

**Znanstveno organizacijski odbor**  
*Scientific and Organizing Committee*

**Predsjednica**  
*Chairwoman*

Stanka ZRNČEVIĆ

**Članovi**  
*Members*

Ivica CEPANEC, Krunoslav KOVAČEVIĆ, Kata MAJERSKI,  
Ljubica MATIJAŠEVIĆ, Predrag NOVAK, Mladen PROŠTENIK,  
Ivan VICKOVIĆ, Tomislav ŽIVKOVIĆ

**Nakladnik**

*Publisher*

**Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa**

*Croatian Society of Chemical Engineers*

**Hrvatsko kemijsko društvo**

*Croatian Chemical Society*

**HINUS**

**Glavni i odgovorni urednik**

*Editor - in - Chief*

Stanka ZRNČEVIĆ

**Tehnički urednik**

*Technical Editor*

Hrvoje ZRNČIĆ

**Poslovna tajnica**

*Executive Secretary*

Sonja SMOLEC

ISBN 953-6894-08-4

---

CIP - Katalogizacija u publikaciji Nacionalna i sveučilišna knjižnica - Zagreb

UDK 66(063)(048)

HRVATSKI skup kemičara i kemijskih inženjera (18 ; 2003 ; Zagreb) Sažeci = Abstracts / XVIII. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, 16.-19. veljače 2003. ; <glavni i odgovorni urednik Stanka Zrnčević>. - Zagreb : Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa : Hrvatsko kemijsko društvo : Hinus, 2003.

Tekst na hrv. ili engl. jeziku. - Bibliografija. - Kazalo.

ISBN 953-6894-08-4 (Hrv. društvo kemijskih inženjera i tehnologa)

I. Kemijsko inženjerstvo -- Zbornik sažetaka  
430110041

---

**Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa**  
**Hrvatsko kemijsko društvo**



**XVIII. HRVATSKI SKUP  
KEMIČARA I  
KEMIJSKIH INŽENJERA**

**SAŽETCI**  
*ABSTRACTS*

Zagreb, 16. – 19. veljače 2003.  
Hotel Opera

**Pokrovitelji**  
*Under the Auspices of*

Sveučilište u Zagrebu  
*University of Zagreb*

Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja Republike Hrvatske  
*Ministry of Science and Technology Republic of Croatia*

**Glavni sponzori**  
*Main sponsors*

INA d.d. Zagreb  
PLIVA d.d. Zagreb

**Sponzori**  
*Sponsors*

OPCW, The Hague  
Hrvatska akademija znanosti i umjetnost, Zagreb  
Ministarstvo znanosti i tehnologije, Zagreb  
Ministarstvo zaštite okoliša i prostornog uređenja, Zagreb

**Suorganizatori i izlagači**  
*Co-organizers and Exhibitors*

Belišće d.d., Belišće  
Belupo d.d., Koprivnica  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb  
Grafički fakultet, Zagreb  
Prehrambeno-tehnološki fakultet, Zagreb  
Kemijsko-tehnološki fakultet, Split  
Narodne novine d.d., Zagreb  
Croatia Airlines, Zagreb  
Hrvatska turistička zajednica, Zagreb  
Turistička zajednica grada Zagreba, Zagreb  
Petrokemija d.d., Kutina  
Podravka d.d., Koprivnica  
Kristal Samobor, Samobor  
Kraš d.d., Zagreb  
Ondeo Nalco Österreich Ges.m.b.H., Wien  
Promea Tech, Zagreb  
AnAs – Analytical Assistance, Zagreb  
HEBE d.o.o., Zagreb  
Grga & Melita, Zagreb  
Kemolab d.o.o., Zagreb  
Merck d.o.o., Zagreb  
Saponija d.d., Osijek  
DIOKI d.d., Zagreb  
Frank Analab d.o.o., Zagreb  
TOZ Penkala, Zagreb

# Sadržaj

## Contents

<b>Plenarna predavanja</b> <i>Plenary Lectures</i>	1
<b>Sekcije</b> <i>Sessions</i>	13
<b>A) Anorganska kemija i kemija čvrstog stanja</b> <i>Inorganic and Solid State Chemistry</i>	13
<b>B) Organska kemija i biokemija</b> <i>Organic Chemistry and Biochemistry</i>	33
<b>C) Fizikalna kemija</b> <i>Physical Chemistry</i>	89
<b>D) Teorijska kemija</b> <i>Theoretical Chemistry</i>	119
<b>E) Analitička kemija</b> <i>Analytical Chemistry</i>	137
<b>F) Reakcijsko inženjerstvo</b> <i>Reaction Engineering</i>	169
<b>G) Mehanički, toplinski i separacijski procesi</b> <i>Mechanical, Thermal and Separation Processes</i>	187
<b>H) Analiza, sinteza i vođenje procesa</b> <i>Analysis, Synthesis and Process Control</i>	209
<b>I) Biokemijsko inženjerstvo</b> <i>Biochemical Engineering.</i>	235
<b>J) Materijali</b> <i>Materials Science</i>	243
<b>K) Zaštita okoliša</b> <i>Environmental Protection</i>	271
<b>L) Obrazovanje i nastava</b> <i>Education</i>	303
<b>Kazalo autora</b> <i>Authors Index</i>	327
<b>Sponzori, suorganizatori i izlagači</b> <i>Sponsors, Co-organizers and Exhibitors</i>	335



## BIOMOLECULAR DYNAMICS EXPLORED BY NMR

P1

**Richard R. ERNST**

Laboratorium für Physikalische Chemie  
ETH Hönggerberg HCI, 8093 Zurich, Switzerland

A survey is presented on the utility of NMR for characterizing biomolecular dynamics. It is known that biomolecules necessitate degrees of freedom of internal mobility for performing their functions. This is particularly relevant for the binding of proteins and of nucleic acids at their active sites.

NMR techniques are described that are capable of studying biomolecular dynamics in great detail. A large range of time scales is accessible by NMR. For demonstration purposes, the intramolecular dynamics of cyclic peptides and small proteins are studied.

P – PLENARNA PREDAVANJA

**P2**

## **THE FUTURE OF CHEMICAL ENGINEERING IN THE GLOBAL MARKET CONTEXT: MARKET DEMANDS VERSUS TECHNOLOGICAL OFFERS**

**Jean-Claude CHARPENTIER**

Department of Chemical Engineering/CNRS

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique de Lyon

BP 2077 – 69616 Villeurbanne cedex (France)

Tél. 33 4 72 43 17 02 – Fax 33 4 72 43 16 70 Email : charpentier@cpe.fr

**Keywords:** Future of Chemical Engineering – the triplet “molecular Processes-Product-Process Engineering” – Molecular modeling – Product oriented Design – Process intensification

**Industry used to be king, now the customer is. To-day the chemical Engineering has to answer to the changing needs of the chemical and related process industries and to meet market demands. So being a key to survival in globalisation of trade and competition, the evolution of chemical engineering is thus necessary. Its ability to cope with the scientific and technological problems encountered will be appraised in the lecture. Indeed to satisfy both the market requirements for specific end-use properties of products and the social and environmental constraints of the industrial-scale processes, it is shown that a necessary progress is coming via a multidisciplinary and a time and length multiscale approach. This will be obtained due to breakthroughs in molecular modelling, scientific instrumentation and related signal processing, and powerful computational tools.**

So for the future of chemical engineering four main objectives are concerned:

1. **To increase productivity and selectivity through intelligent operations, intensification and multiscale control of processes:** i.e., tailoring of catalytic nanocrystalline materials with controlled structure for the photodecomposition of chemical wastes (such as chloroform or trichlorethylene), or for the reduction of the emission of greenhouse gases, or for SO<sub>2</sub> pollutant treatment and more generally for environmental protection and remediation.
2. **To design novel equipment based on scientific principles and new modes of operation: process intensification:** i.e., the case of multifunctional equipment that couple or uncouple elementary processes (transfer – reaction – separation) in single units to increase productivity, selectivity with the desired product or to facilitate the separation of undesired by-products. The reduction in the number of equipment units allows improvements in manufacturing and processing, substantially decreasing the equipment-size/production capacity ratio, raw material and energy consumption, and/or waste production and resulting in cheaper, sustainable technical solutions.
3. Process intensification is also concerned with the use of microengineering and microtechnology allowing current production modes by decentralization, modularisation and miniaturization. Micoreaction technology is expected to have a number of advantages for chemical production as the high heat and mass transfer rates

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

possible in microfluidic systems allow reactions to be performed under more aggressive conditions with higher yields that can be achieved with conventional reactors. Also inherent safety characteristics can allow a production scale systems of multiple microreactors enabling a distributed point-of-use synthesis of chemicals with storage and shipping limitations, such as highly reactive and toxic intermediates (cyanides, peroxides, azides).

