

Sorpcija hidroksoklorokina na prirodne uzorke tla i sedimente

Mutak, Doroteja

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:149:993975>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-10**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Doroteja Mutak

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Doroteja Mutak

SORPCIJA HIDROSIKLOROKINA 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

prof. dr. sc. Marijana Hranjec

Zagreb, srpanj 2020.

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

Također se zahvaljujem asistentici Kristini Tolić i asistentu Dariu Dabiću te tehničarkama Slavici Kos i Tanji Ivančić na stručnim sugestijama i pruženoj pomoći u laboratoriju tokom izrade eksperimentalnog dijela ovog rada.

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

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



Eksperimentalni dio rada izrađen je na Zavodu za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu akademske godine 2018./2019. pod mentorstvom prof. dr. sc. Dragane Mutavdžić Pavlović.

SAŽETAK

Hidroksiklorokin je kemoterapeutik koji se najčešće koristi kao antimalarik, a svrhu je našao i u liječenju i suzbijanju lupusa, reumatoidnog artritisa i porfirije. Kao i ostali farmaceutici, hidroksiklorokin uvelike može utjecati na okoliš, na tlo i žive organizme u njemu te tako onečistiti vodene ekosustave. Kako bi doprinijeli uklanjanju istih i saznali informacije o sudbini, utjecaju i transportu otpadnih farmaceutika u okolišu, koristimo proces koji se naziva sorpcija. U ovom radu ispitani su mehanizam i kinetika sorpcije, utjecaj ionske jakosti te utjecaj pH vrijednosti otopine hidroksiklorokina na prirodna tla i sedimente s područja Republike Hrvatske. Stoga su navedenim ispitivanjima određeni parametri sorpcije pomoću Tempkinove i Dubinin-Radushkevichove izoterme, pri čemu su eksperimentalni podaci pokazali najbolje slaganje s linearnim modelom ($R^2 > 0,99$). Brzina sorpcije najbolje je opisana kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Najviše vrijednosti koeficijenta sorpcije pokazuje uzorak tla Gračac i uzorak sedimenta Sava, dok najniže vrijednosti pokazuju uzorak tla Dolina, te uzorak sedimenta Glina. Nadalje, ispitivanjem utjecaja ionske jakosti i pH uočen je trend povećanja koeficijenta sorpcije (K_d) sa smanjenjem ionske jakosti otopine, kao i sa smanjenjem pH vrijednosti otopine.

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

ABSTRACT

Sorption of hydroxychloroquine on natural soil and sediment samples

Hydroxychloroquine is a chemotherapeutic agent most used as antimalarial drug, though it is also used for the prevention and treatment of rheumatoid arthritis, lupus and porphyria. As well as other pharmaceuticals, hydroxychloroquine can greatly affect the environment, the soil and living organisms in it, thus polluting aquatic ecosystems. To contribute in removal of these pharmaceuticals and get the information about the fate, impact and transport in the environment, we use process called sorption. In this study, the subject of examination was the process of mechanism and sorption kinetics, the impact of ionic strength and the influence of pH value of hydroxychloroquine solution on natural soil and sediments from the Croatian territory. Therefore, sorption parameters were determined with Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms, using the studies stated above, where the experimental data have shown best concurrence with the linear model ($R^2 > 0,99$). The rate of sorption is the best described with the kinetic model of pseudo-second order. The highest values of sorption coefficient (K_d) show a sample of soil Gračac and sample of sediment Sava, while the lowest values indicate a sample of soil Dolina and sample of sediment Glina. Furthermore, by examining the influence of ionic strength and pH, there has been noticed a trend of increasing sorption coefficient with decreasing ionic strength and pH value.

Key words: hydroxychloroquine, soil, sediment, sorption, sorption coefficient, ionic strength, pH

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO..... | 3 |
| 2.1. Farmaceutici | 4 |
| 2.2. Farmaceutici u okolišu | 4 |
| 2.3. Kemoterapeutici | 5 |
| 2.3.1. Hidroksiklorokin | 6 |
| 2.4. Sediment..... | 7 |
| 2.4.1. Podjela sedimentnih stijena..... | 7 |
| 2.4.2. Postanak, trošenje i transport sedimentnih stijena | 8 |
| 2.5. Tlo | 9 |
| 2.5.1. Sastav tla | 10 |
| 2.6. Fizikalne značajke sedimenata i tla | 11 |
| 2.7. Kemijske značajke sedimenata i tla | 12 |
| 2.8. Sorpcija..... | 14 |
| 2.8.1. Sorpcijske izoterme | 16 |
| 2.8.2. Koeficijent raspodjele | 20 |
| 2.8.3. Kinetika sorpcije | 21 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 23 |
| 3.1. Materijali | 24 |
| 3.1.1. Kemikalije korištene tijekom eksperimenta | 24 |
| 3.1.2. Farmaceutski aktivna tvar –Hidroksiklorokin..... | 24 |
| 3.1.3. Tla i sedimenti..... | 25 |
| 3.1.4. Fizikalno-kemijske značajke tla i sedimenta..... | 26 |
| 3.2. Instrumenti | 29 |

| | |
|---|----|
| 3.2.1. Analitička vaga..... | 29 |
| 3.2.2. Tehnička vaga | 30 |
| 3.2.3. pH- metar..... | 30 |
| 3.2.4. Mućkalica | 31 |
| 3.2.5. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)..... | 31 |
| 3.3. Opis rada | 32 |
| 3.3.1. Priprema standardnih otopina hidroksiklorokina | 32 |
| 3.3.2. Priprema uzorka i određivanje sorpcije mućkanjem | 32 |
| 3.3.3. Opis rada tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)..... | 33 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 36 |
| 4.1. Određivanje početnih parametara za sorpciju hidroksiklorokina..... | 37 |
| 4.2. Sorpcijske izoterme | 38 |
| 4.2.1. Utjecaj ionske jakosti na proces sorpcije hidroksiklorokina na prirodno tlo i sedimente..... | 38 |
| 4.2.2. Utjecaj pH na proces sorpcije hidroksiklorokina na prirodno tlo i sedimente | 46 |
| 4.3. Određivanje mehanizma sorpcije hidroksiklorokina kinetičkim modelima | 53 |
| 5. ZAKLJUČAK | 56 |
| 6. LITERATURA..... | 59 |
| 7. PRILOZI..... | 63 |
| 8. ŽIVOTOPIS | 68 |

1. UVOD

Potrošnja farmaceutika za humanu i veterinarsku primjenu raste, stoga raste i njihova prisutnost u okolišu. Farmaceutici prisutni u okolišu, ovisno o svojim fizikalno-kemijskim karakteristikama, vežu se na tlo i sedimente ili dospijevaju u vodene ekosustave. Farmaceutici i njihovi biološki aktivni metaboliti ispiranjem dospijevaju u podzemne i površinske vode. Na taj način se zagađuju izvori pitke vode. Prilikom ispuštanja farmaceutika u okoliš dolazi do procesa sorpcije, desorpcije te razgradnje. Razgradnjom farmaceutika smanjuje se njegova početna koncentracija te nastaje novi spoj koji može biti i toksičniji od početnog. Bitno je naglasiti da posljedice djelovanja farmaceutika na okoliš još uvijek nisu dovoljno istražene, a postaju globalan problem današnjice.

Hidroksiklorokin je kemoterapeutik koji se najčešće koristi kao lijek za prevenciju i liječenje različitih vrsta malarije. Može se koristiti i u svrhu liječenja reumatoidnog artritisa, lupusa i porfirije. Kao i kod ostalih farmaceutika prisutnost hidroksiklorokina u okolišu raste, a posljedice njegovog djelovanja na okoliš nisu ispitane. U ovom radu je ispitana sorpcija hidroksiklorokina na 5 uzoraka tla i 5 uzoraka sedimenata iz različitih dijelova Republike Hrvatske.

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

2. OPĆI DIO

2.1. Farmaceutici

Farmaceutici se svrstavaju u skupinu novih zagađivala, a obuhvaćaju različite skupine lijekova i dodataka prehrani. Primjenjuju se u humanoj medicini i veterini. Uglavnom su to organski spojevi molekulske mase od 200 do 500 daltona [1]. Farmaceutike klasificiramo prema njihovim učincima, ali i prema njihovim kemijskim strukturama. Pa tako prema terapijskoj svrsi farmaceutike dijelimo na antibiotike, antihelmintike, analgetike, anestetike, antihistaminike. Druga navedena klasifikacija po kemijskoj strukturi se odnosi na podskupine i aktivne supstance farmaceutika [2]. U ovom radu spominjati će se hidroksiklorokin koji pripada skupini kemoterapeutika.

2.2. Farmaceutici u okolišu

Farmaceutici pripadaju grupi mikrozagađivala jer su u vodenoj sredini prisutni u mikrogramskim ili nanogramskim koncentracijama. Farmaceutski aktivni metaboliti su često polarniji od polaznog spoja pa su topljivi u vodi i obično toksičniji od polaznog spoja. Farmaceutici u okoliš dopijevaju zbog sve veće upotrebe u humanoj medicini i veterini. Nakon što dospiju u okoliš koncentracija farmaceutika ili metabolita ovisi o njegovoj biogeokemijskoj reaktivnosti, tj. o otpornosti na fotokemijsku i mikrobiološku razgradnju te afinitetu vezanja na krute čestice. Farmaceutici koji pokazuju tendenciju sorbiranja zadržavaju se na tlu i sedimentima, a topljive tvari se transportiraju u površinske i podzemne vode gdje su podložne daljnjim biotičkim transformacijama [1]. U najvećoj mjeri farmaceutici i metaboliti dospiju u okoliš putem komunalnih i industrijskih otpadnih voda (Slika 1.).



Slika 2.1. Tok farmaceutika u prirodi [3]

Farmaceutici mogu dospjeti u tlo i preko životinjskih izlučevina, gnojenjem poljoprivrednih površina aktivnim muljem koji je produkt obrade komunalnih otpadnih voda, bolnica, životinjskih farmi, odlagališta otpada pa čak i groblja. Kontinuiranim ispuštanjem farmaceutika i njihovih aktivnih metabolita u prirodne ekosustave povećava se otpornost bakterija na farmaceutike što može loše rezultirati i za čovjeka i za okoliš [4]. Analitičke metode su napredovale tijekom posljednjih desetljeća što je rezultiralo podizanjem svijesti o ovoj problematici. Logično je da će se količina odobrenih aktivnih farmaceutskih tvari povećavati zbog porasta stanovništva, napretka zdravstvene zaštite i očekivanog duljeg životnog vijeka ljudi. Republika Hrvatska je po upotrebi antibiotika visoko rangirana u Europi, a antibiotici koji su pronađeni u visokim koncentracijama u otpadnim vodama većih hrvatskih gradova su jedni od najstabilnijih i najštetnijih. Bitno je naglasiti da ispitivanja koncentracija farmaceutika u hrvatskim površinskim i podzemnim vodama još nisu provedena [5, 6].

2.3. Kemoterapeutici

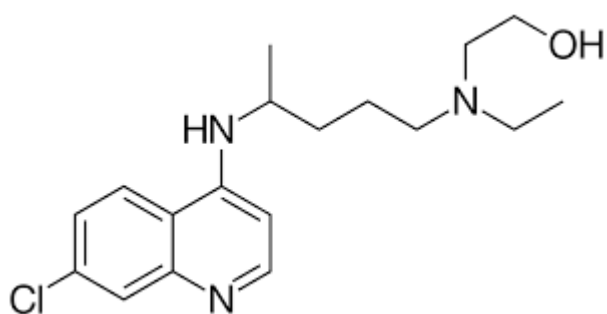
Kemoterapeutici su kemoterapijska sredstva koja se obično koriste u liječenju malignih bolesti. Njihova funkcija je smanjenje proliferacije i uništavanje zloćudno promijenjenih stanica. Kemoterapeutici uzrokuju vrlo jake mučnine i vrlo su toksični. Nuspojave su neizdržive pa nekolicina pacijenata čak i odustaje od terapija ovakve vrste.

Prema klasičnoj podjeli, dijele se u slijedeće skupine [7]:

- alkilirajuća sredstva,
- protutumorski antibiotici,
- inhibitori topoizomeraze,
- antimitotički agensi,
- imunosupresivna sredstva,
- antimetaboliti i ostalo.

2.3.1. Hidroksiklorokin [7]

Hidroksiklorokin svrstavamo u skupinu 4-amino-kinolin antimalarika te je njegova struktura prikazana na slici 2.2. Iako se u kliničkoj praksi koristi od 1957. godine njegova značajna toksičnost i sporo pojavljivanje terapijskog djelovanja zasjenjuju kliničku nadmoć tog lijeka. Koristi se u liječenju i suzbijanju reumatoidnog artritisa, lupusa, porfirije te primarno malarije. Trenutno se provode i velika klinička ispitivanja o djelotvornosti i sigurnosti primjene hidroksiklorokina u liječenju bolesti COVID-19. Nuspojave koje se najčešće pojavljuju su mučnine i povremeni grčevi s blagom dijarejom, a izlučuje se putem urina.



Slika 2.2. Struktura hidroksiklorokina

2.4. Sediment

Sediment je sastavni i dinamični dio naših riječnih slivova, a nastaje trošenjem i biokemijskim ili kemijskim taloženjem. Sediment nastaje trošenjem i erozijom minerala, organskih materijala i tla u uzvodnom području, te može nastati i erozijom riječnih obala. U nizinskim područjima pada brzina protoka površinskih voda pa dolazi do sedimentacije (taloženja) prenesenih sedimenata [8]. Geološka disciplina koja proučava sedimentacijske procese i sedimente na zemljinoj površini i u dubini zove se sedimentologija [9].

2.4.1. Podjela sedimentnih stijena [10]

Osnovna podjela sedimentnih stijena uvjetovana je procesom koji je dominantan u njihovom postanku, a on može biti: fizički, biogeni i kemijski.

Klastični sedimenti nastaju fizičkim procesima usitnjavanja starijih stijena te prijenosom i taloženjem mehanički usitnjenih fragmenata. Toj skupini pripadaju šljunci, konglomerati, kršje, breče, pijesci, pješčenjaci i šejlovi. Biogeni ili biokemijski ili organski sedimenti nastaju djelovanjem organizama, a to su vapnenci i dolomiti. U kemijske sedimente ubrajamo evaporite.



Slika 2.3. Pješčenjaci i šejlovi, Utah [11]

2.4.2. Postanak, trošenje i transport sedimentnih stijena [10]

Sedimentne stijene se manifestiraju u uvjetima kakvi vladaju na površini ili plitko ispod površine Zemlje, a proces njihovog nastanka možemo podijeliti u 4 faze: trošenje starijih stijena, transport materijala, taloženje (sedimentacija) i dijageneza (okamenjivanje, litifikacija).

Trošenje stijena može biti kemijsko, mehaničko i biogeno. Kemijsko trošenje definira se kao promjena mineralnog sastava stijena, a uzrokuje ga najčešće voda. Mehaničko trošenje je usitnjavanje i/ili mehanička erozija, a najčešće se pojavljuje zbog smrzavanja i termičke oscilacije. Mehaničko trošenje također mijenja odnos volumena i površine lomljenjem stijena na sitnije dijelove. Biogeno trošenje uzrokuju mikroorganizmi, korijeni biljaka gljive koje proizvode kiselinu, bakterije, alge itd.

Način transporta sedimentnih stijena je zaslužan za njihovu različitost. Transport kemijski otopljenih tvari odvija se u vodenoj otopini, dok se transport mehanički usitjenih fragmenata obavlja snagom vjetrova, ledenjaka, vode i sl.



Slika 2.4. Sedimentne stijene nastale migracijom pješčanih dina; transport vjetrom [11]

Osnovno obilježje sedimentnih stijena je slojevitost, a na slici 2.4. je prikazana kosa slojevitost.

