

# Sorpcija deksametazona na otpadni mulj

---

Mateša, Sarah

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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:149:520506>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sarah Mateša

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Sarah Mateša

**SORPCIJA DEKSAMETAZONA NA OTPADNI MULJ**

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. Ivan Brnardić, viši znan. suradnik Metalurškog fakulteta

Zagreb, rujan 2015.

*Ovaj završni rad izrađen je na Zavodu za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, akademske godine 2014./2015.*

*Željela bih se iskreno zahvaliti svojoj mentorici izv. prof. dr.sc. Dragani Mutavdžić Pavlović, na strpljenju, pomoći i trudu tokom izrade ovog rada. Također se zahvaljujem tehničarkama Zavoda za analitičku kemiju Slavici Kos i Tanji Ivančić na pruženoj pomoći i korisnim savjetima tijekom rada u laboratoriju.*

*Zahvaljujem se svojoj mami, djedu, prijateljima i svima koji su mi kroz ove tri godine studija na bilo koji način pomogli i bili velika podrška.*

## SAŽETAK

### Sorpcija deksametazona na otpadni mulj

Humani i veterinarski farmaceutici se danas proizvode i koriste u sve većim količinama te samim time dospijevaju u okoliš. Zbog svojih fizikalnih i kemijskih svostava mnogi od njih prolaze kroz sve prirodne filtre i postrojenja za obradu otpadnih voda i tako dospijevaju u podzemne i površinske vode čime može doći do zagađenja izvora pitke vode.

S obzirom da su farmaceutici prepoznati kao potencijalna opasnost za ljude i okoliš, javlja se potreba za sve većim ispitivanjem farmaceutika, ali i nalaženjem analitičkih metoda njihovog određivanja kao i metoda njihova uklanjanja iz okoliša.

Jedan od mogućih procesa koji bi se mogao koristiti za uklanjanje farmaceutika iz okoliša je sorpcija. Stoga su u ovome radu određivani koeficijenti sorpcije farmaceutika deksametazona na otpadni mulj, u svrhu ispitivanja običnog i toplinski obrađenog neutralizacijskog mulja, nastalih kao proizvodni otpad u procesu neutralizacije sulfatno kisele kupke, kao mogućih sorbensa za uklanjanje farmaceutika iz okoliša.

Za određivanje preostalog deksametazona u vodi nakon sorpcije korištena je UV/VIS spektrofotometrija, a uzorci su analizirani na valnoj duljini 242 nm.

Linearnom regresijom primjenom lineariziranih modela Freundlichove, Langmuirove i Dubinin- Radushkevichove izoterme određeni su koeficijenti sorpcije deksametazona na otpadni mulj. Također su ispitani utjecaji temperature i pH vrijednosti na proces sorpcije.

## **ABSTRACT**

### **Sorption of dexamethasone in waste sludge**

Human and veterinary pharmaceuticals are now manufactured and used in more increasing quantities and therefore get in the environment. Because of their physical and chemical properties, many of them go through all of the natural filters and plants for waste water treatment and then reach the groundwater and surface water, which can lead to pollution of drinking water sources. Since the pharmaceuticals are identified as a potential danger to people and the environment, there is a need for increased testing of pharmaceuticals, but also finding the analytical methods of their determination and methods of their removal from the environment.

One of the possible processes which may be used for removal of pharmaceuticals from the environment is sorption. Therefore, in this paper are determined sorption coefficients of pharmaceutical dexamethasone to sewage sludge, in order to test an ordinary and heat-treated neutralization sludge, which occurred as production waste in the process of neutralization of acid sulphate baths, as well as potential sorbent for the removal of pharmaceuticals in the environment.

To determine the residual dexamethasone in water after the sorption is used UV/VIS spectrophotometry, and the samples were analyzed at wavelength 242 nm.

Sorption coefficients of dexamethasone were determined using the linear regression of linearized Freundlich, Langmuir and Dubinin- Radushkevich sorption models. It was also determined the effect of temperature and pH on sorption process.

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Farmaceutici .....	2
2.1.1. Podjela Farmaceutika .....	2
2.1.1.1. Glukokortikosteroidi .....	2
2.1.1.1.1. Deksametazon .....	3
2.2. Farmaceutici u okolišu.....	4
2.2.1. Određivanje farmaceutika .....	5
2.2.2. Analitičke metode određivanja farmaceutika .....	6
2.3. Sorpcija .....	7
2.3.1. Sorpcijske izoterme .....	7
2.3.2. Sorpcija farmaceutika .....	12
2.4. Mulj .....	13
2.4.1. Nastajanje otpadnog mulja .....	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	15
3.1. Materijali .....	15
3.1.1. Kemikalije .....	15
3.1.2. Deksametazon .....	15
3.1.3. Mulj .....	16
3.2. Instrumenti .....	17
3.2.1. Analitička vaga .....	17
3.2.2. pH- metar .....	17
3.2.3. Mućkalica .....	18
3.2.4. UV/VIS spektrofotometar .....	18
3.3. Metode rada .....	19
3.3.1. Priprava standardne otopine deksametazona .....	19
3.3.2. Određivanje sorpcije mućkanjem .....	19
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	21
4.1. Utjecaj temperature na sorpciju .....	21
4.2. Utjecaj pH vrijednosti na sorpciju deksametazona .....	28
5. ZAKLJUČAK .....	37
6. LITERATURA .....	38
7. ŽIVOTOPIS .....	40



# 1. UVOD

Farmaceutici su biološki aktivni spojevi koji se koriste u humanoj medicini za potrebe liječenja raznih bolesti, a uz humane je i sve veća upotreba veterinarskih farmaceutika koji se osim za liječenje koriste i kao promotori rasta. Iako u malim količinama, farmaceutici se pojavljuju u okolišu gdje dospjevaju preko izlučevina, nepropisnim odlaganjem lijekova i otpadnim vodama iz proizvodnih procesa kao i aktivnim muljem koji je produkt obrade komunalnih voda.

Farmaceutici se svrstavaju u skupinu «novih» zagađivala, kontinuirano se unose u okoliš, ali se o njihovom utjecaju i sudbini relativno malo zna zbog čega se nastoje razviti nove analitičke metode određivanja farmaceutika i njihovih metabolita, pomoću kojih bi se mogao procijeniti njihov utjecaj na okoliš.

Cilj ovoga rada je odrediti koeficijente sorpcije farmaceutika deksametazona na otpadni mulj. Korišteni su obični i toplinski obrađeni neutralizacijski mulj, nastali kao proizvodni otpad u postupku neutralizacije sulfatno kisele kupke kao mogući potencijalni sorbensi za uklanjanje farmaceutika deksametazona iz voda.

Za opisivanje adsorpcijskih izoterma korišten je Linearni, Freundlichov, Langmuirov i Dubinin-Radushkevichev model. Također je ispitan utjecaj temperature i pH vrijednosti na sorpciju deksametazona na otpadni mulj.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. FARMACEUTICI [1]

Farmaceutici su svi terapijski lijekovi koji su namijenjeni ljudima te veterinarski lijekovi i dodaci prehrani. U Europskoj uniji se za ljudsku medicinu koristi oko 3000 različitih farmaceutski aktivnih spojeva. Većina farmaceutika su mali organski spojevi, malih molekulskih masa, topljivi u vodi, da bi bili bioraspoloživi i biološki aktivni. Razvijeni su tako da već u malim dozama postižu određene farmakološke i fiziološke učinke pa zbog svojih svojstava često uzrokuju nenamjerne posljedice po živi svijet.

Potrošnja im se povećala posljednjih godina i bit će sve veća zbog povećanja broja i starosti stanovništva, rasta potrošnje, širenja potencijalnih tržišta, istjecanja patenata, novih dobnih skupina, itd.

#### 2.1.1. Podjela farmaceutika

Nekoliko je grupa farmaceutika koji se pojavljuju u okolišu, npr. hormoni, antibiotici, analgetici, beta-blokatori, antidepresivi, diuretici, itd. Iako antibiotici nisu najčešći farmaceutici koji se javljaju u okolišu, a i javljaju se u izrazito niskim koncentracijama, predstavljaju glavnu prijetnju stvaranju otpornosti bakterijskih vrsta, a time i njihova prisutnost u okolišu predstavlja glavnu brigu.

U ovome radu analiziran je farmaceutik iz grupe hormona (glukokortikosteroida) deksametazon.

#### 2.1.1.1. Glukokortikosteroidi [2]

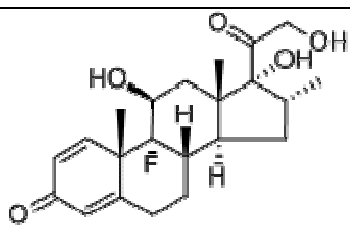
Glukokortikosteroidi su grupa steroidnih hormona koji se vežu na glukokortikoidni receptor koji je prisutan u gotovo svakoj stanici kralježaka. Njihov naziv proizlazi iz njihove uloge u regulaciji metabolizma glukoze, sinteze u kori nadbubrežne žlijezde i njihove strukture steroida. Koriste se u medicini za liječenje bolesti uzrokovanih velikom aktivnošću imunološkog sustava te spadaju u skupinu najučinkovitijih i najprimjenjivijih protuupalnih lijekova odnosno imaju jako protuupalno i imunosupresivno djelovanje.

Dijele se na prirodne i sintetske glukokortikosteroide. Glukokortikosteroidi prirodnog podrijetla su kortizon i kortizolon (hidrokortizon), a njihovo djelovanje je slabije od djelovanja polusintetskih i sintetskih kao što je deksametazon.

### 2.1.1.1.1. Deksametazon

Deksametazon je potencijalni sintetski predstavnik glukokortikoidne klase steroidnih hormona. Koristi se u liječenju mnogih autoimunih bolesti, za različite upalne reakcije kao što su alergije i kožne bolesti te smanjuje djelovanje imunološkog sustava. Također se koristi kao terapijsko sredstvo u veterinarskoj praksi za liječenje širokog spektra bolesti kod domaćih životinja. U nekim europskim zemljama glukokortikoidi se ilegalno koriste kao promotori rasta, iako je njihova svrha prvenstveno terapijska. [3]

**Tablica 1.** Karakterizacija i svojstva deksametazona

Generičko ime	Deksametazon
CAS broj	50-02-2
Molekulska formula	$C_{22}H_{29}FO_5$
Strukturna formula	
Naziv prema IUPAC nomenklaturi	(11 $\beta$ ,16 $\alpha$ )-9-fluoro-11,17,21-trihidroksi-16-metilpregna-1,4-dien-3,20-dion
Svojstva	bez mirisa, bijeli/prljavo bijeli kristalni prah, blago gorkog okusa
$M$ , $g\ mol^{-1}$	392,46
Vrijeme poluraspada, min	190
Temperatura tališta	262-264 °C
Stabilnost	stabilan, zapaljiv, osjetljiv na svjetlost
Reaktivnost	netopiv u vodi, ne reagira sa snažnim oksidirajućim agensima, jakim bazama i kiselim kloridima.
Bioraspoloživost	80-90%

## 2.2. FARMACEUTICI U OKOLIŠU

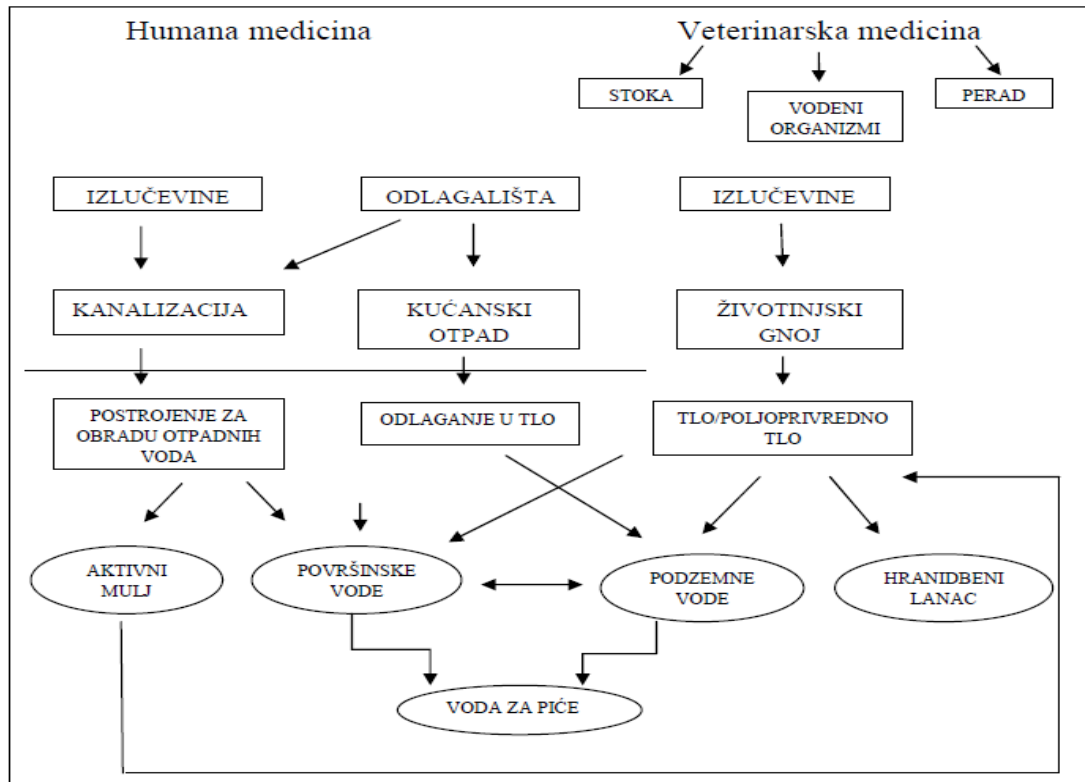
Farmaceutski aktivni spojevi su složene molekule sa različitim fizikalno-kemijskim i biološkim svojstvima, kao i funkcionalnostima. Oni se razvijaju i koriste zbog svoje specifične biološke aktivnosti, a osobito zbog karakteristične ionske prirode. Farmaceutici se mogu klasificirati prema učincima, odnosno svrsi (antibiotici, antihelmintici ili antiparazitici, anestetici, analgetici, antihistaminici), ali i prema kemijskoj strukturi koja se uglavnom odnosi na podskupine i aktivne supstance farmaceutika. [4]