4. **To extend chemical engineering methodology to product focussed engineering, i.e., manufacturing end-use properties** with the development of a multiscale and multidisciplinary product-oriented engineering with a special emphasis on complex fluids and solids technology: cosmetics, detergents, foams, lubricants, textiles, inks, rubber, plastic composites, pharmaceutical drugs, foods, agrochemicals, and more. In practice this is the answer for the nowadays ever-growing market place demand for sophisticated products combining several functions and properties which have to be built and scaled-up from the nano or microscale liquid or solid structures that meet the consumer demands up to the mesoscale of the product and the scales of the equipment or units manufacturing this product with environmental and societal requirements: this approach is defined as the “molecular Processes – Product – Process Engineering” (the 3P Engineering) and sometimes the 4P Engineering, the “molecular Processes – Product – Process – Packaging Engineering” for food production and associated Engineering” market.
5. **To implement a multiscale and multidisciplinary computational chemical engineering modelling and simulation to real-life situations:** from the molecule to the overall complex production scale into the entire production site, i.e., at the macroscopic scale of units production, dynamic process modelling and process synthesis are being increasingly developed. Indeed one must remember that the targeted products are generally not mass-produced products but ones which are produced in small batches and just in time for delivery to the customer whose needs are constantly changing and evolving. To be competitive under these conditions, it is particularly important to analyse and optimise the supply chains for which we are interested in the time that individual process steps take, and these have to be simulated and evaluated in terms of costs. But in chemical and parachemical processes, the location of a particular component in the supply chains at a given time is not well defined because a batch can be found in a stirred tank, a filter, a dryer, a pumps, a mill and a storage container simultaneously. New event-driven simulation tools help solve these problems by simulating both material flows and states within the individual pieces of equipment. This dynamic simulation may enable to see in a matter of seconds whether bottle-necks may occur in the plant over the course of days, months or years. These can be eliminated by using additional pieces of equipment or by making additional resources available such as energy or manpower. The event-drive simulation also shows which alternate plant and storage strategies provide the greatest cost benefit. And more generally, integration and opening of modelling and event-driven simulations environments as answers to the current demand for diverse and more complex models in process engineering is taking a more and more important place : see the European Computer Aided Process Engineering programs (CAPE-OPEN) and Laboratories networks (CO-LaN)) to ensure that software tools at many time and length-scale levels (thermodynamics, unit operations, numerical utilities for dynamic, static, batch simulations, fluid dynamics, process synthesis, energetics and environment integrations, control process...) used by chemical and related industries

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

reach a level of interoperability that will help ensure sustained growth and competitiveness.

In conclusion we should add that within the framework of the four cited objectives, chemical engineering and its relevant multi-scale and multidisciplinary integrated approach is also concerned and involved with the application of Life Cycle Assessment to the triplet “molecular processes-product-process”. This means application of LCA not only to the desired product design and its use but also to the plant and equipment together with the associated services. **This is the reason why in the future, chemical and process engineering will constitute a multidisciplinary key technology serving mankind and sustainability in the global market context.**

## STRUCTURED CATALYSTS: POTENT ALTERNATIVES FOR MULTIPHASE CATALYTIC PROCESSES

P3

**Freek KAPTEIJN & Jacob A. MOULIJN**

Reactor and Catalysis Engineering, TU Delft  
Delft, The Netherlands  
[www.dct.tudelft.nl/race](http://www.dct.tudelft.nl/race)

### Introduction

The last decade a clear trend has been set in chemical industry towards safe, clean and energy efficient production methods, ultimately aiming at zero emission processes. Routes to accomplish this include at the chemical side the development of new, highly selective (bio)catalysts, opening alternative production routes, and at the engineering side the integrated approach to improved or new processes. These two approaches meet where catalysts are applied in a structured way in a reactor. A monolith is an example of a structured catalyst or -reactor, the borders vanish for this catalyst application. The monolithic catalyst is publicly well known from the automotive application as exhaust gas converter, and probably the most popular catalytic reactor worldwide.

Process intensification is currently a hot item to obtain breakthrough process improvements and includes multifunctional and structured reactors.

### Multiphase reactions and reactors

In three-phase catalytic reactions gas and liquid phase reactants are contacted with a solid phase catalyst (GLS). Gas has to dissolve in the liquid phase, is transported to the catalyst particle in the bulk of the liquid, and both gaseous and liquid phase reactants diffuse into the porous structure of the catalyst where they react at the active sites. Products diffuse out of the particle in the opposite direction. In the modeling of the transport process often a stagnant liquid layer is distinguished at the gas-liquid and liquid-solid interface through which the reactants have to be transferred. Depending on the catalytic reaction rate this liquid film transport and pore diffusion may be much slower and concentration gradients develop, i.e. the overall catalyst utilization or effectiveness is smaller than one. Intraparticle concentration gradients are also undesirable in case of sequential reactions like selective hydrogenations and oxidations, where diffusion limitations lower the selectivity for the desired intermediate product or may even lead to catalyst deactivation.

Various types of reactors are being used commercially, the major ones being the slurry reactor, bubble column and the trickle bed reactor. The first is generally operated in (semi) batch mode, while the last is applied in continuous mode. Each reactor has its own advantages and disadvantages. Slurry catalysts are small and are effectively used, while trickle bed particles are larger in view of the allowable pressure drop over the bed, and have a lower effectiveness. Heat management is also an important issue in reactor applications. Major disadvantages of the slurry reactor are the mostly (semi-) discontinuous operation, stirring energy input and the catalyst attrition, which necessitates the energy intensive filtration of fine and often highly pyrophoric particles and a regular make-up of fresh catalyst. The trickle bed reactor suffers from ineffective catalyst use, and liquid (mal)distribution is a serious concern. The wetting efficiency is in the order of ~70% for downflow. Local hot-spots may develop and cause runaways. Also the reactor is operated co-currently to avoid liquid entrainment by the gas ('flooding'). Some important

## **XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

commercial applications, however, would benefit from a countercurrent operation, especially for equilibrium limited reactions and in cases of strong product inhibition. Examples are hydrotreatings like hydrodesulphurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), hydrocracking and in organic reactions like esterification and acylation. Only for large particles or low flow rates this operation mode could be achieved in a packed bed (Synsat process), but for large particles the catalyst efficiency drops dramatically.

The major basic concerns for gas-liquid-solid catalysed reaction applications comprise:

- Catalyst separation and handling
- Heat supply and removal
- Hydrodynamics (controllability, predictability, adequacy)
- Safety and environmental (run-aways, hazardous materials, selectivity)
- Transport resistances (rate and selectivity)

Monoliths can be used both for co- and countercurrent operation in gas-liquid reactions. They can combine the advantages of the slurry and trickle bed reactor and eliminate disadvantages. This will be shown by several examples. Moreover, they have excellent mass transfer properties and in co-current mode they may approach plug-flow behaviour.

The use of these structured reactors allows to decouple the chemistry, transport phenomena and hydrodynamics and hence to tailor the reactor/catalyst independently to satisfy the optimal operation conditions.

### **Outlook**

A picture has emanated of the wealth of potential applications of monolithic structures in catalytic and related processes, either as catalyst or as a functional reactor internal. Monoliths allow the more efficient use of catalytic materials in single- and multiphase processes, including the combination of gas, one or more than one liquid and a solid phase.

These can be contacted in virtually any desired way, opening up new processing routes. Catalytic conversion can be combined with in-situ separation, catalytic reactions can be combined, heat integration is possible, and all lead to process intensification. The use of monoliths also allows a safer operation of processes.

On the short term catalytic monoliths will be applied as add-on unit in or to replace trickle bed reactor and slurry phase operations, in view of the practical convenience, the better overall conversion and selectivity performance.

Also, the more efficient use of catalytically active material can lead to replacement of present day slurry catalysts by more expensive ones on a monolith, whose use was prohibitive due to the permanent consumption and associated high costs. Highly exothermal reactions are attractive options for monolithic systems, higher productivities can be reached in combination with a safer operation. In addition multifunctional reactor operation like reactive stripping or distillation are challenging applications, which are not too far away. In the laboratory monolithic structures provide a tool for scaling down catalyst testing units, with a wink to microreactor technology and combinatorial catalysis.

In addition, monolith technology may offer a by-pass around existing patent rights.

In conclusion, it is expected that monoliths will be increasingly applied in chemical and biochemical conversion processes, from bulk to fine chemical production processes and in clean-up processes.

F. Kapteijn, J. J. Heiszwolf, T. A. Nijhuis and J. A. Moulijn *Monoliths in multiphase catalytic processes - Aspects and prospects* CATTECH 1999, 3, 24-41.

