih spojeva i/ili manji sadržaj gline od dojnih slojeva. B horizont se nalazi ispod O, A i E slojeva i može sadržavati materijal prenesen gibanjem vode iz slojeva iznad poput fine organske tvari ili gline. Većina originalnih kamenih formacija se uništila procesima formiranja tla. C horizont koji se nalazi odmah iznad kamenog temelja (R) je djelomično promijenjeno kameno tlo koje je manje izloženo procesima formiranja tla od sloja B. Bitno je napomenuti da ovaj pojednostavljeni prikaz ne odgovara realnoj situaciji nego služi kao ilustracija osnovne podjele tla.

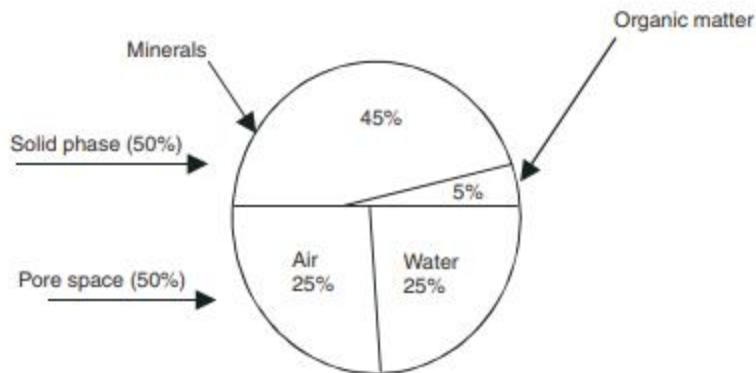


**Slika 2.3.1.1.** Podjela slojeva tla na O, A, E, B, C i R horizonte

Tlo je komplicirani sustav koji se sastoji od čvrstih, tekućih i plinovitih materijala u određenim udjelima. Inače su ti udjeli 50:25:25 no postoje varijacije ovisne o vrsti tla. U nekim slučajevima tekuća ili plinovita faza mogu izostajati. Npr. u vodom nasukanom tlu zrak nije prisutan ili u suhim pustinjским tlima uopće neće biti ili će biti jako malog tekućeg udjela.

Tlo se sastoji od četiri glavne komponente: mineralne tvari, organske tvari, vode i zraka. Fizički tlo se sastoji od kamenja, mrtvih grančica, korijena, lišća i drugih dijelova biljki, finog pijeska, gline i humusa dobivenog dekompozicijom organske tvari. U dijelu tla koji sadrži organsku tvar pola organskog materijala potječe iz uginulih ostataka živih bića u svim stadijima dekompozicije, a preostala polovica organske tvari čine živa bića. Živi dio organske tvari čini korijenje biljaka, crvi, alge, gljive i razni drugi živi organizmi.





**Slika 2.3.1.2.** Primjer udjela čvrste faze i porozne faze i sastavi tih faza

Slika 2.3.1.2 pokazuje primjer tla koje sadrži 50 % čvrste faze i 50 % poroznog prostora. Mineralna i organska tvar zauzimaju gotovo čitavi prostor čvrste faze s 45 % odnosno 5%. Totalno udio vode i zraka u poroznoj fazi je oko 25 % za oboje. Udio vode i zraka se mijenja ovisno o vremenskim i okolišnim faktorima.

Čvrsta faza se sastoji od minerala, organske tvari i raznih kemijskih spojeva.

- Mineral - Čestice koje su ključne komponente većine vrsta tla. Sastoje se od ostataka roditeljske stijene i čestica razvijenih *in situ* izlaganjem vremenskim uvjetima, depozicijom ili silom vjetrova ili vode. Udio i veličina čestica određuje teksturu tla.
- Organska tvar – Organski dio se sastoji od životinjske i biljne tvari u dvije faze koja može biti živa ili mrtva ili u različitim stadijima dekompozicije. Varira između 1-5 % masenog udjela ovisno o tlu.
- Kemijski spojevi – Kemijske spojeve u tlu čine uglavnom silikati. Postoje varijacije ovisno o profilu. Općenito, veće čestice sadrže više silicija a finije čestice sadrže veći udio kalija, kalcija i fosfora. Kvarc je dominantan u pijesku dok su oksidi, karbonati i sulfati drugi česti minerali u raznim vrstama tla.

Tekuća faza tla se sastoji od vode, otopljenih minerala i topljive organske tvari. Ta voda se sprema u prostorima između čestica tla poznata kao porni prostor. Porni prostor je najvažnija fizička struktura tla i igra veliku ulogu u proučavanju navodnjavanja. Biljke apsorbiraju vodu iz

pornog prostora te se ta voda mora nadoknađivati kišom ili zalijevanjem. Tlo služi kao rezervoar vlage.

Plinovita faza označava prostore između čestica tla koji nisu ispunjeni vodom negom zrakom. Zrak u tlu se razlikuje od atmosferskog po svom sastavu. Ima manji udio kisika i više ugljikovog(IV) oksida od atmosferskog zraka zbog disanja mikroorganizama i biljnog korijenja u kojem se kisik troši, a ugljikov(IV) oksid oslobađa. Udio pornog prostora se dijeli između tekuće i plinovite faze. Kako se udio jednog poveća, udio drugog se smanji.

### **2.3.2. Sediment [16]**

Sediment je površinski sloj zemljine kore koji nastaje transportom određenih čestica do nekog mjesta pomoću gravitacije, toka vode, zraka, leda ili masovnog toka kemikalija ili biološkog rasta tvari. Akumulacija sedimenta je uvelike uvjetovana kemijskim, temperaturnim i biološkim karakteristikama područja. Procesi transporta i depozicije se mogu odrediti promatranjem individualnih slojeva sedimenta. Veličina, oblik i raspodjela čestica daju naznake o načinu na koji se materijal prenio i depozirao. Pod pretpostavkom da se zakoni koji upravljaju fizičkim i kemijskim procesima nisu mijenjali kroz vrijeme, detaljna mjerenja sedimentnih stijena se mogu koristiti za procjene fizičkih, kemijskih i bioloških uvjeta za vrijeme sedimentacije. Ti uvjeti uključuju salinitet, dubinu i intenzitet strujanja jezera odnosno rijeke, jakost i smjer puhanja vjetra i raspon oseke i plime u plitkim dijelovima mora.

Svaki depozitni okoliš ima jedinstvenu kombinaciju procesa; produkti tih procesa poput sedimentnih stijena će imati skladno s time jedinstven sastav. Za potrebe jednostavne klasifikacije i interpretacije postoje različite podjele depozitnih okoliša poput: delta rijeke, ušće rijeke, obala itd. te podkategorije uspostave poput valovima dominirani okoliš, plimom dominirani okoliš i rijekama dominirani okoliš.

Sedimente stijene mogu tvoriti razni materijali poput depozita kalcijevog karbonata ili kamenja sastavljenog od dominatno silikatnih materijala. Podijele se vrše na osnovi veličine čestica u sedimentu i po načinu formiranja stijena.

Evaporiti su depozitne stijene koje nastaju isparavanjem vode u kojoj je otopljena sol te se zatim sol s vremenom nakuplja stvarajući stijenu. Vulkanske stijene nastaju kao proizvodi vulkanskih erupcija i raspada vulkanskih stijena. Drugi sedimenti uključuju željezne, fosfatne, i organske sedimente.

Rigidna klasifikacija i opis općenitog sastava sedimenta je po samoj svojoj prirodi teža nego što je to slučaj za tlo. Sedimenti su po definiciji slojevi zemljine kore sastavljeni od materijala koji je nastao ili se nalazi u trenutnom stanju kao produkt fizičkog ili kemijskog procesa promjene dok je tlo definirano svojom statičnom prirodom.

# **3. Eksperimentalni dio**

## **3.1. Materijali**

### **3.1.1. Kemikalije**

Memantin hidroklorid, Pliva, 99%

CaCl<sub>2</sub>, stupanj čistoće *p.a.*, POCH, Poljska

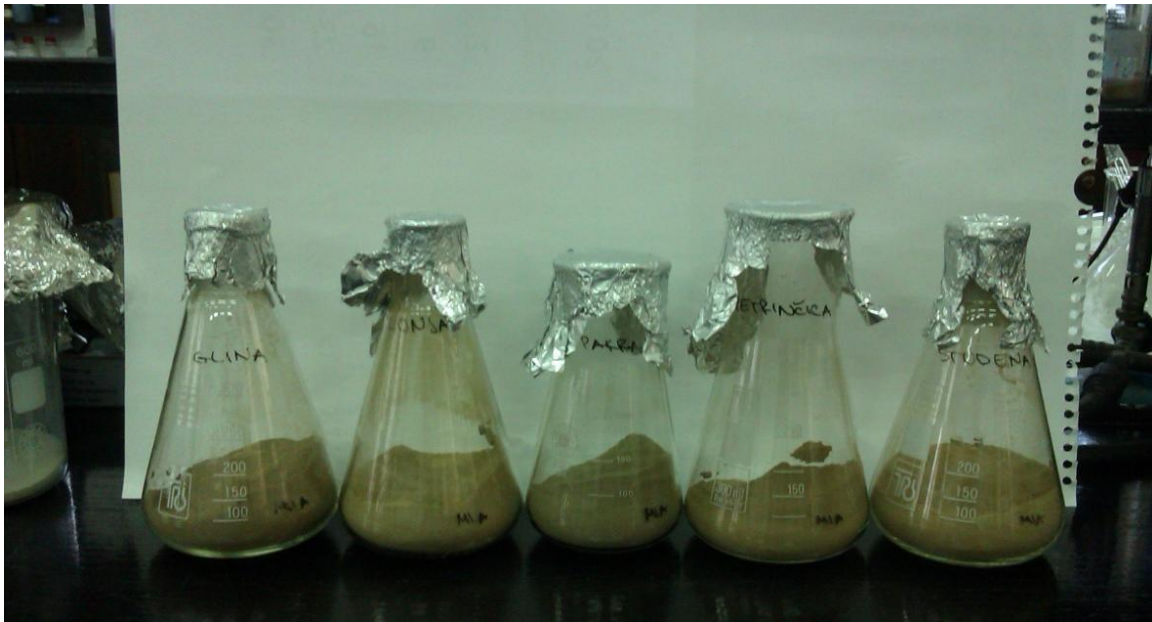
Metanol, stupanj čistoće HPLC, J. T. Baker, Nizozemska

HCl, stupanj čistoće *p.a.*, Biovit d.o.o., Varaždin, Hrvatska

NaOH, stupanj čistoće *p.a.*, Gram-mol d.o.o., Zagreb, Hrvatska

### **3.1.2. Tla i sedimenti**

U eksperimentima su korišteni uzorci tla i sedimenta prikupljeni s teritorija Republike Hrvatske. Uzorci sedimenta su uzeti iz rijeke Gline, Lonje, Pakre, Petrinjčice i Studene dok su uzorci tla uzeti s područja Bruvna, Doline, Gračaca, Ljupine i Josipovca. Uzorci tla i sedimenta prikazani su na Slikama 3.1.1 odnosno 3.1.2, a njihova fizikalno-kemijska svojstva prikazana su u Tablicama 3.1.1 i 3.1.2.