Danas se farmaceutici proizvode i koriste u velikim količinama, a njihova primjena i raznolikost je svakim danom sve veća. Tone farmaceutski aktivnih spojeva se godišnje upotrijebi u humanoj medicini za dijagnozu, liječenje i prevenciju bolesti. Uz humane, sve je veća potrošnja veterinarskih farmaceutika, koji se osim za liječenje koriste i kao promotori rasta. [5]

Kao potencijalni zagađivači okoliša, prvi put su identificirani u ranim 1970-im. Međutim, tek je prisutnost mjerljivih razina farmaceutika u vodenim sustavima velikih europskih gradova u kasnim 90-im rezultirala porastu pozornosti javnosti, znanstvenih istraživanja i regulatornih zakonskih aktivnosti. [6] Farmaceutici se ubrajaju u skupinu tzv. «novih» zagađivala, odnosno to su ona zagađivala za koja ne postoji zakonska regulativa o njihovom ispuštanju u okoliš, ali su potencijalni kandidati za listu zagađivala. [7] Farmaceutici se kontinuirano unose u okoliš, ali se o njihovoj sudbini i utjecajima relativno malo zna. Manjak znanja je rezultirao nastojanjima da se razviju nove analitičke metode kojima bi se dobio uvid o prisutnosti i koncentracijama farmaceutika u okolišu pomoću kojih bi se mogao procijeniti njihov utjecaj na okoliš. [6]

Na Slici 1 prikazani su glavni putovi transporta farmaceutika u okolišu. Najveće količine farmaceutika se u okoliš unose otpadnim vodama iz proizvodnih procesa, životinjskim izlučevinama, nepropisnim odlaganjem lijekova ali i aktivnim muljem kao produktom obrade otpadnih voda zagađenih spomenutim tvarima. Najveći izvor zagađivanja su životinjske izlučevine koje se koriste kao gnojivo na poljoprivrednim površinama te na taj način farmaceutici i njihovi metaboliti mogu zagađivati podzemne vode ili ući u hranidbeni lanac. Farmaceutici također mogu dospjeti u tlo i gnojenjem poljoprivrednih površina aktivnim muljem koji je produkt obrade komunalnih otpadnih voda. U toku obrade farmaceutici se ili sorbiraju na aktivni mulj ili ostaju u otpadnoj vodi kojom dospijevaju u površinske vode.

Važan izvor farmaceutika su i ribogojilišta zbog upotrebe antibiotika koji se koriste kao dodatak hrani i dodaju se direktno u vodu, a njihova količina se izjednačila s količinom potrošnje farmaceutika u humanoj medicini. Farmaceutici, također veliku primjenu nalaze u agrikulturi i tako direktno dospijevaju u vodu i sediment. [4]



Slika 1. Glavni tokovi humanih i veterinarskih lijekova u okolišu [4]

### 2.2.1. Određivanje farmaceutika [8]

Moderni sanitarni čvorovi rezultiraju velikim količinama otpada, iz industrijske kanalizacije kao i iz domaćinstava, koji se prikuplja i tretira u postrojenjima za obradu otpadnih voda (WWTPs). S obzirom na porast primjene otpadnog mulja kao gnojiva i dopune tlu, kao i zbog nedostatka informacija o prisutnosti pojedinih kemijskih spojeva u mulju, neke svjetske istraživačke institucije odlučile su provesti detaljna istraživanja mulja, odnosno, otpada općenito. Fizikalno-kemijska svojstva (dobra topljivost u vodi i slaba razgradljivost) nekih farmaceutika omogućuju njihov prolaz kroz sve prirodne filtre i postrojenja za obradu voda, te na taj način ugrožavaju sustav opskrbe pitkom vodom. Zbog velikog broja spojeva kojima treba dodati ogroman broj izlučenih metabolita potrebno je razviti veliki broj analitičkih metoda za određivanje navedenih tvari u okolišu. Činjenica da farmaceutici nisu na

listi zagađivala, rezultirala je slabijim istraživanjima njihove prisutnosti u okolišu. Stoga se analitičke metode njihova određivanja u složenim maticama poput otpadnih voda i posebice sedimenta tek odnedavno razvijaju. Važno je razviti takve metode analize kojima će se omogućiti određivanje različitih grupa ovih spojeva u jednom koraku.

### **2.2.2. Analitičke metode ispitivanja farmaceutika [8]**

Zajednička značajka većine sustavnih praćenja farmaceutika u okolišu pa tako i u otpadnom mulju je korištenje višekomponentne analitičke metodologije odnosno postupka kojim se u jednoj analizi istovremeno provodi odjeljivanje, kvantifikacija i identifikacija više analita. Kada se koriste kromatografske tehnike vezane sa spektrometrijom masa tada je u okviru jedne analize moguće provesti kvalitativnu i kvantitativnu analizu, a broj farmaceutika koji je moguće obuhvatiti metodom ograničen je mogućnošću odijeljivanja unutar jedne analize te osjetljivosti i selektivnosti primijenjenog analitičkog postupka. Specifična detekcija je analitičko određivanje bazirano na specifičnoj reakciji odgovora povezanog s kemijskom karakteristikom molekule koja je pobuđena od strane određenog tipa zračenja. Zbog prevelikih razlika u fizikalno-kemijskim svojstvima poput topljivosti, logaritamskoj vrijednosti koeficijenta razdjeljenja oktanol – voda ( $\log K_{ov}$ ), hlapljivosti, konstante ionizacije ( $pK_k$ ) te kromatografskim svojstvima nije moguće obuhvatiti sva poznata zagađivala jednom univerzalnom višekomponentnom metodom.

Za određivanje farmaceutika u okolišu uobičajene instrumentalne tehnike su plinska i tekućinska kromatografija. Tekućinska kromatografija (HPLC) se intenzivno koristi u laboratoriju za kvantificiranje lijekova i povezanih komponenti te je najučinkovitija od svih metoda određivanja.

Osim tekućinske i plinske kromatografije, tankoslojna kromatografija (TLC) može biti najpogodniji i najjeftiniji način za identifikacijsko testiranje jer zahtijeva samo osnovnu opremu, reagens, i tehnike te je vrlo brza metoda.

Farmaceutici se još mogu identificirati i određivati spektrometrijskim metodama poput infracrvene spektroskopije, UV spektroskopije, talištem, diferencijalnim skeniranjem kalorimetrom i mnogim drugima.

## 2.3. SORPCIJA [9]

Proces u kojem se tvari vežu s čvrstom fazom naziva se sorpcijom. Razlikujemo adsorpciju kada molekule prodru u unutrašnjost čvrste matrice i adsorpciju kod koje su molekule vezane na površinu. Adsorpcija je proces prijenosa masa nakupljanjem tvari na granici dviju faza: tekućina-tekućina, plin-tekućina, plin-krutina ili tekućina-čvrsta matica.

Tvar koja se adsorbira naziva se adsorbat, a tvar na kojoj se vrši adsorpcija adsorbens.

Sorpcija je vrlo važan proces jer utječe na sudbinu kemikalija, a time i na njihov utjecaj na okoliš. Prijenos određene molekule u porozne medije poput tala i sedimenata ovisi o afinitetu te molekule prema sorpciji na različite komponente čvrste matrice, a općenito se prijenos neke otopljene molekule u okolišu razlikuje od kretanja iste vrste molekule vezane za čvrstu česticu. U prirodnom okolišu sorpcija često nije izmjena između jedne homogene otopine/parne faze te jedne čvrste matrice, već je kombinacija interakcija koje su vođene udruživanjem molekula koje se sorbiraju.

Količina sorbirane tvari na površini sorbensa ovisi o [10]:

- Specifičnim svojstvima površine kao što su polarnost, glatkoća i hrapavost, poroznost, nabijenost čestica;
- Svojstvima molekula koje se sorbiraju: veća topljivost označava jaču vezu između otapala i otopljene tvari te je zbog toga sorpcija slabija;
- Koncentraciji molekula koje se sorbiraju;
- Postoji Traubeovo pravilo koje govori da jakost sorpcije raste s porastom broja ugljikovih atoma u lancu organskih molekula;
- pH otopine;
- Temperaturi.

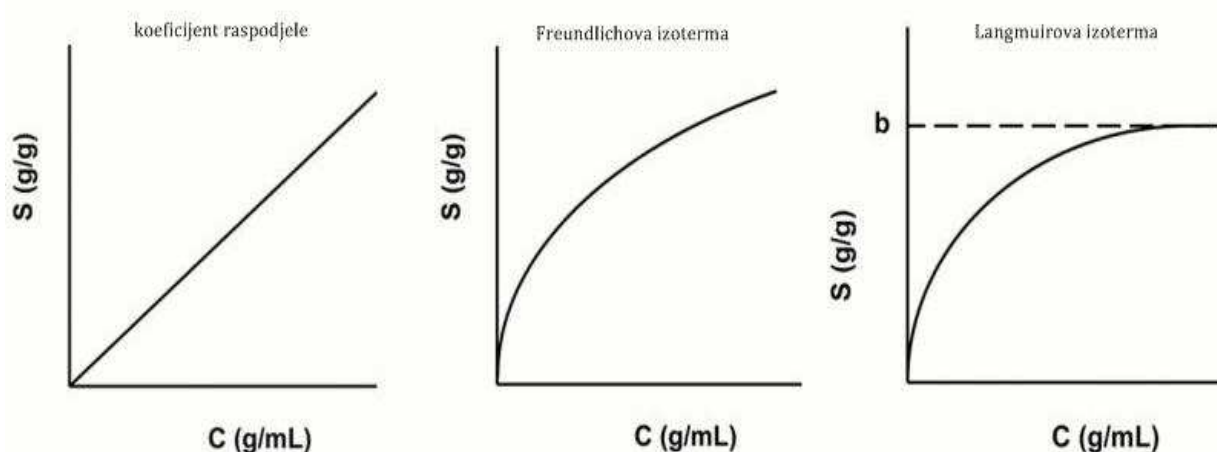
### 2.3.1. Sorpcijske izoterme [11]

U čvrsto tekućem sustavu, adsorpcija rezultira uklanjanjem otopljene tvari iz otopine i nakupljanjem te otopljene tvari na čvrstoj površini, dok preostala otopljena tvar u otopini dostiže dinamičku ravnotežu s tom tvari adsorbiranom na čvrstu površinu. Količina adsorbata koja se može vezati na adsorbens kao funkcija temperatura obje tvari i koncentracije adsorbensa, kao i procesa pri konstantnoj temperaturi opisuje se izotermama u skladu s općom jednadžbom:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

gdje je:  $q_t$ - količina adsorbata po jedinici mase adsorbensa u vremenu  $t$  (mg/g)  
 $C_0$ -početna koncentracija adsorbata (mg/L)  
 $C_t$ -koncentracija adsorbata u vremenu  $t$  (mg/L)  
 $V$ - volumen otopine (L)  
 $m$ - masa adsorbensa (g)

Poznato je više matematičkih modela koji opisuju adsorpcijske izoterme, a svaka od njih je nazvana po svom autoru. Najpoznatije su empirijska Freundlichova izoterma, te teorijski izvedena Langmuirova izoterma koje su prikazane na Slici 2:



**Slika 2.** Primjer različitih adsorpcijskih izoterma

### A) Freundlichova izoterma

Freundlichova izoterma je najstariji način opisivanja reverzibilne adsorpcije koja nije idealna niti ograničena formiranjem jednog sloja.

Ovaj empirijski model se može primijeniti na višeslojnu adsorpciju s nejednolikom raspodjelom adsorpcije toplote i afiniteta iznad heterogene površine.

Freundlich obično rezultira zakrivljenim grafom dok se ne provede logaritmiranje obaju vrijednosti osi. Logaritmiranjem vrijednosti u ovim uvjetima, razvija se linearna ovisnost što omogućava lakše dobivanje nagiba i sjecište linija. [12]



Freundlich-ova izoterma predstavlja empirijski dobivenu krivulju čija jednađba u općem obliku glasi:

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

gdje  $q_e$  predstavlja ravnotežnu sorbiranu masu tvari po masi sorbensa, a  $C_e$  preostalu/nesorbiranu ravnotežnu koncentraciju tvari.  $K_F$  i  $n$  su empirijske konstante koje upućuju na kapacitet odnosno intenzitet sorpcije. [13] Vrijednost empirijske konstante  $n$  ili Freundlichovog eksponenta upućuje na favoriziranje sorpcijskog procesa [14] odnosno predstavlja raznolikost slobodnih energija povezanih sa sorpcijom otopljene tvari na višekomponentni heterogeni sorbens. Kada je  $n = 1$ , izoterma je linearna jer je slobodna energija konstantna pri svim koncentracijama molekula koje se sorbiraju, kod  $n < 1$  izoterma je konkavna jer se molekule sorbiraju sa sve slabijim i slabijim slobodnim energijama, a za  $n > 1$  izoterma je konveksna što podrazumijeva veću prisutnost molekula koje se sorbiraju u blizini sorbensa što povećava slobodnu energiju daljnje sorpcije. [9]

Freundlichova izoterma može se pisati i u logaritamskom obliku pa predstavlja jednađbu pravca:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (3)$$

Ukoliko je vrijednost  $\frac{1}{n} > 1$  pretpostavlja se da postoji natjecanje između molekula otapala (vode) i molekule koja se sorbira za sorpcijska mjesta posebice kod nižih koncentracija otopljene tvari pri čemu se tendencija sorpcije povećava s povećanjem ravnotežne koncentracije. Kod vrijednosti  $\frac{1}{n} < 1$  postoji snažna interakcija između sorbensa i molekule koja se sorbira, a tendencija sorpcije se smanjuje s porastom ravnotežne koncentracije. Takve vrijednosti su indikativne za adsorpciju heterogenim medijem gdje su se prvo zauzela mjesta više energije nakon čega slijedi adsorpcija na nižim energetskekim mjestima. [15]

U slučaju da se izoterma ne može prikazati ovim izrazom, jer postoji ograničeni broj ukupnih sorpcijskih mjesta koja s vremenom postaju sve zasićenija, Langmuirova izoterma predstavlja puno prikladniji model.