**P4**

## MOLECULAR-LEVEL DEVICES AND MACHINES

**Vincenzo BALZANI**

Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, via Selmi 240126  
Bologna, Italy. E-mail: [ybalzani@ciam.unibo.it](mailto:ybalzani@ciam.unibo.it)

The macroscopic concepts of a device and a machine can be straightforwardly extended to the molecular level [1-4]. A *molecular-level* device can be defined as an assembly of a discrete number of molecular components (that is, a *supramolecular* structure) designed to achieve a specific function. Each molecular component performs a single act, while the entire assembly performs a more complex function, which results from the cooperation of the various molecular components. A *molecular-level machine* is a particular type of molecular-level device in which the component parts can display changes in their relative positions as a result of some external stimulus. This definition points out that spontaneous movements caused by thermal energy, including a recent demonstration of the rotation of a single molecule on a surface, have nothing to do with the concept of molecular-level machine. It should also be noticed that, although there are many chemical compounds whose structure and/or shape can be modified by an external stimulus (see, e. g., the photoinduced *cis–trans* isomerization processes), the term molecular-level machines is only used for systems showing large amplitude movements of molecular components. Molecular-level devices and machines operate via electronic and/or nuclear rearrangements and, like macroscopic devices and machines, are characterized by (*i*) the kind of energy input supplied to make them work, (*ii*) the way in which their operation can be monitored, (*iii*) the possibility to repeat the operation at will (cyclic process), (*iv*) the time scale needed to complete a cycle, and (*v*) the performed function.

In this lecture, we will illustrate examples of: (a) molecular-level devices for the transfer of electrons or electronic energy; (b) molecular-level devices capable of performing extensive nuclear motions (i.e., molecular machines); (c) molecular level systems whose functions imply the occurrence of both electronic and nuclear rearrangements.

- [1] Balzani, V.; Credi, A; Venturi, M. *In Supramolecular Science: Where It Is and Where It Is Going*; Ungaro, R.; Dalcanale, E., Eds.; Kluwer: Dordrecht, 1999; p. 1.
- [2] Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2000, 39, 3348.
- [3] Ballardini, R.; Balzani, V.; Credi, A.; Gandolfi, M. T.; Venturi, M. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 445.
- [4] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi: *Molecular Devices and Machines - A Journey in the Nano World*, Wiley-VCH, 2003.

**STEREOSELEKTIVNE REAKCIJE PROMATRANE  
SPEKTROSKOPIJOM CIRKULARNOG DIKROIZMA  
(CD)**

**STEREOSELECTIVE REACTIONS MONITORED BY  
CIRCULAR DICHROISM (CD) SPECTROSCOPY**

**Vitomir ŠUNJIĆ**

Institut "Ruđer Bošković", Bijenička cesta 54, P. P. 180,  
10002 Zagreb, Hrvatska  
*e-mail:* sunjic@rudjer.irb.hr

"Practical asymmetric catalysis is of growing importance to a sustainable modern society, in which environmental protection is of increasing concern. The subject is an essential component of molecular science and technology in the 21<sup>st</sup> century."

R. Nojory, Angew. Chem. Int. Ed. **41** (2002) 2008-2022; predavanje uz dodjelu Nobelove nagrade, studeni 2001 god.

Stvaranje novog stereogenog centra u nekoj organskoj reakciji može se postići enantioselektivno ili dijastereoselektivno. I prvom primjeru apsolutnu konfiguraciju kontroliraju kiralni katalizatori, dok u drugom relativnu konfiguraciju novonastalog stereogenog centra određuje konfiguracija već prisutnog u polaznom spoju.

Biti će dani primjeri enantioselektivnih transformacija; nekatalitičkih, biokatalitičkih, ili kataliziranih kiralnim organometalnim kompleksima. Na osnovu cirkularnog dikroizma (CD) nacrtovani su ligandi za katalitičke reakcije i objašnjen je mehanizam stereoselekcije. Posebno je značajna primjena CD spektroskopije u određivanju apsolutne konfiguracije pretežno nastalog enantiomera.

Na području istraživanja stereoselективnih enzimskih reakcija konformacijski fleksibilnih makrocikličkih supstrata CD je doprineo određivanju stabilnih i reaktivnih konformacija.

Niz stereoselektivnih reakcija proveden je u ključnom stupnju originalnih postupaka priprave biološki aktivnih i komercijalno značajnih spojeva, u pravilu u okviru ugovorenih istraživačkih projekata s industrijskim partnerima. Ove reakcije predstavljaju nove tehnička rješenja i patentno su zaštićene. Biti će prikazani neki primjeri biokatalitičkih transformacija u ključnom stupnju sinteze optički čistih produkata.

Detaljnije će biti izložena istraživanja na području kiralnih 1,4-benzodiazepina; od prve u literaturi opisane priprave optički čistog derivata, preko istraživanja konformacijskih i konfiguracijskih svojstava ovih struktura, do njihove primjene kao kiralnih liganada u organometalnim katalitičkim kompleksima. Specifični homokirlani 1,4-benzodiazepini pripravljeni su u enantiomerno čistom obliku biokatalitičkim procesom ("biokataliza generira ligande za homogenu katalizu"). Diskutirati će se i neki primjeri dijastereoselektivnih aldolnih reakcija ovih heterocikla.

**P6**

## **DESIGN OF ORGANIC SUPERBASES AND SUPERACIDS *EX MACHINA***

**Zvonimir B. MAKSIĆ**

Quantum Organic Chemistry Group, Ruder Bošković Institute, Bijenička 54, 10002 Zagreb,  
Croatia and Faculty of Natural Science and Mathematics, The University of Zagreb,  
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia

Proton affinity (PA) and deprotonation energy (DPE) are pivotal in understanding the basicity and acidity of Brønsted bases and acids, respectively. Particularly important topic in acid-base chemistry is engineering of strong and hyperstrong naural organic superbases [1,2]. Their design *in silico* will be described in some detail. Our strategy developed for this purpose will be expounded and illustrated by some representative examples. They convincingly show that neutral organic bases exhibiting proton affinity up to 300 kcal/mol are easily tailored by using the concept of aromatic domino effect triggered by protonation [3,4]. The role of proper substituents placed at appropriate positions along the molecular backbone and the influence of intramolecular hydrogen bonding (IMHB) in determining high basicity will be stressed. Our findings are epitomized in the Aufbau principle, which proved useful in designing a ladder of organic superbases. Applying the same priciles, we succeeded to construct molecular systems, which displayed acidity of unprecedented strength. It is beyond doubt that syntheses of these superbasic and superacid compounds and their chemical interaction will lead to many new and interesting phenomena. The influence of aprotic solvents will be briefly discussed [5].

- [1] Kovačević, B., Maksić, Z. B., Chem. Eur. J. **8** (2002) 1694.
- [2] Kovačević, B., Maksić, Z. B., Vianello R., Primorac M., New J. Chem. **26** (2002) 1329.
- [3] Maksić, Z. B., Kovačević, B., J. Phys. Chem. **102** (1998) 7324.
- [4] Maksić, Z. B., Glasovac Z., Petanjek I., J. Phys. Org. Chem. **15** (2002) 499.
- [5] Kovačević, B., Maksić, Z. B., Org. Lett. **3** (2001) 1523.

## **OPTIMIZATION OF FERMENTATION PROCESSES FOR RECOMBINANT THERAPEUTIC PROTEINS**

**P7**

**Andreas LÜBBERT**

Martin-Luther-University Halle-Wittenberg  
Andreas.Luebbert@iw.uni-halle.de

From the economic point of view recombinant therapeutic proteins are most attractive products of modern biotechnology. As many of the big products already on the market for long years soon will run out of patent protection, process optimization becomes an important issue for many companies. From the biochemical engineering point-of-view, systematic model-supported optimization is the straightforward approach to systematically improve the processes.

By modeling we understand the formulation of a quantitative relationship between the quantities we can manipulate in a concrete fermentation process, for instance the substrate feed rate, and the variables by which we determine the performance of the process, e.g. the productivity with respect to the desired product. Models thus represent our active relevant process knowledge. The aim is to bring bioprocesses to the same reproducibility and robustness as other productions in the process industries, where such quantitatively represented knowledge is used to optimize and control the production.

This contribution will discuss the relevant aspects at several examples. Different approaches are necessary for products that appear as inclusion bodies in bacteria and those appearing in soluble form. It is essentially the different constraints, the biological and the process engineering ones that determine the optimal bioprocess operation procedures. Antibody parts or fragment production with E.coli bacteria will be discussed as examples for proteins that appear in inclusion bodies. Production of virus capsid proteins will be discussed as examples for dissolved proteins and proinsulin production will be discussed as an example where the usually appearing inclusion body formation is avoided by translocation of the protein into the periplasm of the bacterial cells.

**P8**

## TRANSLATION AND COMPOUNDS THAT INHIBIT PROTEIN SYNTHESIS

**Nenad BAN**

Institute of Molecular Biology and Biophysics  
Swiss Federal Institute of Technology  
ETH Zürich, Switzerland

In all organisms messenger directed protein synthesis is achieved by the ribosome, a complex cellular machine operating with high fidelity and efficiency. Ribosomes sediment at 70S and are composed of two unequal subunits. The large subunit (50S) binds initiation, elongation and termination factors and catalyzes peptide bond formation during protein synthesis. The small ribosomal subunit (30S) plays a crucial role in decoding mRNA by monitoring the base pairing between the codon on the mRNA and the anticodon on the transfer RNA.