2.5. Tlo

Tlo je sastavnica biosfere, a definira se kao površinski sloj dijela litosfere koji je sastavljen od krute, kapljevite i plinovite faze. Razlikuje se prema načinu i brzini razvoja, ulogama, izloženosti antropogenom utjecaju, a obilježeno je specifičnim morfološkim, kemijskim, fizičkim i biološkim karakteristikama. S obzirom na razinu antropogenog utjecaja grupiramo ga na tlo šuma, prirodnih travnjaka, tresetišta, pustinja i polupustinja (uključujući i permafrost), agroekosustava, naselja, industrijskih sredina itd. Postanak i razvoj tla spori su procesi, a ostavljaju vidljive oznake u obliku slojeva u profilu tla koje nazivamo genetskim horizontima. Horizonti i podhorizonti tla mogu se vidjeti na njegovom okomitom presjeku i važna su karakteristika klasifikacije tla [12]. Sadržaj organske tvari, odnosno humus, bitna je razlika između stijene i tla. Sadržaj organske tvari u tresetnom tlu kreće se do 50 %, a u poljoprivrednim tlu od 0,5 do 5 %. Najbitnija značajka tla je plodnost jer svojim sadržajem humusa opskrbljuje biljke hranjivim tvarima. Tlo nastaje složenim i dugotrajnim procesom usitnjavanja i razgradnje stijene, tj. razgradnjom primarnih minerala stijene. Glavni pedogenetski faktori koji utječu na nastanak tla su: matični supstrat, okolišni čimbenici (toplina, voda, vjetar), kemijski agensi (osim vode još su kiseline, lužine, soli i plinovi), biljke i životinje te čovjek sa svojom aktivnošću. Kombinacijom ovih čimbenika nastaju tla sa različitim udjelom organske tvari pa i različitom plodnosti. Tla s većim udjelom humusa i gline lakše će vezati većinu zagađivala dok pjeskovita tla neće ili će ih vezati zanemarivo malo. Tlo nastaje u pet grupa pedogenetskih procesa: trošenje (detitracija) litosfere, tvorba organske tvari pedosfere, razgradnja (dekompozicija) organske tvari pedosfere, premještanje (translokacija) sastavnih dijelova pedosfere i novotvorba (neogeneza) [13].

2.5.1. Sastav tla [14]

Tlo se sastoji od krute, tekuće, plinovite i žive sastavnice. Kruta faza zauzima 50 % volumena tla, a sastoji se od organskog (koloidi) i anorganskog djela (primarni i sekundarni minerali). Tekuća faza obuhvaća 25 % volumena tla, a zapravo je vodena otopina soli i plinova. Plinovita također zauzima 25 % volumena tla i sastoji se od kisika, argona, dušika i ugljikovog dioksida (Tablica 2.1.). Živa faza se sastoji od bakterija i aktinomiceta, gljiva, makrofaune, mikrofaune i mezofaune te crvi.

Tablica 2.1. Udio pojedinog plina u plinovitoj fazi tla

| | |
|---|-----------------------------------|
| Kisik, O₂ | 0-20% |
| Dušik, N₂ | 78% |
| Argon, Ar | 0,9% |
| Ugljikov dioksid, CO₂ | 0,1-20% (više od 10% je toksično) |

Tlo čine svi elementi Zemljine kore, ali i mnogi drugi kao što su N, P, S, K, Ca, Fe, Mg i Na. Elementarni sastav litosfere prikazan je u Tablici 2.2.

Tablica 2.2. Elementarni sastav litosfere

| Element | % |
|----------------|----------|
| O | 46,60 |
| Si | 27,72 |
| Al | 8,13 |
| Fe | 5,00 |
| Ca | 3,63 |
| Na | 2,83 |
| K | 2,59 |
| Mg | 2,09 |
| ostalo | 1,41 |

2.6. Fizikalne značajke sedimenata i tla [15]

Fizikalne značajke sedimenta su veličina i morfologija zrna te građa sedimenta. Uzorci sedimenata koji su korišteni u eksperimentu različitih su veličina zrna, zato smo ih usitnjavali i prosijavali. Građu sedimenta opisuju orijentacija zrna, način pakiranja, pridržavanje zrna i kontakt među zrnima, a morfometrijske značajke oblik, sferičnost, zaobljenost i struktura površine zrna. Sve nabrojano može utjecati na poroznost, gustoću ili permeabilnost zrna. Kod klastičnih sedimenata bitan je udio pornog prostora, odnosno udio matriksa (cementa) koji puni prostor između zrna. Matriks isto tako utječe na poroznost, gustoću i permeabilnost zrna, ali i definira strukturnu zrelost sedimenta.

Za razliku od sedimenta, tlo je trodijelni sustav koji ima krutu, tekuću i plinovitu sastavnicu. Udio pojedinih sastavnica ovisi o mnogo čimbenika. Neki od čimbenika su mehanički sastav tla, klima, trenutne vremenske prilike, godišnje doba te ostali okolišni faktori. Tekstura tla obuhvaća sadržaj pojedinih frakcija u tlu u težinskim postocima. Klasifikacija tih mehaničkih frakcija se u Republici Hrvatskoj provodi prema klasifikaciji Međunarodnog društva za proučavanje tla (Tablica 2.3.).

Tablica 2.3. Međunarodna klasifikacija granulometrijskog sastava tla

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

Klasifikacija strukture tla najčešće se provodi temeljem veličine i oblika strukturnih agregata. Agregati se prema veličini dijele na mikroagregate (do 0,25 mm promjera), mezoagregate (0,25 – 2,00 mm promjera), makroagregate (2,00 – 50,0 mm promjera) i megaagregate (više od 50,0 mm promjera).

2.7. Kemijske značajke sedimenata i tla [15, 16]

Kemijske karakteristike sedimenata i tla su zajedničke i važne su za određivanje njihovih svojstava. Svojstva koja se određuju na temelju kemijskih karakteristika sedimenata/tla su sorpcijska sposobnost (adsorpcijski kompleks), specifična provodnost, reakcija sedimenta/tla (pH) i udio humusa. Tlo i sedimenti u većoj ili manjoj mjeri vežu na sebe tvari s kojima dolaze u dodir. To svojstvo sedimenta/tla zove se sorpcija, a s obzirom na sile koje djeluju u procesu sorpcije dijeli se na:

- Mehaničku sorpciju – sediment/tlo djeluje kao prirodni filter, pa se čestice dimenzija većih od dimenzija pora zadržavaju u sedimentu/tlu
- Fizikalnu sorpciju – vezanje otopljenih molekula ili molekula plinova na koloidne čestice sedimenta/tla (vežu se plinovi kao što su ugljikov dioksid, amonijak i vodena para)
- Kemijsku sorpciju – podrazumijeva prelaženje lako topljivih spojeva u teže topljive oblike ili dolazi do reakcije s kationima vezanim u adsorpcijskom kompleksu sedimenta/tla. Spojevi u sedimentu/tlu obzirom na tendenciju prema sorpciji mogu se svrstati u tri skupine: spojevi koji se kemijski ne sorbiraju (kloridi, nitrati, nitriti), spojevi koji se kemijski jako sorbiraju (fosfati, karbonati, silikati), spojevi koji se po snazi kemijske sorpcije nalaze između te dvije skupine (sulfati).
- Biološku sorpciju – biljka prima hranjive i druge tvari iz sedimenta/tla i veže ih u netopljivi organski oblik uz pomoć viših biljaka i mikroorganizama.
- Fizikalno-kemijsku sorpciju – najvažniji je oblik sorpcije u sedimentu/tlu, a označava mogućnost sedimenta/tla da zamijeni svoje katione s ekvivalentom količinom kationa iz otopine sedimenta/tla. Adsorpcijski kompleks sedimenta/tla čine svi organski i mineralni koloidi koji imaju sposobnost sorpcije kationa. Važno je naglasiti da adsorpcijski kompleks ima utjecaj na mogućnost vezanja različitih zagađivala na čestice tla ili sedimenta.

Najvažniji procesi za sediment i tlo, od navedenih, su fizikalno vezanje vode i plinova te fizikalno-kemijsko vezanje iona. Vodena faza tla najviše utječe na njegova kemijska svojstva, a nalazi se u porama tla ili šupljinama stijena u litosferi te sudjeluje u svim procesima tvorbe tla. Ona je nositelj hranjivih tvari i medij u kojemu se odvijaju biokemijske reakcije.

Adsorpcijski kompleks sedimenta/tla je skup organskih i mineralnih koloida koji mogu na svojoj površini vezati katione, ali tako da se ti kationi mogu jednostavnim kemijskim reakcijama zamjenjivati s drugim kationima iz otopine sedimenta/tla odnosno s tvarima s kojima dolaze u dodir. U nekim tipovima sedimenta/tla adsorpcijski kompleks je zasićen bazama (Ca, Mg, K) što onda ima povoljan utjecaj i na fizikalna svojstva (npr. stabilnost i struktura agregata). Kod drugih tipova sedimenta/tla prevladavaju H^+ ili Al^{3+} ioni, što nepovoljno utječe na reakciju sedimenta/tla (pH), kao i na druga kemijska i biološka svojstva. Postoje i sedimenti/tla u čijem adsorpcijskom kompleksu prevladavaju Na^+ ioni što nepovoljno utječe na njihova fizikalna svojstva jer održavaju koloidne u peptiziranom stanju. Ako je adsorpcijski kompleks popunjen ionima Ca^{2+} i Mg^{2+} onda dolazi iz neutralnog sedimenta/tla. U kiselim sedimentima/tlima H^+ i Al^{3+} , često uz Fe^{3+} i Mn^{2+} , zauzimaju veći dio koloidne frakcije. Sorpcija ovisi i o naboju sorbiranih kationa i aniona pa tako npr. anioni većeg naboja imaju veću sorptivnu moć kao PO_4^{3-} , dok se slabije sorbira SO_4^{2-} , a pogotovo NO_3^- i Cl^- . Iznimka su jedino hidroksidni ioni čija je sposobnost sorpcije veća i od sorpcije PO_4^{3-} iona. Sorpcija kationa je ista kao i sorpcija aniona, uz iznimku H^+ iona.

Adsorpcijski kompleks može imati znatan učinak na kemijska, fizikalna, biološka svojstva i na plodnost sedimenta/tla. Kako bi dobili uvid u utjecaj adsorpcijskog kompleksa na svojstva sedimenta/tla određuju se: maksimalan adsorpcijski kapacitet za baze (T), stupanj zasićenosti adsorpcijskog kompleksa bazama (V), suma zamjene sposobnih baza (S) i nezasićenost adsorpcijskog kompleksa tla (T-S).

Zbog utjecaja na kemijske procese u tlu, pristupačnost biogenih elemenata i životne funkcije organizama, reakcija sedimenta/tla je njegova vrlo važna značajka. Među najznačajnijim procesima koji se odvijaju u sedimentu/tlu je disocijacija kiselina i baza te njihovih soli pri čemu nastaju vodikovi (H^+) i hidroksilni ioni (OH^-). Tla mogu biti: kisela (ako dominiraju vodikovi ioni) ili lužnata (ako dominiraju hidroksilni ioni). Reakcija sedimenta/tla se kvantitativno izražava u pH jedinicama. Kiselu reakciju označava vrijednosti $pH < 7$, a $pH > 7$ bazičnu reakciju. $pH = 7$ označava neutralnu otopinu, iako se sa stajališta kemije tla neutralna vrijednost reakcije sedimenta/tla kreće u rasponu od 6,5 do 7,2. Postoje dvije vrste kiselosti sedimenta/tla; aktivna kiselost te potencijalna kiselost ili izmjenjiva. Aktivna kiselost je uzrokovana uglavnom anorganskim (H_2CO_3 , HNO_3) i fulvinskim kiselinama te hidrolizom soli slabih baza i jakih kiselina, a ovisi o slobodnim vodikovim ionima. Dok potencijalna kiselost predstavlja vezane vodikove ione koji mogu prijeći u otopinu sedimenta/tla.

Ukupna mineralizacija sedimenta/tla može se procijeniti mjerenjem specifične provodnosti, kao posljedica prisutnih slobodnih iona odnosno topljivih soli u sedimentu. Najčešće se pojavljuju slani i bazični sedimenti. Slane sedimente sačinjavaju kationi vodotopljivih soli kao npr. K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ioni. U bazičnim sedimentima >15 % od ukupno zamjenjivih kationa zasićeno je Na^+ ionima.

Humus je heterogena organska tvar nastala razgradnjom primarnih organskih tvari i sintezom novih, složenijih spojeva pod utjecajem mikroorganizama u tlu ili sedimentu, a najaktivnija je sastavnica tla uz glinu. S obzirom na stupanj humificiranosti razlikujemo tri funkcijski različite sastavnice humusa: huminske kiseline, fulvinske kiseline i humin, nehidrolizirajući ostatak ugljika u humusu. Humin je najinertniji dio humusa koji se ne može koloidno dispergirati. Elementarni sastav humusa je: 51-62 % C, 2,8-6,6 % H, 31-36 % O, 3,6-5,5 % N. Huminske kiseline su stabilne, otporne na razgradnju, zadržavaju veliku količinu vode, izvrsni su adsorbensi te zbog tamne boje upijaju toplinu. Mogu se ekstrahirati iz sedimenta/tla lužinama kao tamno obojene otopine, talože s kiselinama u obliku gela, a s baznim kationima (Ca, Mg) tvore teško topljive spojeve. Fulvinske kiseline pripadaju fenolnim i koloidnim spojevima koji su topljivi u vodi, a puno su kiselije i topljivije u vodi od huminskih kiselina te su najaktivniji sastojak huminskih tvari. Kvaliteta i količina humusa u sedimentu/tlu utječe na strukturu sedimenta/tla, njegovu konzistenciju, kapacitet za vodu, gustoću, propusnost za vodu i prozračivanje. Nadalje, čak 50 % zagađivala koji dospiju u sediment/tlo ostaje vezano za humus, što onemogućuje njihovo migriranje u biljno korijenje i podzemne vode.

2.8. Sorpcija [17]

Sorpcija (lat. *sorbere* srkati, gutati), jest selektivno upijanje tvari (plinova, para, kapljevina, krutina) od neke druge tvari, vezanje jedne tvari uz drugu. Pojam sorpcije (J.W. McBain, 1909. g.) je općeniti pojam kojim se podrazumijeva selektivni prijenos do površine i/ili u masu čvrste ili tekuće faze. Proces sorpcije odvija se na svakoj granici faza, ali prvenstveno je s tehničkog stajališta zanimljivo stanje na granici tekuće – čvrsto i plinovito – čvrsto. Sorbat se zove čestica koja se sorbira, a sorbens sorpcijsko sredstvo. Sorpciju uzrokuju privlačne sile između čvrste površine i molekula fluida koje dolaze u kontakt s čvrstom podlogom. U većini materijala, svi atomi i molekule povezane su kemijskim vezama (bilo ionskim, kovalentnim

ili vezama metalne prirode) s drugim atomima i molekulama. Izuzetak predstavljaju atomi koji se nalaze na površini materijala, koji nisu potpuno okruženi drugim atomima. Iz tog razloga, površinski atomi imaju manji ili veći afinitet u formiranju veza s nekim drugim atomom koji se nađe u blizini.

Na sorpciju utječu različiti faktori, kao što su: površina sorbensa, priroda sorbata, pH otopine, temperatura, vrsta sorbensa i dr. Sorbensi koji se najčešće koriste su porozne strukture. Zajednička karakteristika svih mikroporoznih sorbensa jest to da imaju veliku površinu po jedinici mase tvari (specifična površina). Najčešće korišteni industrijski sorbensi su: silikagel, aktivirana glinica (Al_2O_3), molekularna sita (zeoliti) i aktivirani ugljik (ugljen). Sorpcija je tipični selektivni efekt, koji se prvenstveno odnosi na otopljene tvari, a privlačne sile između sorbensa i medija (npr. Vode) mogu se praktički zanemariti.