## B) Langmuirova izoterma

Langmuirova izoterma je razvijena za opisivanje adsorpcije plinsko-čvrste faze na aktivnom ugljenu, a koristi se za kvantitetu i usporedbu učinkovitosti različitih biosorbensa.

Ovaj empirijski model pretpostavlja jednoslojnu adsorpciju u kojoj do adsorpcije može doći samo na određenom stalnom broju definiranih mjesta koja su identična i ekvivalentna, bez bočnih interakcija i smetnji između adsorbiranih molekula. [12]

Može se prikazati sljedećim izrazom [13]:

$$q_e = \frac{Q_o \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (4)$$

gdje je  $Q_o$  konstanta povezana s adsorpcijskim kapacitetom, odnosno predstavlja moguću sorbiranu masu tvari na površini po masi sorbensa ( $\text{mgg}^{-1}$ ). U idealnom slučaju,  $Q_o$  bi bila jednaka za sve molekule, dok u praksi zbog različite veličine molekula koje se mogu sorbirati varira između različitih komponenti. Ona obično predstavlja maksimalno dostižnu površinsku koncentraciju dane molekule ( $Q_o = \gamma_m$ ).  $K_L$  je Langmuirova konstanta,  $q_e$  predstavlja ravnotežnu sorbiranu masu tvari, a  $C_e$  ravnotežnu preostalu/nesorbiranu koncentraciju tvari. Radi jednostavnosti, s obzirom da je  $K_L$  konstantna slijedi da je i afinitet sorbirane molekule konstantan prema svim površinama te se izraz može prikazati kao

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{Q_o \cdot K_L} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_o} \quad (5)$$

Afinitet između molekule koja se sorbira i sorbensa može se predvidjeti koristeći Langmuirovu konstantu  $K_L$  preko bezdimenzijskog separacijskog faktora  $R_L$

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad (6)$$

gdje je  $C_0$  početna koncentracija molekule koja se sorbira. Proces adsorpcije u funkciji  $R_L$  može se opisati na sljedeći način [12]:

$R_L > 1$	nepovoljan proces
$R_L = 1$	linearan proces
$0 > R_L < 1$	povoljan proces
$R_L = 0$	ireverzibilan proces

### C) Dubinin–Radushkevicheva izoterma

Dubinin–Radushkevichev model izoterme je empirijski model prvotno osmišljen za opisivanje adsorpcije subkritičnih plinova na čvrste tvari s mikroporama sljedeći mehanizam punjenja pora. Uglavnom se primjenjuje za izražavanje mehanizama adsorpcije sa Gaussovom raspodjelom energije na heterogene površine.

Model vrlo dobro opisuje sorpciju pri srednjoj i visokoj koncentraciji, međutim nije u skladu s asimptotskim funkcijama i nije u skladu sa Henryjevim zakonom pri niskim tlakovima. Model se koristi za razlikovanje procesa fizikalne sorpcije od procesa kemisorpcije pomoću slobodne energije,  $E$ , odnosno energije koja je potrebna kako bi se uklonila molekula sorbirane tvari s aktivnog mjesta na sorbensu:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \beta}} \quad (7)$$

gdje  $\beta$  predstavlja Dubinin–Radushkevichevu sorpcijsku konstantu ( $\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$ ). [12] Kada je iznos slobodne energije  $E$ , manji od  $8 \text{ kJmol}^{-1}$  radi se o fizikalnoj sorpciji, a ako je veći radi se o kemisorpciji. Pozitivna vrijednost  $E$  ( $E > 0$ ) pokazuje da je proces endoterman. [16]

Dubinin–Radushkevichev model izoterme ima oblik:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (8)$$

gdje je  $q_e$  količina sorbirane tvari ( $\text{mgg}^{-1}$ ),  $q_s$  teorijski kapacitet zasićenja ( $\text{mgg}^{-1}$ ),  $\beta$  Dubinin–Radushkevicheva sorpcijska konstanta ( $\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$ ),  $\varepsilon$  je Polanyijev potencijal.

Parametar  $\varepsilon$  može se definirati kao:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (9)$$

gdje je  $R$  opća plinska konstanta ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  je termodinamička temperatura (K), a  $C_e$  je ravnotežna koncentracija tvari preostala u otopini nakon sorpcije. Jedna od jedinstvenih značajki Dubinin–Radushkevicheva modela izoterme je da ovisi o temperaturi. [12]

U Tablici 2 nalaze se sumarno sve spomenute izoterme kao i njihovi linearni oblici.

**Tablica 2.** Izoterme i neki njihovi linearni oblici

Izoterme		Linearni oblik	Grafički prikaz
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$	$\log q_e$ vs. $\log C_e$
<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{Q_o \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{Q_o \cdot K_L} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_o}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
<b>Dubinin– Radushkevich</b>	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \cdot \varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs. $\varepsilon^2$

### 2.3.2. Sorpcija farmaceutika [17]

Kako će se pojedina farmaceutski aktivna tvar ponašati u okolišu ovisi o njenim fizikalno-kemijskim parametrima. Najvažniji među njima su: topljivost u vodi, konstanta ionizacije,  $pK_k$ , koeficijent razdjeljenja oktanol – voda,  $K_{ov}$  i koeficijent sorpcije,  $K_d$ :

- kao osnovno mjerilo stupnja sorpcije farmaceutika na sorbense, koristi se koeficijent sorpcije,  $K_d$ , koji se definira kao omjer ravnotežne mase farmaceutika adsorbirane na površini sorbensa,  $q_e$ , i ravnotežne koncentracije farmaceutika u vodenoj fazi,  $C_e$ , preostale nakon sorpcije. Koeficijent sorpcije  $K_d$  može se prikazati izrazom:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (10)$$

- topljivost je definirana kao maksimalna količina zagađivala koja se, na određenoj temperaturi, može otopiti u vodi i obrnuto je proporcionalna količini sorbiranog zagađivala,
- važnu ulogu u pokretljivosti spoja igra polaritet spoja; polarne tvari se obično lakše otapaju u vodi nego nepolarne i, prema tome, sorbirat će se manje na čestice tla,
- koeficijent razdjeljenja oktanela u vodi, je mjera hidrofobnosti organskog spoja, a što je spoj hidrofobniji, manje je topljiv, što znači da će imati veći afinitet prema sorpciji,
- tekstura čvrste površine je izuzetno važna u sorpcijskom procesu jer različite vrste površina imaju različite afinitete za sorpciju,
- pH tekućine može značajno utjecati na sorpciju, jer može utjecati na topljivost spoja.

## 2.4. MULJ

Mulj je nataloženi nanos finih glinenih i pješčanih čestica pomiješanih s organskim tvarima koji se skupljaju na dnu vode stajaćice ili tekućice.

Muljevita tla imaju svilenkastu finoću, slabo su propusna, ali zbog svoje fine strukture ne zadržavaju prevelike količine vode.

Prema nastanku razlikuje se nekoliko vrsta mulja: biogeni mulj, kemogeni mulj, terigeni mulj i vulkanogeni mulj. Na morskom dnu predstavlja sedimente koji sadrže 30-50 % sitnih čestica, promjera manjeg od 0,01 milimetra.

Mulj se proizvodi i kao otpad u postrojenjima za obradu otpadnih voda pročišćavanjem gradskih ili industrijskih otpadnih voda. Otpadni mulj sadrži nutrijente, kao što su npr. dušik i fosfor, koji se upotrebljavaju u poljoprivredi, ali i tvari koje zagađuju poput teških metala, organskih tvari, koje nisu lako biorazgradive, te patogenih organizama (npr. virusa i bakterija) i hormonski aktivnih tvari. [18]

Nastali otpadni mulj podvrgava se biološkim načinima obrade, koji se temelje na aktivnosti mikroorganizama koji razgrađuju organske tvari potrebne za vlastiti razvoj. Biološki se procesi dijele na aerobne i anaerobne s obzirom na prisustvo kisika. Za uspješnu provedbu bioloških procesa potrebno je osigurati uvjete koji pogoduju razvoju mikroorganizama (temperatura, pH, hranjive tvari itd.) i što ravnomjerniji raspored opterećenja. Najvažniji biološki načini obrade otpada su: postupci s aktivnim muljem, cijedenje i filtriranje s zgušnjavanjem prema potrebi, rotacijski biološki kontraktori, prozračivane i stabilizacijske lagune gdje se sprječava nastanak mirisa, olakšava skladištenje, prijevoz i upotreba energije iz organskih krutih tvari, zatim kompostiranje, anaerobna razgradnja, unošenje u tlo i bioremedijacija. [19]

Otpadni mulj se upotrebljava za fertilizaciju tla u poljoprivredi, a za druge namjene nerijetko se podvrgava strogim propisima koji zahtijevaju termičku obradu mulja, sa svojim prednostima od kojih se sanitacija, mineralizacija i inertizacija otpada ubrajaju u najbolje tehnike. Drugi načini uključuju kompostiranje, mehaničko-biološku obradu otpada sa definiranom graničnom vrijednosti za ukupni organski ugljik (TOC), te oporabu fosfora. [18]

### 2.4.1. Nastajanje otpadnog mulja

Gospodarski subjekti u čijim procesima nastaje proizvodni otpad, ponekad dio tog otpada vraćaju u proces proizvodnje (reciklaža), a ostatak zbrinjavaju na zakonom propisan način. Zbrinjavanje se obično provodi putem ovlaštenih skupljača otpada odnosno trgovačkih društava kojima je odvojeno sakupljanje otpada osnovna djelatnost, a za što su ovlašteni od Ministarstva zaštite okoliša i prirode. Dio proizvodnog otpada se može zbrinuti i njegovom oporabom u drugim industrijama u obliku sekundarne sirovine. Nažalost, još u bliskoj prošlosti, glavina proizvodnog otpada (inertnog, neopasnog i opasnog) odlagana je na odlagališta komunalnog otpada, na neuređena odlagališta ili nezaštićene zemljane površine unutar tvorničkih dvorišta, na golim zemljanim nezaštićenim površinama, što je uzrokovalo pojavu mnoštva onečišćenih i/ili zagađenih tala što je ponekad dovodilo i do pojave štetnih učinaka na druge sastavnice okoliša i živi svijet u njemu. [20]

Otpadne vode iz domaćinstava i nekih industrijskih izvora podilaze preliminarnom, primarnom, sekundarnom, i u nekim slučajevima, tercijarnom tretmanu, kako bi se smanjio njihov negativan utjecaj prije nego što se otpadni mulj proizvede i ispusti u konačni izljev. U početku, ulijevom se uklanjaju veliki materijali (npr. kamenje, komadi stakla i plastike, štapovi). Krutine se slegnu iz primarnog i/ili sekundarnog taložnika i tada podliježu daljnjim tretmanima:

- 1) okrupnjavanja pomoću gravitacije ili disolvatacijom zračnom flotacijom.
- 2) Stabilizacija koja se pojavljuje kroz korištenje aerobnih i anaerobnih fermentatora koji smanjuje promjenjivi sadržaj krutine i patogene
- 3) Kondicioniranja adicijom organskih komponenti (anorganskih: željezov klorid ili vapno; organskih: polimeri) na fermentirani otpadni mulj
- 4) Isušivanja u svrhu dobivanja konačnog proizvoda otpadnog mulja

Količina i karakteristike otpadnog mulja generirane u postrojenjima za obradu otpadnih voda ovise o sastavu otpadne vode, tipu i sljedećim tretmanima kojima će se sam otpadni mulj podvrgnuti te se zbog tih varijacija mogu mijenjati godišnje, sezonski ili dnevno [8, 21].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

##### 3.1.1. Kemikalije

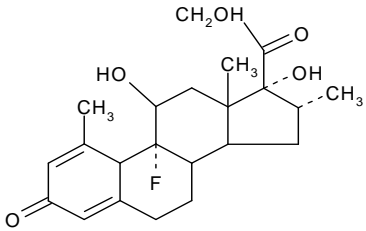
U Tablici 3 nalazi se popis korištenih kemikalija u eksperimentalnom dijelu rada.