In bacteria ribosomes stalled on a mRNA lacking the stop codon are rescued by an unusual RNA molecule, which acts both as a tRNA and messenger RNA. This molecule is known as SsrA RNA, tmRNA or 10Sa RNA and it plays a crucial role in this process catalyzed by the ribosome, which can be described as *trans*-translation. The first step of the reaction in this process involves transfer of the incomplete nascent chain onto the alanine-charged tmRNA. In the steps that follow, the continuing polypeptide sequence is determined by the message part of the tmRNA and the chain is terminated by the stop codon on the SsrA RNA. The resulting protein, therefore, has a unique sequence of amino acids on its C terminus, which make it a substrate for multimeric bacterial proteases.

Many clinically used antibiotics inhibit protein synthesis by binding to the ribosome or factors that participate in the process of translation. Crystal structures of the *Haloarcula marismortui* large ribosomal subunit complexed with several macrolide antibiotics have recently been studied crystallographically. The antibiotics bind in the polypeptide exit tunnel immediately adjacent to the peptidyl transferase center. The implications of these structures on our understanding of macrolide binding and activity will be discussed.

TmRNA itself may constitute a target for antibiotic action. It is important for pathogenesis of certain bacteria; for example, in *Salomonella enterica* tmRNA is required for full virulence, whereas disruption of its gene is lethal in *Mycoplasma pneumoniae*. Furthermore, antibiotics specifically binding to the tRNA-Ala mimic region of tmRNA have been identified.

In order to study the function of the tmRNA ribonucleoprotein complex in the process of trans-translation we have crystallized a complex of SmpB bound to the tRNA-Ala acceptor stem mimic domain of tmRNA. The electron density for the complex has recently been calculated at 4 Å resolution and the backbone trace for the protein and portion of the RNA was built. Currently, our work focuses on interpretation of the structure and on improving the diffraction properties of the crystals.

XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.

## CRYSTALLIZATION OF SOME INSULIN DERIVATIVES

A1

Dubravka MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ<sup>1</sup>, Eleanor DODSON<sup>2</sup> &  
Guy DODSON<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb,  
Ul. kralja Zvonimira 8, 10000 Zagreb

<sup>2</sup> York Structural Biology Laboratory, Chemistry Department, University of York, York  
YO10 5YW, UK

Insulin is a metalloprotein and in the rhombohedral crystalline form named 2-Zn insulin it appears as a hexamer with the zinc ion octahedrally coordinated by three His imidazole ligands and three water molecules. It was found that different ions can substitute the zinc ion [1], however only a few have been structurally characterized [2]. Upon addition of NaCl into the crystallization solution the structure of 2-Zn crystalline insulin changes. In this structure zinc is octahedrally and tetrahedrally coordinated. In the tetrahedral coordination zinc is surrounded by three His nitrogen atoms and a chlorine atom.

In the present study crystallization trials of insulin were carried out with addition of NaCl and also with NaBr and NaI to see whether they also induce change in the zinc coordination in the crystal structure. The trials were performed by the hanging drop vapour diffusion method. It was found that insulin can also be crystallized in the presence of all of these three sodium halides. Most of the crystals obtained from the solution where chlorine and bromine ions were present were disordered but some single crystals were also obtained. From the solution where iodine ions were present only a few small single crystals appeared.

Substitution of zinc ions with cobalt, nickel, copper, iron, vanadium and molybdenum ions was also investigated. The crystals of these insulin derivatives were obtained from the zinc-free insulin under conditions analogous to those for 2-Zn insulin but with addition of the mentioned metal salts. The X-ray diffraction data will be collected at the synchrotron Elettra in Trieste.

- [1] T. Blundell, G. Dodson, D. Hodgkin & D. Mercola, *Adv. Protein Chem.* **26** (1972) 279-402.
- [2] C. P. Hill, Z. Dauter, E.J. Dodson, G. Dodson & M. F. Dunn, *Biochemistry* **30** (1991) 917-924.

**A2**

## KOMPLEKSACIJA TRIHIDROOKSI-TRIAZINTRIONA S Fe(III) – PRAĆENJE UV-VIS I FTIR METODAMA COMPLEXATION OF TIHYDROXY-TRIAZINTRIONE WITH Fe(III) – FOLLOWING UP BY UV-VIS AND FTIR

**Ivan KOS<sup>1</sup>, Milena JADRIJEVIĆ-MLADAR TAKAČ<sup>2</sup>, Mladen BIRUŠ<sup>1</sup>,  
Ivan BUTULA<sup>2</sup> & Mario GABRIČEVIĆ<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju i <sup>2</sup>Zavod za farmaceutsku kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, A. Kovačića 1, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Ispitivana je sposobnost kompleksacije cikličkog trihidroksamata, 1,3,5-trihidroksi-1,3,5-triazin-2,4,6[1H,3H,5H]-triona (L), sa željezovim(III) ionom. Do sada objavljena opsežna istraživanja o kompleksaciji hidroksamskih kiselina s željezovim(III) ionom [1] pružaju malo podataka o kompleksaciji ovog iona s *poli*-hidroksamskim kiselinama [2].

Ciklički trihidroksamati ligand, L, pripravljen je prema prethodno objavljenom postupku [3]. Struktura liganda potvrđena je na temelju FTIR, NMR, MS, X-Ray i TGA analiza. Tri pK<sub>a</sub> vrijednosti liganda određene su potenciometrijskom titracijom (pK<sub>a1</sub>=5.23, pK<sub>a2</sub>=6.32 i pK<sub>a3</sub>=7.93). Analizirani su FTIR spektri liganda snimljeni u krutom stanju (KBr) i u vodenim otopinama (CaF<sub>2</sub>) kod različitih pH vrijednosti. Za razliku od FTIR spektra liganda snimljenog u KBr-u ( $\nu_{OH}$  3529 i 3433 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C=O}$  1715 cm<sup>-1</sup>), FTIR spektar u vodenoj otopini pokazuje jake rastezne vibracije  $\nu_{OH}$  3450 cm<sup>-1</sup> i  $\nu_{C=O}$  1726 cm<sup>-1</sup>. S porastom pH vrijednosti (pH 1-11) smanjuje se intenzitet vrpce  $\nu_{C=O}$  (do potpunog nestanka kod pH 8), uz istodobno nastajanje dodatne vrpce na 1642 cm<sup>-1</sup>, kao posljedice deprotonacije i nastanka hidroksamatsnog aniona.

Sposobnost kompleksacije s željezovim(III) ionom ispitivana je pomoću UV-VIS i FTIR spektroskopskih metoda. Željezovi(III) kompleksi su pripravljeni mješanjem vodenih otopine željezovog-perklorata i liganda (L) u različitim molarnim omjerima (1:1, 1:5, 5:1).

U kiselom mediju, ispod pH 2, opaženo je nastajanje kompleksa, a kod viših pH dolazilo je do stvaranja taloga. Nastali kompleksi pokazivali su jaku apsorpciju u vidljivom dijelu spektra ( $\lambda_{max}$  450 nm), za razliku od liganda (L) koji je apsorbirao u UV području (200 to 300 nm).

Nastajanje kompleksa praćeno je i FTIR-om u pH području 0,4-2,0 s različitim molarnim omjerima L i Fe(III) iona. Analizom snimljenih spektara pored  $\nu_{C=O}$  1726 cm<sup>-1</sup> opažena je dodatna vrpca, kao posljedica nastanka kompleksa, u području 1625-1639 cm<sup>-1</sup>. U FTIR spektrima nastalih taloga (KBr) opažen je nastanak više vrpcu u području od 1560 do 1726 cm<sup>-1</sup>, različito pomaknutih u odnosu na L, a zavisno o molarnom omjeru L i Fe(III) iona.

Rezultati istraživanja pokazali su da je kompleksacija trihidroksi-triazintriona (L), s Fe(III) ionom zavisna o pH medija i molarnom omjeru liganda (L) i željezovog(III) iona.

[1] Biruš, M., Kujundžić, N., Pribanić, M., Prog. React. Kinet. **18** (1993) 171-271.

[2] Hara, Y., Akiyama, M., J. Am. Chem. Soc. **123** (2001) 7247-7256.

[3] Butula, I., Jadrijević-Mladar Takač, M., Croat. Chem. Acta **73** (2000) 569-574.

**POTASSIUM AND AMMONIUM  
HEXAFLUOROPHOSPHATE COMPLEXES OF  
DIBENZO-24-CROWN-8**

A3

**Ljerka TUŠEK-BOŽIĆ<sup>1</sup>, Ivanka MATIJAŠIĆ<sup>2</sup> & Paolo DAPPORTO<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10002 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb,  
Strossmayerov trg 14, 10000 Zagreb, Croatia

<sup>3</sup> Dipartimento di Energetica “Sergio Stecco”, Università di Firenze, via S. Marta 3, 50139  
Firenze, Italia

Crown ethers and their complexes have received a continuous attention because of their widespread chemical and biological application. It was shown that the alkali metal chemistry of biologically important transport agents, such as some naturally occurring antibiotics, parallels in many aspects to that of the crown ethers towards these metal ions. For this reason these compounds are used as synthetic model systems for examination of the selective ion-transport through the cell membranes.