**Slika 3.1.1.** Uzorci sedimenta u Erlenmayer tikvicama; s lijeva na desno: Glina, Lonja, Pakra, Petrinjica i Studena



**Slika 3.1.2.** Uzorci tla u Erlenmayer tikvicama; s lijeva na desno: Bruvno, Dolina, Gračac, Ljupina i Josipovac

**Tablica 3.1.1.** Fizikalno–kemijska svojstva ispitivanih tla [10, 11]

	Bruvno	Dolina	Gračac	Josipovac	Ljupina
w(KP), %	45,20	42,00	56,65	38,31	40,40
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	59,30
pH (u 0,01 M CaCl <sub>2</sub> )	7,09	6,37	7,25	6,00	5,75
Provodnost, $\mu$ S/cm	115,30	149,80	44,60	144,30	111,90
TDS, mg/L	73,79	95,87	28,54	92,40	71,62
w(humus), %	3,48	3,95	1,52	11,59	3,08
w(CaCO <sub>3</sub> ), g/kg	94,00	4,38	797,14	0,003	0,63
Zn, $\mu$ g/10 g	8,45	24,08	6,64	384,40	29,50
Cu, $\mu$ g/10 g	16,00	84,00	12,46	231,84	52,53
Fe, $\mu$ g/10 g	202,08	830,45	245,60	3046,90	1439,13
Mn, $\mu$ g/10 g	95,35	351,60	225,68	275,24	379,65

**Tablica 3.1.2.** Fizikalno- kemijska svojstva ispitivanih sedimenata [10, 12]

	Glina	Lonja	Pakra	Petrinjčica	Studena
w(KP), %	11,10	14,50	60,35	15,80	33,21
w(G), %	0,05	0,05	0,05	0,05	0,092
w(P), %	0,25	0,25	0,10	0,20	0,24
w(SP), %	88,60	85,20	39,50	83,95	66,45
pH (u 0,01 M CaCl <sub>2</sub> )	6,97	7,19	7,22	7,15	3,92
Provodnost, $\mu\text{s}/\text{cm}$	115,50	127,40	141,50	117,20	26,4
TDS, mg/L	73,92	81,54	90,56	75,00	16,9
w(humus), %	3,00	1,35	1,09	2,51	2,77
w(CaCO <sub>3</sub> ), g/kg	4,38	86,27	37,51	30,01	0,003
Zn, $\mu\text{g}/10\text{ g}$	57,58	48,65	53,30	22,12	43,90
Cu, $\mu\text{g}/10\text{ g}$	55,44	50,69	47,26	58,95	55,04
Fe, $\mu\text{g}/10\text{ g}$	1160,58	1429,25	1343,00	1067,93	797,05
Mn, $\mu\text{g}/10\text{ g}$	603,93	266,85	443,48	524,63	218,00



## 3.2. Instrumentacija

### 3.2.1. Mućkalica



**Slika 3.2.1.** Mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080

Mučkalica (Slika 3.2.1) se koristila za jednoliko i dugo miješanje uzoraka kako bi se uspostavio što bolji kontakt između uzoraka tla/sedimenta sa standardnim otopinama memantina. Mućkalica ima mogućnost podešavanja temperature u intervalu od 5-80 °C i brzine 25-500 okretaja/min te 64 mjesta za uzorke.

### 3.2.2. Analitička vaga



**Slika 3.2.2.** Analitička vaga Mettler Toledo XA105 Dual Range

Analitička vaga (Slika 3.2.2) se koristila za preciznu odvagu uzoraka memantina potrebnih za priređivanje standardnih otopina potrebnih koncentracija. Maksimalni kapacitet vage je 120 g, a mogućnost očitavanja je 0,01 mg.

### 3.2.3. Tehnička vaga



**Slika 3.2.3.** Tehnička vaga Scaltex

Tehnička vaga (Slika 3.2.3) se koristila za vaganje uzoraka tla i sedimenta potrebnih za provedbe eksperimenta. Maksimalni kapacitet vage je 310 g, a najmanja razlika masa koja se može očitati je 0,01 g.

### 3.2.4. pH-metar



**Slika 3.2.4.** pH-metar Mettler Toledo S20 SevenEasy

pH-metar (Slika 3.2.4) se koristio za podešavanje pH vrijednosti standardnih otopina na pH=5 i pH=9 te za mjerenje pH vrijednosti početnih otopina.

### 3.2.5. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)

Analiza uzoraka memantina nakon mućkanja s uzorcima tla/sedimenta provedena je na UHPLC Agilent Series 1290 uređaju koji se sastoji od vakuumskog degazera, automatskog dodavača uzorka, termostata te binarne pumpe. Korištena je kolona Acquity UPLC BEH punjena s C18 sorbensom, Waters. Dimenzije kolone su 100 x 2,1 mm, a promjer čestica unutar kolone je 1,7  $\mu\text{m}$ .

UHPLC uređaj spojen je na spektrometar masa Agilent 6490 Triple Quad MS (Slika 3.2.5). Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u pozitivnom modu.



**Slika 3.2.5.** UHPLC Agilent Series 1290

## 3.3. Metode rada

### 3.3.1. Određivanje sorpcije memantina

Uzorci tla i sedimenta koji su potrebni za provedbu eksperimenta su se usitnili, prosijali i spremili u čaše od 250 mL za kasniju upotrebu. Svakog uzorka je prosijano i izvagano oko 100 g, tj. dovoljno za obavljanje svih eksperimenata osim sedimenta Glina i Josipovac koje je još trebalo naknadno pripremiti zbog njihova korištenja u eksperimentima proučavanja kinetike (de)sorpcije.

Ovisno o uvjetima pojedinog eksperimenta kao otapalo se koristila 0,1 M, 0,01 M ili 0,001 M otopina  $\text{CaCl}_2$ . S njom su se priređivale standardne otopine memantina koncentracija 0,1 mg/L, 0,2 mg/L, 0,3 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L i 2 mg/L. Otopine su priređivane tako što su se odgovarajuće količine memantina otopile u količini metanola volumena manjeg od 1 % sveukupnog volumena standarda te je zatim dobivena metanolna otopina razrijeđena odgovarajućom količinom otopine  $\text{CaCl}_2$ . Npr. ako se priređivalo 250 mL standardne otopine memantina određene koncentracije memantin bi se prvo otopio u manje od 2,5 mL metanola, a zatim bi se količina prenesena u odmjernu tikvicu nadopunila s odgovarajućom otopinom  $\text{CaCl}_2$ .

Svaki uzorak za mućkanje se pripremao tako da se izvagalo 1 g nekog tla/sedimenta u čašu i zatim dodalo 10 mL unaprijed pripremljene standardne otopine (0,1 mg/L, 0,2 mg/L, 0,3 mg/L, 0,5 mg/L, 1 mg/L i 2 mg/L otopine memantina pripremljeno s 0,1 M, 0,01 M ili 0,001 M  $\text{CaCl}_2$  otopinom). Tako pripremljene otopine su se stavile u mućkalicu na mućkanje 24 h pri stalnoj temperaturi od 25 °C. Nakon mućkanja se bistra faza odekantirala i filtrirala, a filtrat se spremio u kivete za daljnu analizu na UHPLC-u.

U slučaju da se analiza provodila pri fiksnim pH vrijednostima (pH 5 i pH 9) bilo je potrebno prvo standardne otopine zakiseliti s 0,01 M otopinom HCl ili zalužiti 0,01 M otopinom NaOH. Podešavanje pH se provodilo na pH-metru Mettler Toledo.

Pročavanje kinetike sorpcije memantina se provodilo na sličan način gore opisanom procesu uz neke ključne razlike. Vremena mućkanja su bila 10, 20, 30, 40, 50 minuta te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata, a ne isključivo 24 h kao u prethodno opisanom postupku. Tlo Josipovac i sediment Glina su jedini uzorci čije su se kinetike proučavale, a koncentracije standardnih otopina koje su se pritom koristile bile su 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2,0 mg/L. Navedene standardne otopine memantina pripremile su se s otopinom 0,01 M CaCl<sub>2</sub>, pri čemu je zadržana početna vrijednost otopine memantina (pH 7).

### **3.3.2. Određivanje kinetike desorpcije**

Za pročavanje kinetike desorpcije pripremile su se standardne otopine memantina u 0,01 M CaCl<sub>2</sub> nepromijenjene pH vrijednosti koncentracija 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2,0 mg/L koje su se stavile na 24 h-tno mućkanje s izabranim uzorcima tla odnosno sedimenta. Nakon završetka mućkanja tekuća faza se odekantirala, a na preostali uzorak tla/sedimenta se dodalo 10 mL čiste otopine 0,01 M CaCl<sub>2</sub>. Tako pripremljeni uzorci su se ponovno miješali ali u vremenskim intervalima od 10, 20, 30, 40, 50 minuta te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata pri sobnoj temperaturi od 25 °C. Za proučavanje kinetike desorpcije su, analogno proučavanju kinetike sorpcije, tlo Josipovac i sediment Glina bili jedini uzorci čije su se kinetike proučavale i oni su izabrani kao reprezentativni uzorci na osnovu svojih fizikalno-kemijskih svojstava (oba uzorka su izabrana s obzirom na njihov najveći udio humusa - tlo Josipovac ima najveći udio humusa među ispitivanim tlima, a sediment Glina najveći udio humusa među sedimentima).

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

Nakon sorbiranja memantina na uzorke tla odnosno sedimente, dobiveni filtrirani uzorci i standardne otopine memantina su analizirani pomoću UHPLC kromatografa vezanog na spektrometar masa pomoću kojeg su detektirani analiti. Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u pozitivnom modu. Pokretna faza sastojala se od 0,1% mravlje kiseline u vodi (A) i 0,1% mravlje kiseline u acetonitrilu (B) uz gradijentno eluiranje. Gradijent pokretne faze prikazan je u Tablici 3.3.3.1.

**Tablica 3.3.3.1.** Gradijent pokretne faze korišten za separaciju tekućinskom kromatografijom

Vrijeme, min	Udio otapala B u pokretnoj fazi, %
0,00	50
0,50	90
0,80	50
1,20	50

Prije početka same analize, kromatografska kolona je kondicionirana. Nakon stabilizacije tlaka u koloni, analiza je mogla početi. U kolonu je injektirano 1 µL uzorka. Tijekom analize protok je iznosio 0,6 mL/min. Budući da se radi o gradijentu pokretne faze, prije svakog injektiranja uzoraka potrebno je kolonu prethodno uravnotežiti pri čemu je za to potrebna jedna minuta. Svaka analiza provedena je pri sljedećim uvjetima izvora iona spektrometra masa (Tablica 3.3.3.2):



**Tablica 3.3.3.2.** Uvjeti izvora iona spektrometra masa

Temperatura plina	200° C
Protok plina	15 L/min
Tlak raspršivača plina	20 psi
Napon kapilare	3000 V

Snimanje i obrada dobivenih rezultata mjerenja napravljena je uz pomoć računalnog programa Mass Hunter. Memantin je identificiran na temelju masenih spektara i vremena zadržavanja (Tablica 3.3.3.3) 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 memantinu. Nakon očitavanja, uspoređivale su se vrijednosti površina standardnih otopina memantina i dobivenih uzoraka te se odredila preostala koncentracija memantina u uzorcima nakon sorpcije.