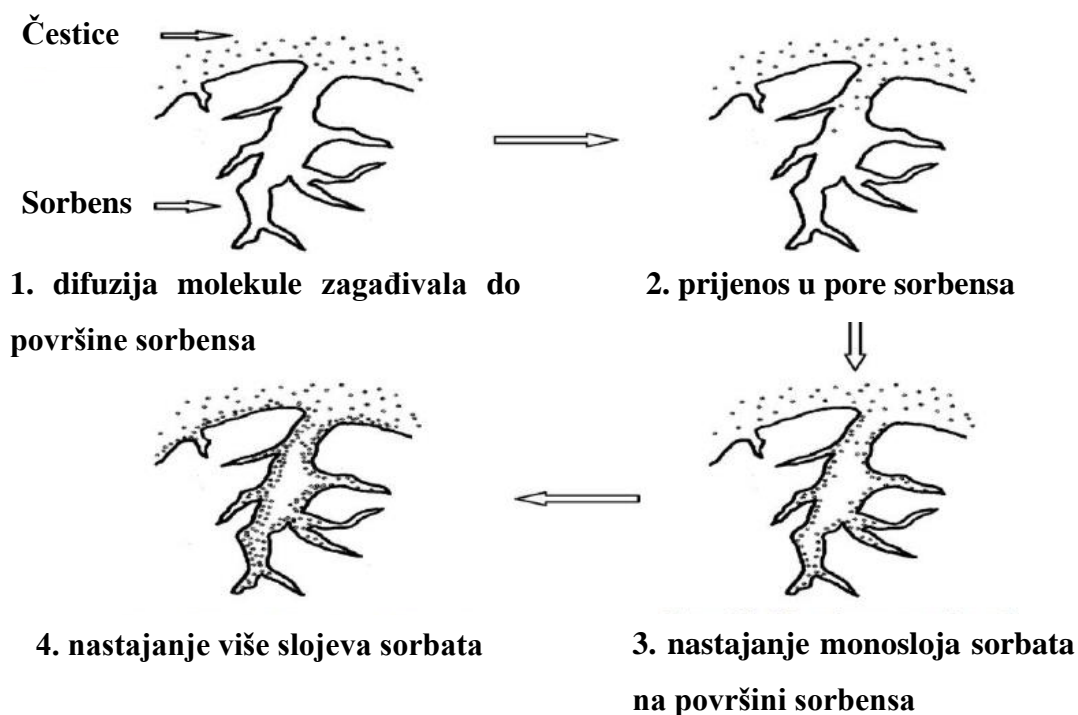
S obzirom na prirodu privlačnih sila, sorpciju dijelimo na tri osnovna tipa:

1. fizikalna (van der Waalsova) sorpcija,
2. elektrostatska sorpcija i
3. kemisorpcija.

Fizikalna sorpcija ima puno manje egzotermne efekte od elektrostatske sorpcije i kemisorpcije, ali je mnogo brža. Iako se o brzini sorpcije može govoriti samo ako se i druge pojave koje je uvijek prate uzimaju u obzir (difuzija).

Stupnjevi sorpcije (slika 4.6.):

1. difuzija molekule zagađivala do površine sorbensa,
2. prijenos u pore sorbensa
3. nastajanje monosloja sorbata na površini sorbensa
4. nastajanje više slojeva sorbirane molekule (sorbata).



Slika 2.5. Prikaz stupnjeva sorpcije (prilagođeno prema referenci [18])

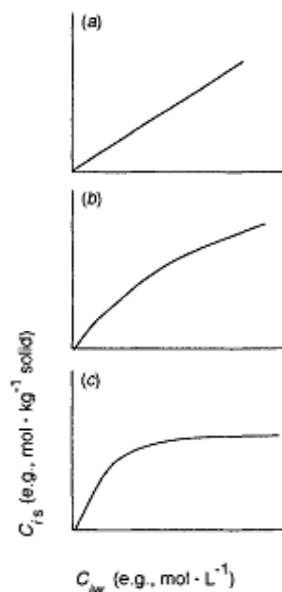
2.8.1. Sorpcijske izoterme [19, 20]

Adsorpcijska izoterma prikazuje odnos ravnotežne količine sorbirane tvari po jedinici mase sorbensa u ovisnosti o koncentraciji odnosno tlaku pri određenoj temperaturi. Koliko će se tvari sorbirati na površini sorbensa ovisi o specifičnim svojstvima površine, o svojstvima molekula koje sorbiraju, o koncentraciji otopine odnosno tlaku plina i o temperaturi. Izoterme se nazivaju imenima autora, a najpoznatije su empirijska Freundlich-ova izoterma, te teorijski izvedene Langmuir-ova i B.E.T. (Brunauer, Emmet, Teller) izoterma. Eksperimentalno određene sorpcijske izoterme pokazuju razne oblike ovisno o različitim kombinacijama molekule koja se sorbira i sorbensa (Slika 2.6.).

Najjednostavniji oblik, slučaj linearne izoterme gdje afinitet sorbirane molekule prema sorbentu ostaje isti u promatranom koncentracijskom području pokazuje slika 2.6.a. Takav oblik izoterme odgovara situacijama kada raspodjela homogene organske faze utječe na ukupnu sorpciju.

Drugi tip ponašanja se odnosi na one situacije kada je teže sorbirati dodatne molekule pri sve većim koncentracijama molekule koja sorbira (Slika 2.6.b i c). To vrijedi kada su sva vezna mjesta na sorbensu popunjena ili su ona preostala manje atraktivna za molekule koje sorbiraju.

U ekstremnim slučajevima (Slika 2.6.c) kada nema mogućnosti dodatnog vezanja molekula, odnosno nakon postignute maksimalne C_s vrijednosti (koncentracija molekula koje sorbiraju).



Slika 2.6. Prikaz različitih oblika sorpcijskih izoterma

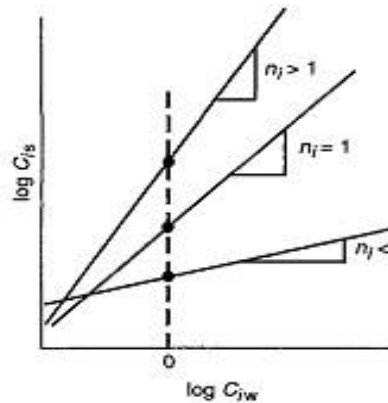
Na slici 2.6. pod a i b prikazane su izoterme karakteristične za adsorpciju na organskim (aktivni ugljen) i anorganskim (glina) adsorbensima. U tlu ili sedimentu može biti prisutno više važnijih sorbensa pa ukupna sorpcijska izoterma može odražavati superpozicije različitih pojedinačnih izoterma, karakterističnih za svaku pojedinu vrstu sorbensa.

Freundlich-ova izoterma opisana je jednadžbom 2-1, a izvedena je iz eksperimentalne ovisnosti količine sorbirane tvari iz otopine, q_e , o njezinoj ravnotežnoj koncentraciji, C_e :

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

pri čemu su K_F i n empirijske konstante koje govore o kapacitetu sorpcije. Freundlichov eksponent, n , je indeks raznolikosti slobodnih energija povezanih sa sorpcijom otopljene tvari na heterogeni višekomponentni sorbens. Za $n = 1$ izoterma je linearna jer je slobodna energija konstantna pri svim koncentracijama molekula koje sorbiraju; $n < 1$ izoterma je konkavna jer

su sorbirane molekule vezane sa sve slabijim slobodnim energijama; $n > 1$ izoterma je konveksna jer je veća slobodna energija zbog više molekula koje sorbiraju u blizini sorbensa.



Slika 2.7. Grafički prikaz Freundlich-ovih izoterma za tri različita slučaja, $n > 1$, $n = 1$, $n < 1$

Kako bi dobili jednadžbu pravca, izraz (2-1) se logaritmirala. Taj izraz predstavlja logaritamski oblik Freundlich-ove izoterme:

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

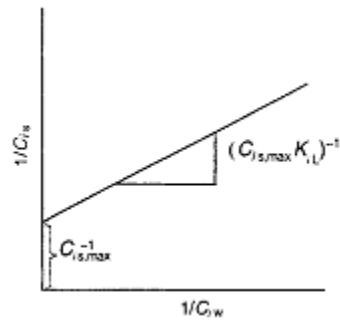
pri čemu vrijednost Freundlich-ova eksponenta, $\frac{1}{n}$, predstavlja nagib ove linearne forme.

Ukoliko je broj sorpcijskih mjesta na sorbentu ograničen, tada q_e ne može neograničeno rasti sa porastom C_e , pa se koristi Langumir-ova izoterma:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2-3)$$

gdje Q_0 predstavlja ukupan broj površinskih mjesta za sorpciju po jedinici mase sorbensa. U idealnom slučaju, Q_0 bi trebao imati istu vrijednost za sve molekule koje sorbiraju, međutim u realnim slučajevima varira između različitih komponenta zbog na primjer razlike u veličini molekula koje se vežu na sorbens. Stoga, Q_0 obično predstavlja maksimalnu dostupnu

površinsku koncentraciju dane molekule, a b je Langmuir-ova konstanta koja se definira kao ravnotežna konstanta reakcije sorpcije.



Slika 2.8. Grafički prikaz Langmuir-ove izoterme

Zbog konstantnog afiniteta molekula prema svim raspoloživim površinskim mjestima za sorpciju, b je konstanta i jednadžba se može prikazati kao:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_0 \cdot b} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (2-4)$$

U realnim slučajevima, budući da je sediment izrazito heterogen, primjenjuju se kombinacije izoterma. Najjednostavniji slučaj uključuje adsorpciju (koja se opisuje linearnom izotermom s koeficijentom raspodjele K_p) i površinski ograničenu adsorpciju (2-5). Drugi oblik koji se koristi za sedimente koji sadrže crni ugljen, predstavlja kombinaciju linearne i Freundlich-ove izoterme (2-6).

$$q_e = K_p \cdot C_e + \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2-5)$$

$$q_e = K_p \cdot C_e + K_F \cdot C_e^n \quad (2-6)$$

Freundlich-ov i Langmuir-ov član dominira u ukupnom izrazu pri niskim koncentracijama, dok pri visokim koncentracijama dominira adsorpcija (prvi član).

U tablici 2.4. prikazani su još neki od modela sorpcijskih izoterma.

Tablica 2.4. Prikaz jednadžbi i linearnog oblika sorpcijskih izoterma

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

2.8.2. Koeficijent raspodjele

Koeficijent raspodjele, K_d , predstavlja omjer ukupne ravnotežne koncentracije analita u čvrstoj fazi i u vodenoj fazi. Pomoću njega se procjenjuje u kojoj je mjeri analit vezan za čvrstu fazu u određenom sustavu koji je u ravnoteži.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2-7)$$

Koeficijent raspodjele poprima visoke vrijednosti kod jake sorpcije između analita i čvrste faze, dok kod slabije sorpcije poprima niže vrijednosti. Jakost sorpcije primarno ovisi o sastavu tla/sedimenta, jer najveću ulogu u ukupnoj sorpciji ima organski materijal koji nije uvijek prisutan u jednakim količinama u tlu i sedimentu. Kako bi se sorpcija mogla što uspješnije procijeniti uvodi se koeficijent sorpcije K_{oc} koji nam daje sadržaj organskog ugljika prisutnog u tlu ili sedimentu. K_{oc} je funkcija sadržaja organskog ugljika i koeficijenta raspodjele K_d [21].

$$K_{oc} = K_d \cdot \frac{100}{\%OC} \quad (2-8)$$

Osim sadržaja organskog ugljika na koeficijent raspodjele utječu i fizikalno kemijske karakteristike analita koji se veže za čvrstu fazu te pH vrijednost sredine u kojoj se odvija sorpcija. Smanjenjem pH vrijednosti jakost sorpcije kationskih oblika raste i K_d se povećava, dok se povećanjem pH smanjuje vrijednost koeficijenta K_d jer prevladavaju anionske vrste koje nisu dostupne za kationsku izmjenu ili neutralnu adsorpciju unutar tla ili sedimenta [22].

2.8.3. Kinetika sorpcije

Ispitivanje kinetike sorpcije omogućuje nam da odredimo brzinu vezanja analita koja ujedno određuje vrijeme potrebno za potpunu sorpciju na granici faza čvrsto – tekuće. Poznato je nekoliko različitih modela.

Lagergrenova jednačba opisuje reakciju pseudo prvog reda, a prikazana je izrazom (2-9):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (2-9)$$

pri čemu je

q_e - masa sorbirane tvari po jediničnoj masi sorbensa u ravnoteži (mg/g)

q_t - masa sorbirane tvari po jediničnoj masi sorbensa u vremenu t (mg/g)

k_1 - konstanta brzine pseudo prvog reda (min^{-1}).

Za sorpciju zagađivala, poput metalnih iona, boja, herbicida ulja te organskih spojeva primjenjuje se kinetički model pseudo drugog reda. Brzina sorpcije za ovaj kinetički model dana je izrazom (2-10):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2-10)$$

gdje je:

q_e – masa sorbirane tvari po jediničnoj masi sorbensa u ravnoteži (mg/g)

q_t – masa sorbirane tvari po jediničnoj masi sorbensa u vremenu t (mg/g)

k_2 – konstanta brzine pseudo drugog reda sorpcije (g/mg·min).

Linearni oblik kinetičkog modela drugog reda prikazanog u izrazu (2-10) je:

$$\frac{t}{q} = \frac{t}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2-11)$$

Početna brzina sorpcije, kada $t \rightarrow 0$, definirana je kao:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (2-12)$$

a mjerna jedinica joj je mg/gmin.

Parametri q_e (kapacitet sorpcije u ravnoteži) i k_2 konstanta brzine) određuju se regresijskom analizom. Crta se grafički prikaz t/q_e u ovisnosti o t , te se dobije linearan odnos. Iz nagiba i odsječka pravca na grafičkom prikazu moguće je odrediti q_e i k_2 [23].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije korištene tijekom eksperimenta

Upotrijebljene kemikalije su:

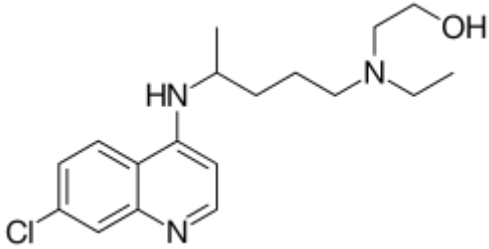
Kalcijev klorid, CaCl₂; proizvođač: POCH, Poljska, stupanj čistoće *p.a.*

Natrijev hidroksid, NaOH, proizvođač: Gram-mol d.o.o., Zagreb, Hrvatska, stupanj čistoće *p.a.*

Kloridna kiselina, HCl; proizvođač: Biovit d.o.o., Varaždin, Hrvatska, stupanj čistoće *p.a.*

3.1.2. Farmaceutski aktivna tvar –Hidroksiklorokin [7]

Tablica 3.1. Fizikalno-kemijske karakteristike hidroksiklorokina

| | |
|-----------------------|---|
| Klasa farmaceutika | kemoterapeutik |
| Naziv po IUPAC-u | (<i>RS</i>)-2-[[4-[(7-klorokinolin-4-il)amino]pentil}(etil)amino]etanol |
| Empirijska formula | C ₁₈ H ₂₆ ClN ₃ O |
| Molarna masa, [g/mol] | 335,87 |
| Molekulska struktura |  |
| CAS broj | 118-42-3 |
| Konstante | Log <i>K</i> _{ow} = 3,03 <i>S</i> (mg/L) = 197,6 <i>pK</i> _a = 7,28; 9,76 |

3.1.3. Tla i sedimenti

Korišteno je 5 različitih uzoraka sedimenata i 5 različitih uzoraka tla uzetih s teritorija Republike Hrvatske.