In this paper we report the complexation of dibenzo-24-crown-8 with potassium and ammonium hexafluorophosphates, as continuation of our systematic investigation on the alkali and ammonium salt complexes with different crown ethers both in solution and in the solid state [1-3]. The new complexes were identified and characterized by elemental, spectroscopic (IR, UV/VIS, <sup>1</sup>H NMR) and X-ray structural analyses.

The potassium complex crystallizing in two polymorphic forms: one with nine and the other with eight coordinated cation. The conformation of the crown ring in one of them is identical with the conformation in ammonium complex, where cation forms hydrogen bonds with the oxygen atoms of the polyether ring.

The results obtained are compared with those obtained for the corresponding hexafluorophosphate complexes of dibenzo-18-crown-6 [2] and dibenzo-30-crown-10 [3]. The coordination behaviour of crown ethers towards cations is influenced by the size and charge of the linked cation and by the flexibility and cavity size of the macrocyclic compound, but it was shown that the cation-cavity size relation is not the crucial factor for the structure of these complexes.

- [1] Tušek-Božić, Lj., *Electrochim. Acta* **32** (1987) 1579.
- [2] Dapporto, P., Paoli, P., Matijašić, I., Tušek-Božić, Lj., *Inorg. Chim. Acta* **252** (1996) 383; **282** (1998) 76.
- [3] Matijašić, I., Dapporto, P., Rossi P., Tušek-Božić, Lj., *Supramol. Chem.* **13** (2000) 193.

**A4**

**CINKOVI I ŽIVINI(II) KOMPLEKSI S  
4-AMINO I 7-AMINOBENZTIAZOLOM  
ZINC AND MERCURY(II) COMPLEXES WITH  
4-AMINO AND 7-AMINOBENZOTHIAZOLE**

**Mirta RUBČIĆ\*, Zora POPOVIĆ\*, Gordana PAVLOVIĆ\*\* &  
Željka SOLDIN\***

\*Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

\*\*Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Kako aktivnost mnogih enzima ovisi o interakciji imidazolne ili tiazolne skupine s metalnim ionima, to je interakcija 1,3-benztiazola i njegovih derivata s cinkovim(II) ionom kao biogenim elementom, s jedne strane, i sa živinim(II) ionom kao izrazito toksičnim ionom, s druge strane, od izuzetnog interesa.

2-Supstituirani derivati benziazola, 2-X-bta (X = NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, Cl) u pravilu djeluju kao σ-monodentatni ligandi na metalne ione. Poznat je tek jedan primjer *N,N*-didentatno koordiniranog 2-NH<sub>2</sub>-bta liganda u dimolibdenskim 2-aminobenztiazolato kompleksima [1].

U reakciji s živinim(II) klorida otvara se tiazolni prsten benziazola [2], ali ne i 2-metil-benziazola [3]. Stoga se pokazalo zanimljivim istražiti uvjete nastajanja kompleksa cinkovih i živinih(II) soli kako s 4-amino- tako i sa 7-amino-benztiazolom, budući da o njihovoj koordinacijskoj kemiji do danas nema niti jednog podatka u literaturi. Reakcije su istražene u alkoholnom mediju i dva različita molarna omjera reaktanata (1:1 i 1:2). Izolirani spojevi su identificirani kemijskim putem te spektroskopski (IR, UV i NMR), dok je 1:2 kompleksu cinkova klorida sa 7-amino-benztiazolom, ZnCl<sub>2</sub>(7-NH<sub>2</sub>-bta)<sub>2</sub>, određena i kristalna i molekulska struktura. Röntgenskom strukturnom analizom potvrđena je iskrivljena tetraedarska koordinacijska sfera cinkova atoma, a koja je izgrađena od dva klorova atoma i dva endociklička dušikova atoma iz tiazolne jedinice (Zn-Cl 2.2284(7) i 2.2236(7) Å; Zn-N 2.081(2) i 2.041(2) Å). Diedarski kut između dviju molekula liganda iznosi 79.32(6)°. Amino-skupine sudjeluju u slabim međumolekulskim vodikovim vezama tipa N-H···Cl (3.463(2)- 3.519(2) Å) povezujući molekule u kristalu u 3D mrežu.

[1] F. A. Cotton and W. H. Isley, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 572-578.

[2] N. Davidović *et al.*, *Acta Cryst.*, C54 (1998) 574-576.

[3] Z. Popović *et al.*, *Acta Cryst.*, C57 (2001) 20-21.

**KARAKTERIZACIJA PRODUKATA REAKCIJA  
ŽIVINIH(II) SOLI S PIRIMIDIN-2-TIONOM I NEKIM  
NJEGOVIM DERIVATIMA**

**A5**

**CHARACTERIZATION OF THE REACTION PRODUCTS OF  
MERCURY(II) SALTS WITH PYRIMIDINE-2-THIONE AND  
WITH ITS DERIVATIVES**

**Zora POPOVIĆ, Draginja MRVOŠ-SERMEK,  
Dubravka MATKOVIĆ-ČALOGOVIĆ & Željka SOLDIN**

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Purinske i pirimidinske baze kao glavni konstituenti nukleinskih kiselina imaju značajnu ulogu u mnogim biološkim sustavima. Osim derivata pirimidinskih baza, tiopirimidin i njegovi derivati zanimljivi su zbog njihove široke biološke aktivnosti. Pirimidin-2-tion pokazuje veliku bakteriostatsku aktivnost *in vitro* na *E. Coli*. Za 6-amino-2-touracil ustanovljeno je antiviralno djelovanje. Zbog biološkog značaja, istraženi su mnogi metalni kompleksi s ovim, ali i drugim pirimidinskim derivatima. Veliki dio tih istraživanja rezultat su našeg višegodišnjeg kontinuiranog rada na toj problematici [1-3].

Istražene su reakcije pirimidin-2-tiona (pymtH) i 4,6-dihidroksi-pirimidin-2-tiona (2-tiobarbiturna kiselina, H<sub>3</sub>Tb) s različitim živinim(II) solima i to sa živinim(II) acetetom te halogenidima, HgX<sub>2</sub> (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) u alkoholnom mediju.

Živin(II) acetat reagira s pymtH i H<sub>3</sub>Tb na analogan način dajući tiolatni spoj opće formule HgL<sub>2</sub> (L = pymt<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>Tb<sup>-</sup>). Dok živini(II) halogenidi stvaraju s pymtH dva tipa adukata HgX<sub>2</sub>(pymtH) odnosno HgX<sub>2</sub>(pymtH)<sub>2</sub> ovisno o molarnom omjeru reaktanata, dotele s H<sub>3</sub>Tb neovisno o molarnom omjeru i upotrijebljenom halogenidu uvijek daje Hg(H<sub>2</sub>Tb)<sub>2</sub>. Treba istaći da pymtH i HgBr<sub>2</sub> iz molarnog omjera 1:1 daju smjesu HgBr<sub>2</sub>(pymtH) i HgBr<sub>2</sub>(pymtH)<sub>2</sub> te iz matičnice kristalizira [Hg(pymt)(pymtH)]<sub>2</sub>[HgBr<sub>4</sub>] kome je određena kristalna i molekulska struktura difraktometrijskim metodama. Spoj kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi *Fddd*. U kompleksnom kationu atom žive leži na digiri i povezan je s dva liganda preko sumporova atoma na udaljenosti od 2.357(3) Å. U efektivnu koordinaciju živina atoma 2+4 ulaze dva dušikova (Hg-N 2.8493(9) Å) i dva bromova atoma (Hg-Br 3.426(1) Å). Kompleksni kation i anion čine polimerni lanac s dva bromova atoma u mostu. Među tim polimernim lancima djeluju jake vodikove veze (N-H ··· N 2.74(1) Å).

- [1] Z. Popović *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **294** (1999) 35-46.
- [2] Z. Popović *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **306** (2000) 142-152.
- [3] Z. Popović *et al.*, *Eur. J. Chem.*, (2002) 171-180.

**A6**

**SINTEZA SCHIFFOVIH BAZA IZ *O*-HIDROKSIARILNIH  
ALDEHIDA I AROMATSKIH DIAMINA**  
**SYNTHESIS OF SCHIFF BASES FROM *O*-HYDROXYARYL  
ALDEHIDE AND AROMATIC DIAMINES**

**Anita BLAGUS<sup>a</sup> & Branko KAITNER<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Pedagoški fakultet, Sveučilište J. J. Strossmayer, Lorenza Jägera 9, 31 000 Osijek

<sup>b</sup> Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, 10 000 Zagreb

Reakcijom primarnih amina s aldehidima ili ketonima nastaju produkti koji se objedinjuju pod nazivom Schiffove baze. Na temelju strukturnih svojstava uporabljenih aldehida ili ketona te primarnih amina mogu se prirediti spojevi koji imaju unaprijed definirana svojstva. Na taj način moguće je prirediti spojeve koji imaju iznimne kelatirajuće sposobnosti. U kombinaciji s metalima od biološkog značaja dobivaju se različiti modelni sustavi.