**Tablica 3.** Popis korištenih kemikalija

Naziv	Molekulska formula	Proizvođač	Čistoća
Natrijev klorid	NaCl	Alkaloid ad, Skopje	<i>p.a.</i>
Natrijev hidroksid	NaOH	Gram-Mol, Zagreb	<i>p.a.</i>
Solna kiselina	HCl	Sigma-Aldrich	<i>puriss, p.a.</i>
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	J. T. Baker, Nizozemska	(Ultra) Gradient HPLC Grade

##### 3.1.2. Deksametazon

**Tablica 4.** Fizikalna i kemijska svojstva deksametazona

<b>Generičko ime</b>	Deksametazon
<b>CAS broj</b>	50-02-2
<b>Strukturna formula</b>	 <p>The image shows the chemical structure of Dexamethasone, a corticosteroid. It features a four-ring steroid nucleus with a ketone group at C3, a methyl group at C10, a fluorine atom at C9, a hydroxyl group at C11, and a methyl group at C13. At C17, there is a side chain consisting of a methyl group, a hydroxyl group, and a dihydroxyethyl group.</p>
<b>Molarna masa, g/mol</b>	392,47
<b>Konstante</b>	$\log K_{ov}=1,94$ $\log K_{oc}=1,566$ Točka tališta=213,77 °C Topljivost u vodi=75,14 mg/L

### 3.1.3. Mulj [20]

Za eksperimentalni dio rada koristila su se dva mulja. Prvi je neutralizacijski mulj koji je dobiven kao proizvodni otpad u postupku neutralizacije iscrpljene sulfatno kisele kupke, a drugi je taj isti mulj ali toplinski obrađen. Korišten mulj je dobiven iz Željezare Sisak iz procesa dekapiranja čeličnih cijevi prije vrućeg pocinčavanja.



**Slika 3.** Položaj "industrijske lagune" s odloženim otpadnim muljem iz pocinčavaonice u tvorničkom krugu bivše Željezare Sisak

Uzorkovanje mulja je izvršeno na središnjem dijelu "industrijska laguna" koja je je u stvari depresija tla površine oko 20 000 m<sup>2</sup> u neposrednoj blizini pocinčavaonice čeličnih cijevi.

Uzorak mulja je uzet na dubini od 10 do 100 cm te je nakon uklanjanja organskih primjesa (korijenja biljaka i ostataka živih organizama) dobiven tzv. sirovi uzorak mase ~5,0 kg. Nakon sušenja na zraku, homogeniziranja miješanjem i redukcijom mase četvrtanjem, uzorak je smanjen na količinu od ~2,0 kg i sušen na 105 °C 24 sata, prenesen u staklenu bocu s ubrušenim čepom i označen.

Toplinski obrađeni mulj dobiven je toplinskom obradom na 1000 °C.



## 3.2. INSTRUMENTI

### 3.2.1. Analitička vaga

Analitička vaga je instrument za precizno određivanje mase tvari. O njezinoj ispravnosti i preciznosti ovisi točnost rezultata analize. Maksimalan kapacitet ove vage je 110 g, a mogućnost očitavanja iznosi 0,1 mg.

U radu je korištena analitička vaga Mettler Toledo, Švicarska, model AB104, prikazana na Slici 4.



**Slika 4.** Analitička vaga Mettler Toledo, AB 104 [22]

### 3.2.2. pH-metar

Za mjerenje pH vrijednosti korišten je mikroprocesorski laboratorijski pH-metar Seven Easy (Mettler Toledo, Švicarska) s kombiniranom staklenom elektrodom raspona vrijednosti pH 0 – 14, rezolucije 0,01 pH, s temperaturnim rasponom od 5 °C do 105 °C, koji je prikazan na Slici 5.



**Slika 5.** pH-metar Mettler Toledo, S 20 SevenEasy, Švicarska [23]

### 3.2.3. Mućkalica

Za mućkanje uzoraka korištena je mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080, prikazana na Slici 6.



**Slika 6.** Mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080, Enfield, Connecticut, SAD [24]

Mućkalica se može programirati čime se omogućuje podešavanje broja okretaja na kojima će se uzorci mućkati (od 25 do 500 okretaja/minuti), temperature u mućkalici (od 5 do 80 °C) kao i vrijeme trajanja mućkanja. [25]

### 3.2.4. UV/VIS spektrofotometar

Za snimanje apsorpcijskog spektra svakog farmaceutika korišten je UV/VIS spektrofotometar PerkinElmer, Lambda 35, Waltham, Massachusetts, SAD koji je prikazan na Slici 7.

Spektrofotometar je dvoznačni s kvarcnim zrcalima i holografskom mrežicom. Može se koristiti za mjerenja tekućih, čvrstih i praškastih uzoraka, kao i različitih pasti. Radno područje spektrofotometra je od 190 do 1100 nm, širina vrpce se kreće od 0,5 do 4 nm. Ima dva izvora zračenja: deuterijevu i volframovu lampu. Karakterizira ga velika brzina snimanja spektara, visoka točnost i rezolucija.



**Slika 7.** UV/VIS spektrofotometar PerkinElmer, Lambda 35, Waltham, Massachusetts, SAD [26]

### **3.3. METODE RADA**

#### **3.3.1. Priprava standardne otopine deksametazona**

Temeljna standardna otopina farmaceutika deksametazona se priprema točnim vaganjem određene mase farmaceutika na analitičkoj vagi te otapanjem odvaga u određenom volumenu 10 % metanola u deioniziranoj vodi. Daljnjim razrjeđivanjem pripremaju se ostale radne standardne otopine koncentracija 5, 10, 20, 30 i 40 mg/L, s kojima su se provodili eksperimenti.

#### **3.3.2. Određivanje sorpcije mućkanjem**

Određivanje sorpcije mućkanjem se izvodi tako da se izvaže po 1 g uzorka obje vrste mulja (obični neutralizacijski mulj i toplinski obrađeni neutralizacijski mulj), doda se po 10 mL jedne od standardnih otopina deksametazona različitih koncentracija (5, 10, 20, 30, 40 mg/L) te se uzorci stave na mućkanje 24 sata na sobnoj temperaturi od 25 °C. Mućkanje treba raditi u zatamljenom prostoru kako bi se izbjegla eventualna fotorazgradnja ispitivanih farmaceutika.

Nakon mućkanja sadržaj iz čašice profiltrira se kroz filter plava vrpca, odijeli se bistri dio te se analizira na spektrofotometru pri valnoj duljini od 242 nm.

Paralelno se radi kontrolni eksperiment kod kojega je u posudi prisutna samo deionizirana voda s ispitivanim farmaceutikom ( $C_0$ ) kako bi se ispitala stabilnost ispitivanog farmaceutika u spomenutoj otopini i njegova moguća adsorpcija na stjenke posude.

Na spektrofotometru su se analizirale i standardne otopine različitih koncentracija deksametazona radi određivanja umjernog pravca na osnovu kojeg se u filtratu može odrediti preostala (nesorbirana) količina deksametazona.

Sva mjerenja treba napraviti u seriji od 3 ponavljanja.

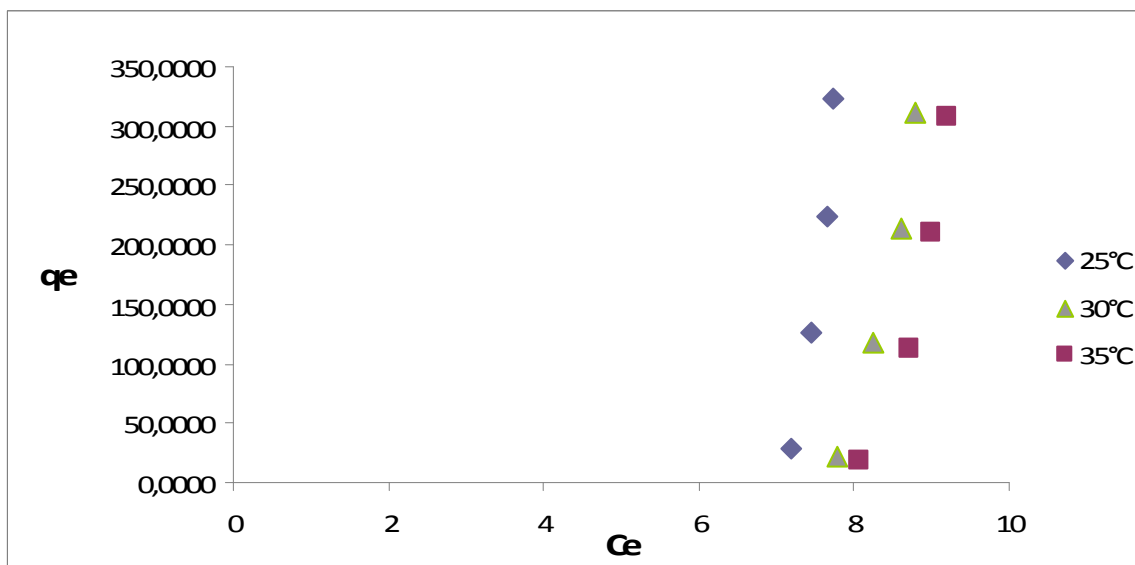
Identični eksperimenti se provode pri različitim temperaturama mućkanja (25, 30 i 35 °C) te pri različitim pH vrijednostima standardne otopine (4; 5; 5,47; 6; 7).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

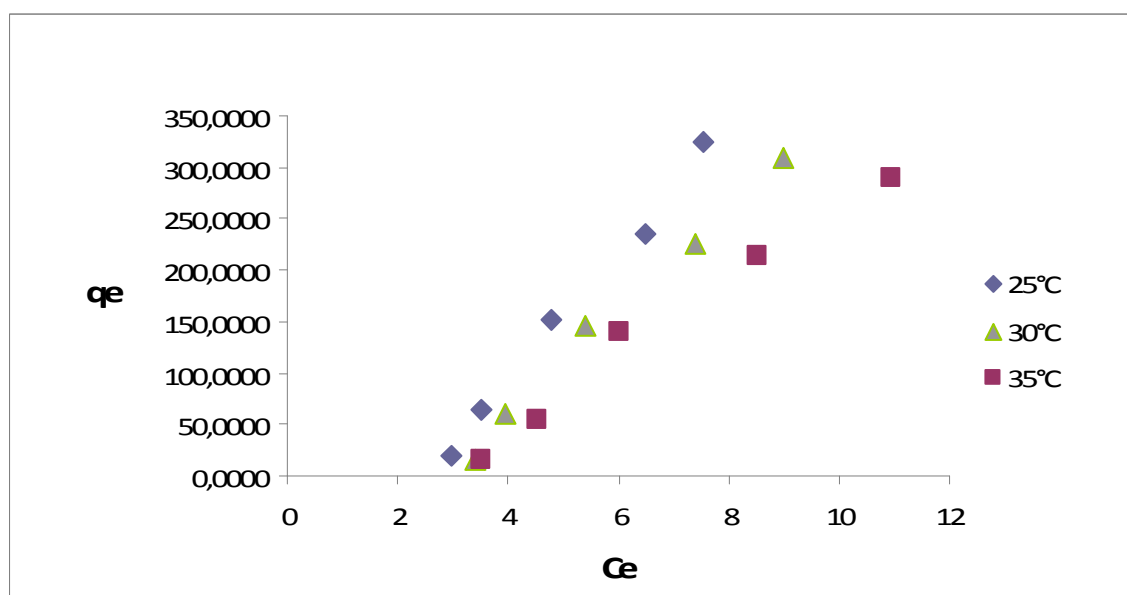
Prije nego se pristupi mućkanju i određivanju afiniteta sorpcije deksametazona ili bilo kojeg drugog farmaceutika prema sorbensu koji je u ovom slučaju neutralizacijski mulj, ključno je odabrati odgovarajući omjer mulj/otopina za sorpciju. Taj omjer jako ovisi o koeficijentu sorpcije ispitivanog farmaceutika,  $K_d$  kao i o relativnom stupnju željene sorpcije. Raspon koncentracija ispitivane tvari u otopini ovisi o granici kvantifikacije analitičke metode za određivanje preostale koncentracije tvari u otopini nakon sorpcije. Obično se preferira da stupanj sorpcije bude između 20 i 50 %, pri čemu bi koncentracija trebala biti dovoljno visoka kako bi se mogla mjeriti u vodenoj fazi što je osobito važno u slučaju jake sorpcije. Zbog svega navedenog, omjer mulj/otopina se temelji na prethodno procijenjenom ili literaturno dostupnom podatku  $K_d$  za ispitivanu tvar. Budući da u slučaju deksametazona nema nikakvih nama dostupnih literaturnih podataka, bilo je jako teško pretpostaviti njegov afinitet prema ispitivanom mulju. S obzirom da se u prethodnom istraživanju [27] spomenuti mulj pokazao kao prilično dobar sorbens bilo je za očekivati da će se to i u ovom istraživanju potvrditi. Iako se za ciprofloksacin (farmaceutik iz prethodnog istraživanja) znalo da ima vrlo visoke vrijednosti  $K_d$  (radilo se s omjerom mulj/otopina 1:100) za razliku od deksametazona za kojeg se ne očekuju tako visoke vrijednosti pokušalo se raditi s omjerom mulj/otopina deksametazona 1:10 i naravno taj omjer se pokazao kao prilično dobar uzimajući u obzir i metodu koja se koristila za praćenje preostalog deksametazona u otopini nakon mućkanja. Svi uzorci mulja u kontaktu s otopinama deksametazona mućkani su 24 sata.

### 4.1. UTJECAJ TEMPERATURE NA SORPCIJU

U prvom nizu eksperimenata išlo se na ispitivanje utjecaja temperature na sorpciju deksametazona na uzorke mulja. Eksperimenti su provedeni za temperature od 25 °C, 30 °C i 35 °C za oba mulja, s dodanih po 10 mL otopina deksametazona koncentracija 5, 10, 20, 30 i 40 mg/L. Rezultati su prikazani na Slikama 8 i 9.