Slika 3.1. Usitnjeni i prosijani uzorci tla i sedimenata

Tablica 3.2. Područja uzorkovanja sedimenata

| Sediment | Područje |
|-----------------|---|
| Glina | Sisačko-moslavačka županija, rijeka Glina |
| Lonja | Sisačko-moslavačka županija, rijeka Lonja |
| Pakra | Požeško-slavonska županija, rijeka Pakra u mjestu Pakrac |
| Petrinjčica | Sisačko-moslavačka županija, rijeka Petrinjčica u Petrinji |
| Sava | Brodsko-posavska županija, rijeka Sava |

Tablica 3.3. Područja uzorkovanja tla

| Tlo | Područje |
|------------|-----------------------------|
| Bruvno | Zadarska županija |
| Dolina | Brodsko-posavska županija |
| Gračac | Zadarska županija |
| Ljupina | Brodsko-posavska županija |
| Topusko | Sisačko-moslavačka županija |

3.1.4. Fizikalno-kemijske značajke tla i sedimenta

Tlo i sediment imaju karakteristična svojstva kao što su morfologija, kemijski sastav, mehanička građa, fizikalna, kemijska i biološka svojstva. U tumačenju dobivenih rezultata nakon provedene sorpcije hidroksiklorokina takvi podatci o karakterističnim svojstvima sedimenta i tla bi bili od velikog značaja. Ovisnost sorpcije o navedenim svojstvima je neizbježna. U nastavku su tablično dana fizikalno-kemijska svojstva ispitivanih tla i sedimenta.

Tablica 3.4. Fizikalno-kemijska svojstva ispitivanih sedimenata [15, 24]

| | Glina | Lonja | Pakra | Petrinjčica | Sava |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------------|-------------|
| w(KP), % | 11,10 | 14,50 | 60,35 | 15,80 | 17,05 |
| w(G), % | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| w(P), % | 0,25 | 0,25 | 0,10 | 0,20 | 0,25 |
| w(SP), % | 88,60 | 85,20 | 39,50 | 83,95 | 82,65 |
| pH (u 0,01 M CaCl₂) | 6,97 | 7,19 | 7,22 | 7,15 | 6,98 |
| Provodnost, μs/cm | 115,50 | 127,40 | 141,50 | 117,20 | 247,00 |
| TDS, mg/L | 73,92 | 81,54 | 90,56 | 75,00 | 158,08 |
| w(humus), % | 3,00 | 1,35 | 1,09 | 2,51 | 3,62 |
| w(CaCO₃), g/kg | 4,38 | 86,27 | 37,51 | 30,01 | 338,99 |
| Zn, μg/10 g | 57,58 | 48,65 | 53,30 | 22,12 | 153,68 |
| Cu, μg/10 g | 55,44 | 50,69 | 47,26 | 58,95 | 80,85 |
| Fe, μg/10 g | 1160,58 | 1429,25 | 1343,00 | 1067,93 | 2898,00 |
| Mn, μg/10 g | 603,93 | 266,85 | 443,48 | 524,63 | 439,05 |

Tablica 3.5. Fizikalno-kemijska svojstva ispitivanih tla [15, 25]

| | Bruvno | Dolina | Gračac | Ljupina | Topusko |
|---|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| w(KP), % | 45,20 | 42,00 | 56,65 | 40,40 | 29,90 |
| w(G), % | 0,10 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| w(P), % | 0,15 | 0,30 | 0,10 | 0,25 | 0,25 |
| w(SP),% | 54,55 | 57,65 | 43,20 | 59,30 | 70,50 |
| pH (u 0,01 M CaCl₂) | 7,09 | 6,37 | 7,25 | 5,75 | 6,58 |
| Provodnost, μS/cm | 115,30 | 149,80 | 44,60 | 111,90 | 196,00 |
| TDS, mg/L | 73,79 | 95,87 | 28,54 | 71,62 | 125,44 |
| w(humus), % | 3,48 | 3,95 | 1,52 | 3,08 | 5,06 |
| w(CaCO₃), g/kg | 94,00 | 4,38 | 797,14 | 0,63 | 35,02 |
| Zn, μg/10 g | 8,45 | 24,08 | 6,64 | 29,50 | 275,44 |
| Cu, μg/10 g | 16,00 | 84,00 | 12,46 | 52,53 | 91,23 |
| Fe, μg/10 g | 202,08 | 830,45 | 245,60 | 1439,13 | 1674,25 |
| Mn, μg/10 g | 95,35 | 351,60 | 225,68 | 379,65 | 1067,00 |

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

Iz dobivenih pH vrijednosti može se zaključiti da su uzorci tla iz Ljupina, Topusko i Dolina slabo kisela tla, uzorak iz Bruvna neutralno tlo, a uzorak iz Gračaca je alkalno tlo. Kod pH vrijednosti uzoraka sedimenata, uzorci Glina i Sava odgovaraju neutralnim tlima, dok ostali uzorci Lonja, Pakra i Petrinjčica odgovaraju blago alkalnim sedimentima.

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

Dobiveni rezultati za udio humusa u ispitivanim uzorcima tla i sedimenata ukazuju da uzorak tla Gračac je slabo humozno tlo (1-3 %), tla Dolina, Bruvno i Ljupina dosta humozna tla (3-5 %), te Topusko jako humozno tlo (5-10 %). U tablici 3.4. može se uočiti da najmanji udio

humusa imaju sedimenti Lonja, Pakra i Petrinjčica te oni spadaju u slabo humozne sedimente. Sedimenti s najvećim udjelom humusa su Sava i Glina koji pripadaju u skupinu dosta humoznih sedimenata.

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

3.2. Instrumenti

3.2.1. Analitička vaga

Analitička vaga je instrument koji se koristi za vaganje malih količina materijala te za specijalizirane aplikacije vaganja. Korištena je analitička vaga Mettler Toledo XA105DU. Maksimalan kapacitet ovakve vage je 120 g, a mogućnost očitavanja 0,01 mg.



Slika 3.2. Analitička vaga Mettler Toledo XA105DU [26]

3.2.2. Tehnička vaga

Razlika tehničke vage od analitičke vage je jedino u materijalima i preciznosti izrade. Preciznost tehničke vage je od 0,001 g do 0,1 g, ali zato za razliku od analitičke vage mogu vagati predmete i do nekoliko kilograma težine. Korištena je tehnička vaga Scaltec SP0 51. Maksimalan kapacitet ovakve vage je 310 g, a mogućnost očitavanja 0,01 g.



Slika 3.3. Tehnička vaga Scaltec SP0 51 [27]

3.2.3. pH- metar

Elektronski instrument kojim se mjeri pH vrijednost zove se pH- metar, a korišten je pH-metar Mettler Toledo, S 20 SevenEasy, Švicarska koji je prikazan na slici 3.3.



Slika 3.4. pH metar Mettler Toledo S20 SevenEasy [28]

3.2.4. Mućkalica

Mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080 korištena je za mućkanje pripremljenih uzoraka sedimenata i tla (Slika 3.4.). Na mućkalici se može namjestiti željeno vrijeme mućkanja, temperatura (5-80 °C) i brzina mućkanja (25-500 okretaja/min).



Slika 3.5. Mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080 [29]

3.2.5. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)

Instrumentalne analize nakon mućkanja provedene su na UHPLC Agilent Series 1290 uređaju koji se sastoji od vakuumske degazera, automatskog dodavača uzorka, termostata i binarne pumpe te je spojen na spektrometar masa Agilent 6490 Triple Quad MS (Slika 3.5.). Korištena je kolona Agilent punjena C18 sorbensom Agilent SB-C18. Dimenzije kolone su 50 x 2,1 mm, a promjer čestica unutar kolone iznosi 1,8 μm .



Slika 3.6. UHPLC Agilent Series 1290 i Agilent 6490 Triple Quad MS [30]

3.3. Opis rada

3.3.1. Priprema standardnih otopina hidroksiklorokina

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

3.3.2. Priprema uzorka i određivanje sorpcije mućkanjem

Nakon pripreme standardnih otopina hidroksiklorokina uslijedilo je vaganje uzoraka tla i sedimenata. Uzorci tla i sedimenata koji su prethodno usitnjeni i prosijani važu se na tehničkoj vagi pri čemu je od svakog uzorka potrebno izvagati 3 x 1,0 g jer se za svaki uzorak pri istim uvjetima mjerenje provodi 3 puta kako bi dobiveni rezultati bili što točniji. Zatim se u svaki uzorak dodaje po 10 mL standardne otopine hidroksiklorokina različitih koncentracija

(0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0 i 2,0 mg/L) koje su napravljene međurazrijeđenjem s 0,01 M otopinom CaCl_2 . Nakon dodavanja CaCl_2 uzorci se stavljaju na mućkanje i to točno određeno vrijeme (10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 18 h i 24 h) pri temperaturi od 25 °C. Tako će se utvrditi vrijeme potrebno za postizanje maksimalne sorpcije i nakon toga će se ostali eksperimenti provoditi na tom vremenu mućkanja. Kada je gotovo mućkanje, bistri dio se odijeli, profiltrira preko malog membranskog filtra i prebacuje pomoću šprice u vijalice (slika 3.6.). Uzorci se snimaju na UHPLC uređaju. Priprema se i slijepi uzorak u kojem se nalazi samo uzorak sedimenta ili tla s otopinom 0,01 M CaCl_2 .



Slika 3.7. Profiltrirani uzorci u vijalicama

Provedeni eksperiment treba ponoviti za otopine 0,1 M i 0,001 M CaCl_2 , te za otopine 0,01 M CaCl_2 - pH vrijednosti 5,0 i 8,0.

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

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

Pokretna faza sastojala se od 0,1 % mravlja kiselina u vodi (A) i 0,1 % mravlja kiselina u acetonitrilu (B) uz izokratno eluiranje. Sastav pokretne faze prikazan je u tablici 3.6.

Tablica 3.6. Sastav pokretne faze korišten za separaciju tekućinskom kromatografijom

| Vrijeme, min | Volumen otapala A, % |
|--------------|----------------------|
| 0,00 | 80 |
| 2,00 | 80 |

Prije početka same analize, kromatografska kolona je kondicionirana. Nakon stabilizacije tlaka u koloni analiza je mogla početi. U kolonu je injektirano 1 μ L uzorka. Protok je tijekom analize iznosio 0,5 mL/min.

Svaka analiza provedena je pri uvjetima izvora iona spektrometra masa napisanim u tablici 3.7.

Tablica 3.7. Uvjeti izvora iona spektrometra masa

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

Snimanje i obrada dobivenih rezultata mjerenja napravljena je uz pomoć računalnog programa Mass Hunter. Hidroksiklorokin je identificiran na temelju spektara masa i vremena zadržavanja (tablica 3.8.) 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 odgovarajuće kromatografske krivulje hidroksiklorokina. Nakon očitavanja površina ispod krivulja uspoređivale su se vrijednosti površina standardnih otopina i uzoraka nakon sorpcije.

Tablica 3.8. Uvjeti LC-ESI-MS-MS analize za analizu uzoraka

| Farmaceutik | Vrijeme zadržavanja, min | Prekursor ion (<i>m/z</i>) | Rezultirajući ion (<i>m/z</i>) | Fragmentor, V | Energija sudara, eV |
|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------------|----------------------------|
| hidroksiklorokin | 1,5 | 336,0 | 246,8 | 380 | 20 |

4. REZULTATI I RASPRAVA

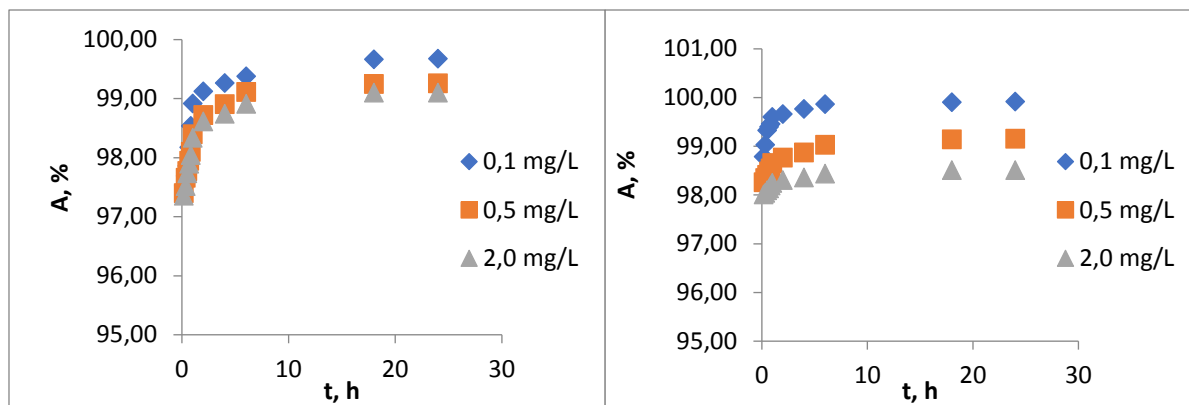
4.1. Određivanje početnih parametara za sorpciju hidroksiklorokina

Prije pristupanja mućkanju i određivanju afiniteta sorpcije hidroksiklorokina potrebno je prvo odabrati odgovarajući omjer sediment/otopina hidroksiklorokina i tlo/otopina hidroksiklorokina za sorpciju. Taj korak je nužno provesti za bilo koji ispitivani farmaceutik. Omjer sediment ili tlo/otopina farmaceutika ovisi o relativnom stupnju željene sorpcije i koeficijentu sorpcije ispitivanog farmaceutika, K_d . Obično se preferira interval stupnja sorpcije 20-50 %, jer je u tom intervalu koncentracija dovoljno visoka za mjerenje u vodenom mediju što je izrazito važno u slučaju jake sorpcije.

Kao što je već spomenuto, koeficijent K_d za ispitivani farmaceutik je neophodan za određivanje spomenutih omjera sediment/otopina farmaceutika i tlo/otopina farmaceutika, a podatak za vrijednost K_d može biti literaturno dostupan ili prethodno procijenjen [31]. Pri visokim K_d vrijednostima ide se na velike omjere, a s obzirom da za hidroksiklorokin nema literaturno dostupnog podatka za K_d vrijednost krenulo se s malim omjerima pa bi se omjer postepeno povećavao ukoliko se ne bi moglo ništa odrediti u preostaloj otopini zbog prevelike sorpcije. U ovom slučaju krenulo se s omjerom sediment odnosno tlo/otopina hidroksiklorokina 1:10 i taj omjer se pokazao kao dobar.

Prije samog početka eksperimenta bilo je nužno provesti i preliminarna ispitivanja kako bi odredili vrijeme mućkanja uzorka sorbensa s otopinom hidroksiklorokina unutar kojeg će se postići maksimalna sorpcija ispitivanog farmaceutika. Ispitivanje je provedeno mućkanjem po jednog uzorka tla i sedimenta 10, 20, 30, 40, 50 minuta te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata s otopinama hidroksiklorokina različitih koncentracija 0,1, 0,5 i 2,0 mg/L.

Rezultati su prikazani na slici 4.1.



Slika 4.1. Sorpcija otopine hidroksiklorokina koncentracija 0,1, 0,5 i 2,0 mg/L u ovisnosti o vremenu za uzorak tla Ljupina (desno) i uzorak sedimenta Pakra (lijevo)

Iz slike 4.1. može se vidjeti da nakon 6 sati mućkanja nema značajne promjene u količini hidroksiklorokina na uzorcima tla Ljupina i sedimenta Pakra. Na osnovu rečenog ipak se ne može zaključiti da je maksimum sorpcije postignut u prvih 6 sati mućkanja već da je optimalno vrijeme za postizanje maksimuma neovisno o koncentraciji ipak 18 sati. Radi jednostavnosti provedbe sorpcijskih eksperimenata svi daljnji eksperimenti provodit će se s mućkanjem u trajanju 24 h.