Odabirom *o*-hidroksiarilnih aldehida i aromatskih ili alifatskih diamina moguće je prirediti tetradentatne ligande u kojima se iskorištavaju kelatirajuća svojstva kisika iz hidroksilne skupine i dušika iz imino skupine tvoreći *N,N'**O,O'* tip liganda. Sposobnost kelatiranja ovisi o steričkim čimbenicima koji su posljedica međusobnih odnosa aminoskupina u slučaju kada se koriste simetrični aromatski diamini. U slučaju korištenja aromatskih diamina s amino skupinama u položaju 1,2 (*o*-fenilendiamin) dolazi do znatne steričke interakcije između aldehidnog dijela molekule. Ta je interakcija minimalna u slučaju korištenja *p*-diaminobenzena.

Dosadašnja strukturna istraživanja pokazuju da postoji znakovita razlika u konformaciji molekula liganda prije i nakon kelatiranja. Također evidentna je razlika u konformaciji između molekula u krutom stanju u odnosu na konformaciju u otopini.

Rezultati naših istraživanja temelje se na sintezi tetradentatnih Schiffovih baza priređenih kondenzacijom *o*-hidroksiarilnih aldehida i aromatskih diamina.

Spojevi su priređeni refluksiranjem metanolnih ili etanolnih otopina amina i aldehida u omjeru 1:2 u blago kiselom mediju (pH=3-5). Identifikacija spojeva načinjena je na temelju IR i RAMAN te <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektroskopije. Na temelju IR spektroskopskih mjerena određen je položaj vodika hidroksilne skupine uključen u intermolekulsku vodikovu vezu. Termička stabilnost spojeva određena je na temelju termogravimetrijskog istraživanja zagrijavanjem spojeva u protočnoj atmosferi kisika u temperaturnom intervalu od 25-600°C .

ON ADDUCTS OF ZINC(II) AND MERCURY(II) WITH  
*N*-*p*-ANISIDYL-2-OXO-1-NAPHTHYLIDENEAMINE

A7

Vibor ROJE & Zora POPOVIĆ

Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Chemistry Department, Faculty of Science,  
University of Zagreb, Zvonimirova 8, HR-10 000 Zagreb, Croatia

The Schiff-bases derived from *N*-substituted *o*-hydroxy aryl aldehydes show excellent donor abilities towards various metal centres. They are usually bound as monoanionic *N,O*-chelate ligands, but monodentate co-ordination mode of neutral Schiff bases with the oxygen donor site is also known.<sup>[1]</sup>

In the continuation of our investigation of zinc(II)<sup>[2,3]</sup> and mercury(II)<sup>[1]</sup> compounds with such ligands, we prepared the series of the metals' halides compounds with the title ligand (L). (Figure 1)

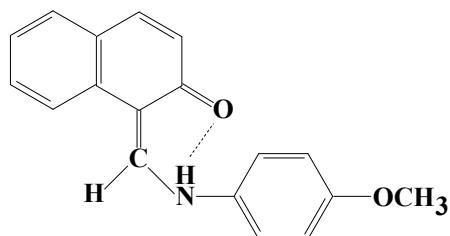


Figure 1.

The reactions were performed by refluxing the absolute-ethanolic solution of the appropriate metal halide salt and the ligand. The obtained products were characterized by means of chemical analysis and IR spectroscopy and those results reveal the formation of the general formula compounds  $[ZnX_2L_2]$  and  $[HgX_2L]$  ( $X = Cl, Br, I$ ). On the other hand, the results obtained by the  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR spectroscopy and UV/VIS spectroscopy, show instability of the adducts in DMSO and ethanolic solution, respectively, what is in a good agreement with previously known.<sup>[1]</sup>

- [1] Z. Popović, V. Roje, G. Pavlović, D. Matković-Čalogović, M. Rajić, G. Giester, *Inorg. Chim. Acta* **322** (2001), 65.
- [2] Z. Popović, V. Roje, G. Pavlović, D. Matković-Čalogović, G. Giester, Ninth Slovenian-Croatian Crystallographic Meeting, Gozd-Martuljek, Slovenia, 15-17 June 2000, book of abstracts, p. 53.
- [3] G. Pavlović, G. Pavlović, Z. Popović, V. Roje, D. Matković-Čalogović and D. Milić, Tenth Croatian-Slovenian Crystallographic Meeting, Lovran, Croatia, 21-24 June 2001, book of abstracts, p. 18.

A8

## NOVI DIJAMAGNETSKI SPOJEVI S JEDINKAMA [Ta<sub>6</sub>X<sub>12</sub>]<sup>2+</sup> (X = Cl, Br)

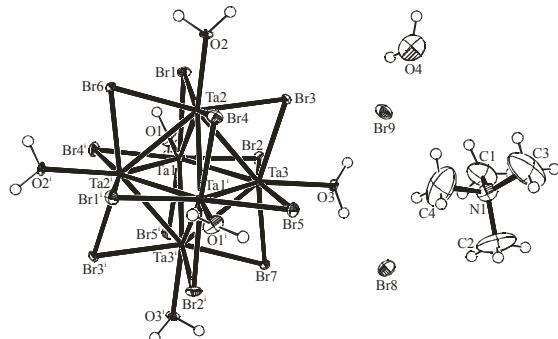
NEW DIAMAGNETIC COMPOUNDS WITH THE [Ta<sub>6</sub>X<sub>12</sub>]<sup>2+</sup>  
(X = Cl, Br) UNITS

Dražan JOZIĆ<sup>a</sup>, Pavica PLANINIĆ<sup>a</sup>, Berislav PERIĆ<sup>a</sup>,  
Gerald GIESTER<sup>b</sup> & Nevenka BRNIČEVIĆ<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institut "Ruđer Bošković", Bijenička 54, 10002 Zagreb, Hrvatska

<sup>b</sup>Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Wien, Austria

Molekule prekursora (Ta<sub>6</sub>X<sub>12</sub>)X<sub>2</sub>·6ROH (X = Cl, Br; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) poslužile su za pripravu novih mješovito-ligandnih sustava [R<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>6</sub>]Cl<sub>4</sub>, koji u terminalnim oktaedarskim koordinacijskim položajima sadrže molekule etanola, odnosno vode. Kristalna struktura riješena je za [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Ta<sub>6</sub>Br<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Br<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O [1]. Spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu, prostorna grupa *C*2/c. Os drugog reda prolazi kroz središte klustera, dok je centar simetrije smješten između klusterskih jedinki. Najблиže susjedne klusterske jedinice poredane su duž kristalografske osi *c* tvoreći jednodimenziju lančastu strukturu. Parametri jedinične čelije iznose: *a* = 24,388 (5) Å; *b* = 12,470 (2) Å; *c* = 18,425 (4) Å;  $\beta$  = 127,74 (3)°; *V* = 4431 (2) Å<sup>3</sup>; *Z* = 4. Razmatrat će se strukturna i spektroskopska svojstva novih sustava.



[1] Vojnović, M.; Jozić, D.; Giester, G.; Perić, B.; Planinić, P., Brničević, N., Acta Cryst. C58 (2002) m219.

**STRUKTURNA I ELEKTRIČNA SVOJSTVA  
MoO<sub>3</sub>•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i SrO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> STAKALA  
STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF  
MoO<sub>3</sub>•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i SrO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> GLASSES**

**Ana ŠANTIĆ<sup>1\*</sup>, Andrea MOGUŠ-MILANKOVIĆ<sup>1</sup>, & Delbert E. DAY<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut "Ruđer Bošković", Odjel za fiziku materijala, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

<sup>2</sup>University of Missouri-Rolla, Graduate Center for Materials Research, Rolla,  
MO 65409-1170, USA

Četiri serije stakala:  $x\text{MoO}_3\bullet y\text{Fe}_2\text{O}_3\bullet(100-x-y)\text{P}_2\text{O}_5$ , ( $5 \leq x \leq 20$ ); ( $38 \geq y \geq 32$ ),  $x\text{MoO}_3\bullet(40-x)\text{Fe}_2\text{O}_3\bullet60\text{P}_2\text{O}_5$ , ( $5 \leq x \leq 20$ ),  $x\text{MoO}_3\bullet40\text{Fe}_2\text{O}_3\bullet(60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ , ( $5 \leq x \leq 15$ ),  $x\text{SrO}\bullet y\text{Fe}_2\text{O}_3\bullet(100-x-y)\text{P}_2\text{O}_5$ , ( $5 \leq x \leq 20$ ); ( $38 \geq y \geq 32$ ) istraživane su impedancijskom spektroskopijom u frekvencijskom području od 0,01 Hz do 1 MHz i temperaturnom području od 303 K do 473 K. Strukturne promjene u staklima nastale dodatkom MoO<sub>3</sub> i SrO istraživane su Ramanskom spektroskopijom.