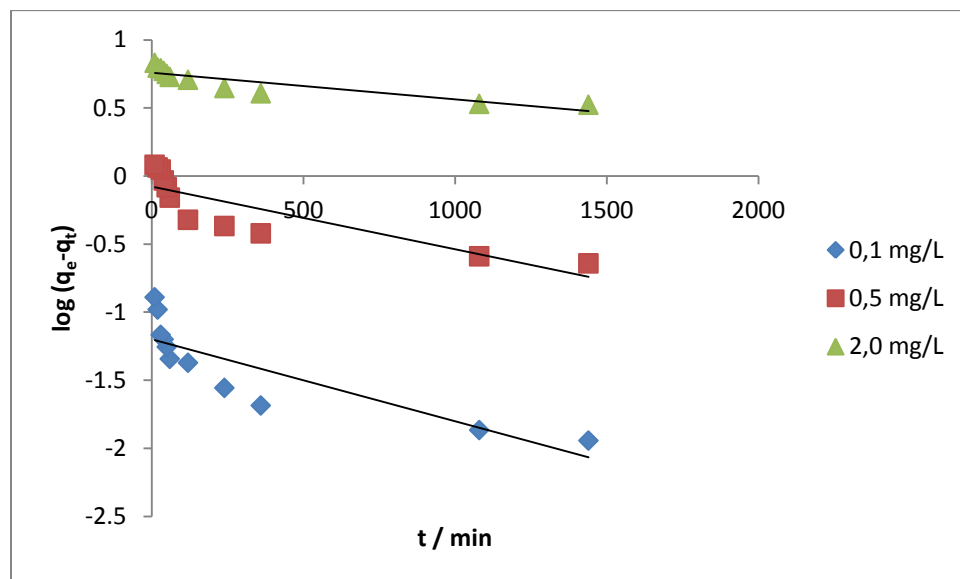
**Tablica 3.3.3.3.** Uvjeti LC-ESI-MS-MS analize za analizu uzoraka

Farmaceutski aktivna tvar	Vrijeme zadržavanja, min	Ciljni ion (m/z)	Potvrdni ion (m/z)	Fragmentor	Energija sudara, eV
MEMANTIN	0,732	180,2	163,1	380	20

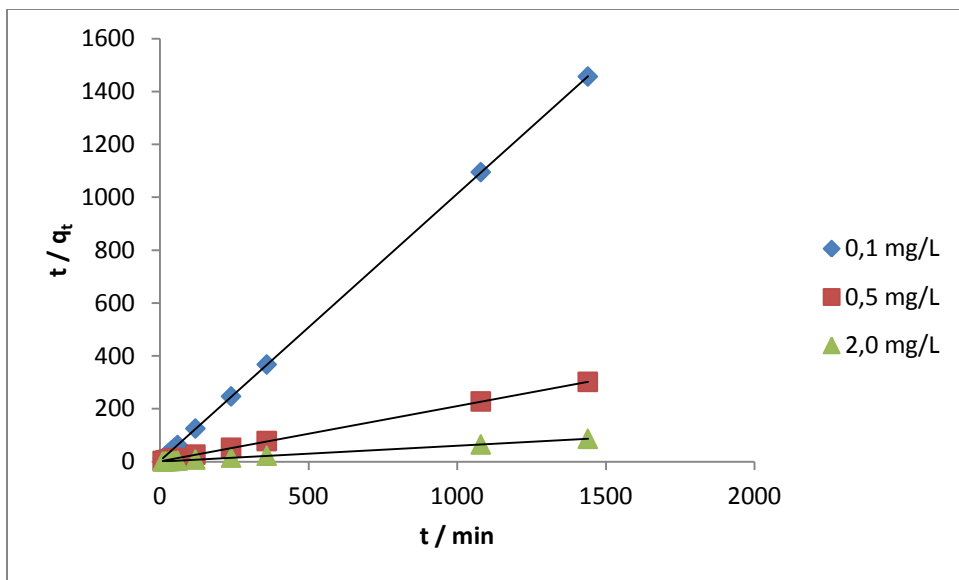
# **4. Rezultati i rasprava**

## 4.1. Kinetika sorpcije

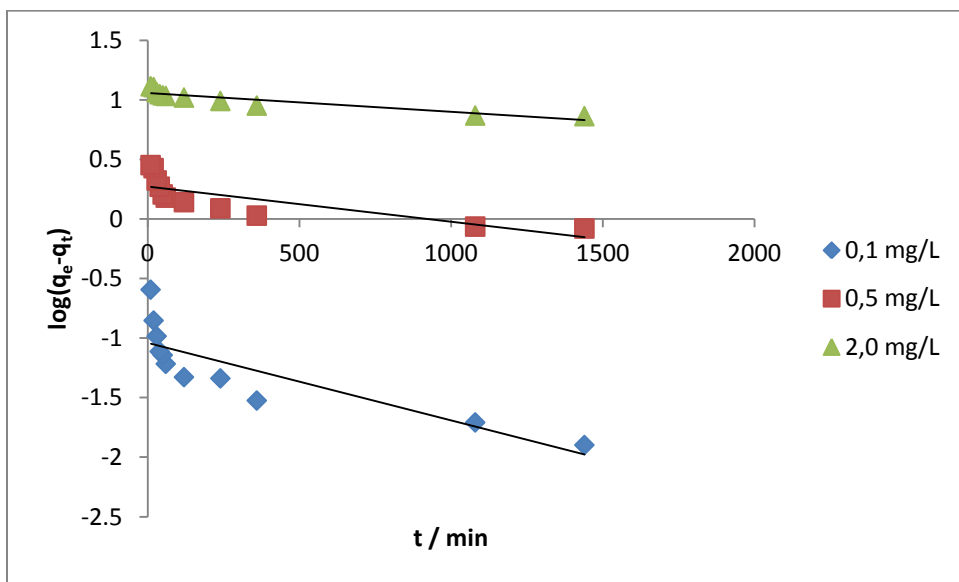
Za proučavanje kinetike sorpcije su se koristile već opisane eksperimentalne metode (vidi 3.3.1.). Mehanizmi sorpcijskih procesa određivani su pomoću različitih kinetičkih modela, i to pomoću pseudokinetičkog modela prvog reda, i pseudokinetičkog modela drugog reda. Kinetički modeli ispitani su za tri različite koncentracije otopine memantina (0,1, 0,5 i 2,0 mg/L). Određivanje kinetičkih parametara je važno radi boljeg razumijevanja dinamike sorpcije i definiranja prirode procesa sorpcije. Rezultati su prikazani u Tablici 4.1.1 te na Slikama 4.1.1-4.1.4.



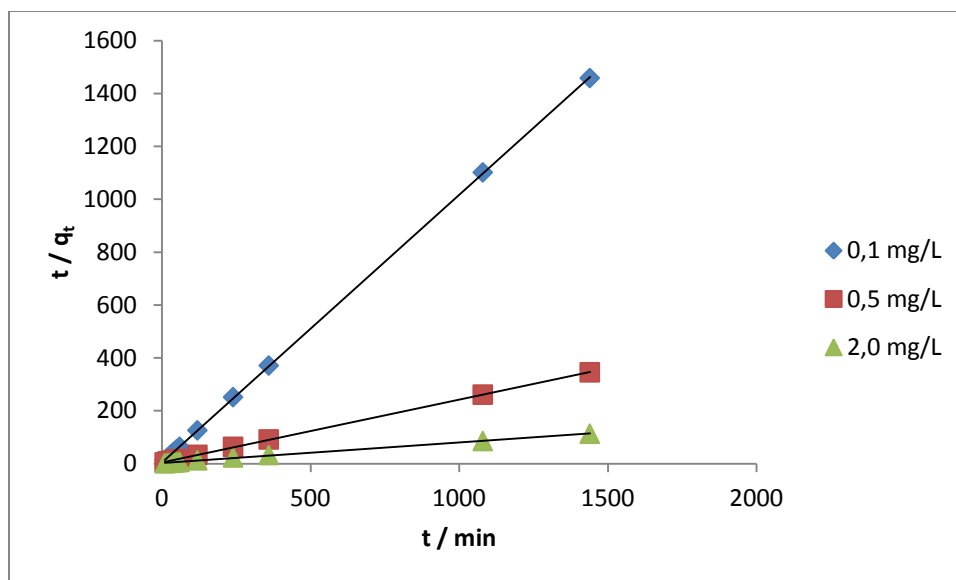
**Slika 4.1.1.** Prikaz pseudokinetičkog modela prvog reda kinetike sorpcije za tlo Josipovac pri koncentracijama memantina 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L



**Slika 4.1.2.** Prikaz pseudokinetičkog modela drugog reda kinetike sorpcije za tlo Josipovac pri koncentracijama memantina 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L



**Slika 4.1.3.** Prikaz pseudokinetičkog modela prvog reda kinetike sorpcije za sediment Glna pri koncentracijama memantina 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L



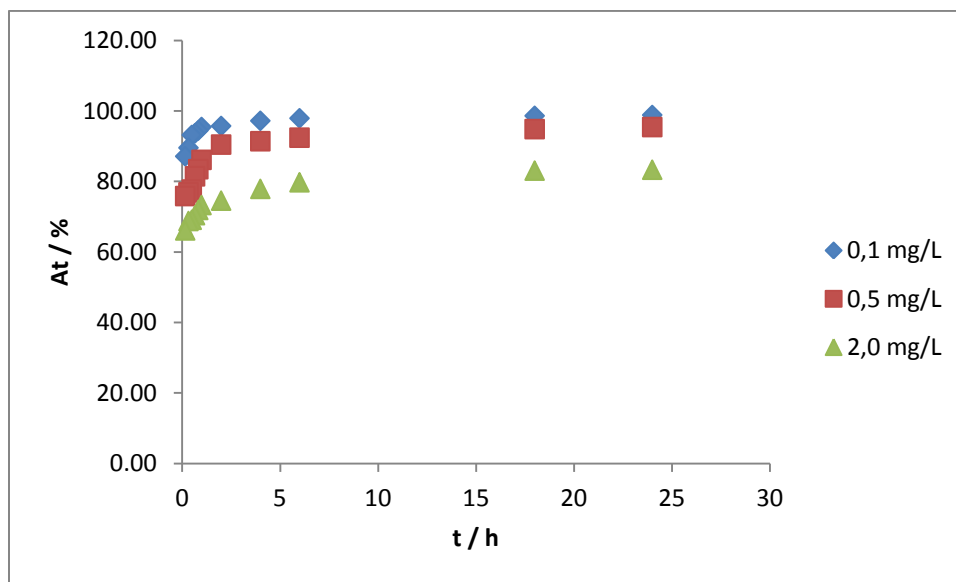
**Slika 4.1.4.** Prikaz pseudokinetičkog modela drugog reda kinetike sorpcije za sediment Glina pri koncentracijama memantina 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L

**Tablica 4.1.1.** Prikaz podataka dobivenih pomoću pseudokritičnih modela prvog i drugog reda

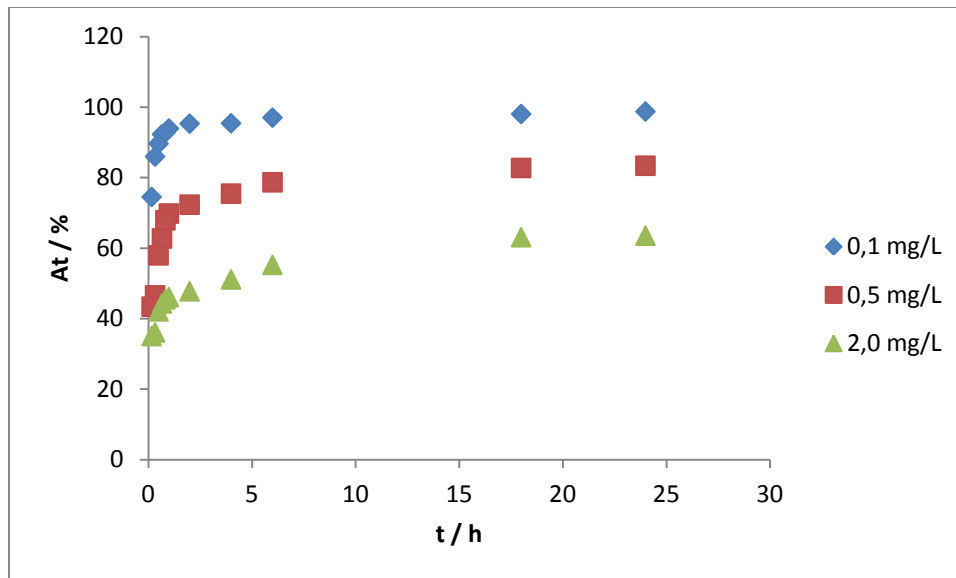
	Početna koncentracija mg/L	Pseudokinetički model 1. reda				Pseudokinetički model 2. reda		
		$q_{e,exp}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$q_{e,rač.}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_{e,rač.}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g}/\mu\text{g min}$ )
Josipovac	2,0	16,67	5,74	$4,606 \cdot 10^{-4}$	0,7940	16,75	0,9999	$6,3976 \cdot 10^{-3}$
	0,5	4,77	0,84	$1,152 \cdot 10^{-3}$	0,7305	4,78	1,000	$2,9062 \cdot 10^{-2}$
	0,1	0,87	0,06	$1,382 \cdot 10^{-2}$	0,7346	0,99	1,000	$3,8227 \cdot 10^{-1}$
Glina	2,0	12,71	11,43	$4,606 \cdot 10^{-4}$	0,8365	12,87	0,9986	$2,7887 \cdot 10^{-3}$
	0,5	2,17	1,87	$6,909 \cdot 10^{-4}$	0,6374	4,20	0,9999	$1,4836 \cdot 10^{-2}$
	0,1	0,75	0,09	$1,382 \cdot 10^{-2}$	0,7083	0,99	1,000	$2,4397 \cdot 10^{-1}$

Na osnovu regresijskih koeficijenata prikazanih u Tablici 4.1.1 može se zaključiti da pseudokritični model drugog reda izvrsno opisuje kinetiku procesa sorpcije memantina na tlo i sediment kod uzoraka Josipovac i Glina.