4.2. Sorpcijske izoterme

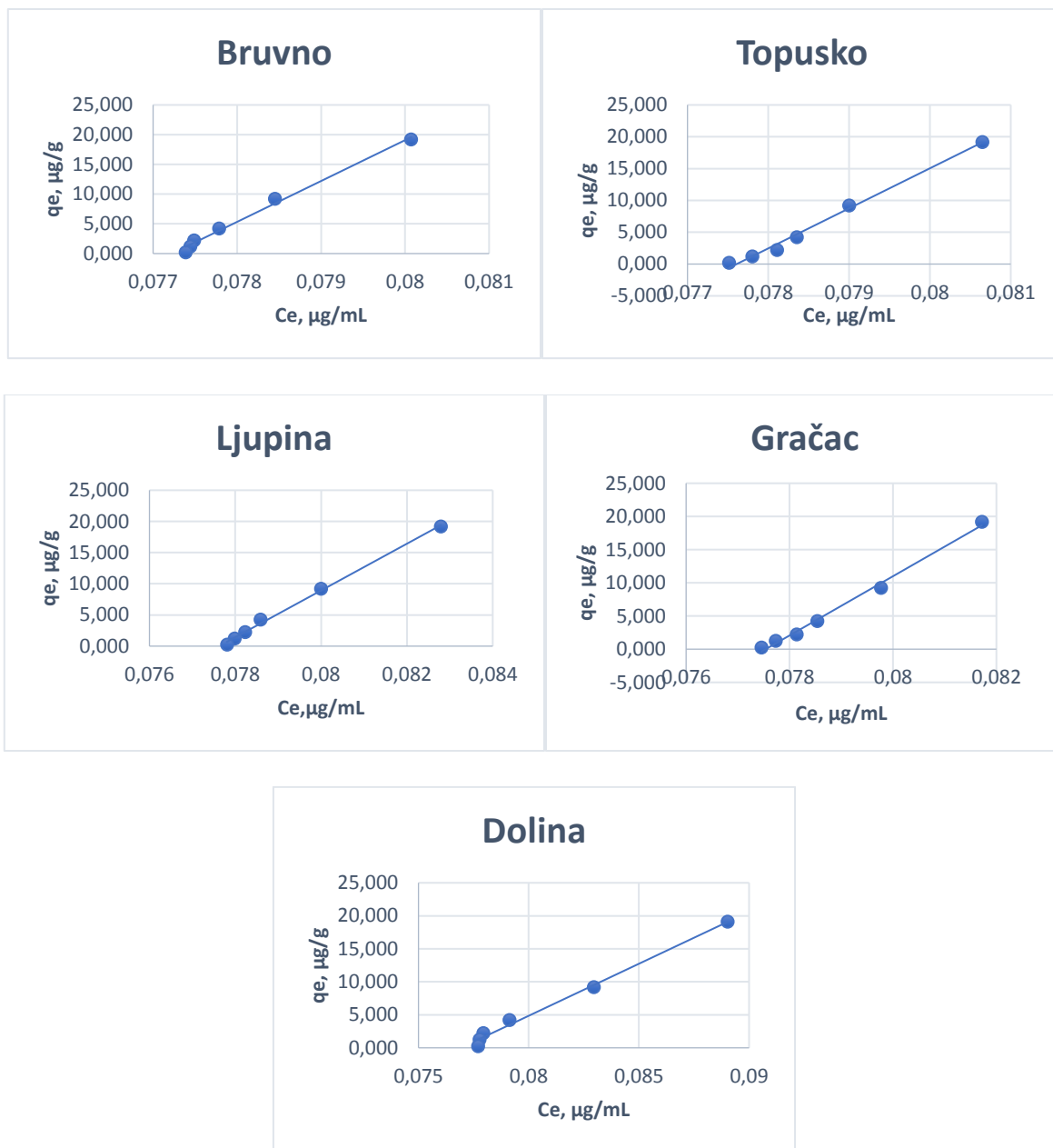
U ovom radu ispitala se sorpcija hidroksiklorokina pomoću linearnog modela izotermi, Tempkinovog te Dubinin-Radushkevichevog modela izotermi. Na opisani način ispitala su se ionska jakost i utjecaj pH otopine hidroksiklorokina na sva ispitivana tla i sedimente.

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

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



Slika 4.2. Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma hidroksiklorokina za ispitivane sedimente pri 0,01 M CaCl_2



Slika 4.3. Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma hidroksiklorokina za ispitivana tla pri 0,01 M CaCl_2

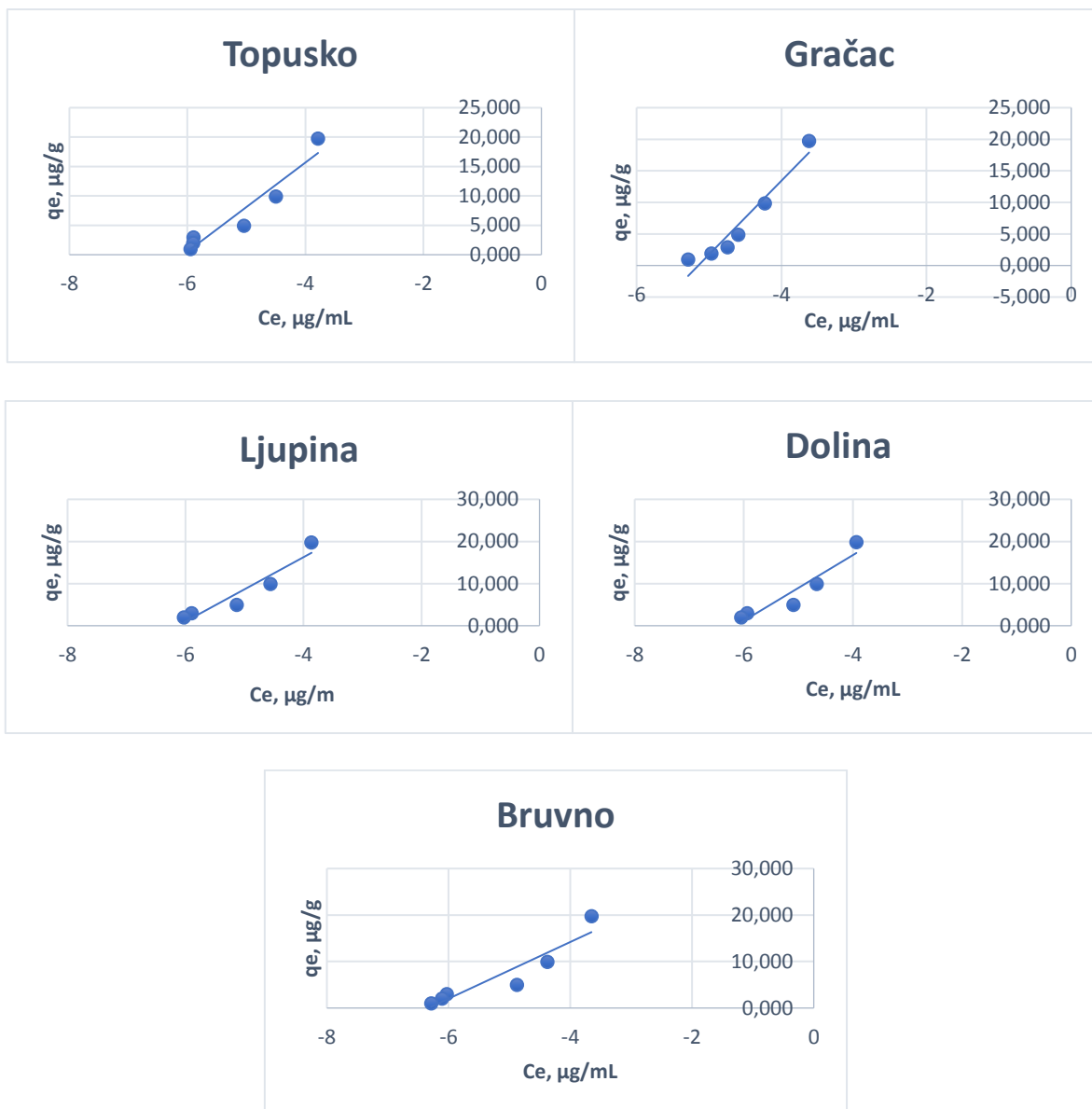
Na slikama 4.2. i 4.3. prikazane su linearne sorpcijske izoterme hidroksiklorokina za ispitivane sedimente i tla. U tablici 4.1. nalaze se parametri linearnih, Tempkinovih i Dubinin-Radushkevichevih izoterma za 0,01 M otopinu CaCl_2 . Parametri navedenih izoterma za 0,001 M i 0,1 M otopinu nalaze se u Prilozima (vidi Prilog 7.1-7.4).

Tablica 4.1. Parametri linearnih, Tempkinovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,01 M CaCl₂ za ispitivane sedimente i tla

| | LINEARNA | | TEMPKIN | | | DUBININ-RADUSHKEVICH | | | |
|-------------|-----------------|--------|-------------|-----------------------|--------|--|-----------------|-----------------|--------|
| Sedimenti | K_d , mL/g | R^2 | A_T , L/g | $B=RT/b_T$, J/mol | R^2 | β , mol ² /kJ ² | E , kJ/mol | q_m , μg/g | R^2 |
| Glina | 534,59 | 0,998 | 371,296 | 6,2445 | 0,874 | 2,00*10 ⁻⁸ | 5,0000 | 0,0589 | 0,9647 |
| Lonja | 610,07 | 0,9941 | 374,278 | 6,3330 | 0,8482 | 2,00*10 ⁻⁸ | 5,0000 | 0,0618 | 0,9528 |
| Pakra | 624,29 | 0,9911 | 473,902 | 6,0725 | 0,8871 | 2,00*10 ⁻⁸ | 5,0000 | 0,0614 | 0,9620 |
| Petrinjčica | 604,06 | 0,9903 | 458,518 | 6,0930 | 0,8888 | 2,00*10 ⁻⁸ | 5,0000 | 0,0575 | 0,8765 |
| Sava | 675,37 | 0,9933 | 479,143 | 6,5008 | 0,9149 | 2,00*10 ⁻⁸ | 5,0000 | 0,0725 | 0,9394 |
| Tla | K_d , mL/g | R^2 | A_T , L/g | $B=RT/b_T$, J/mol | R^2 | β , mol ² /kJ ² | E , kJ/mol | q_m , μg/g | R^2 |
| Bruvno | 894,65 | 0,9931 | 561,718 | 6,0957 | 0,8669 | 2,00*10 ⁻⁸ | 5,0000 | 0,0645 | 0,9277 |
| Dolina | 752,67 | 0,9906 | 468,717 | 7,7978 | 0,8902 | 2,00*10 ⁻⁸ | 5,0000 | 0,0896 | 0,9670 |
| Gračac | 1034,7 | 0,9917 | 171,915 | 11,71 | 0,9343 | 3,00*10 ⁻⁸ | 4,0825 | 0,3808 | 0,9870 |
| Ljupina | 948,28 | 0,9973 | 460,817 | 7,6278 | 0,9035 | 2,00*10 ⁻⁸ | 5,0000 | 0,0839 | 0,9793 |
| Topusko | 897,16 | 0,9917 | 432,681 | 7,5709 | 0,9151 | 2,00*10 ⁻⁸ | 5,0000 | 0,1069 | 0,9065 |



Slika 4.4. Grafički prikaz Tempkinovih sorpcijskih izoterma hidroksiklorokina za ispitivane sedimente pri 0,01 M CaCl_2



Slika 4.5. Grafički prikaz Tempkinovih sorpcijskih izotermi hidroksiklorokina za ispitivana tla pri 0,01 M CaCl₂

Iz dobivenih sorpcijskih izotermi te njihovih parametara vidimo da sva tri modela opisuju proces sorpcije hidroksiklorokina na tla i sedimente na drugačiji način. Najprikladniji model za opis sorpcijskih procesa hidroksiklorokina na prirodna tla i sedimente u ovom slučaju bio bi linearni model izoterme koji je od postojećih modela i najjednostavniji. Budući da se vrijednosti regresijskog koeficijenta kreću od 0 do 1, veće vrijednosti ukazuju na izraženiju

linearnu povezanost podataka, dok vrijednosti bliže nuli ukazuju na minimalnu ili nikakvu povezanost podataka. Usporedbom regresijskih koeficijenata različitih sorpcijskih izoterma u tablici 4.1. vidljivo je kako linearna izoterma najbolje opisuje sorpcijski proces vezanja hidroksiklorokina na ispitivana tla i sedimente. Ona pokazuje izrazito visoke vrijednosti R^2 , uglavnom iznad 0,99, dok su kod preostala dva modela uglavnom manja od 0,99, odnosno kreću se oko 0,90.

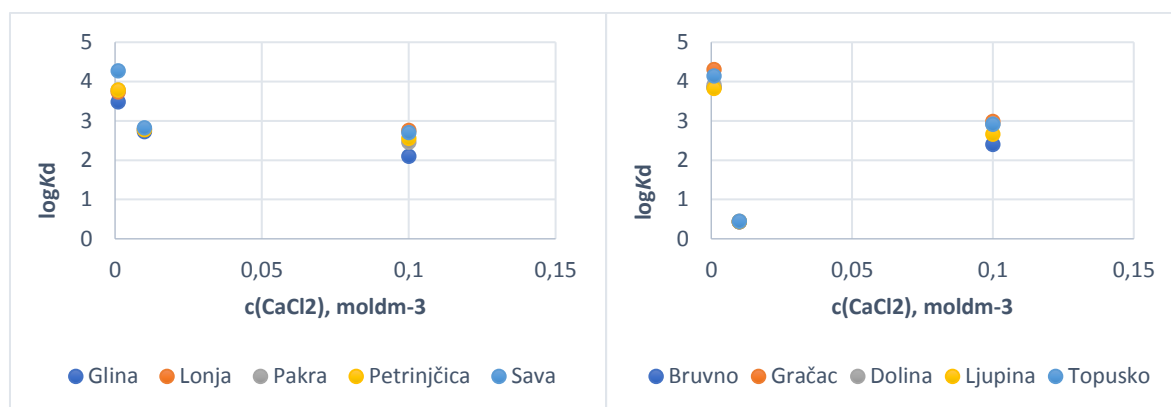
Uspoređujući koeficijente sorpcije, K_d , dobivene iz linearnih izoterma za tla i sedimente može se uočiti da se oni poprilično razlikuju. Najvišu vrijednost K_d kod sedimenata ima Sava te iznosi 675,37 mL/g, a kod tla ima Gračac te iznosi 1034,7 mL/g. Na temelju tih podataka možemo zaključiti da K_d ovisi o sorpcijskom kapacitetu hidroksiklorokina na organske tvari sedimenata s obzirom da od ispitivanih sedimenata Sava ima najveći udio humusa te ujedno i najvišu vrijednost K_d , dok su kod tla u obrnuto proporcionalnom odnosu. Osim što ovisi o udjelu humusa, K_d ovisi i o njihovim pH vrijednostima. Osim navedenog može se primijetiti da se porastom koncentracije kalcijeva klorida smanjuju vrijednosti koeficijenta sorpcije.