Povećanjem molarnog udjela MoO<sub>3</sub> od 5 do 20 mol%, dolazi do promjena u strukturi MoO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stakala i ugradnje MoO<sub>4</sub> tetraedara u fosfatnu mrežu. Dodatak SrO nema nikakav utjecaj na strukturne promjene u željezno fosfatnom staklu.

Električna provodnost kod MoO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stakala najvećim dijelom ovisi o udjelu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i prijelazu elektrona s Fe(II) na Fe(III) ione. Prijelaz elektrona s Mo(V) na Mo(VI) malo doprinosi ukupnoj električnoj provodnosti. Dodatak SrO u željezno fosfatno staklo nema nikakav utjecaj na električna svojstva, a električna provodnost ovisi isključivo o udjelu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sva istraživana stakla pokazuju elektronsku provodnost.

A10

**POLIMORFNI OBLICI MEĐU SUSTAVIMA  
[M(bpy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]Cl·nH<sub>2</sub>O (M = Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>)**  
**POLYMORPHISM WITHIN THE  
[M(bpy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]Cl·nH<sub>2</sub>O (M = Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>)  
SYSTEMS**

Marijana ŠESTAN<sup>a</sup>, Nevenka BRNIČEVIĆ<sup>a</sup>, Berislav PERIĆ<sup>a</sup>,  
Marko MILJAK<sup>b</sup>, Gerald GIESTER<sup>c</sup> & Pavica PLANINIĆ<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institut "Ruder Bošković", Bijenička 54, 10002 Zagreb, Hrvatska

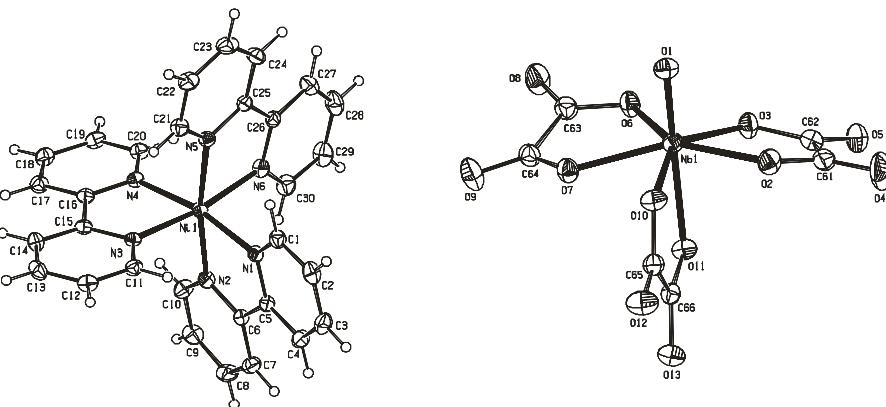
<sup>b</sup>Institut za fiziku, Bijenička 46, 10002 Zagreb, Hrvatska

<sup>c</sup>Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Wien, Austria

Reakcijom vodenih otopina [M(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> i M'[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·nH<sub>2</sub>O (M = Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>; bpy = bipiridil, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>; M' = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, alkalni metali) priređeni su novi kristalni anorganski sustavi [M(bpy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]Cl·nH<sub>2</sub>O. Svi spojevi kristaliziraju u obliku igličastih monokristala (monoklinski kristalni sustav). Ovaj je kristalni oblik metastabilan u otopini i tijekom 2-4 tjedna podliježe procesu postupne, ali potpune pretvorbe u novi kristalni oblik, kristalne poliedre (rompski kristalni sustav). Kristalne strukture riješene su za analoge nikla(II).

[Ni(bpy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]Cl·11H<sub>2</sub>O, kristalne iglice: monoklinski kristalni sustav, prostorna grupa P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14); *a* = 23,875 (3) Å; *b* = 13,265 (1) Å; *c* = 23,115 (2) Å;  $\beta$  = 101,69 (1) $^\circ$ ; *V* = 7168 (1) Å<sup>3</sup>; *Z* = 4.

[Ni(bpy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[NbO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]Cl·12H<sub>2</sub>O, kristalni poliedri: rompski kristalni sustav, prostorna grupa P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19); *a* = 15,058 (1) Å; *b* = 22,039 (2) Å; *c* = 22,398 (2) Å; *V* = 7433 (1) Å<sup>3</sup>; *Z* = 4. Razmatraju se strukturalna, spektroskopska i magnetska svojstva novih spojeva.



**UTJECAJ pH NA KINETIKU HIDROTERMALNE  
KRISTALIZACIJE HfO<sub>2</sub>**

**A11**

**INFLUENCE OF pH ON THE KINETICS OF THE  
HYDROTHERMAL CRYSTALLIZATION OF HfO<sub>2</sub>**

**Krešimir MOLČANOV, Goran ŠTEFANIĆ & Svetozar MUSIĆ**

Zavod za kemiju materijala, Institut “Ruđer Bošković”, Bijenička 54, Zagreb, HR-10000

Proučavana je kinetika hidrotermalne kristalizacije HfO<sub>2</sub>. Priređeni su uzorci amorfognog HfO<sub>2</sub> pri različitim pH i zatim hidrotermalno obrađivani pri 90 i 120° C. Udio kristalne faze određen je na dva načina, difrakcijom rentgenskih zraka na prahu i termičkom analizom (TG i DSC). Difrakcijom na prahu identificirani su prisutni polimorfi HfO<sub>2</sub> (monoklinski i kubični) i određen njihov udio te je procijenjena veličina kristalnih zrna. Za identifikaciju uzorka korištena je također FT-IR spektroskopija. Nađeno je da brzina kristalizacije ovisi o topljivosti amorfognog hafnijevog oksihidroksida (najsporija je pri neutralnom pH, gdje je topljivost najmanja) te da se, osim pri velikim koncentracijama Na<sup>+</sup> iona, pojavljuje isključivo monoklinski polimorf HfO<sub>2</sub>. Kod uzorka zaluženih s tetrametilamonijevim hidroksidom kubične faze nije bilo te se njezina pojava može objasniti stabilizacijom zbog velike koncentracije natrijevih iona. Zaključeno je da se hidrotermalna kristalizacija HfO<sub>2</sub> odvija mehanizmom otapanja i ponovnog taloženja.

**A12**

**UTJECAJ OTAPALA NA HABITUS KRISTALA  
1,3-DIFENIL-1,3-PROPANDIONA**  
**INFLUENCE OF SOLVENTS ON THE CRYSTAL HABIT OF  
1,3-DIPHENIL-1,3-PROPANDIONE**

**Dejan-Krešimir BUČAR & Ernest MEŠTROVIĆ**

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Zvonimirova 8, 1000 Zagreb

Izbor otapala ima snažan utjecaj na habitus (izgled) kristalnih materijala koji nastaju tijekom kristalnog rasta iz otopina. Ključnu ulogu u kristalnom rastu imaju interakcije između otapala i površine kristalna koje do danas nisu u potpunosti razjašnjene. Vrsta otapala, kao i njegova svojstva utječu na vrstu interakcije. Za očekivati je da će u nadolazećim godinama nove eksperimentalne i računalne metode u potpunosti objasniti utjecaj otapala na rast kristala.

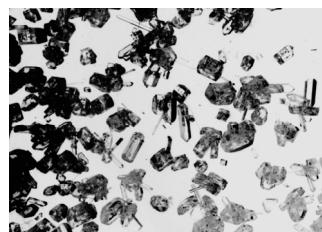
Ovim radom je istražen utjecaj 65 različitih otapala na habitus kristala 1,3-difenil-1,3-propandiona (DBM) tijekom kristalnog rasta. Odabrana otapala se razlikuju po polarnosti, temperaturama vrelišta te dielektričnim konstantama. Utvrđeno je da habitus kristala ovisi o karakterističnim funkcionalnim skupinama otapala te da se na temelju toga kristali mogu klasificirati u nekoliko skupina. Kristali su priređeni evaporacijom otapala u kontroliranim uvjetima uz konstantan protok plina. Karakteristične morfološke forme prikazane na slikama I, II, III. Pored morfoloških istraživanja načinjena je i detekcija polimorfnih modifikacija korištenjem metode difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku. Analizom je utvrđeno da tijekom kristalnog rasta ne dolazi do faznih transformacija i nastanka novih polimorfnih oblika.