Isti eksperimenti su korišteni s ciljem određivanja vremena mućkanja uzorka tla ili sedimenta sa standardnom otopinom memantina pri kojem će se odvijati maksimalna sorpcija. Rezultati su prikazani na Slici 4.1.5 odnosno Slici 4.1.6.



**Slika 4.1.5.** Ovisnost udjela adsorbiranog memantina na tlu Josipovac ovisno o vremenu

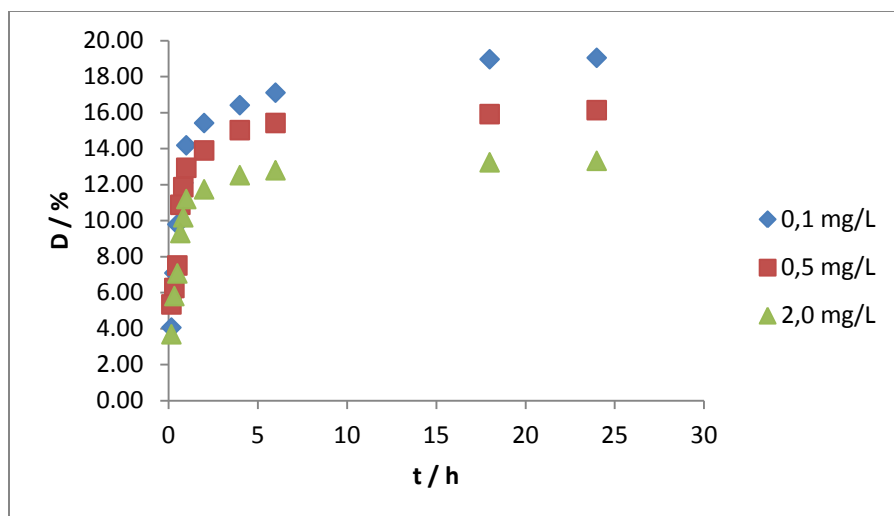


**Slika 4.1.6.** Ovisnost udjela adsorbiranog memantina na sedimentu Glina ovisno o vremenu

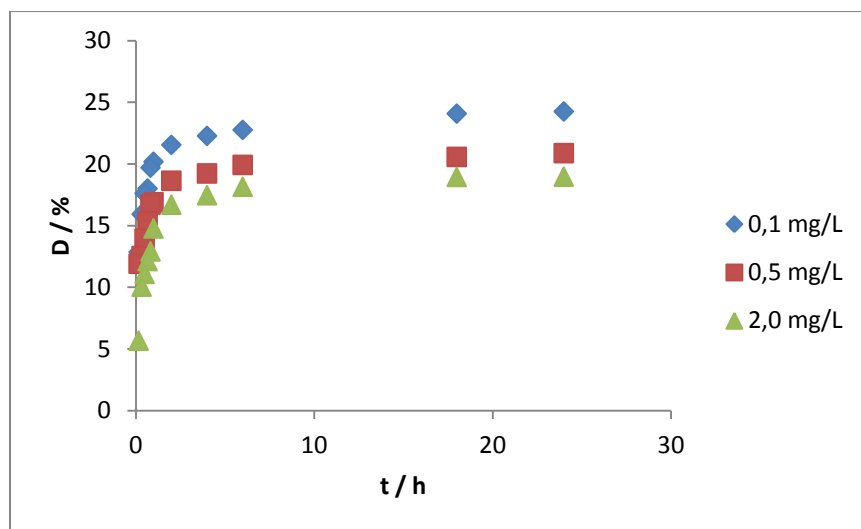
Iz grafičkih prikaza za oba ispitana uzorka vidljivo je da se najveća promjena u količini sorbiranog memantina ostvaruje u prvih sat vremena mućkanja, da udio sorbirane tvari s vremenom sve sporije raste, da nakon 4 odnosno 6 sati mućkanja nema značajne promjene u sorpciji memantina, te da se veći udio memantina adsorbira pri nižim ispitivanim koncentracijama. Ta razlika u udjelu sorbiranog memantina izraženija je ovisno o koncentraciji za sediment Glina nego što je za tlo Josipovac. Na osnovu svega toga može se zaključiti da je maksimum sorpcije postignut nakon 18 sati mućkanja, neovisno o koncentraciji, ali radi jednostavnosti provedbe eksperimenata svi daljnji eksperimenti provodit će se s mućkanjem u trajanju 24 h.

## 4.2. Kinetika desorpcije

Za kinetiku desorpcije korišteni su eksperimentalne metode opisane u Poglavlju 3.3.2. Isti eksperimenti su korišteni i s ciljem određivanja vremena mućkanja uzorka tla ili sedimenta za ostvarivanje maksimalne desorpcije. Rezultati su prikazani na Slici 4.2.5 odnosno Slici 4.2.6.



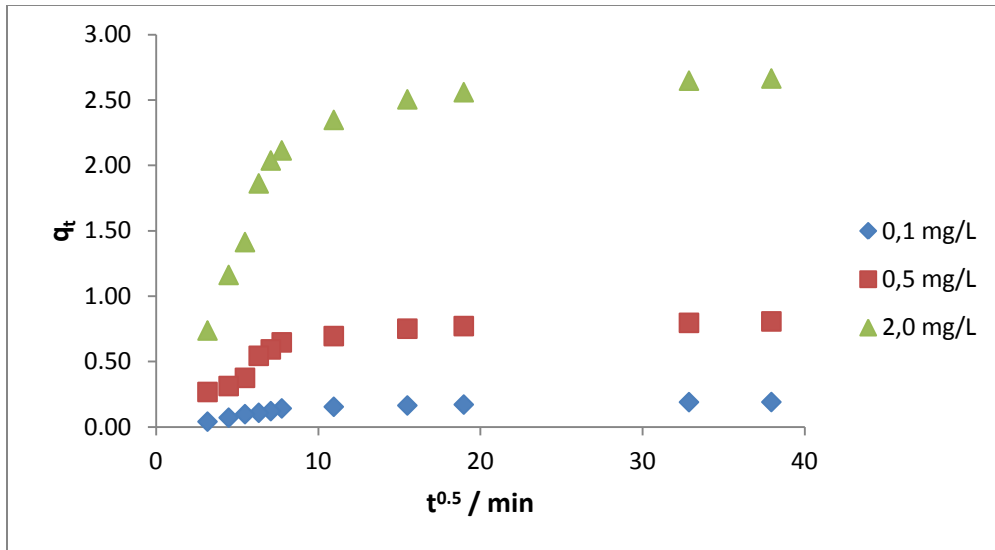
**Slika 4.2.1.** Ovisnost udjela desorbiranog memantina o vremenu za tlo Josipovac



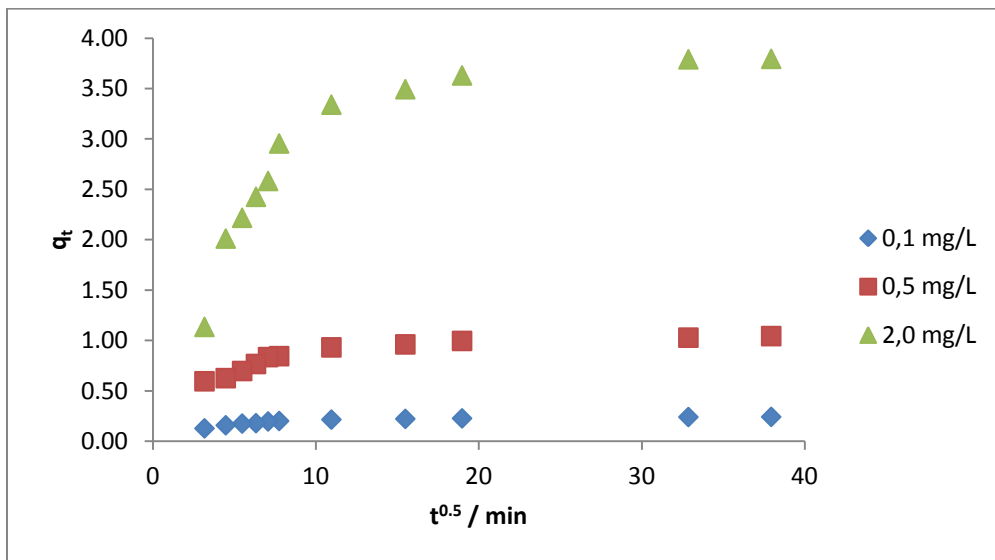
**Slika 4.2.2.** Ovisnost udjela desorbiranog memantina o vremenu za sediment Glina

Iz grafičkih prikaza je vidljivo da za oba uzorka udio desorbirane tvari s vremenom sve sporije raste te da se veći udio memantina desorbira pri nižim koncentracijama memantina. Uz promatranje postotka desorbirane tvari u vremenu se također pratila ovisnost  $q_t$  o korijenu vremena.





**Slika 4.2.3.** Ovisnost  $q_t$  o promjeni korijena vremena za tlo Josipovac



**Slika 4.2.4.** Ovisnost  $q_t$  o promjeni korijena vremena za sediment Glina

U procesu sorpcije stupanj prijenosa sorbata se može odvijati vanjskom, međučestičnom ili uz obje vrste difuzije. Grafički prikaz međučestične difuzije  $q_t$  o  $t^{0.5}$  se sastoji od tri linearna područja različitih nagiba. Različiti nagibi krivulje ukazuju na proces koji se odvija u više koraka.

Prva faza sorpcije (dio krivulje s velikim nagibom) odgovara prijenosu sorbata iz otopine na vanjsku površinu sorbena vanjskom ili difuzijom preko tekućeg filma.

Druga faza opisuje postepeni proces adsorpcije tvari koja odgovara difuziji sorbata s vanjske površine sorbena u pore sorbena, i kroz pore što je poznato kao međučestična difuzija.