Tempkinov model izoterme uzima u obzir utjecaj indirektnih adsorbat/adsorbat interakcija u procesu adsorpcije. Također, pretpostavlja da se toplina adsorpcije (ΔH_{ads}) svih molekula u sloju linearno smanjuje kao posljedica povećanja prekrivenosti površine [32]. Pomoću parametara A_T i b_T opisuje se adsorpcijsko ponašanje hidroksiklorokina na prirodna tla i sedimente. Parametar b_T je energija sorpcije i izražena je u J/mol, a parametar A_T je Tempkinova ravnotežna konstanta izražena u L/g. B je konstanta energije, koja je jednaka umnošku opće plinske konstante R (J/molK) i apsolutne temperature T (K), podijeljenom sa b_T (J/mol). Povećanjem vrijednosti K_d kod sedimenata povećava se i Tempkinova ravnotežna konstanta sorpcije i to redom: Glina, Lonja, Petrinjčica, Pakra i Sava. Međutim, kod tla nemamo prisutan trend rasta, pa tako najveću K_d vrijednost ima tlo Gračac, a najveću Tempkinovu ravnotežnu konstantu sorpcije tlo Bruvno. Isto tako, najmanju K_d vrijednost ima tlo Dolina, a najmanju A_T vrijednost tlo Gračac. Povećanjem pokrivenosti površine energetska konstanta (B) raste, pa možemo zaključiti da kod tla najveću pokrivenost površine ima Gračac, a kod sedimenata Sava.

Dubinin-Radushkevicheva izoterma je dvo-parametarski model koji se uglavnom koristi za opis mehanizma adsorpcije pomoću Gaussove raspodjele energije na heterogenoj površini [33]. Kod ovog modela bitno je spomenuti energiju sorpcije, E , koja daje informacije o

mehanizmu sorpcije. Vrijednosti parametra energije sorpcije nalaze se u rasponu od 4,08-5,00 kJ/mol što znači da je sorpcija hidroksiklorokina na tlo i sedimente fizikalne prirode jer vrijedi $E < 8$ kJ/mol.

Na slici 4.6. prikazan je učinak ionske jakosti na proces sorpcije hidroksiklorokina na ispitivane uzorke sedimenata i tla koristeći logaritamsku vrijednost koeficijenta sorpcije, K_d .



Slika 4.6. Učinak ionske jakosti na sorpciju hidroksiklorokina za ispitivane sedimente (sa lijeve strane) i tla (sa desne strane)

Prikazana slika pokazuje utjecaj ionske jakosti na proces sorpcije hidroksiklorokina na sedimente/tla koristeći logaritamsku vrijednost koeficijenta sorpcije, K_d .

Dobiveni rezultati potvrđuju ovisnost sorpcije hidroksiklorokina na ispitivane uzorke sedimenata/tla o ionskoj jakosti. Kapacitet sorpcije, tj. broj sorbiranih molekula hidroksiklorokina na površini sedimenata/tla smanjuje se porastom ionske jakosti, odnosno porastom koncentracije otopine CaCl_2 te su tako najviše vrijednosti koeficijenta sorpcije dobivene za 0,001 M otopinu CaCl_2 (Prilog 7.1).

Standardna slobodna Gibbsova energija izračunata je prema jednadžbi (4-1) i bitan je parametar koji može ukazati na karakteristike sorpcije na sedimente [28].

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

Dobivene su negativne i pozitivne vrijednosti ΔG° (tablica 4.2) za ispitivane uzorke sedimenata/tla što upućuje na spontanu prirodu sorpcije samo pri niskim koncentracijama. Vrijednosti ΔG° rastu porastom koncentracija CaCl_2 od 0,001-0,1 M.

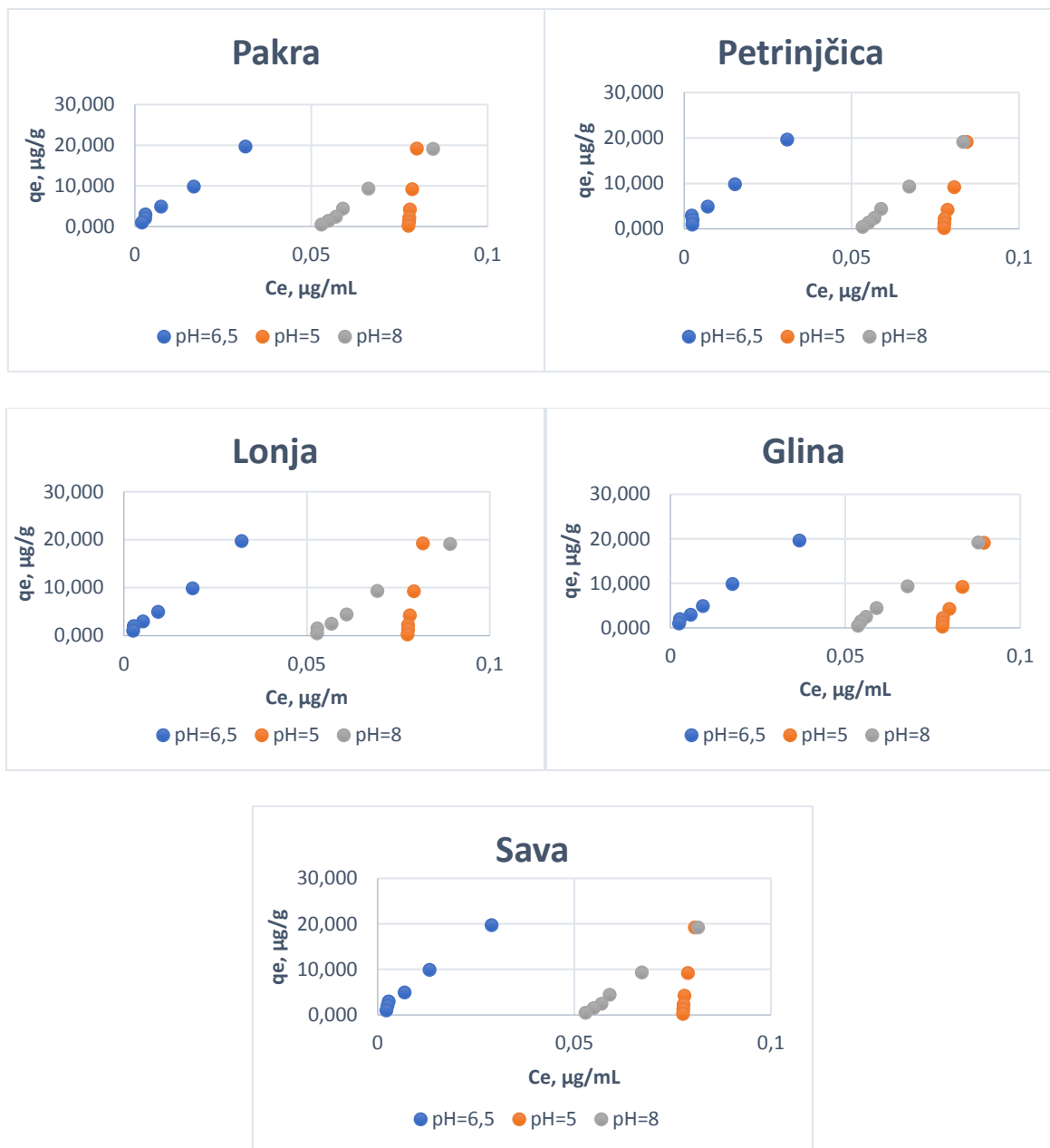
Tablica 4.2. Termodinamički parametar, standardna slobodna Gibbsova energija za različite koncentracije otopine CaCl_2 pri početnoj pH vrijednosti otopine hidroksiklorokina (pH=6,5)

| Sedimenti | ΔG° , kJ/mol | | |
|-------------|---------------------------|---------------|--------------|
| | 0,001 M | 0,01 M | 0,1 M |
| Glina | -2,79 | 1,55 | 5,10 |
| Lonja | -4,23 | 1,22 | 1,36 |
| Pakra | -4,50 | 1,17 | 3,07 |
| Petrinjčica | -4,48 | 1,25 | 2,50 |
| Sava | -7,26 | 0,97 | 1,66 |
| Tla | 0,001 M | 0,01 M | 0,1 M |
| Bruvno | -4,87 | 0,28 | 3,40 |
| Gračac | -7,48 | 0,70 | 0,05 |
| Dolina | -5,24 | -0,08 | 0,41 |
| Ljupina | -4,73 | 0,13 | 1,90 |
| Topusko | -6,55 | 0,27 | 0,46 |

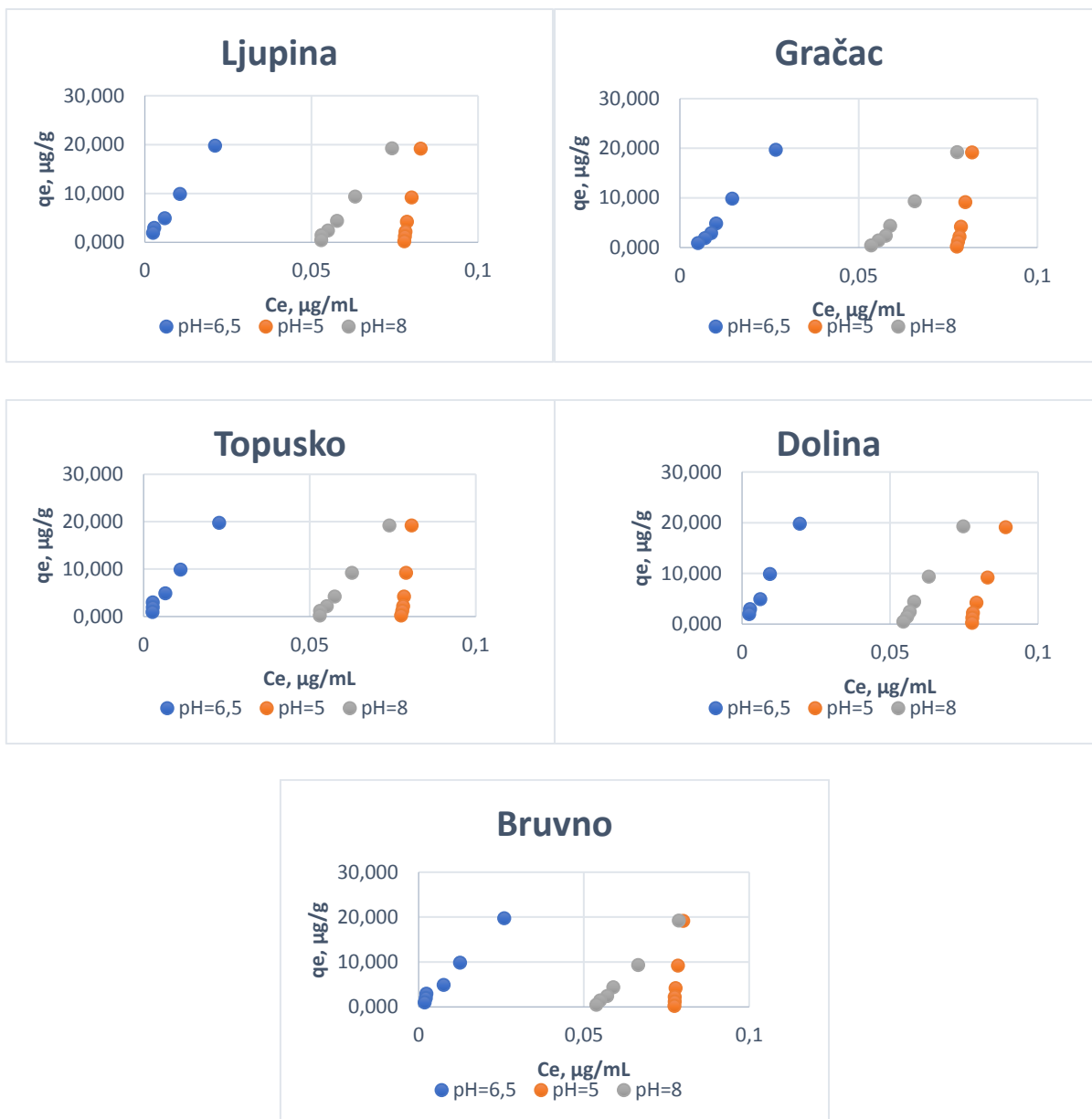
4.2.2. Utjecaj pH na proces sorpcije hidroksiklorokina na prirodno tlo i sedimente

Jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na mehanizam i brzinu adsorpcije je pH vrijednost. pH utječe na ispitivani farmaceutik na način da se on ponaša kao kation, anion ili neutralna molekula te također utječe na aktivnost funkcionalnih skupina u otopini, funkcionalnost kao i eventualno nadmetanje prisutnih metalnih iona u sastavu sedimenta ili tla. Utjecaj pH na sorpciju hidroksiklorokina na dane uzorke tla i sedimenata ispitan je pri pH

vrijednostima 5,0, 6,5 i 8,0. pH vrijednosti 5,0 i 8,0 dobivene su dodavanjem otopine HCl ili NaOH otopini hidroksiklorokina različitih koncentracija (0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1,0 i 2,0 mg/L) koja je prethodno napravljena s 0,01 M CaCl₂. pH vrijednost 6,5 je bila početna vrijednost otopine hidroksiklorokina s 0,01 M CaCl₂ bez dodatka kiseline ili lužine. Na slikama 4.7. i 4.8. prikazane su linearne sorpcijske izoterme, tj. ovisnost koncentracije sorbiranog hidroksiklorokina o njegovoj ravnotežnoj koncentraciji u otopini nakon sorpcije pri navedenim pH vrijednostima.



Slika 4.7. Linearne sorpcijske izoterme hidroklorokina za ispitivane uzorke sedimenata pri različitim pH uvjetima: pH=5,0, pH=6,5 i pH=8,0



Slika 4.8. Linearne sorpcijske izoterme hidroksiklorokina za ispitivane uzorke tla pri različitim pH uvjetima: pH=5,0, pH=6,5 i pH=8,0

Tablica 4.3. Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno od pH

| UZORAK | pH=5,0 | | pH=6,5 | | pH=8,0 | |
|-------------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|
| | K_d , mL/g | R^2 | K_d , mL/g | R^2 | K_d , mL/g | R^2 |
| Glina | 1506 | 0,9928 | 534,59 | 0,9980 | 532,71 | 0,9952 |
| Lonja | 4373 | 0,9945 | 610,07 | 0,9941 | 504,75 | 0,9964 |
| Pakra | 7869,8 | 0,9971 | 624,29 | 0,9911 | 599,44 | 0,9953 |
| Petrinjčica | 2661,8 | 0,9949 | 604,06 | 0,9903 | 624,11 | 0,9987 |
| Sava | 6119,5 | 0,9919 | 675,37 | 0,9933 | 660,92 | 0,9840 |

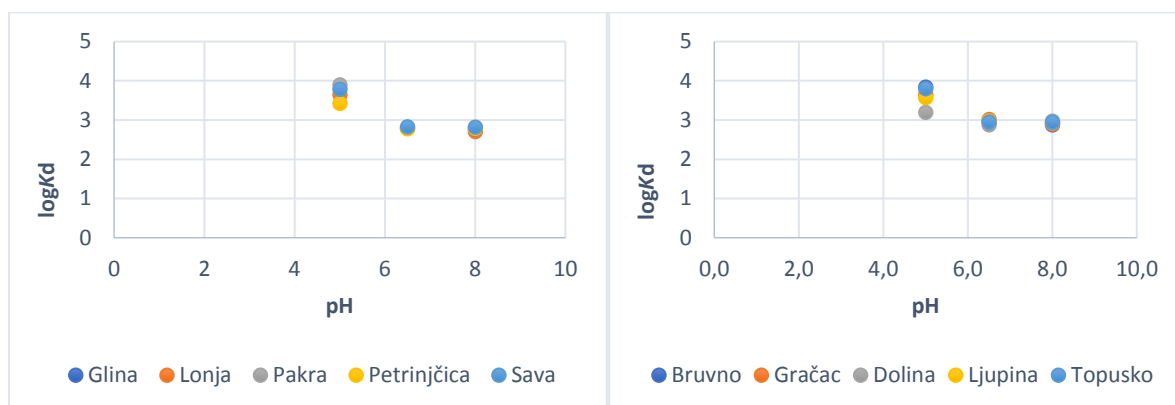
Tablica 4.4. Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno od pH

| UZORAK | pH=5,0 | | pH=6,5 | | pH=8,0 | |
|---------|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|
| | K_d , mL/g | R^2 | K_d , mL/g | R^2 | K_d , mL/g | R^2 |
| Bruvno | 6872,5 | 0,9924 | 752,67 | 0,9953 | 748,14 | 0,9978 |
| Dolina | 1576,8 | 0,9919 | 1034,7 | 0,9938 | 936,67 | 0,996 |
| Gračac | 4462,6 | 0,9939 | 894,65 | 0,9937 | 793,58 | 0,996 |
| Ljupina | 3749,9 | 0,9973 | 948,28 | 0,9905 | 862,47 | 0,9720 |
| Topusko | 6291,7 | 0,9926 | 897,16 | 0,9917 | 879,18 | 0,9974 |

Iz dobivenih rezultata za linearni regresijski koeficijent R^2 (Tablica 4.3 i 4.4.) može se uočiti da je linearni model prikladan za opisivanje sorpcije hidroksiklorokina za sve uzorke sedimenta i tla pri različitim pH uvjetima. Kod svih uzoraka, najveća vrijednost K_d je pri najnižem pH, pH=5,0 što se slaže s teorijom koja kaže da su koeficijent sorpcije i pH vrijednost obrnuto proporcionalni [22]. Dakle, iz dobivenih rezultata vidimo da do povećanja adsorpcijskog kapaciteta hidroksiklorokina dolazi snižavanjem pH vrijednosti otopine. Utjecaj pH na sorpciju hidroksiklorokina na tlo i sedimente ispitao se i pomoću Tempkinovog te

Dubinjin-Radushkevich-evog modela sorpcijskih izoterma, a rezultati su prikazani u Prilozima 7.3. i 7.4.