**Slika 8.** Ovisnost količine sorbiranog deksametazona o preostaloj koncentraciji u otopini za obični neutralizacijski mulj pri tri različite temperature



**Slika 9.** Ovisnost količine sorbiranog deksametazona o preostaloj koncentraciji u otopini za toplinski obrađeni neutralizacijski mulj pri tri različite temperature

Na Slici 8 se zapaža da se pri temperaturi 25 °C sorbira najveća količina deksametazona na običnom neutralizacijskom mulju, dok se slična količina deksametazona sorbira pri temperaturama 30 °C i 35 °C kod svih početnih koncentracija (10, 20, 30 i 40 mg/L) s malom napomenom da je sorpcija deksametazona ipak nešto viša pri temperaturi od 30 °C. Ovakvi rezultati jasno pokazuju da na obični neutralizacijski mulj kao sorbens porast temperature ima negativan utjecaj. Točke koje odgovaraju najnižoj koncentraciji s kojom se radilo ispitivanje (koncentracija od 5 mg/L) nisu

stavljene na grafički prikaz jer se koncentracije preostalog deksametazona nakon mućkanja u slučaju te koncentracije nisu mogle pouzdano odrediti. Na Slici 9 zapaža se da se slična količina deksametazona sorbira na toplinski obrađenom neutralizacijskom mulju pri temperaturama 25 °C, 30 °C i 35 °C u koncentracijskom području otopine manjem od 5 mg/L. S porastom početne koncentracije, količine sorbiranog deksametazona na toplinski obrađenom mulju se počinju razlikovati, odnosno, povećanjem temperature sorbirana količina deksametazona je sve manja. Na osnovu toga može se zaključiti da na toplinski obrađen neutralizacijski mulj kao sorbens porast temperature također ima negativan utjecaj.

U Tablici 5 su prikazani određeni parametri Linearnog modela.

**Tablica 5.** Parametri linearne adsorpcijske izoterme

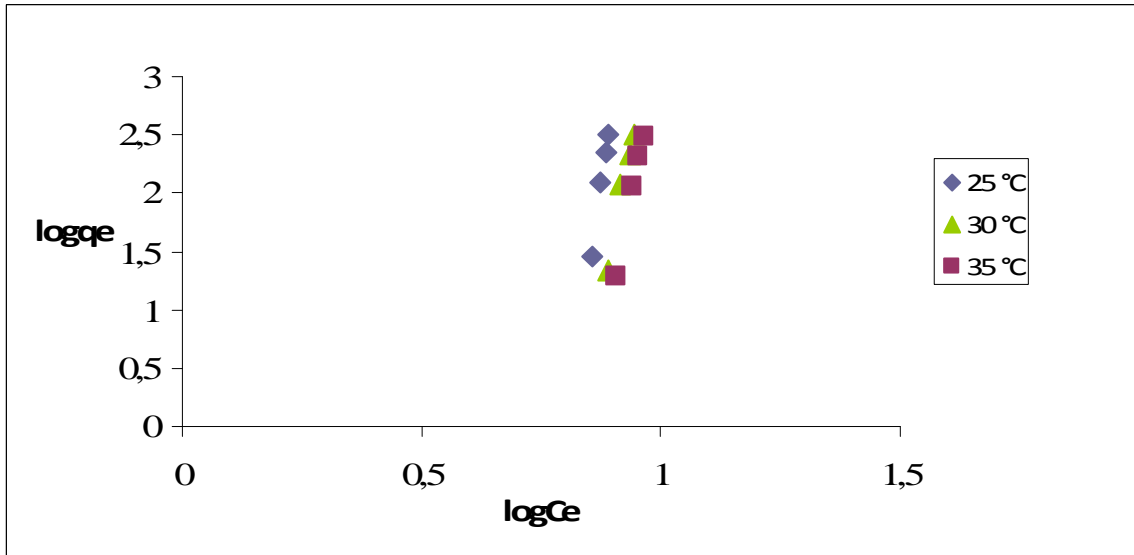
Mulj	Obični neutralizacijski		Toplinski obrađen	
<i>Temperatura</i>	$K_d$	$R^2$	$K_d$	$R^2$
25 °C	494,84	0,9502	63,781	0,993
30 °C	279,32	0,9672	50,906	0,9928
35 °C	244,69	0,932	37,176	0,9851

Dobiveni parametri koeficijenta sorpcije  $K_d$  su veći kod običnog nego kod toplinskog neutralizacijskog mulja. Također se vrijednosti  $K_d$  smanjuju porastom temperature kod obje vrste mulja iz čega se može zaključiti da temperatura jako utječe na sorpciju deksametazona, pogotovo kod običnog neutralizacijskog mulja.

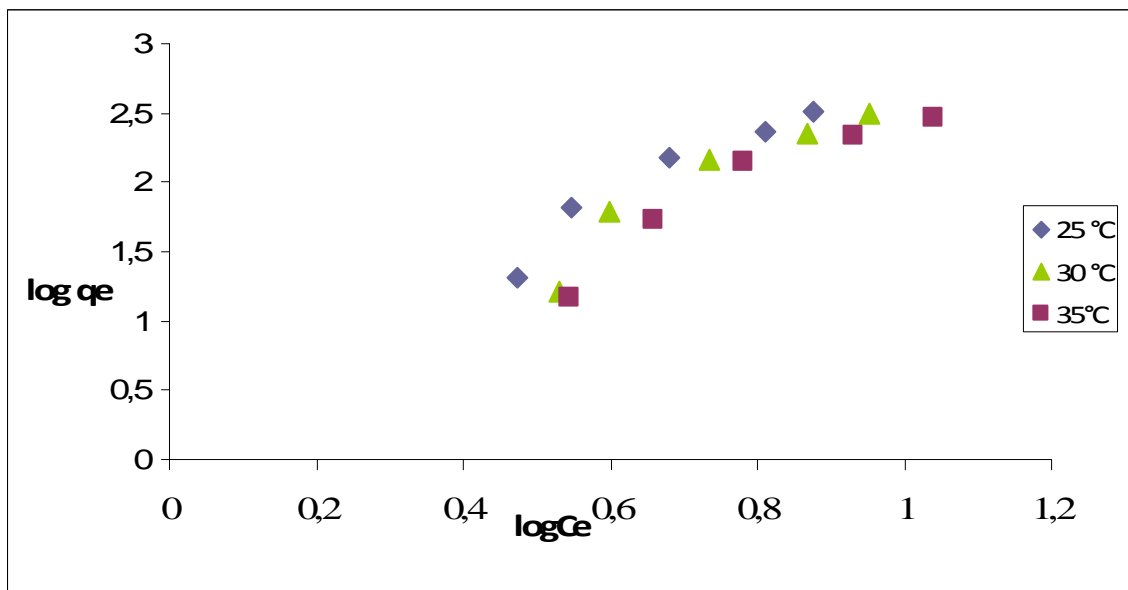
S obzirom da Linearni model nije prikladan za opisivanje sorpcijskog procesa za običan neutralizacijski mulj (na Slici 8 vidljiva je nelinearna ovisnost), za određivanje koeficijenata sorpcije potrebno je napraviti linearnu regresiju primjenom nekog od drugih sorpcijskih modela. S druge strane na Slici 9 vidljivo je da Linearni model jasno opisuje sorpcijski proces za toplinski obrađen mulj, ali bez obzira na to primijenit će se i drugi modeli izoterme i to njihovi linearizirani oblici.

U radu su primijenjeni Freundlichov, Langmuirov i Dubinin-Radushkevichev model za obje vrste mulja, a na Slikama 10, 11 i 12 su prikazane sve spomenute izoterme. Iz dobivenih vrijednosti korelacijskog koeficijenta  $R^2$  (Tablica 6, 7 i 8) utvrđeno je da su za opisivanje sorpcijskog procesa običnog neutralizacijskog mulja prikladniji linearizirani Freundlichov i Dubinin-Radushkevichev model, dok se s Langmuirovim nije postiglo ništa.

Primijenom tih istih lineariziranih modela na toplinski obrađen neutralizacijski mulj se nije postiglo ništa, gotovo sve vrijednosti  $R^2$  su manje od onih dobivenih Linearnim modelom.



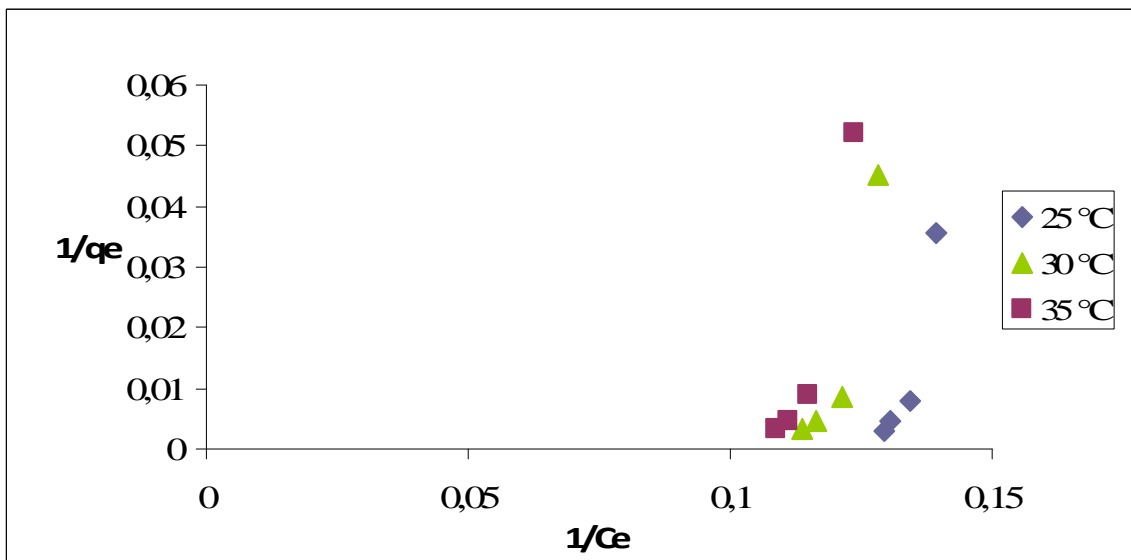
a)



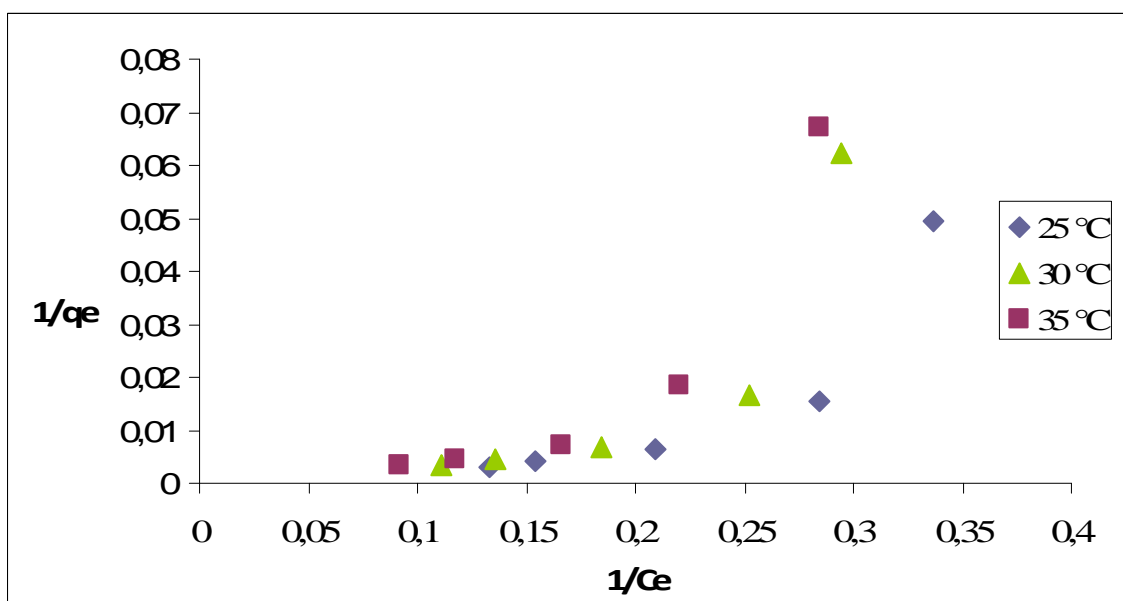
b)

**Slika 10.** Freundlichove izoterme za: a) običan neutralizacijski mulj, b) toplinski obrađen neutralizacijski mulj



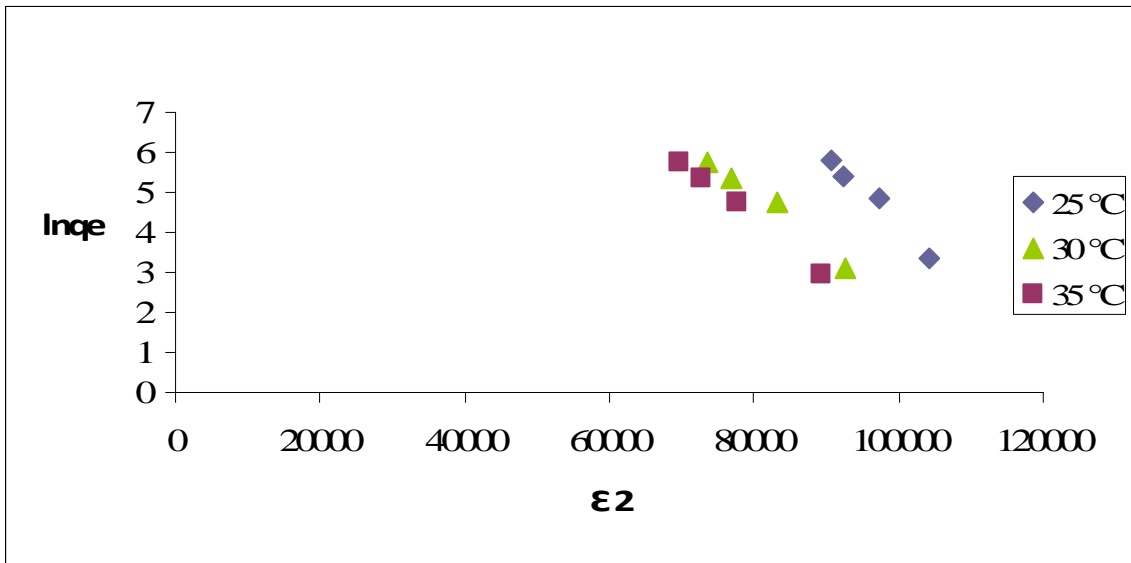


a)