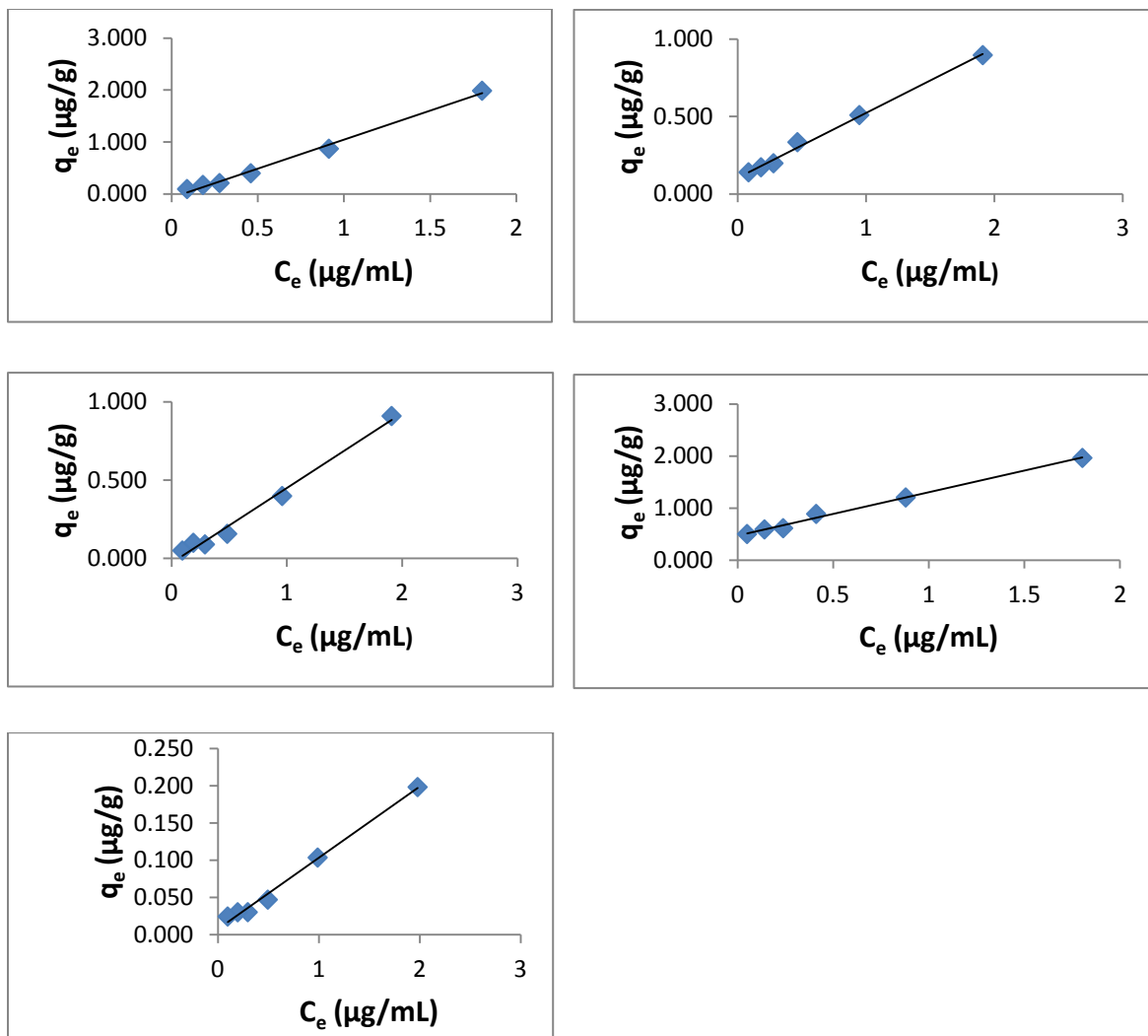
Treća faza s malim nagibom označava konačno ravnotežno stanje. Uspostavljanje ravnoteže je jako brzo pa ne može biti mjerodavni stupanj procesa. Općenito je stopa sorpcije pod kontrolom vanjske, međučestične ili obiju difuzija.

Po modelu međučestične difuzije vrijednost  $C=0$  označava stupanj sorpcije pod kontrolom međučestične difuzije za čitavo vrijeme odvijanja procesa. Ako je  $C \neq 0$  znači da je međučestična difuzija prisutna u procesu, ali da njezin utjecaj nije prevladavajući kroz čitavo vrijeme odvijanja sorpcije. Uz to ovisnost  $q_t$  o  $t^{0.5}$  bi trebala biti linearna ako je međučestična difuzija bila prisutna u procesu. [17]

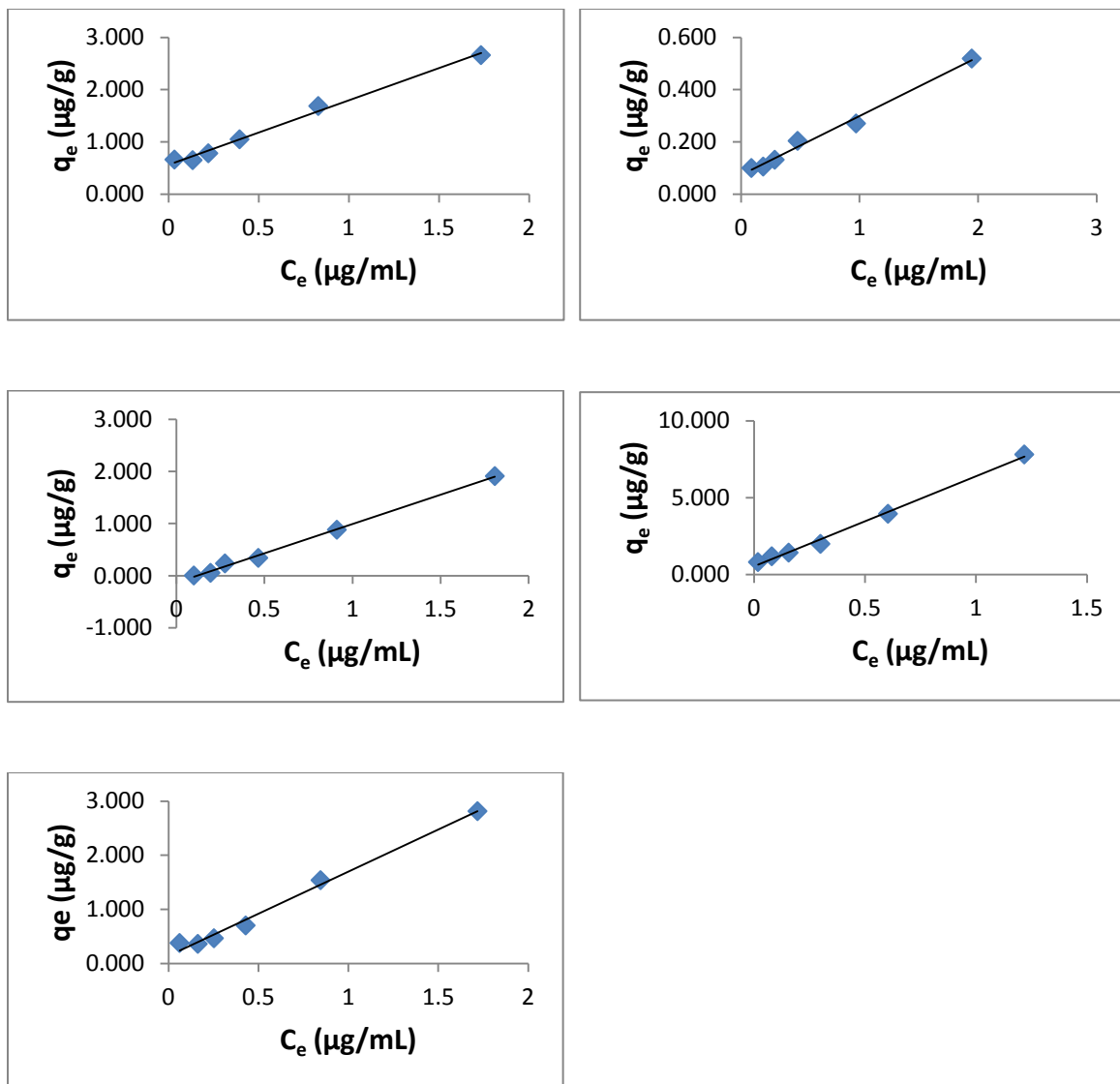
Na slikama 4.2.3 i 4.2.4 padom koncentracije memantina u uzorku vidljiva je sve veća linearnost ovisnosti  $q_t$  o  $t^{0.5}$ , tj. padom koncentracije memantina dolazi do prevladavanja unutarfazne difuzije. Za koncentraciju 2,0 mg/L je dobro vidljiva prva, druga i treća faza adsorpcije što odgovara procesu u kojem prvo vanjska, a zatim unutarfazna difuzija imaju glavni utjecaj na brzinu sorpcije.

### 4.3. Sorpcijske izoterme

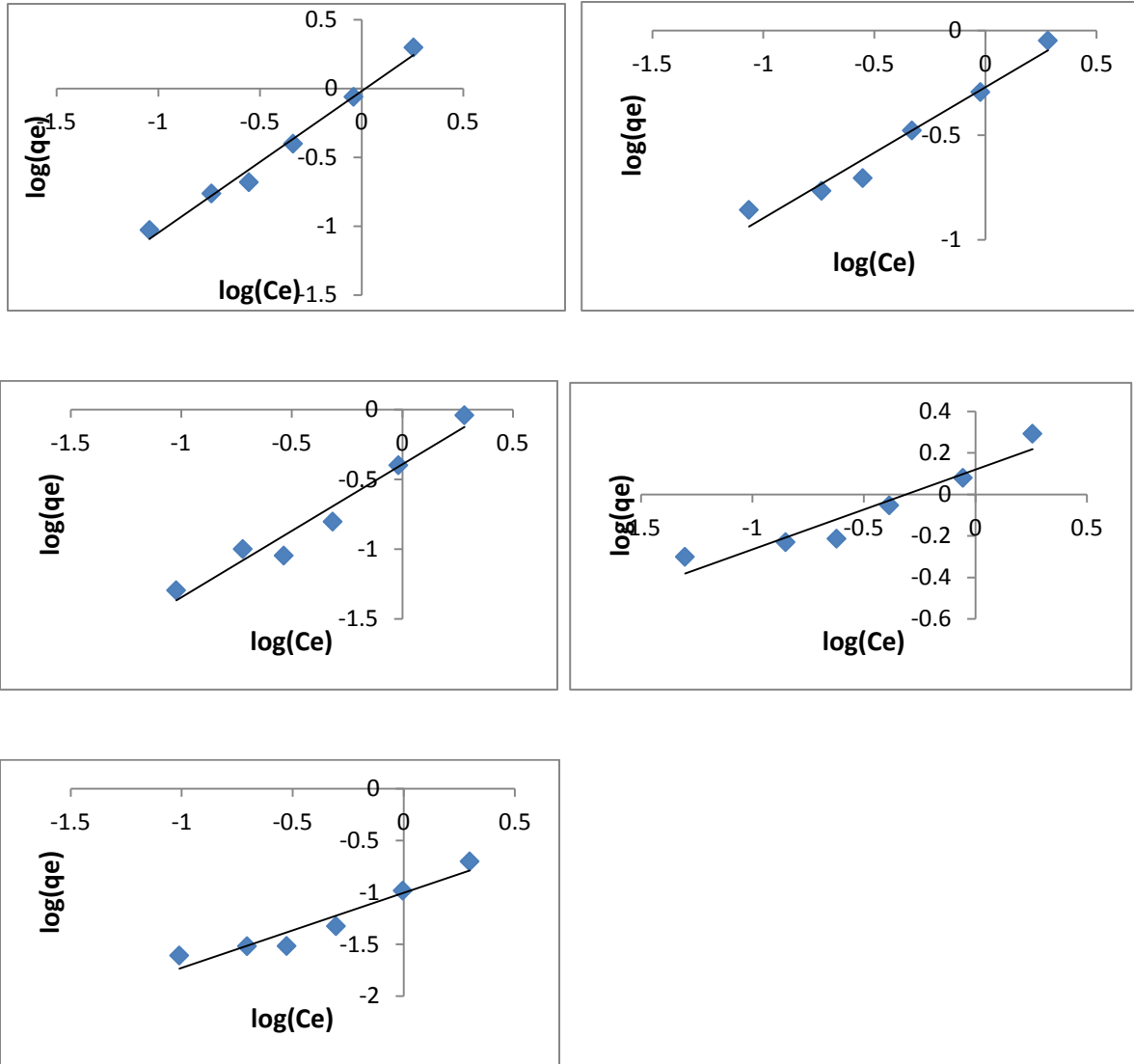
Sorpcija memantina je ispitana na 5 uzorka tla i 5 uzorka sedimenta. Uzorci Sedimenta su uzeti iz rijeke Gline, Lonje, Pakre, Petrinjčice i Studene dok su uzorci tla uzeti s područja Bruvna, Doline, Gračaca, Ljupine i Josipovca. Sorpcijski procesi su opisani pomoću tri različite sorpcijske izoterme: Linearna, Freundlichova i Jovanovićeva sorpcijska izoterma. Ispitivan je utjecaj ionske jakosti uporabom vodene otopine  $\text{CaCl}_2$  različitih koncentracija 0,1 M, 0,01 M i 0,001 M te je ispitan utjecaj pH u kiselim (pH=5) odnosno lužnatim uvjetima (pH=9) u vodenoj otopini  $\text{CaCl}_2$  koncentracije 0,01 M. Dobiveni rezultati prikazani su na Slikama 4.3.1-4.3.6 te u Tablici 4.3.1.