Na slici 4.9. prikazan je učinak pH vrijednosti na proces sorpcije hidroksiklorokina na ispitivane uzorke sedimenata i tla koristeći logaritamsku vrijednost koeficijenta sorpcije, K_d .



Slika 4.9. Učinak pH vrijednosti na sorpciju hidroksiklorokina u 0,01 M otopini CaCl_2 za ispitivane sedimente (sa lijeve strane) i tla (sa desne strane)

Prikazana slika pokazuje utjecaj pH vrijednosti na proces sorpcije hidroksiklorokina u 0,01 M otopini CaCl_2 na sedimente/tla koristeći logaritamsku vrijednost koeficijenta sorpcije, K_d .

Dobiveni rezultati potvrđuju ovisnost sorpcije hidroksiklorokina na ispitivane uzorke sedimenata/tla o pH vrijednosti. Kapacitet sorpcije, tj. broj sorbiranih molekula hidroksiklorokina na površini sedimenata/tla smanjuje se porastom pH vrijednosti, te su tako najviše vrijednosti koeficijenta sorpcije dobivene za 0,01 M otopinu CaCl_2 pH=5,0.

Tablica 4.5. Termodinamički parametar, standardna slobodna Gibbsova energija za 0,01 M otopinu CaCl₂ različitih pH vrijednosti

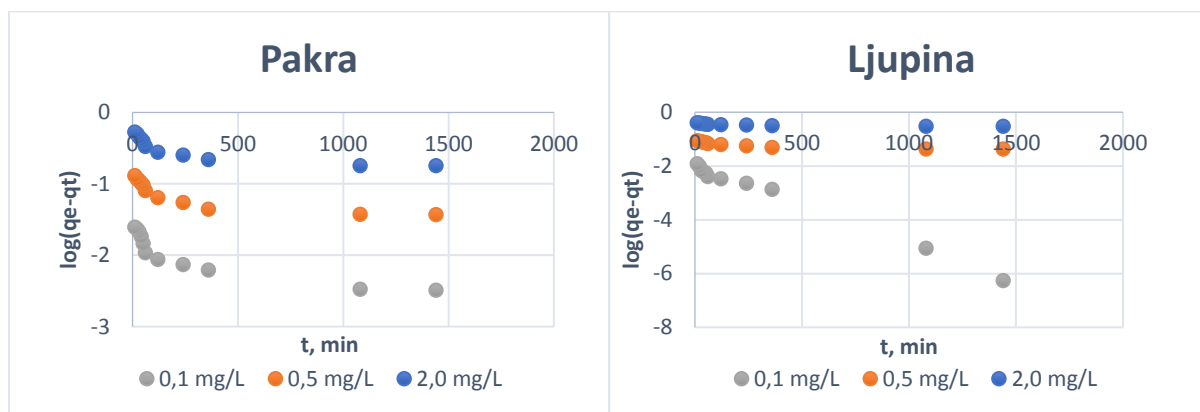
| Sedimenti | ΔG° , kJ/mol | | |
|--------------------|---------------------------|--------|--------|
| | pH=5,0 | pH=6,5 | pH=8,0 |
| Glina | -1,01 | 1,55 | 1,56 |
| Lonja | -3,66 | 1,22 | 1,69 |
| Pakra | -5,11 | 1,17 | 1,27 |
| Petrinjčica | -2,43 | 1,25 | 1,17 |
| Sava | -4,49 | 0,97 | 1,03 |
| Tla | pH=5,0 | pH=6,5 | pH=8,0 |
| Bruvno | -4,78 | 0,28 | 0,72 |
| Gračac | -1,13 | 0,70 | 0,16 |
| Dolina | -3,71 | -0,08 | 0,57 |
| Ljupina | -3,27 | 0,13 | 0,37 |
| Topusko | -4,56 | 0,27 | 0,32 |

Dobivene su negativne i pozitivne vrijednosti ΔG° . Vrijednosti ΔG° rastu porastom pH vrijednosti 0,01 M otopine CaCl₂ od 5,0-8,0, što nam govori da je proces sorpcije hidroksiklorokina spontan pri nižim nižim pH vrijednostima 0,01 M otopine CaCl₂, a da porastom pH vrijednosti njegova spontanost opada.

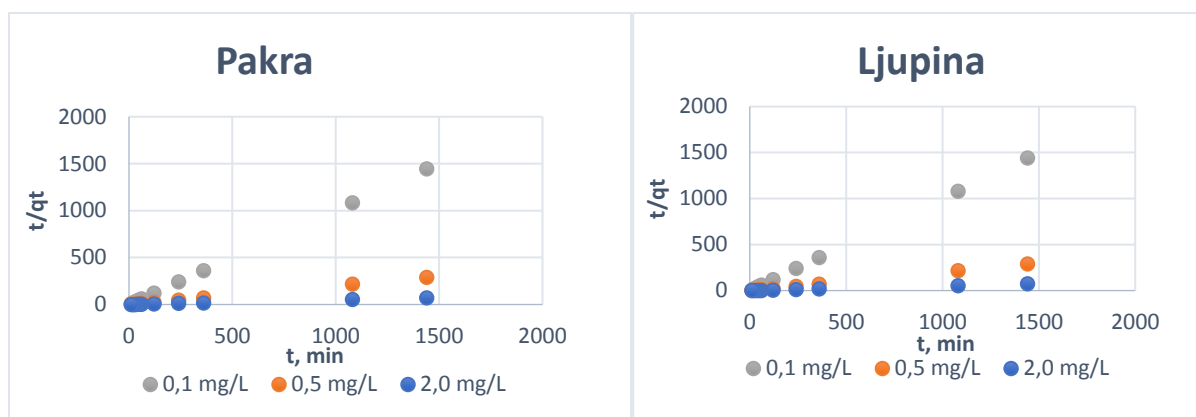
Uzimajući u obzir empirijski dobivene rezultate vidi se da je proces sorpcije hidroksiklorokina izrazito složen proces koji ovisi o velikom broju faktora poput fizikalno-kemijskih karakteristika uzoraka sedimenata/tla i fizikalno-kemijskih svojstva hidroksiklorokina te da se vrlo teško može izvesti neki jednostavan model po kojem bi ga mogli opisati i predvidjeti.

4.3. Određivanje mehanizma sorpcije hidroksiklorokina kinetičkim modelima

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



Slika 4.10. Eksperimentalni podaci prikazani kinetičkim modelom pseudo-prvog reda za uzorak tla Ljupina i sedimenta Pakra pri koncentracijama otopine hidroksiklorokina 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2,0 mg/L



Slika 4.11. Eksperimentalni podaci prikazani kinetičkim modelom pseudo-drugog reda za uzorak tla Ljupina i sedimenta Pakra pri koncentracijama otopine hidroksiklorokina 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2,0 mg/L

Tablica 4.6. Koeficijenti pseudokinetičkih modela prvog i drugog reda za uzorak tla Ljupina i sedimenta Pakra pri koncentracijama hidroksiklorokina 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2,0 mg/L

| | mg/L | $q_{e,exp}$, μg/g | Pseudokritični model | | | Pseudokritični model | | |
|----------------|------|-----------------------|----------------------|--------|-------------------------------|------------------------|-------|------------------------|
| | | | 1. reda | | | 2. reda | | |
| | | | $q_{e,calc}$, μg/g | R^2 | k_1 (min ⁻¹) | $q_{e,calc}$, μg/g | R^2 | k_2 (g/μg min) |
| Ljupina | 2,0 | 19,70 | 0,3655 | 0,6877 | $1,8424 \cdot 10^{-5}$ | 19,7239 | 1,000 | 0,2706 |
| | 0,5 | 4,96 | 0,0729 | 0,7443 | $4,606 \cdot 10^{-4}$ | 4,9579 | 1,000 | 0,6009 |
| | 0,1 | 1,00 | $9,12 \cdot 10^{-3}$ | 0,9923 | $6,6787 \cdot 10^{-3}$ | 0,9993 | 1,000 | 4,3691 |
| Pakra | 2,0 | 19,82 | 0,3897 | 0,6731 | $6,909 \cdot 10^{-4}$ | 19,8413 | 1,000 | 0,0959 |
| | 0,5 | 4,96 | 0,0926 | 0,6765 | $6,909 \cdot 10^{-4}$ | 4,9652 | 1,000 | 0,3738 |
| | 0,1 | 1,00 | 0,0156 | 0,7541 | $1,3818 \cdot 10^{-3}$ | 0,9971 | 1,000 | 1,5925 |

Izvršnost kinetičkog modela pseudo-drugog reda za opisivanje kinetike procesa adsorpcije hidroksiklorokina na prirodna tla i sedimente potvrđena je iznosima regresijskih koeficijenata koji svi iznose 1, dok su odgovarajuće R^2 vrijednosti modela pseudo-prvog reda manje čime je utvrđeno da ovaj model nije adekvatan za opis ovoga procesa. Kinetički model pseudo-drugog

reda, osim vrijednosti koeficijenta korelacije, određen je i vrijednošću q_e koja predstavlja ravnotežni adsorpcijski kapacitet dobiven matematičkim modelom i konstantom brzine adsorpcije pseudo-drugog reda, k_2 . Iz tablice 4.6. može se vidjeti da vrijednosti q_e rastu povećanjem početne koncentracije hidroksiklorokina, a vrijednosti k_2 padaju povećanjem koncentracije hidroksiklorokina. Konstanta brzine adsorpcije za uzorak tla Ljupina najveća je pri koncentraciji hidroksiklorokina 0,1 mg/L te iznosi 4,3691 g/ μ gmin, a najmanja pri koncentraciji 2,0 mg/L te iznosi 0,2706 g/ μ gmin. Za uzorak sedimenta Pakra vrijedi isti trend promjene konstante brzine s koncentracijom hidroksiklorokina kao i za uzorak tla Ljupina. Najveća je pri koncentraciji hidroksiklorokina 0,1 mg/L te iznosi 1,5925 g/ μ gmin, a najmanja pri koncentraciji 2,0 mg/L i iznosi 0,0959 g/ μ gmin.

5. ZAKLJUČAK

Kao jedno od potencijalnih zagađivala, hidroksiklorokin se može pronaći u okolišu zbog svoje velike proizvodnje i uporabe. Njegova sudbina, utjecaj i transport u okolišu nije poznat, stoga je u ovom radu provođenjem procesa sorpcije na 5 sedimenata i 5 tla s područja Republike Hrvatske ispitan mehanizam kinetike sorpcije, utjecaj ionske jakosti, pH i fizikalno-kemijske karakteristike ispitivanih sedimenata/tla i farmaceutika. Na temelju provedenih eksperimenata doneseni su sljedeći zaključci:

- Proces sorpcije se u ovom radu analizirao putem linearnog, Tempkinovog i Dubinin-Radushkevichevog modela izoterma. Linearizirani modeli Tempkinovih i Dubinin-Radushkevichevih izoterma nisu dovoljno dobri za opisivanje sorpcijskog ponašanja hidroksiklorokina na sedimente i tla. Najviše vrijednosti regresijskog koeficijenta dobivene su za linearnu sorpciju ($R^2 > 0,99$).
- Najvišu vrijednost koeficijenta raspodjele (K_d) kod sedimenata ima Sava te iznosi 675,37 mL/g, a kod tla ima Gračac te iznosi 1034,7 mL/g. Na temelju tih podataka možemo zaključiti da K_d ovisi o sorpcijskom kapacitetu hidroksiklorokina na organske tvari sedimenata s obzirom da od ispitivanih sedimenata Sava ima najveći udio humusa te ujedno i najvišu vrijednost K_d .
- Iako sadrži najveći udio humusa, tlo Topusko nema najvišu vrijednost koeficijenta sorpcije.
- Osim što ovisi o udjelu humusa, K_d ovisi i o njihovim pH vrijednostima. Koeficijent sorpcije smanjuje se porastom pH vrijednosti sedimenta/tla.
- Može se primijetiti da se porastom koncentracije i pH vrijednosti otopine kalcijeva klorida smanjuje vrijednost koeficijenta sorpcije.
- Koeficijent sorpcije hidroksiklorokina smanjuje se porastom ionske jakosti te su tako najviše K_d vrijednosti dobivene za 0,001 M otopinu CaCl_2 .
- Sorpcija hidroksiklorokina na prirodne sedimente i tla spontan je proces za niske koncentracije otopine CaCl_2 (0,001 M) što pokazuju negativne vrijednosti standardne slobodne Gibbsove energije. Za otopine CaCl_2 viših koncentracija (0,01 M i 0,1 M) dobivene su pozitivne vrijednosti Gibbsove energije, što ukazuje na nespontanost procesa.
- Kod ispitivanja utjecaja pH vrijednosti na sorpciju hidroksiklorokina ustanovljeno je da se porastom pH vrijednosti smanjuje kapacitet sorpcije, tj. broj sorbiranih molekula. Odnosno, proces je spontan pri nižim pH vrijednostima, što pokazuju negativne vrijednosti standardne slobodne Gibbsove energije.

- U odnosu na ostale ispitivane sedimente najveće količine cinka, bakra i željeza sadrži sediment Sava, a sediment Glina sadrži najviše količine mikroelementa mangana. Dok kod tla najveću količinu cinka, bakra, mangana i željeza ima Topusko. Željezo se pojavljuje u svim sedimentima i tlima u najvećoj količini što je i karakteristika hrvatskih sedimenata/tla.
- Tlo Gračac ima najveću vrijednost koeficijenta sorpcije, iako je slabo humozno tlo, s najnižom specifičnom provodnosti, najnižom koncentracijom ukupno otopljenih soli (TDS) te s najvećim udjelom karbonata i najvišom pH vrijednosti. Kod sedimenata najveću K_d vrijednost ima Sava, što pokazuju i druge fizikalno-kemijske karakteristike; najveća specifična provodnost, najveća koncentracija ukupno otopljenih soli (TDS), najveći udio humusa, željeza i karbonata. Ovakvi rezultati ispitivanja ukazuju na složenost procesa sorpcije koji ovisi o mnogim fizikalno-kemijskim svojstvima ispitivanog sedimenta/tla, ali i farmaceutika.
- Sorpcija hidroksiklorokina na prirodna tla i sedimente proces je fizikalne prirode ($E < 8$ kJ/mol).