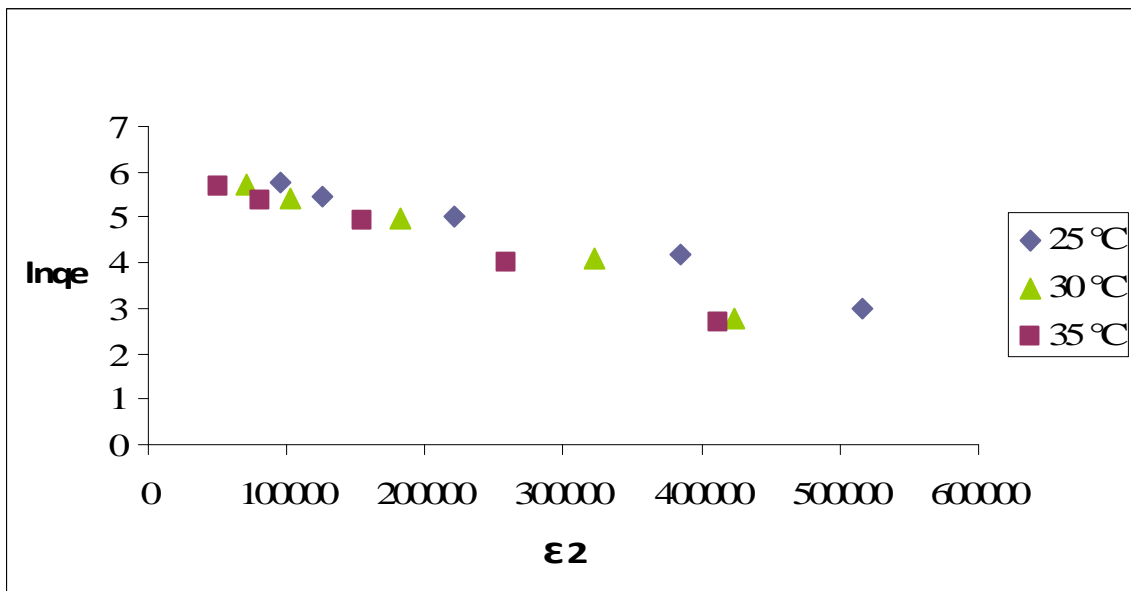


b)

**Slika 11.** Langmuirove izoterme za: a) običan neutralizacijski mulj, b) toplinski obrađen neutralizacijski mulj



a)



b)

**Slika 12.** Dubinin-Radushkevicheve izoterme za: a) običan neutralizacijski mulj, b) toplinski obrađen neutralizacijski mulj

U Tablicama 6, 7 i 8 navedeni su izračunati parametri Freundlichovih, Langmuirovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za obični te toplinski obrađeni neutralizacijski mulj.

**Tablica 6.** Parametri Freundlichovih adsorpcijskih izoterma

Mulj	25 °C			30 °C			35 °C		
	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$	$n$	$K_f$
Obični neutralizacijski	0,9783	0,0315	0	0,9693	0,0461	0	0,9943	0,0466	0
Toplinski obrađeni	0,9223	0,367	1,552	0,8883	0,364	0,0945	0,9076	0,3999	0,9856

**Tablica 7.** Parametri Langmuirovih adsorpcijskih izoterma

Mulj	25 °C				30 °C				35 °C			
	$R^2$	$K_L$	$Q_0$	$R_L$	$R^2$	$K_L$	$Q_0$	$R_L$	$R^2$	$K_L$	$Q_0$	$R_L$
Obični neutralizacijski	0,8738	0,129	2,43	0,162-0,607	0,8501	0,115	3,04	0,179-0,646	0,9125	0,109	2,72	0,186-0,646
Toplinski obrađeni	0,7658	0,144	35,34	0,148-0,582	0,7071	0,127	29,07	0,165-0,612	0,7898	0,110	29,67	0,185-0,645

**Tablica 8.** Parametri Dubinin-Radushkevichevih adsorpcijskih izoterma

Mulj	25 °C			30 °C			35 °C		
	$R^2$	$q_m$	$\beta$	$R^2$	$q_m$	$\beta$	$R^2$	$q_m$	$\beta$
Obični neutralizacijski	0,9825	2263096850	200	0,9783	9616587	100	0,9981	6844801	100
Toplinski obrađeni	0,9849	578,7670	6	0,9712	564,0822	8	0,9970	445,9024	8

Određene su vrijednosti slobodne energije  $E$  izražene u  $\text{kJmol}^{-1}$  prema jednadžbi (7), pri temperaturama 25, 30 i 35 °C, a njihove vrijednosti su prikazane u Tablici 9.

**Tablica 9.** Određene vrijednosti slobodne energije  $E$  deksametazonu na otpadnom mulju

Mulj	25 °C		30 °C		35 °C	
	$\beta$	$E/ \text{kJmol}^{-1}$	$\beta$	$E/ \text{kJmol}^{-1}$	$\beta$	$E/ \text{kJmol}^{-1}$
Obični neutralizacijski	200	0,05	100	0,071	100	0,071
Toplinski obrađeni	6	0,289	8	0,25	8,0	0,25

Dobiveni parametri lineariziranih modela dobivenih primjenom linearne regresije koji su prikazani u tablicama pokazuju da najviše deksametazona sorbira pri 25 °C, što se slaže s Linearnim modelom prikazanim na Slikama 8 i 9.

Vrijednosti Frundlichovih parametara  $n$  su pri svim temperaturama manje od 1, a to pokazuje da što je manja početna koncentracija deksametazona u otopini koja je u kontaktu s muljem, manja je i tendencija molekula deksametazona prema površini sorbensa, odnosno tendencija sorpcije se povećava povećanjem ravnotežne koncentracije.

Vrijednosti Langmuirove bezdimenzijske značajke  $R_L$  pri svim temperaturama se smanjuju povećanjem početne koncentracije deksametazona. Gledajući izračunate vrijednosti tih značajki vidi se da one rastu povećanjem temperature te da su veće kod običnog mulja.

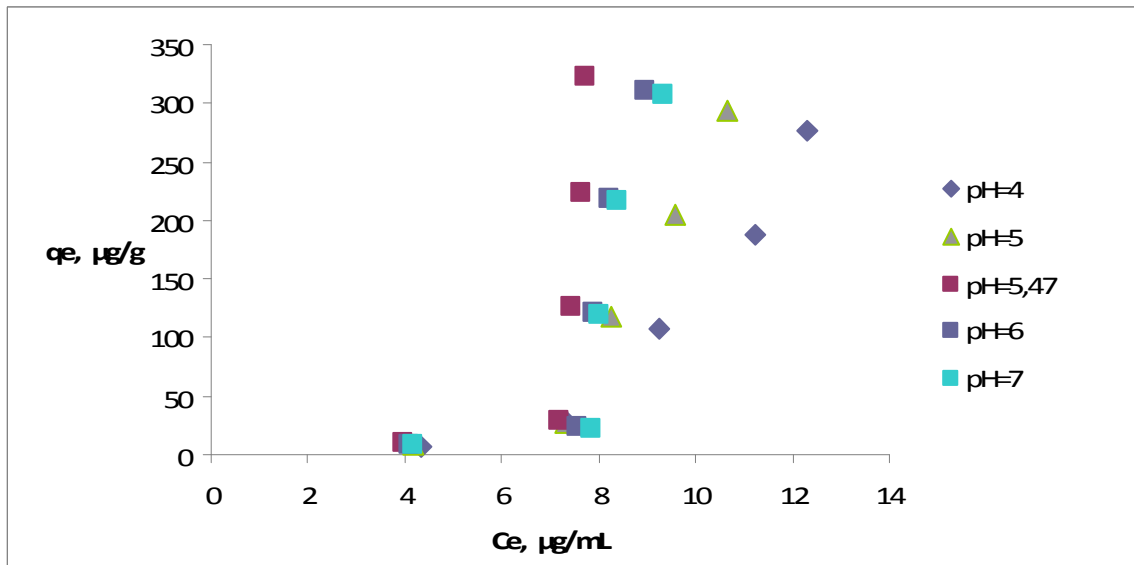
Izračunate sve vrijednosti Langmuirove bezdimenzijske značajke  $R_L$  su manje od 1 što nam pokazuje da se radi o povoljnim procesima.

U Tablici 9 je vidljivo da su sve izračunate vrijednosti slobodne energije  $E$ , pri svim temperaturama, manje od 8 kJ/mol što znači da se radi o fizikalnoj sorpciji, a njihove pozitivne vrijednosti ukazuju na to da se radi o endotermnom procesu.

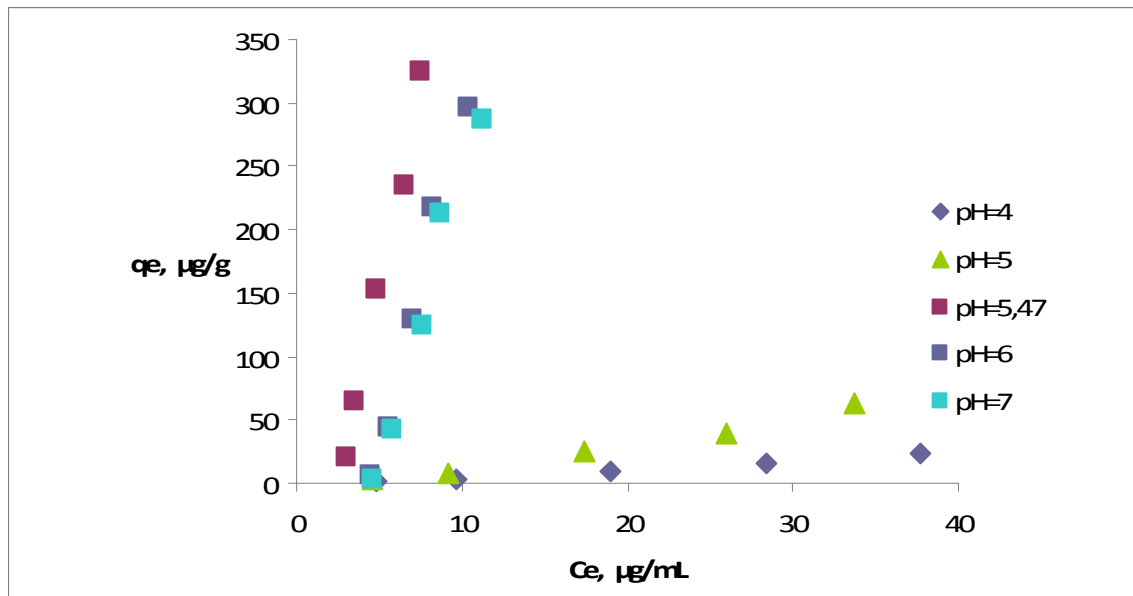
#### 4.2. UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA SORPCIJU DEKSAMETAZONA

Sljedeći korak u ispitivanju tendencije sorpcije deksametazona na neutralizacijski mulj bilo je ispitivanje utjecaja pH vrijednosti otopine deksametazona. U tu svrhu su se mijenjale pH vrijednosti u području 4-7. pH vrijednost od 5,47 je pH vrijednost otopine deksametazona prije podešavanja pH vrijednosti otopine na jednu od preostale četiri vrijednosti (4, 5, 6 i 7) uključene u ispitivanje. Ta vrijednost nam je posebno interesantna za ispitivanje budući da za deksametazon nije poznata  $pK_k$  vrijednost i zbog toga je ta vrijednost izabrana kao jedna od pH vrijednosti na kojima se ispitivao utjecaj sorpcije deksametazona na ispitivane uzorke mulja. Preostale četiri pH vrijednosti ravnomjerno su raspoređene oko te vrijednosti.

Rezultati su prikazani na Slikama 13 i 14.



**Slika 13.** Grafički prikaz ovisnosti sorbirane količine deksametazona o koncentraciji otopine na uzorcima običnog neutralizacijskog mulja pri različitim pH vrijednostima



**Slika 14.** Grafički prikaz ovisnosti sorbirane količine deksametazona o koncentraciji otopine na uzorcima toplinski obrađenog neutralizacijskog mulja pri različitim pH vrijednostima

Rezultati na Slici 13 pokazuju kako su se u koncentracijskom području manjem od 10 mg/L slične količine deksametazona sorbirale na obični neutralizacijski mulj pri svim pH vrijednostima. Porastom početne koncentracije počinju se razlikovati i količine sorbiranog

deksametazona te je vidljivo da se najveća količina sorbiralala pri pH 5,47, a najmanja pri najnižoj pH vrijednosti 4. Na Slici 14 rezultati pokazuju kako se pri pH vrijednosti 4 na toplinski obrađen mulj sorbiralala neznatna količina deksametazona kroz cijelo koncentracijsko područje, dok se najveća količina sorbiralala pri pH 5,47 kao i kod običnog neutralizacijskog mulja. Također se vidi kako su količine sorbiranog deksametazona gotovo identične pri pH vrijednostima 6 i 7.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako u oba slučaja sorpciji pogoduje pH vrijednost same otopine deksametazona s naglaskom da što se više udaljavamo od te točke prema višim, a posebice nižim vrijednostima sorpcija opada.