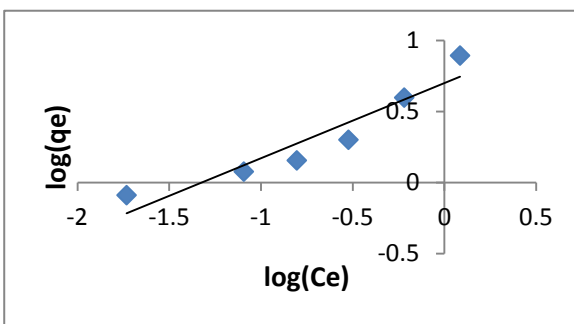
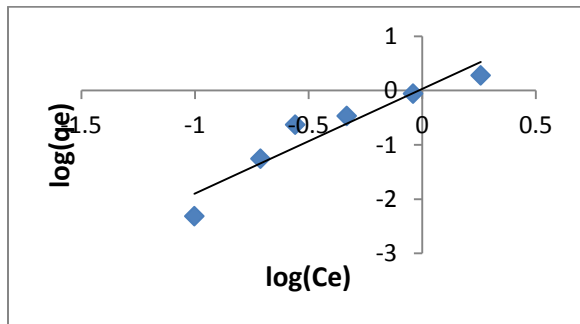
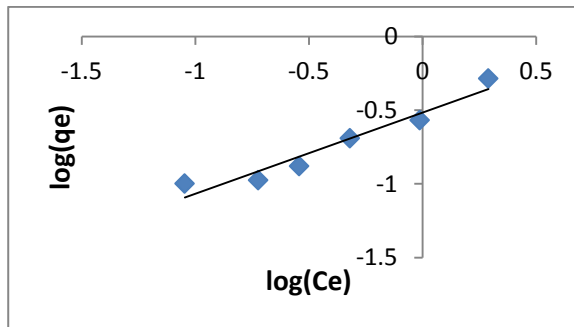
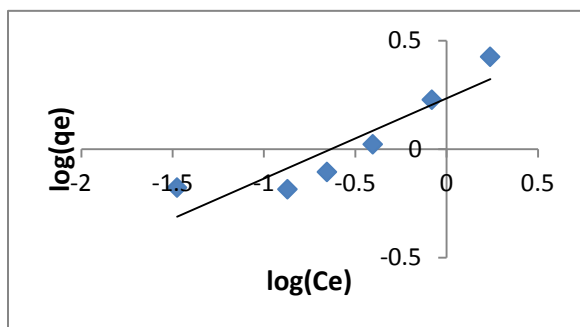
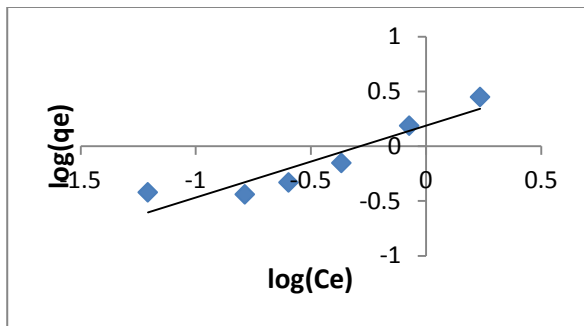
**Slika 4.3.1.** Linearne sorpcijske izoterme (s lijeva na desno) za sedimente Glina, Lonja, Pakra, Petrinjčica i Studena za otopinu pripremljenu s 0,01 M  $\text{CaCl}_2$



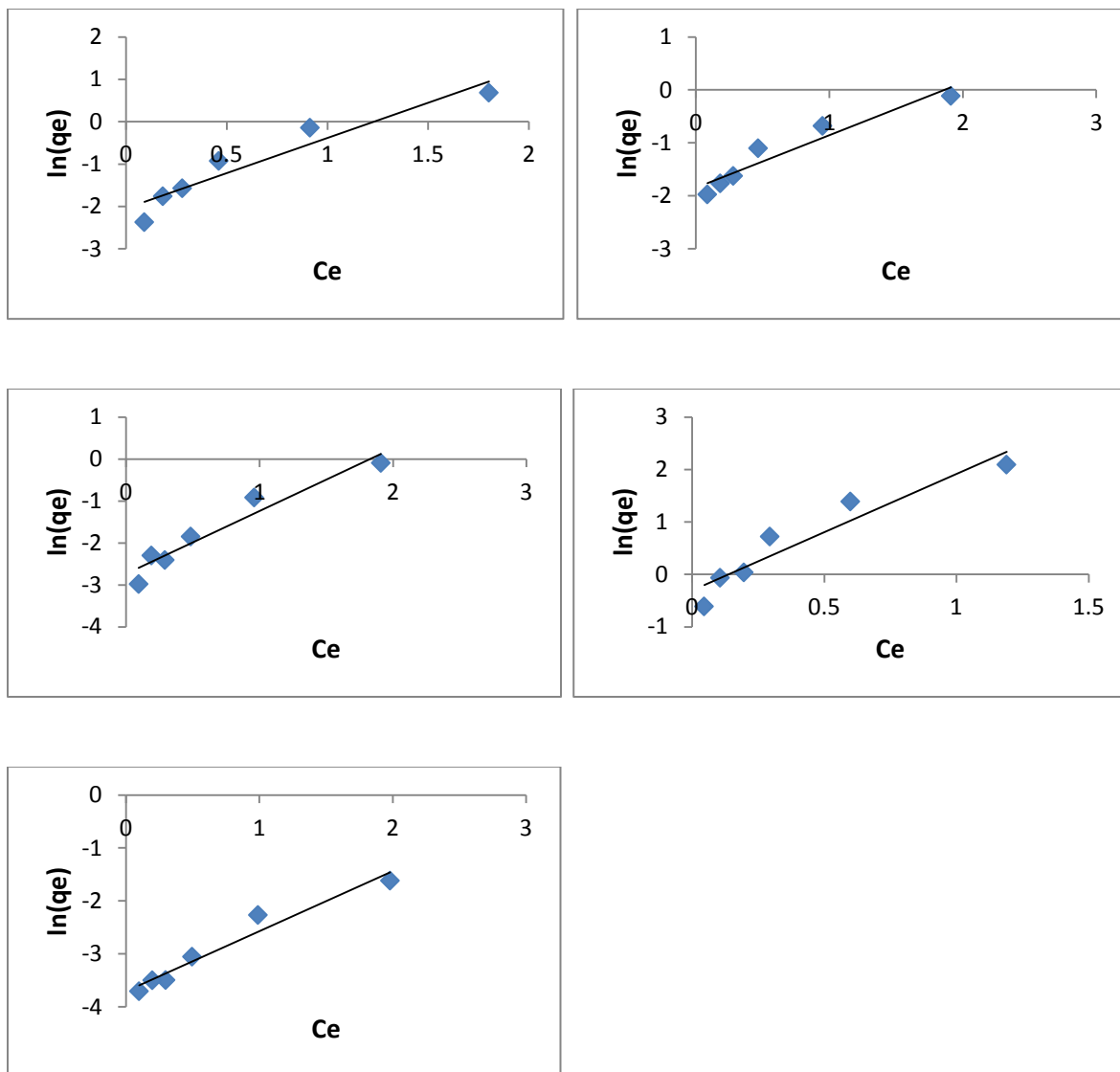
**Slika 4.3.2.** Linearne sorpcijske izoterme (s lijeva na desno) za tla Bruvno, Dolina, Gračac, Ljupina i Josipovac za otopinu pripremljenu s 0,01 M  $\text{CaCl}_2$



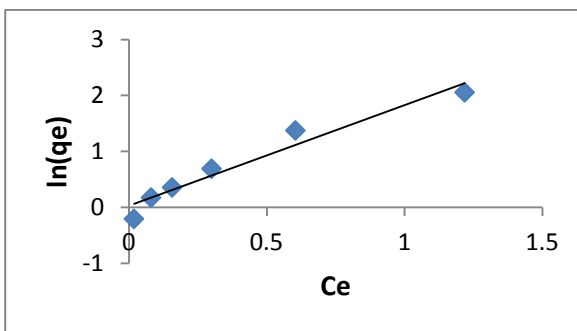
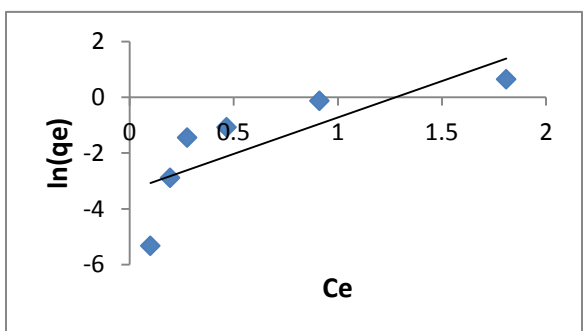
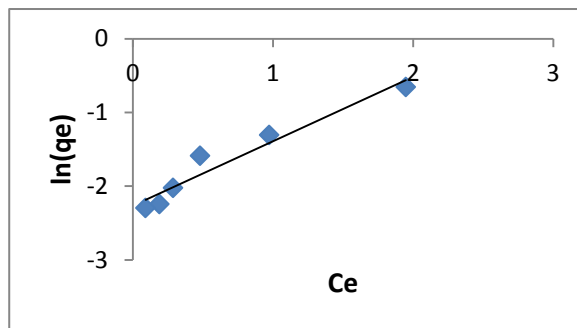
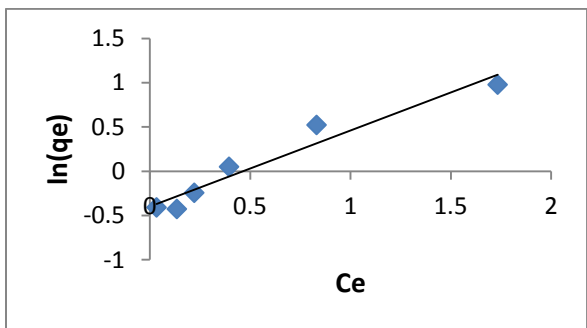
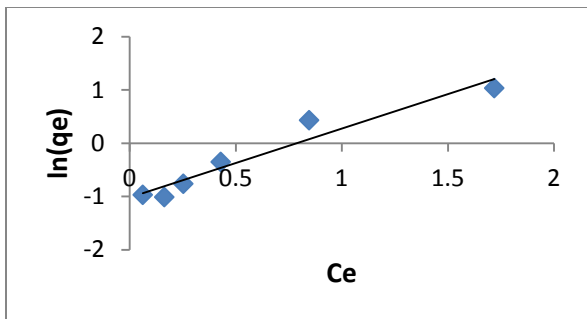
**Slika 4.3.3.** Linearizirane Freundlichove sorpcijske izoterme (s lijeva na desno) za sedimente Glina, Lonja, Pakra, Petrinjčica i Studena za otopinu pripremljenu s 0,01 M  $\text{CaCl}_2$