6. LITERATURA

- [1] S. Zrnčević, Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, *Hrvatske vode* **24** (2016) 119-136.
- [2] K. Kummerer, Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks, *Springer*, Second edition, 2004., str. 3-9.
- [3] <http://www.annualreviews.org/na101/home/literatum/publisher/ar/journals/content/energy/2010/energy.2010.35.issue-1/annurev-environ-052809-161223/production/images/medium/eg350057.f1.gif> (pristup kolovoz 2019.)
- [4] M. S. Diaz-Cruz, M. J. Lopez de Alda, D. Barcelo, Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge, *TrAC-Trends in Analytical Chemistry* **22** (2003) 340-351.
- [5] M. Šabić, M. Vuković Domanovac, Z. Findrik Blažević i E. Meštrović, Kinetika bioremedijacije farmaceutske industrijske otpadne vode, *Kem. Ind.* **64** (5-6) (2015) 229-236.
- [6] A. Gredelj, Farmaceutici i zaštita okoliša- utjecaj na okoliš i uklanjanje antibiotika iz modelnih otpadnih voda, Diplomski rad, Geotehnički fakultet Varaždin, srpanj 2015. <https://repozitorij.gfv.unizg.hr/islandora/object/gfv:136> (pristup diplomskom radu kolovoz 2019.)
- [7] J. Perčić, Analiza kemoterapeutika u okolišu kromatografskim metodama, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, srpanj 2016., str. 8, 31
- [8] Sediment (Contaminated Sediments in European River Basins): <http://sednet.org/about/sednet-2002-2004/#Sediment> (pristup srpanj 2019.)
- [9] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Sedimentologija> (pristup srpanj 2019.)
- [10] https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/sedimenti%5B5%5D.pdf (pristup srpanj 2019.)
- [11] [https://rudar.rgn.hr/~bruntom/nids_bruntom/PDF%20Sumarstvo/04%20Sedimentne%20s tijene%202014.pdf](https://rudar.rgn.hr/~bruntom/nids_bruntom/PDF%20Sumarstvo/04%20Sedimentne%20s%20tijene%202014.pdf) (pristup srpanj 2019.)
- [12] <http://prirodahrvatske.com/tlo/> (pristup srpanj 2019.)
- [13] I. Karačić, Sorpcija febantela na prirodno tlo i sedimente, Završni rad, Fakultet za kemijsko inženjerstvo i tehnologiju, Zagreb, rujan 2016. (pristup srpanj 2019.)

- [14] <http://ishranabilja.com.hr/literatura/Osnove%20agrikulture/Sastav%20i%20svojstva%20tla.pdf> (pristup srpanj 2019.)
- [15] A. Glavač, Utjecaj pH na sorpciju abendazola, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, rujan 2016.
- [16] M. Kaštelan-Macan i M. Petrović, Analitika okoliša, Zagreb: HINUS; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2013., str. 46-50.
- [17] A. Čižmek, Sorpcija enrofloksacina na pepeo nastao izgaranjem petrol koksa, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, srpanj 2015., 16-19. str.
- [18] https://www.researchgate.net/figure/Mechanism-of-sorption-process_fig6_277165075 (pristup rujan 2019.)
- [19] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, Sorption I: General introduction and sorption processes involving organic matter, *Environmental Organic Chemistry*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., **39** (2013.), str. 275-283.
- [20] J. Macan, D. Dolar, I. Brnardić, Interna skripta za studente za vježbe iz Fizikalne kemije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2011., str.42.
- [21] K. M. Doretto, S. Rath, Sorption of sulfadiazine on Brazilian soils, *Chemosphere* **90** (2013) 2027–2034.
- [22] S. T. Kurwadkar, C. D. Adams, M. T. Meyer, D. W. Kolpin, Effects of Sorbate Speciation on Sorption of Selected Sulfonamides in Three Loamy Soils, *J. Agric. Food Chem.* **55** (2007) 1370–1376.
- [23] H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liua, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, **167** (2009) 141–147.
- [24] I. Šimić, Sorpcija ciprofloksacina na prirodne sedimente, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [25] D. Blažek, Sorpcija sulfametazina na prirodna tla, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [26] https://www.mt.com/hr/hr/home/phased_out_products/Laboratory_Weighing/Analytical_Balances/XA_Analytical_Balance/XA_105_DU.html (pristup srpanj 2019.)

- [27] <https://www.aukcije.hr/prodaja/Graditeljstvo-i-alati/Alati/Elektricni-alati/725/oglas/Scale-precizna-vaga/3722263/> (pristup srpanj 2019.)
- [28] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/z654280?lang=en®ion=HR> (pristup srpanj 2019.)
- [29] <http://www.chromatographyonline.com/new-agilent-6490-triple-quadrupole-lcms-clearly-better-z> (pristup srpanj 2019.)
- [30] K. Tolić, Sorpcija nitrofurantoina na prirodne sedimente, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
- [31] D. Mutavdžić Pavlović, L. Čurković, D. Blažek, J. Župan, The sorption of sulfamethazine on soil samples: Isotherms and error analysis, *Sci. Total Environ.* **497–498** (2014) 543–552.
- [32] N. Ayawei, A. Newton Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *Journal of Chemistry*, vol. 2017, Article ID 3039817, 11 pages, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- [33] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Review, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 2–10.

7. PRILOZI

Prilog 7.1. Parametri linearnih, Tempkinovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih

izoterma u otopini 0,001 M CaCl₂ za ispitivane sedimente i tla

| | LINEARNA | | TEMPKIN | | | DUBININ-RADUSHKEVICH | | | |
|--------------------|-----------------|--------|-------------|-----------------------|--------|--|-----------------|-------------------|--------|
| Sediment | K_d , mL/g | R^2 | A_T , L/g | $B=RT/b_T$, J/mol | R^2 | β , mol ² /kJ ² | E , kJ/mol | q_m , μ g/g | R^2 |
| Glina | 3077,6 | 0,991 | 780,551 | 10,766 | 0,9766 | $2,00 \cdot 10^{-8}$ | 5,0000 | 0,6600 | 0,9075 |
| Lonja | 5523,6 | 0,9904 | 732,161 | 14,884 | 0,9648 | $3,00 \cdot 10^{-8}$ | 4,0825 | 4,2650 | 0,8922 |
| Pakra | 6157,5 | 0,9973 | 730,698 | 16,044 | 0,9795 | $3,00 \cdot 10^{-8}$ | 4,0825 | 8,0100 | 0,9150 |
| Petrinjčica | 6111,3 | 0,9913 | 752,198 | 15,546 | 0,9673 | $3,00 \cdot 10^{-8}$ | 4,0825 | 6,3620 | 0,9006 |
| Sava | 18766 | 0,9923 | 689,523 | 36,591 | 0,9924 | $7,00 \cdot 10^{-8}$ | 2,6726 | 73368,1150 | 0,8499 |
| Tlo | K_d , mL/g | R^2 | A_T , L/g | $B=RT/b_T$, J/mol | R^2 | β , mol ² /kJ ² | E , kJ/mol | q_m , μ g/g | R^2 |
| Bruvno | 7138 | 0,9953 | 786,034 | 17,076 | 0,9907 | $3,00 \cdot 10^{-8}$ | 4,0825 | 13,4480 | 0,9035 |
| Dolina | 20507 | 0,9938 | 756,725 | 36,656 | 0,9902 | $6,00 \cdot 10^{-8}$ | 2,8868 | 10831,8340 | 0,9231 |
| Gračac | 8293,3 | 0,9937 | 575,362 | 22,211 | 0,9661 | $5,00 \cdot 10^{-8}$ | 3,1623 | 132,0580 | 0,9433 |
| Ljupina | 6749 | 0,9905 | 799,511 | 16,351 | 0,9835 | $3,00 \cdot 10^{-8}$ | 4,0825 | 9,0410 | 0,8767 |
| Topusko | 14049 | 0,9917 | 710,522 | 28,978 | 0,9955 | $5,00 \cdot 10^{-8}$ | 3,1623 | 2285,2820 | 0,8481 |

Prilog 7.2. Parametri linearnih, Tempkinovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih

izoterma u otopini 0,1 M CaCl₂ za ispitivane sedimente i tla

| | LINEARNA | | TEMPKIN | | | DUBININ-RADUSHKEVICH | | | |
|--------------------|-----------------|--------|----------------|-----------------------|--------|--|-----------------|-------------------------|--------|
| Sediment | K_d , mL/g | R^2 | A_T , L/g | $B=RT/b_T$, J/mol | R^2 | β , mol ² /kJ ² | E , kJ/mol | q_m , $\mu\text{g/g}$ | R^2 |
| Glina | 127,62 | 0,991 | 9,253 | 20,08 | 0,9514 | $3,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,2910 | 5,7595 | 0,8083 |
| Lonja | 578,62 | 0,9959 | 23,369 | 33,763 | 0,9997 | $2,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,5811 | 3,1101 | 0,8223 |
| Pakra | 289,98 | 0,9984 | 22,851 | 20,306 | 0,9843 | $1,00 \cdot 10^{-7}$ | 2,2361 | 1,1103 | 0,9191 |
| Petrinjčica | 364,52 | 0,9918 | 24,488 | 23,384 | 0,9989 | $1,00 \cdot 10^{-7}$ | 2,2361 | 2,1326 | 0,8292 |
| Sava | 511,64 | 0,9928 | 117,038 | 11,144 | 0,974 | $4,00 \cdot 10^{-8}$ | 3,5355 | 0,1989 | 0,8992 |
| Tlo | K_d , mL/g | R^2 | A_T , L/g | $B=RT/b_T$, J/mol | R^2 | β , mol ² /kJ ² | E , kJ/mol | q_m , $\mu\text{g/g}$ | R^2 |
| Bruvno | 253,69 | 0,9927 | 23,819 | 18,182 | 0,9811 | $1,00 \cdot 10^{-7}$ | 2,2361 | 0,6133 | 0,8996 |
| Gračac | 980,12 | 0,9914 | 75,482 | 18,568 | 0,9594 | $6,00 \cdot 10^{-8}$ | 2,8868 | 2,1135 | 0,9729 |
| Dolina | 846,3 | 0,9945 | 23,708 | 50,98 | 0,9959 | $2,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,5811 | 3072,4935 | 0,8201 |
| Ljupina | 464,03 | 0,991 | 118,368 | 10,231 | 0,9498 | $3,00 \cdot 10^{-8}$ | 4,0825 | 0,1518 | 0,9192 |
| Topusko | 829,87 | 0,9899 | 116,629 | 14,808 | 0,989 | $4,00 \cdot 10^{-8}$ | 3,5355 | 0,6641 | 0,8697 |

Prilog 7.3. Parametri linearnih, Tempkinovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih

izoterma u otopini 0,01 M CaCl₂ pri pH=5,0 za ispitivane sedimente i tla

| | LINEARNA | | TEMPKIN | | | DUBININ-RADUSHKEVICH | | | |
|--------------------|-----------------|--------|-------------|-----------------------|--------|--|-----------------|-------------------------|--------|
| Sediment | K_d , mL/g | R^2 | A_T , L/g | $B=RT/b_T$, J/mol | R^2 | β , mol ² /kJ ² | E , kJ/mol | q_m , $\mu\text{g/g}$ | R^2 |
| Glina | 1506 | 0,9928 | 12,975 | 125,32 | 0,9916 | $8,00 \cdot 10^{-7}$ | 0,7906 | 3,91E+11 | 0,6863 |
| Lonja | 4373 | 0,9945 | 12,936 | 348,28 | 0,9951 | $2,00 \cdot 10^{-6}$ | 0,5000 | 5,62E+35 | 0,6589 |
| Pakra | 7869,8 | 0,9971 | 12,903 | 620,15 | 0,9974 | $4,00 \cdot 10^{-6}$ | 0,3536 | 2,64E+66 | 0,6768 |
| Petrinjčica | 2661,8 | 0,9949 | 12,952 | 215,21 | 0,9951 | $1,00 \cdot 10^{-6}$ | 0,7071 | 2,22E+21 | 0,6699 |
| Sava | 6119,5 | 0,9919 | 12,905 | 484,43 | 0,9924 | $3,00 \cdot 10^{-6}$ | 0,4082 | 1,41E+50 | 0,6427 |
| Tlo | K_d , mL/g | R^2 | A_T , L/g | $B=RT/b_T$, J/mol | R^2 | β , mol ² /kJ ² | E , kJ/mol | q_m , $\mu\text{g/g}$ | R^2 |
| Brvno | 6872,5 | 0,9924 | 12,949 | 541,15 | 0,993 | $3,00 \cdot 10^{-6}$ | 0,4082 | 2,22E+56 | 0,6461 |
| Dolina | 1576,8 | 0,9919 | 12,984 | 130,93 | 0,9918 | $6,00 \cdot 10^{-7}$ | 0,9129 | 4,78E+08 | 0,881 |
| Gračac | 4462,6 | 0,9939 | 12,896 | 354,94 | 0,9927 | $2,00 \cdot 10^{-6}$ | 0,5000 | 7,22E+39 | 0,7802 |
| Ljupina | 3749,9 | 0,9973 | 12,880 | 301,14 | 0,9978 | $2,00 \cdot 10^{-6}$ | 0,5000 | 1,41E+31 | 0,682 |
| Topusko | 6291,7 | 0,9926 | 12,885 | 497,72 | 0,9922 | $3,00 \cdot 10^{-6}$ | 0,4082 | 4,13E+56 | 0,7711 |

Prilog 7.4. Parametri linearnih, Tempkinovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih

izoterma u otopini 0,01 M CaCl₂ pri pH=8,0 za ispitivane sedimente i tla

| | LINEARNA | | TEMPKIN | | | DUBININ-RADUSHKEVICH | | | |
|--------------------|-----------------|--------|-------------|-----------------------|--------|--|-----------------|--------------|--------|
| Sediment | K_d , mL/g | R^2 | A_T , L/g | $B=RT/b_T$, J/mol | R^2 | β , mol ² /kJ ² | E , kJ/mol | q_m , μg/g | R^2 |
| Glina | 532,71 | 0,9952 | 19,031 | 37,056 | 0,9993 | $2,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,5811 | 57,6410 | 0,7888 |
| Lonja | 504,75 | 0,9964 | 19,12 | 34,771 | 0,9889 | $2,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,5811 | 41,7730 | 0,8460 |
| Pakra | 599,44 | 0,9953 | 18,904 | 40,744 | 0,9975 | $2,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,5811 | 187,7750 | 0,8297 |
| Petrinjčica | 624,11 | 0,9987 | 18,796 | 42,06 | 0,9972 | $2,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,5811 | 262,2360 | 0,8314 |
| Sava | 660,92 | 0,984 | 18,768 | 43,78 | 0,9925 | $2,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,5811 | 490,9020 | 0,8602 |
| Tlo | K_d , mL/g | R^2 | A_T , L/g | $B=RT/b_T$, J/mol | R^2 | β , mol ² /kJ ² | E , kJ/mol | q_m , μg/g | R^2 |
| Bruvno | 748,14 | 0,9978 | 18,595 | 48,866 | 0,9922 | $3,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,2910 | 1749,7790 | 0,8442 |
| Dolina | 936,67 | 0,996 | 18,463 | 60,303 | 0,9989 | $2,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,5811 | 1287,2260 | 0,8787 |
| Gračac | 793,58 | 0,996 | 18,527 | 51,549 | 0,9898 | $3,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,2910 | 4040,9890 | 0,8640 |
| Ljupina | 862,47 | 0,972 | 19,084 | 53,96 | 0,9923 | $3,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,2910 | 6162,5430 | 0,8288 |
| Topusko | 879,18 | 0,9974 | 19,047 | 55,081 | 0,9941 | $3,00 \cdot 10^{-7}$ | 1,2910 | 7920,7780 | 0,8234 |

8. ŽIVOTOPIS