U Tablici 10 su prikazani parametri Linearnog modela

**Tablica 10.** Parametri Linearnog modela

Mulj pH	Obični neutralizacijski		Toplinski obrađeni	
	$K_d$	$R^2$	$K_d$	$R^2$
4	33,371	0,8844	0,6523	0,9926
5	43,855	0,8195	2,0182	0,9826
5,47	494,84	0,9502	63,781	0,993
6	200,02	0,9513	51,614	0,984
7	169,99	0,857	44,931	0,9806

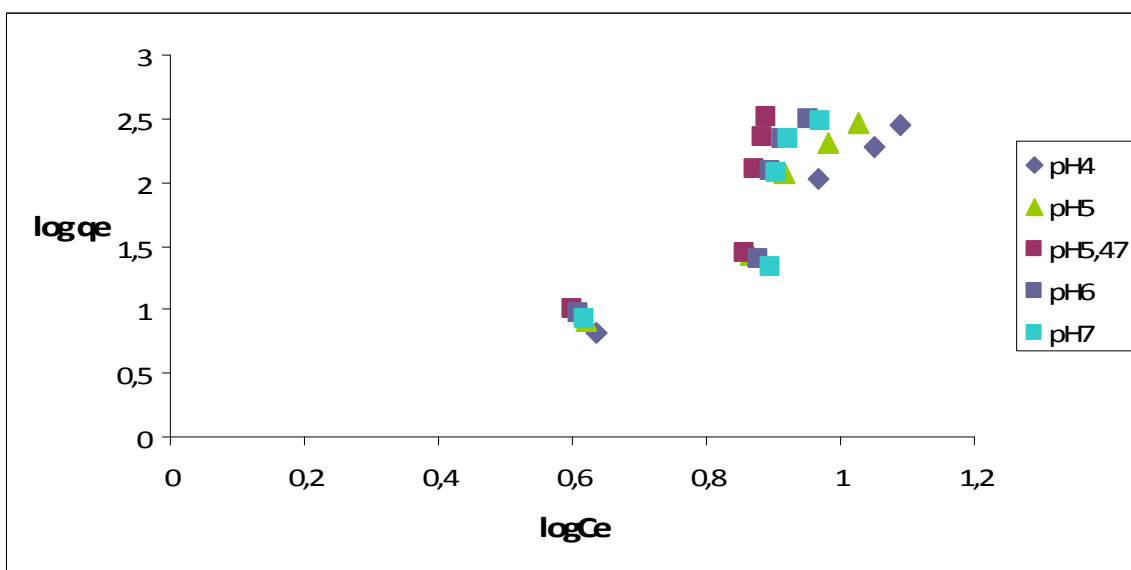
Vrijednosti  $K_d$  običnog neutralizacijskog mulja su puno veće od vrijednosti toplinski obrađenog.

Najveće vrijednosti koeficijenta sorpcije dobivene su pri pH 5,47 što pokazuje da promjena pH negativno utječe na sorpciju deksametazona na otpadni mulj.

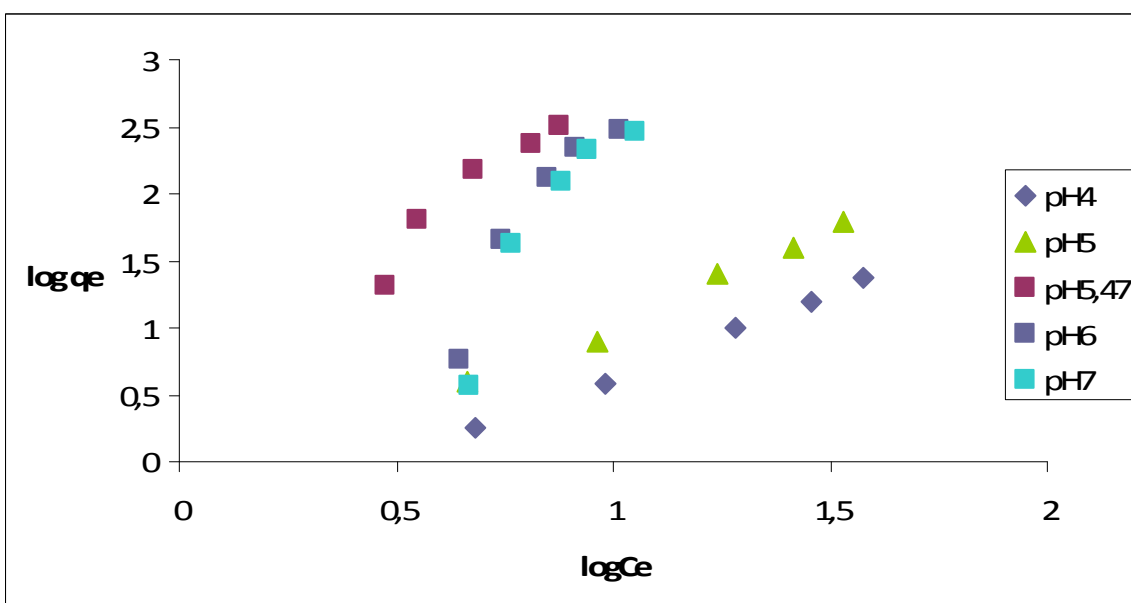
Kao i kod ispitivanja utjecaja temperature, osim primijenjenog Linearnog modela na oba mulja (Slika 13 i 14) bilo je potrebno napraviti linearnu regresiju primjenom Freundlichovog, Langmuirovog i Dubinin-Radushkevichevog sorpcijskog modela.

Na temelju dobivenih vrijednosti  $R^2$  može se zaključiti (Tablice 11, 12 i 13.) da se primjenom Dubinin-Radushkevichevog modela na obje vrste mulja nije ništa postiglo, dok su Freundlichov i Langmuirov model prikladniji od Linearnog pri pH vrijednostima 4 i 5.

Na Slikama 15, 16 i 17 su prikazane izoterme tih modela.

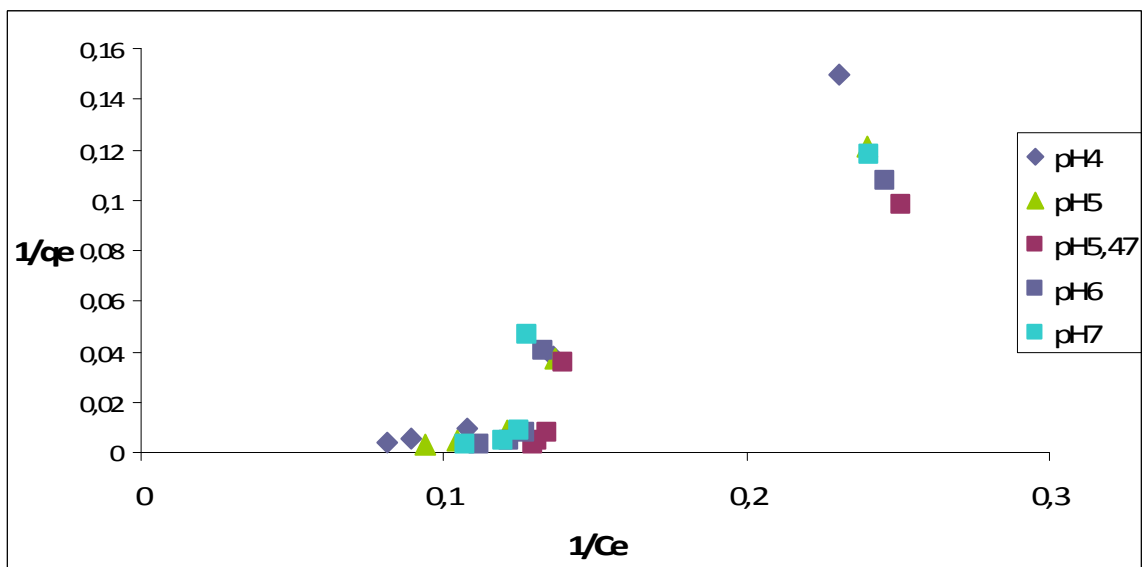


a)

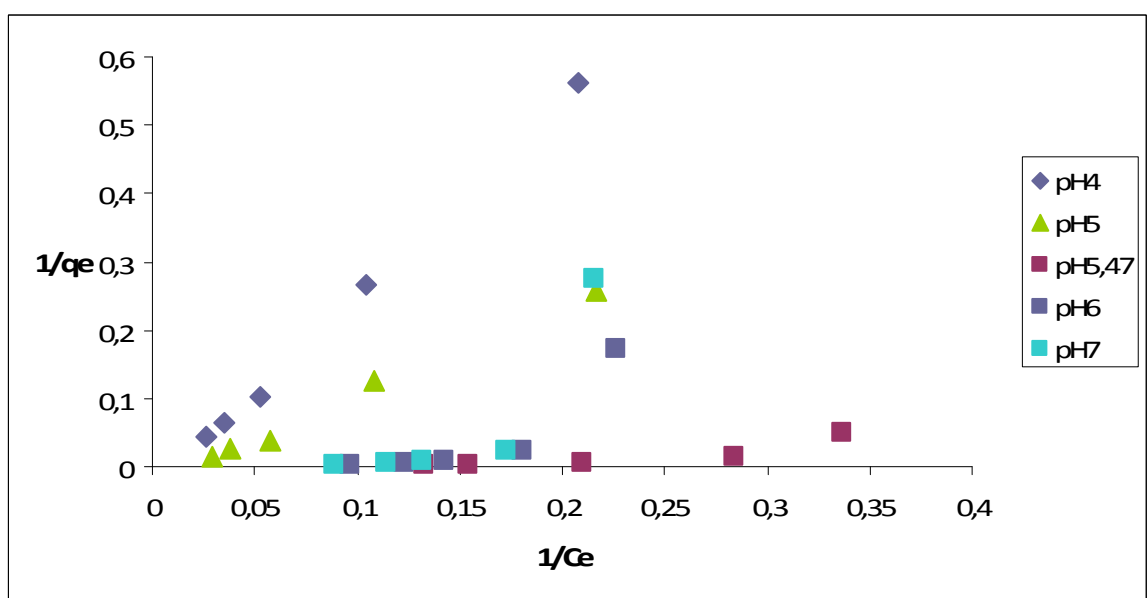


b)

**Slika 15.** Freundlichove izoterme za: a) običan neutralizacijski mulj, b) toplinski obrađen neutralizacijski mulj



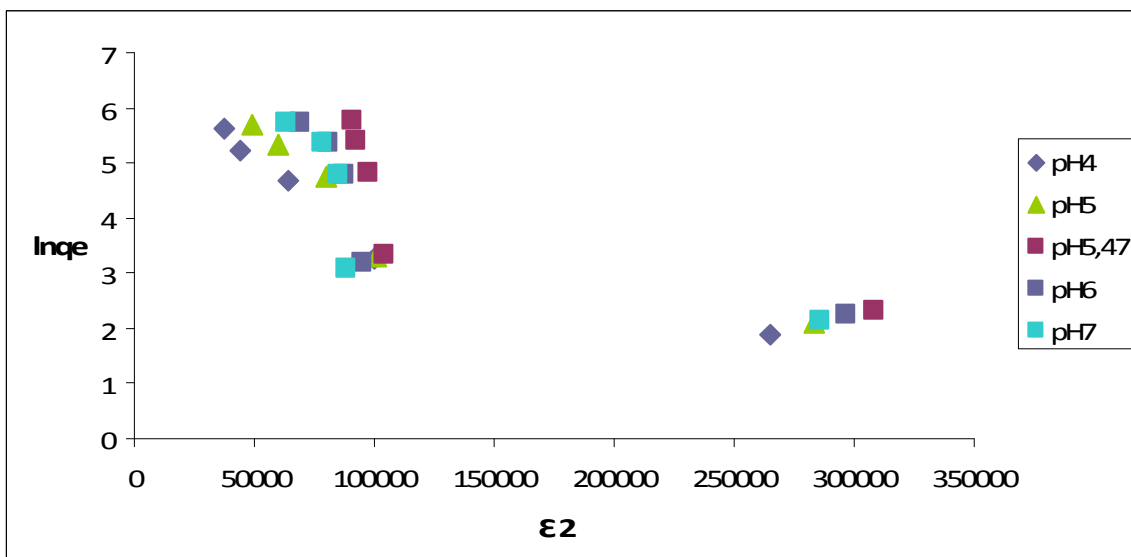
a)



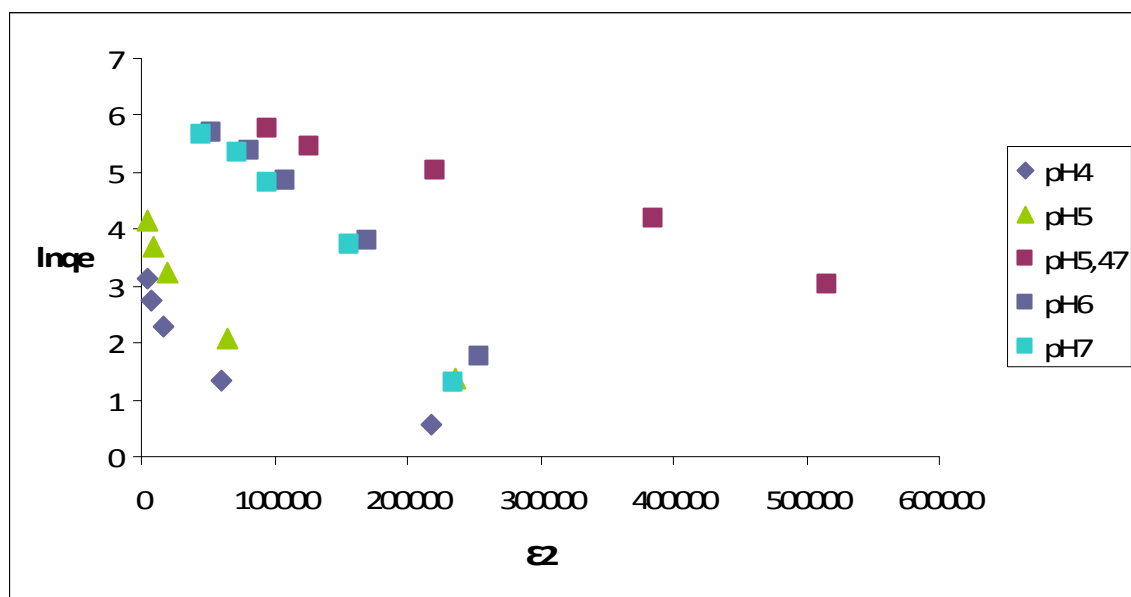
b)

**Slika 16.** Langmuirove izoterme za: a) običan neutralizacijski mulj, b) toplinski obrađen neutralizacijski mulj





a)



b)

**Slika 17.** Dubinin-Radushkevicheve izoterme za: a) običan neutralizacijski mulj, b) toplinski obrađen neutralizacijski mulj

U Tablicama su navedeni izračunati parametri Freundlichovih, Langmuirovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za obični te toplinski obrađeni neutralizacijski mulj.