**Slika 4.3.4.** Linearzirane Freundlichove sorpcijske izoterme (s lijeva na desno) za tla Bruvno, Dolina, Gračac, Ljupina i Josipovac za otopinu pripremljenu s 0,01 M  $\text{CaCl}_2$



**Slika 4.3.5.** Linearizirane Jovanovićeve sorpcijske izoterme (s lijeva na desno) za sedimente Glina, Lonja, Pakra, Petrinjčica i Studena za otopinu pripremljenu s 0,01 M  $\text{CaCl}_2$



**Slika 4.3.6.** Linearizirane Jovanovićeve sorpcijske izoterme (s lijeva na desno) za tla Bruvno, Dolina, Gračac, Ljupina i Josipovac za otopinu pripremljenu s 0,01 M  $\text{CaCl}_2$



**Tablica 4.3.1.** Parametri izabranih izoterma za uzorke sedimenta i tla za uzorke pripremljene s 0,01 M otopinom kalcijeva klorida

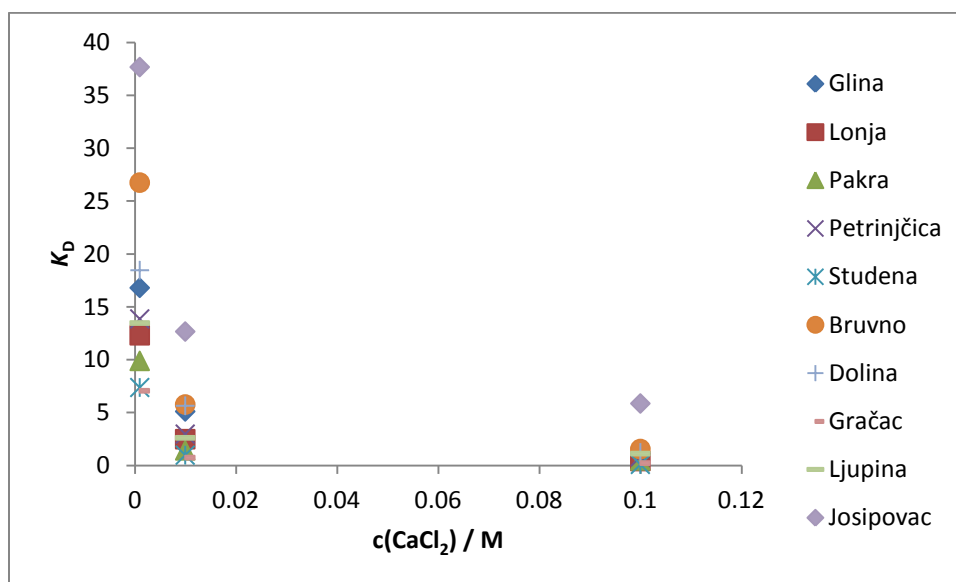
TLO	LINEARNA		FREUNDLICH			JOVANOVIĆ		
	$K_D$ (mL/g)	$R^2$	$n$	$K_F$ ( $\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	$R^2$	$q_m$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$K_j$	$R^2$
Bruvno	5,7609	0,9933	1,9463	4,8630	0,8666	1,0259	-1,7786	0,9395
Dolina	5,6438	0,9932	1,7443	5,0119	0,8936	0,9806	-1,7930	0,9187
Gračac	0,7455	0,9948	1,8591	0,9043	0,8902	0,2872	-0,9800	0,9591
Ljupina	2,6155	0,9914	1,9712	2,8210	0,8826	0,7671	-1,2443	0,9302
Josipovac	12,662	0,9919	3,2020	7,7589	0,8670	1,6793	-2,6051	0,8824
<b>SEDIMENT</b>								
Glina	5,1095	0,9932	1,8031	4,3241	0,8655	0,8887	-1,7388	0,9507
Lonja	2,4851	0,9911	1,9885	2,6823	0,8888	0,7449	-1,2166	0,9479
Pakra	1,4267	0,9917	1,8776	1,6372	0,9189	0,4858	-1,0766	0,9726
Petrinjčica	2,9658	0,9906	2,0467	3,1362	0,8894	0,8527	-1,2733	0,9422
Studena	0,9771	0,9933	1,5868	1,0290	0,8932	0,2691	-1,1573	0,9621

Na temelju dobivenih regresijskih koeficijenata  $R^2$  vidljivo je da jedino linearna izoterma opisuje proces sorpcije s  $R^2 > 0,99$  u svim slučajevima dok su rasponi regresijskih koeficijenata za Freundlichovu izotermu 0,86-0,92 i za Jovanovićevu 0,88-0,97. Vrijednosti Freundlichovog eksponenta,  $n$ , se nalaze unutar raspona od 1 do 10 što ukazuje na povoljnu sorpciju. [7] Posebno se ističe tlo Josipovac koji ima vrijednost  $n=3,2$  za razliku od ostalih uzoraka u kojih  $n$  varira između 1,59 do 2,05.

Vrijednosti koeficijenta raspodjele  $K_D$  dobivenog linearnom izotermom, adsorpcijskog kapaciteta  $K_F$  iz Freundlichove izoterme te količine maksimalne adsorbirane tvari  $q_m$  iz

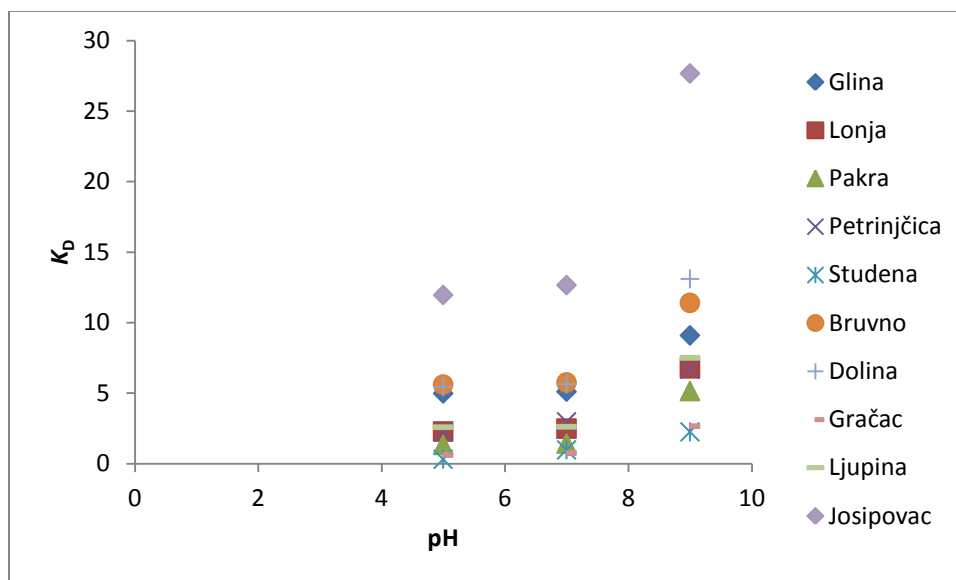
Jovanovićeve izoterme upućuju na slabije vezanje memantina na sedimente Studena i Pakra kao i za tlo Gračac. Istovremeno, spomenute vrijednosti upućuju na jače vezanje memantina na tlo Josipovac budući da su dobivene znatno veće vrijednosti (od 6 do čak 17 puta veće vrijednosti ovisеći o parametru) navedenih parametara.

Dobiveni adsorpcijski kapaciteti u Freundlichovim izotermama pokazuju slabo vezanje memantina na ispitanim tlima i sedimentima, tj. na visoku mobilnost memantina u tim tlima/sedimentima.



**Slika 4.3.7.** Ovisnost koeficijenta raspodjele o ionskoj jakosti

Porastom koncentracije otopala CaCl<sub>2</sub> raste ionska jakost otopine. Povećanjem ionske jakosti se smanjuje kapacitet sorpcije odnosno broj sorbiranih molekula memantina na površini tla/sedimenta. Smanjenje kapaciteta sorpcije je vidljivo iz smanjena vrijednosti  $K_D$  porastom  $c(\text{CaCl}_2)$ , a to je prikazano na Slici 4.3.7.



**Slika 4.3.8.** Ovisnost  $K_D$  o početnoj pH vrijednosti 0,01 M otopine  $\text{CaCl}_2$

Promatranjem koeficijenta  $K_D$  za uzorke pripremljene u vodenim otopinama  $\text{CaCl}_2$  koncentracije 0,01 M pri pH vrijednostima 5, 7 i 9 praćen je utjecaj promjene pH na sorpciju memantina. Dok su promjene koeficijenta raspodjele iz neutralnog u lužnato pH područje lako vidljive, promjena koeficijenta raspodjele iz neutralnog u kiselo pH područje je daleko manje izražena.

Iz dobivenih fizikalno-kemijskih svojstava tla/sedimenta i vrijednosti  $K_F$  se može vidjeti korelacija (vidi Tablica 3.1.1 i 3.1.2) između udjela humusa u tlu/sedimentu i adsorpcijskog kapaciteta. Po udjelu humusa adsorpcijski kapaciteti bi od najvećeg do najmanjeg trebali imati uzorak Josipovac pa Dolina, Bruvno, Ljupina, Glina, Studenac, Petrinjčica, Gračac, Lonja i Pakra.

**Tablica 4.3.2.** Pregled udjela humusa i TDS-a pojedinog tla/sedimenta

Ime uzorka	Udio humusa, %	TDS, mg/L
Josipovac	11,59	92,40
Dolina	3,95	95,87
Bruvno	3,48	73,79
Ljupina	3,08	71,62
Glina	3,00	73,92
Studena	2,77	16,90
Petrinjšica	2,51	75,00
Gračac	1,52	28,54
Lonja	1,35	81,54
Pakra	1,09	90,50

Kada se uzorci od Josipovca do Pakre poredaju po realnim  $K_F$  vrijednostima dobije se sljedeći niz: Josipovac, Dolina, Bruvno, Glina, Petrinjšica, Ljupina, Lonja, Pakra, Studena i Gračac. Nesrazmjeri između udjela humusa i  $K_F$  vrijednosti upućuju na djelovanje dodatnih faktora izuzev udjela humusa što je očekivano s obzirom na kompleksnost procesa sorpcije. Dobiveni podaci su se podijelili i promatrali u tri seta podataka. Prvi set koji sadrži Josipovac, Dolinu i Bruvno ima očekivane vrijednosti  $K_F$  u skladu s udjelima humusa tih uzoraka.

Ljupina, Glina, Studena i Petrinjšica se iskazuju po tome da Ljupina i Studena imaju niže vrijednosti  $K_F$  nego što bi njihovi udjeli humusa uvjetovali. Sediment Studena se isticao po svom izuzetno niskom pH od 3,92 u otopini 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  u usporedbi s ostalim tlima i sedimentima. Ljupina također ima kiseli pH od 5,75 u otopini 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  čineći ovo drugim najkiselijim uzorkom. Dok Glina i Petrinjšica imaju pH od 6,97 odnosno 7,15 pri istim uvjetima. Iz već priloženih dijagrama (vidi Sliku 4.3.5) vidljivo je smanjenje sorpcije smanjenjem pH.

No sam utjecaj pH ne objašnjava nesuglasice između dobivenih i očekivanih  $K_F$  vrijednosti Gračaca, Lonje i Pakre. Sva tri uzorka imaju gotovo identičan pH od  $7,15 \pm 0,04$ . Zbog toga se ponovno razgledala moguća korelacija između jednog od fizikalno-kemijskih svojstava tla/sedimenta i  $K_F$  vrijednosti dobivenih uzoraka. Udio ukupno otopljenih tvari (TDS)<sup>4</sup> je pokazao manje izraženu korelaciju od humusa gdje uzorci s većim  $K_F$  nego što bi to njihov udio humusa predvidio imaju veću količinu TDS-a, a uzorci s  $K_F$  manjim od onog koji bi njihov udio humusa predviđao imaju manju količinu TDS-a. U skladu s tim Ljupina i Studena imaju treći najniži odnosno najniži udio TDS-a, a Pakra i Lonja imaju veće udjele TDS-a od Gračaca i time veće vrijednosti  $K_F$ .