**Tablica 11.** a) Parametri Freundlichovih adsorpcijskih izoterma za običan neutralizacijski mulj

<i>pH</i>	<i>n</i>	<i>K<sub>F</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<b>4</b>	0,274	36,400	0,9781
<b>5</b>	0,256	40,430	0,9116
<b>5,47</b>	0,235	40,870	0,6911
<b>6</b>	0,245	41,049	0,7398
<b>7</b>	0,246	46,409	0,7083

b) Parametri Freundlichovih adsorpcijskih izoterma za toplinski obrađen neutralizacijski mulj

<i>pH</i>	<i>n</i>	<i>K<sub>F</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<b>4</b>	0,794	4,259	0,9978
<b>5</b>	0,701	2,506	0,9903
<b>5,47</b>	0,367	1,552	0,9223
<b>6</b>	0,219	85,055	0,8956
<b>7</b>	0,210	190,897	0,8713

**Tablica 12.** a) Parametri Langmuirovih sorpcijskih izoterma za obični neutralizacijski mulj

<i>pH</i>	<i>R<sub>L</sub></i>	<i>K<sub>L</sub></i>	<i>Q<sub>0</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<b>4</b>	0,028- 0,225	0,088	11,161	0,9747
<b>5</b>	0,255- 2,041	0,098	12,121	0,9807
<b>5,47</b>	0,176- 0,631	0,117	11,628	0,9309
<b>6</b>	0,191- 0,634	0,106	12,195	0,9336
<b>7</b>	0,197- 0,662	0,102	11,507	0,9114

b) Parametri Langmuirovih sorpcijskih izoterma za toplinski obrađen neutralizacijski mulj

<i>pH</i>	<i>R<sub>L</sub></i>	<i>K<sub>L</sub></i>	<i>Q<sub>0</sub></i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<b>4</b>	0,714-0,952	0,01	25,25	0,9991
<b>5</b>	0,556-0,909	0,02	38,31	0,9949
<b>5,47</b>	0,152-588	0,14	35,34	0,7658
<b>6</b>	0,172-0,625	0,12	6,78	0,7215
<b>7</b>	0,185-0,645	0,11	4,52	0,6897

**Tablica 13.** a) Parametri Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za običan neutralizacijski mulj

<i>pH</i>	<i>q<sub>m</sub></i>	<i>β</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<b>4</b>	301,54	20	0,8782
<b>5</b>	340,87	10	0,8022
<b>5,47</b>	424,88	10	0,6486
<b>6</b>	357,24	10	0,6666
<b>7</b>	335,43	10	0,6411

b) Parametri Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za toplinski obrađeni neutralizacijski mulj

<i>pH</i>	$q_m$	$\beta$	$R^2$
4	14,18	10	0,7995
5	36,53	10	0,7773
5,47	578,77	6	0,9849
6	1022,49	20	0,9875
7	1035,36	20	0,9772

U Tablici 14 su prikazane vrijednosti slobodne energije  $E$  deksametazona na običnom a) i toplinski obrađenom b) neutralizacijskom mulju pri pH vrijednostima 4, 5, 5,47, 6, 7, izražene u kJ/mol izračunate prema jednadžbi (7).

**Tablica 14.** a) Određene vrijednosti slobodne energije  $E$  deksametazona na običnom neutralizacijskom mulju

<i>pH</i>	$\beta$	$E$
4	20	0,158
5	10	0,224
5,47	10	0,224
6	10	0,224
7	10	0,224

b) Određene vrijednosti slobodne energije  $E$  deksametazona na toplinski obrađenom neutralizacijskom mulju

<i>pH</i>	$\beta$	$E$
4	10	0,224
5	10	0,224
5,47	6	0,289
6	20	0,158
7	20	0,158

Dobiveni parametri lineariziranih modela dobivenih primjenom linearne regresije koji su prikazani u tablicama pokazuju da najviše deksametazona sorbira pri pH vrijednosti 5,47, što se slaže s Linearnim modelom prikazanim na Slikama 13 i 14.

Vrijednosti Freundlichovih parametara  $n$  su pri svim pH vrijednostima manje od 1, što ukazuje na to postoji da natjecanje između molekula otapala i deksametazona za sorpcijska mjesta posebice kod nižih koncentracija deksametazona.

Izračunate vrijednosti Langmuirove bezdimenzijske značajke  $R_L$  na svim područjima pH su manje od 1 što nam pokazuje da se radi o povoljnim procesima.

Izračunate vrijednosti slobodne energije  $E$ , pri svim pH vrijednostima su manje od 8 kJ/mol iz čega se može zaključiti da se radi o fizikalnoj sorpciji, a njihove pozitivne vrijednosti ukazuju na to da se radi o endotermnom procesu.

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju rezultata provedenih procesa može se zaključiti da:

- su se veće količine deksametazona sorbirale na običnom mulju nego na toplinski obrađenom mulju u istim uvjetima sorpcije,
- porastom temperature se smanjuje količina sorbiranog deksametazona kod obje vrste mulja, odnosno povišenje temperature negativno utječe na sorpciju deksametazona na otpadni mulj,
- najbolja sorpcija deksametazona na obje vrste ispitivanih muljeva ostvarena je pri pH vrijednosti 5,47, dok je najlošija sorpcija ostvarena pri pH vrijednosti 4,
- je proces sorpcije deksametazona na otpadni mulj pri svim ispitivanim temperaturama i pH vrijednostima povoljan,
- je prisutna endotermna fizikalna sorpcija vrijednosti slobodne energije  $E$  manje od 8 kJ/mol.

Rezultati provedenih ispitivanja pokazuju da su ovi neutralizacijski muljevi nastali kao proizvodni otpad u postupku neutralizacije iscrpljene sulfatno kisele kupke dobri sorbensi i mogu se koristiti za uklanjanje deksametazona iz otpadnih voda, odnosno općenito se mogu iskoristiti u dobre svrhe.

## 6. LITERATURA

[1] Skupina autora, Analitika okoliša, HINUS i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2013., str. 75.

[2] <http://farmaceuti.com/tekstovi/farmakologija-2/sistemi-kortikosteroidi>  
(pristup 12.06.2015.)

[3] F. T. Cannizzo, P. Capra, S. Divari, V. Ciccotelli, B. Biolatti, M. Vincentic: Effects of low - dose dexamethasone and prednisolone long term administration in beef calf: Chemical and morphological investigation, *Anal. Chim. Acta* **700** (2010) 95-104.

[4] K. Kümmerer, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges, *Journal of Environmental Management* **90** (2009) 2354–2366.

[5] 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) 340-342.

[6] Repeating history: Pharmaceuticals in the environment  
<http://www.sciencetime.org/ConstructedClimates/wp-content/uploads/2013/01/AnkleyEtal2007.pdf> (pristup 12.06.2015.)

[7] D. Barcelo, Emerging pollutants in water analysis, Editorial, *Trends Anal. Chem.* **22** (10) (2003) 14-16.

[8] T. L. Jones-Lepp & Rick Stevens, *Pharmaceuticals and personal care products in biosolids/ sewage sludge: the interface between analytical chemistry and regulation*, Springer-Verlag 2006, str. 1174-1175.

[9] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, Sorption I: *General introduction and sorption processes involving organic matter*, in: *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Edition, Wiley & Sons, New Jersey, 2003., str. 275-283.

[10] J. Macan, D. Dolar, I. Brnardić, Fizikalna kemija, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2011.

[11] M. Grassi, G. Kaykioglu, V. Belgiorno, G. Lofrano, Chapter 2, *Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process*, Springer, 2012., str. 18-19.

[12] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J* **156** (1)(2010) 2-10.

[13] J. Zhang, S. Xie, Y-S. Ho, Removal of fluoride ions from aqueous solution using modified attapulgite as adsorbent, *J. Hazard. Mater.* **165** (2009) 218–222.

[14] H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite, *J. Hazard. Mater.* **167** (2009) 141–147.

[15] P. Sukul, M. Lamshöft, S. Zühlke, M. Spiteller, Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems, *Chemosphere* **73** (2008) 1344-1350.

[16] S. Svilović, D. Rušić, R. Žanetić, Thermodynamics and Adsorption Isotherms of Copper Ions Removal from Solutions Using Synthetic Zeolite X, *Chem. Biochem. Eng. Q* **22** (3)(2008) 299-305.

[17] B. Pan, P. Ning, B. Xing, Sorption of pharmaceuticals and personal care products, *Environ Sci Pollut Res* **16** (2009) 106-116.

[18] W. Pirstinger, *Otpadni mulj*, Twinning projekt „Jačanje kapaciteta za provedbu nadzora prekograničnog prometa otpadom“, Modul 3, 2013., Hrvatska

[19]

[https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0CCIQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.azo.hr%2Figs.axd%3Ft%3D16%26id%3D3874&ei=g5rpU\\_TXCYP4QSc1YDQCA&usg=AFQjCNHGUoJWBhIPEAJF7CnaoP4Su4hS6Q&sig2=iWfyhG7Hg7p\\_kYqTmB-GZw&bvm=bv.72676100,d.bGE](https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&cad=rja&uact=8&ved=0CCIQFjAB&url=http%3A%2F%2Fwww.azo.hr%2Figs.axd%3Ft%3D16%26id%3D3874&ei=g5rpU_TXCYP4QSc1YDQCA&usg=AFQjCNHGUoJWBhIPEAJF7CnaoP4Su4hS6Q&sig2=iWfyhG7Hg7p_kYqTmB-GZw&bvm=bv.72676100,d.bGE), (pristup 03.07.2015.)

[20] T. Sofilić, M. Poljak, U. Sofilić-Šimić, V. Oreščanin, I. Brnardić, G. Matijašić, A. Radenović, *Metalurški proizvodni otpad kao poboljšivač tla*, Drugi naučno-stručni skup sa međunarodnim učešćem "5. juni - Svjetski dan zaštite okoliša", Bihać, 04. i 05. juni 2014.

[21] A. R. Bresters, I. Coulomb, B. Deak, B. Matter, A. Saabye, L. Spinosa, A. Utvik Sludge Treatment and Disposal, European Environment Agency (1997.)

[22] Analitička vaga, <http://uk.mt.com>. (pristup 17.08..2015.)

[23] pH-metar, <http://us.mt.com> (pristup 17.08.2015.)

[24] mućkalica, <http://www.scientific-surplus.com> (pristup 17.08.2015)

[25]

[http://www.biology.ualberta.ca/facilities/mbsu/uploads/services\\_pdf/Innova\\_4000\\_manual.pdf](http://www.biology.ualberta.ca/facilities/mbsu/uploads/services_pdf/Innova_4000_manual.pdf) (pristup 17.08.2015.)

[26]

<http://www.perkinelmer.com/Catalog/Family/ID/LAMBDA%2035%20UV%20Vis%20Systems> (pristup 17.08.2015.)

[27] A. Udovčić, Sorpcija farmaceutika na otpadni mulj, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.

## **7. ŽIVOTOPIS**

Rođena sam 04. svibnja 1993. godine u Zagrebu. Nakon završene osnovne škole Tin Ujević, srednješkolsko obrazovanje stekla sam u Prirodoslovnoj školi Vladimira Preloga u Zagrebu, gdje sam završila smjer Ekološki tehničar. Maturirala sam 2011. godine i iste godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu kao redovna studentica na sveučilišnom preddiplomskom studiju Ekoinženjerstvo. Stručnu praksu odradila sam u Sektoru razvitka Hrvatskih voda.

Od stranih jezika koristim se engleskim u govoru i pismu. U radu na računalu koristim programski paket Microsoft Office, te Matlab, Mathematica i Scientist.