**Tablica 4.3.3.** Ovisnost humusa, TDS-a i pH na  $K_F$

	TDS, mg/L	pH	Udio humusa, %	$K_F$
Glina	73,92	6,97	3,00	4,3241
Petrinjšica	75,80	7,15	2,51	3,1362
Ljupina	71,62	5,75	3,08	2,8210
Lonja	81,54	7,19	1,35	2,6823
Pakra	90,56	7,22	1,09	1,6372
Studena	16,90	3,92	2,77	1,0290
Gračac	28,54	7,25	1,52	0,9043

Crvenom bojom (vidi Tablicu 4.3.3) su označeni vrijednosti TDS-a i pH koje su mogući uzrok manjoj konačnoj vrijednosti  $K_F$  u usporedbi s drugim uzorcima sličnih udjela humusa. Ljupina ima manji TDS od Gline i Petrinjšice te niži pH pa zato usprkos većem udjelu humusa od ta dva uzorka ipak ima manji konačni  $K_F$ . Isto tako je TDS uzorka Gračac znatno manji od TDS vrijednosti Lonje i Pakre. Uzorak Studena ima i znatno niži TDS od ostalih uzoraka i daleko najniži pH od svih uzoraka pa zato ima značajno manji  $K_F$  od uzorka Petrinjšica, Lonja i Pakra usprkos većem udjelu humusa.

<sup>4</sup> eng. Total dissolved solids

Na osnovu svih eksperimentalno dobivenih rezultata i određenih koeficijenata sorpcije memantina vidljivo je da je proces sorpcije na tlo/sediment iznimno složen proces koji ovisi o nizu faktora kao npr. o fizikalno–kemijskim karakteristikama tla/sedimenta, ali i o fizikalno–kemijskim karakteristikama ispitivane molekule, u ovom slučaju memantina.

Termodinamički parametri sorpcije također su bitni pokazatelji mehanizma sorpcije memantina na ispitivana tla i sedimente. Za određivanje promjene Gibbsove energije pri sorpciji memantina se koristila formula:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (4-1)$$

gdje je  $R$  opća plinska konstanta koja iznosi 8,314 J/K mol,  $T$  temperatura u kelvinima (K) i  $K_D$  koeficijent sorpcije dobiven iz nagiba linearne izoterme. Za račun se pretpostavljala temperatura od 298 K. Dobiveni rezultati dani su u Tablicama 4.3.3 i 4.3.4.

**Tablica 4.3.4.** Ovisnost promjene Gibbsove energije adsorpcije o ionskoj jakosti (pH 7,0)

SEDIMENT	$\Delta G$ , kJ/mol		
	0,1 M	0,01 M	0,001 M
Glina	-0,27	-4,04	-6,99
Lonja	2,16	-2,26	-6,22
Pakra	1,83	-0,88	-5,68
Petrinjšica	0,45	-2,69	-6,51
Studena	5,82	0,06	-4,95
<b>TLO</b>			
Bruvno	-1,09	-4,34	-8,14
Dolina	-0,52	-4,29	-7,22
Gračac	3,69	0,73	-4,84
Ljupina	-0,28	-2,38	-6,44
Josipovac	-4,38	-6,29	-8,99

**Tablica 4.3.5.** Ovisnost promjene Gibbsove energije adsorpcije o pH ( $c(\text{CaCl}_2) = 0,01 \text{ M}$ )

SEDIMENT	$\Delta G, \text{ kJ/mol}$		
	pH 5	pH 7	pH 9
Glina	-3,98	-4,04	-5,47
Lonja	-2,04	-2,26	-4,73
Pakra	-0,71	-0,88	-4,06
Petrinjčica	-2,02	-2,69	-4,71
Studena	2,91	0,06	-2,01
<b>TLO</b>			
Bruvno	-4,27	-4,34	-6,03
Dolina	-4,19	-4,29	-6,37
Gračac	1,22	0,73	-2,42
Ljupina	-2,35	-2,38	-4,99
Josipovac	-6,15	-6,29	-8,22

Negativne vrijednosti Gibbsove energije označavaju spontane procese adsorpcije. Iz dobivenih podataka se vidi da proces sorpcije postaje spontaniji, tj. energetski povoljniji s padom koncentracije otopine  $\text{CaCl}_2$ . Pri koncentraciji 0,1 M kod gotovo svih sedimenata osim sedimenta Glina proces sorpcije nije spontan pri temperaturi 298 K. S uzorcima tla je situacija u potpunosti drugačija; memantin se u svim uzorcima tla pri ionskoj jakosti od 0,1 M sorbira spontano izuzev tla Gračac. Što se tiče spontanosti procesa sorpcije memantina o pH vrijednosti, vidljivo je da je sorpcija memantina spontani proces pri svim pH vrijednostima za sve ispitivane uzorke izuzev sedimenta Studena i tla Gračac pri nižim pH vrijednostima.

Ovo je u skladu s prijašnjim rezultatima u kojima su s porastom pH koeficijenti sorpcije također primjetljivo rasli.



# 5. Zaključak

Sorpcija memantina je egzotermni proces vezanja memantina na čvrste površine proučavanih tla/sedimenta. Korišteni modeli adsorpcijskih izoterma nisu svi bili jednako prikladni za opisivanje sorpcije memantina. Dok su svi regresijski koeficijenti za linearnu metodu  $> 0,99$ , Freundlichova izoterma pokazuje regresijski koeficijent u vrijednosti od  $0,86-0,92$ , a Jovanovećeva izoterma ima regresijske koeficijente u rasponu od  $0,88-0,97$ .

Koeficijent raspodjele memantina smanjuje se s porastom ionske jakosti u otopini konstantne pH vrijednosti te su najmanje vrijednosti dobivene u  $0,1\text{ M}$  otopini kalcijeva klorida  $\text{CaCl}_2$ , a najveće u  $0,001\text{ M}$  otopini  $\text{CaCl}_2$ .

Koeficijent raspodjele  $K_D$  memantina povećava se s porastom pH-vrijednosti. Najviše vrijednosti dobivene su za  $\text{pH}=9,0$ , a najmanje za  $\text{pH}=5,0$ . Promjena koeficijenta raspodjele u ovisnosti o pH je bila izraženija za promjenu iz neutralnog u bazično pH područje nego što je bila za promjenu iz neutralnog u kiselo.

Tlo Josipovac se pokazalo uzorkom s najvećim koeficijentom raspodjele ( $K_D=12,662$ ) dok sediment Studena ( $K_D=0,9771$ ) i tlo Gračac ( $K_D=0,7455$ ) imaju najmanje koeficijente raspodjele. Moguća je povezanost udjela humusa i TDS-a s obzirom na njihovu korelaciju s porastom adsorpcijskog kapaciteta tla/sedimenta uz već navedene faktore ionske jakosti i pH. Adsorpcijski kapacitet za nijedan od uzoraka nije bio značajno velik te se memantin čini jako mobilnom supstancom u tlu/sedimentu.

Vrijednosti Freundlichovog eksponenta,  $n$ , se nalaze unutar raspona od 1 do 10 što ukazuje na povoljnu adsorpciju. Posebno se ističe tlo Josipovac koji ima vrijednost  $n=3,2$  za razliku od ostalih uzoraka u kojih  $n$  varira između  $1,59$  do  $1,97$ .

Pseudokinetički model 2. reda se pokazao boljim za opis kinetike sorpcije memantina od pseudokinetičkog modela 1. reda. Ovo je vidljivo iz grafičkih prikaza, ali i iz regresijskih koeficijenata dvaju modela. Pseudokinetički model ima regresijske koeficijente od  $0,99$  do  $1,00$ . Kinetičkom analizom desorpcije je vidljivo da međučestična difuzija i vanjska difuzija imaju znatan utjecaj pri većim koncentracijama memantina, ali opadanjem koncentracije međučestična difuzija počinje biti odlučujući faktor u brzini sorpcije. Gibbsova energija adsorpcije pokazuje da se radi o fizikalnoj adsorpciji (mala promjena Gibbsove energije pri svim

uvjetima) te da je proces spontan u većini slučajeva. Promjena Gibbsove energije je veća od nule jedino (tj. proces adsorpcije je nespontan) za tlo Gračac i sediment Studena pri pH 5 i 7 s općenitim trendom pada i promjene Gibbsove energije s porastom pH. Sorpcija je bila spontana za sve sedimente osim Gline i tla Gračac u 0,1 M otopini  $\text{CaCl}_2$ . U slučaju sedimenta Studene i tla Gračac promjena Gibbsove energije je ponovno veća od 0 i u slučaju 0,01 M otopine  $\text{CaCl}_2$ , tj. proces sorpcije nije spontan. Padom ionske jakosti proces sorpcije memantina postaje spontaniji.

# **6. Literaturni izvori**

[1] K. Kummerer, Pharmaceuticals in the Environment, Annual Review of Environment and Resources, 2010., str. 57–60.

[2] A. B.A. Boxall, The environmental side effects of medication, EMBO Reports, Volume 5 Issue 12, 2004, str. 1110–1116.

[3] Osnovna svojstva memantina

<https://www.drugbank.ca/drugs/DB01043> (srpanj 2018.)

[4] Opće informacije o memantinu i njegovom djelovanju

<http://drugdetails.com/memantine/> (lipanj 2018)

[5] K. Košutić, Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.

[6] J. Macan, D. Dolar, I. Brnardić, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2018.

[7] M. R. Samarghandi, M. Hadi, S. Moayedi, F. Barjasteh Askari, Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon, J. Environ. Health. Sci. Eng. **6**(4) (2009) 285-294.

[8] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal **156** (2010) 2–10.

[9] Prof. S. M. Gawande, N. S. Belwalkar, A. A. Mane, International Journal of Engineering Research **6**(6) (2017) 312-316.

[10] A. Glavač, Utjecaj pH na sorpciju albendazola, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.

[11] D. Blažek, Sorpcija sulfametazina na prirodna tla, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.

[12] I. Šimić, Sorpcija ciprofloksacina na prirodne sedimente, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.

[13] C. Theivarasu, S. Mysamy, Equilibrium and Kinetic adsorption studies of Rhodamine-B from aqueous solutions using cocoa (*Theobroma cacao*) shell as a new adsorbent, International Journal of Engineering Science and Technology **2**(11) (2010) 6284-6292.

[14] B. Chandrasekaran, K. Annadurai E. Somasundaram, A textbook of Agronomy, New Age International (P) Ltd., Publishers, New Delhi, 2010, str. 238-241.

[15] Slika slojeva tla

<http://www.enchantedlearning.com/geology/soil/> (pristup srpanj 2018.)

[16] G. Nichols, Sedimentology and Stratigraphy, Second Edition, Wiley-Blackwell, Chicester, United Kingdom, 2009, str. 2-6.

[17] A. Glavač, Utjecaj pH na sorpciju Albendazola, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.

# 7. Životopis

Prvih pet razreda osnovne škole sam završio u Njemačkoj, a zadnja tri u OS Bariša Granića Meštra u Baškoj Vodi. Srednju školu sam pohađao u Makarskoj. 2012. godine završio sam smjer Opće Gimnazije u SŠ Fra Andrija Kačić Miošić te iste godine upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije. U početku sam pohađao preddiplomski studij Kemijskog Inženjerstva, nakon čega sam se od akademske godine 2015./16. prebacio na prediplomski studij Primijenjena Kemija. Stručnu praksu u sklopu prediplomskog studija sam odradio na analitičkom odjelu TAPI-a u PLIVA-i.

Od stranih jezika tečno govorim njemački i engleski.