Slika I



Slika II



Slika III

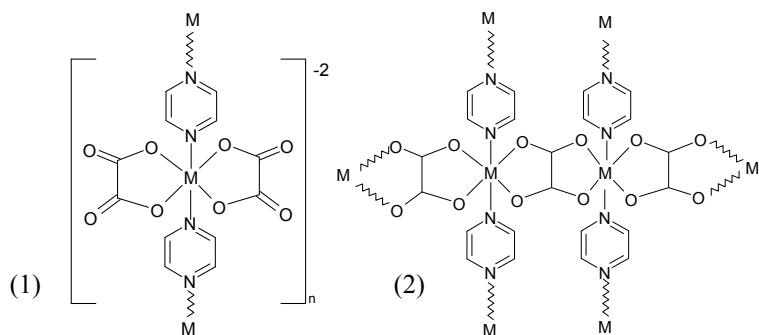
**A13**

**HIDROTERMALNA I SOLVOTERMALNA SINTEZA  
KOORDINACIJSKIH POLIMERA**  
**HYDROTHERMAL AND SOLVOTHERMAL SYNTHESIS  
OF COORDINATION POLYMERS**

**Daniela CINČIĆ, Dejan-Krešimir BUČAR &  
Ernest MEŠTROVIĆ**

Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za opću i anorgansku kemiju,  
Zvonimirova 8, Zagreb

Postupci hidrotermalne i solvotermalne sinteze uključuju heterogene reakcije u prisutnosti vode ili nekog drugog otapala pri visokom tlaku i temperaturi u zatvorenom sustavu. Pri tim uvjetima dolazi do otapanja i reakcije među spojevima koji su netopljivi pri uobičajenim postupcima sinteze ili pri istima ne reagiraju. Nerjetko pri tim uvjetima nastaju različiti materijali u odnosu na uobičajne sintetske postupke. Opisani postupci koriste se vrlo uspješno pri sintezi anorganskih materijala te u postupcima priređivanja monokristalnih uzoraka iz kojih se priređuju optički elementi. Hidrotermalni i solvotermalni postupci primjenjuju se posljednjih nekoliko godina u sintezi kompleksnih spojeva i organskih materijala. Rezultati naših istraživanja pokazuju da se korištenjem uvjeta visoke temperature i tlaka u zatvorenim sustavima uspješno mogu prirediti koordinacijski polimeri. Hidrotermalni ili solvotermalni postupci priređeni su koordinacijski polimeri povezivanjem oksalatnih kompleksa nikla, cinka, kadmija, cirkonija i cerija s pirazinom, 4,4-bipiridinom, fenazinom, ftalazinom, kinoksalinom, 1,3,5 triazinom i 2,4,6-triamono-1,3,5-triazinom. Ovisno o sintetskim uvjetima nastaju jednodimenzionalni lanci (1) ili dvodimenzionalne mreže( 2).



Karakterizacija spojeva načinjena je korištenjem spektroskopskih metoda (IR/Raman) difrakcijom rentgenskog zračenja na praškastom uzorku te određivanjem termičkih parametara (TG/DSC). Usporednim izvođenjem sinteze pri uobičajenim i hidrotermalnim postupcima ustanovljeni su različiti produkti.

A14

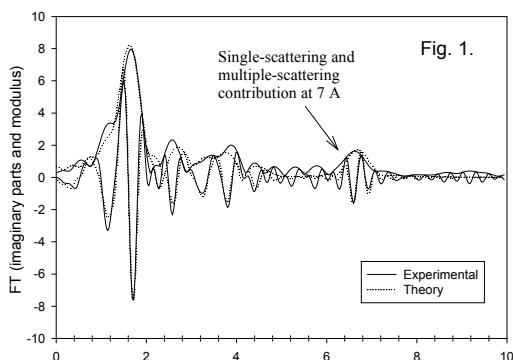
## EXAFS STUDY OF COORDINATION POLYMERS

Ernest MEŠTROVIĆ\*, Emiliano FONDA#, Branko KAITNER\*,  
Luca OLIVI#, Elisa TOMAT# & Gilberto VLAIC#

\*Faculty of Science, Chemistry Department, Laboratory of General and Inorganic  
Chemistry, Zvonimirova 8, HR-10002 Zagreb

#Sincrotrone Trieste SCpA, SS14 km 163.5, 34012 Basovizza (Trieste) Italy

X-ray absorption fine structure spectroscopy (EXAFS) is one of the premier tools for investigating the local structural environment of metal ions. X-ray crystallography remains the method of choice for definitive determination of the structure of a new coordination complex. Unfortunately, X-ray crystallography cannot always be used. Some samples simply cannot be crystallized in diffraction quality crystals. In other cases, crystals may be available but the structural questions of interest involve solution structure. For example, it may be necessary to determine whether a molecule remains structurally intact in the solution. Finally, there are a variety of situations, involving for example crystallographic disorder, in which X-ray crystallography is unable to provide a complete structural description. In all of these cases, X-ray absorption spectroscopy (XAS) can provide unique structural information. In our investigation of preparing the coordination polymers we used standard and hydrothermal synthetic procedures. In many cases the fine powder and amorphous material come out. Then the usage of



the EXAFS spectroscopy appears to be irreplaceable as often happens. Our investigation of the Ni atom local structural details in the coordination polymers prepared by connecting *bis*(1,3-diphenyl-1,3-propanedionato)nickel(II) with pyrazine and 4,4'-bipyridine as the bridging ligands revealed the interaction between the metal atoms in the chain. Using the constrained refinement method and including the contributions due to many long-order single-scattering and multiple-scattering paths, we reconstructed EXAFS signals up to 7 Å in R space. Our results show that the EXAFS spectroscopy can provide the unique structural information thus giving a new chance to the structural investigation of coordination polymers.

**ISTRAŽIVANJE TERMIČKIH SVOJSTAVA KALCIJEVA  
HIDROGEN FOSFATA DIHIDRATA PRI RAZLIČITIM  
TLAKOVIMA**

**A15**

**INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES OF  
DICALCIUM PHOSPHATE DIHYDRATE UNDER VARIOUS  
PRESSURES**

**Biserka CETINA-ČIŽMEK<sup>1</sup>, Michaela HORVAT<sup>1</sup>, Petar TUDJA<sup>1</sup>,  
Marijan TUDJA<sup>2</sup> & M. Zahirul I. KHAN<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>PLIVA, d.d., Farmaceutski razvoj, Prilaz Baruna Filipovića 25, HR-10000 Zagreb

<sup>2</sup>PLIVA, d.d., Osiguranje kvalitete, Prilaz Baruna Filipovića 25, HR-10000 Zagreb

Kalcijev hidrogen fosfat dihidrat ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) je pomoćna tvar koja se zbog svojih svojstava često koristi u farmaceutskoj industriji pri proizvodnji krutih ljekovitih oblika. Osim kao dihidrat, kalcijev hidrogen fosfat nalazimo i u bezvodnom obliku.

Poznato je da prilikom dehidratacije kalcijeva hidrogen fosfata dihidrata pri povišenoj temperaturi dolazi do direktnog prijelaza u bezvodni oblik [1] te da na taj proces utječu oblik i veličina čestica [2]. Spektroskopska mjerena su pokazala da kalcijev hidrogen fosfat dihidrat pri povišenom tlaku podliježe faznom prijelazu [3], a pri tlaku od 10 GPa može prijeći u amorfni oblik [4].

U ovom radu istraživan je utjecaj povišenog tlaka na termička svojstva kalcijeva hidrogen fosfata dihidrata u sprezi s različitom veličinom čestica. Oblik i veličina čestica praćen je SEM mikroskopijom, a termička svojstva praćena su DSC i TGA metodom.

Rezultati pokazuju da tlak i veličina čestica značajno utječu na proces dehidratacije kalcijeva hidrogen fosfata dihidrata. Tako pri atmosferskom tlaku DSC i TGA krivulje pokazuju da voda iz uzorka izlazi u tri koraka, od kojih je treći najdominantniji. Prešanjem uzorka pri različitim tlakovima rezultati pokazuju da voda dominantno izlazi iz uzorka u prvom koraku. Povećanjem tlaka dehidratacija se odvija pri nižim temperaturama. Također je uočeno da je taj efekt kod većih čestica izraženiji.

Saznanja dobivena ovim istraživanjem upotpunit će spoznaje o svojstvima kalcij hidrogen fosfata dihidrata koja imaju direktni utjecaj na proces tabletiranja krutih ljekovitih oblika.

[1] Landin M., Rowe R. C., York P., European J. Pharm. Sci. **2** (1994) 245.

[2] Landin M., Rowe R. C., York P., Int. J. Pharm. **104** (1994) 271.

[3] Xu J., Butler I., Gilson D. F. R., Spectrochim. Acta Part A **55** (1999) 2801.

[4] Vaidya S. N., Sugandhi V., J. Mater. Sci. **34** (1999) 3769.

**A16**

**ISTRAŽIVANJE KOMPLEKSA DIKLOFENAK  
MAGNEZIJA TERMOANALITIČKIM METODAMA**  
**THERMOANALYTICAL STUDY OF DICLOFENAC  
MAGNESIUM COMPLEX**

**Petar TUDJA<sup>1</sup>, Ernest MEŠTROVIĆ<sup>2</sup>, Biserka CETINA-ČIŽMEK<sup>1</sup> &  
M. Zahirul I. KHAN<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>PLIVA d.d., Farmaceutski razvoj, Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb;

<sup>2</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Ulica kralja Zvonimira 8, Zagreb.

Kompleks diklofenak magnezija [heksa-akva-magnezij bis ((2-(2,6-dikloroanilino)fenil) acetat) dihidrat] je sintetski spoj, pripravljen kao potencijalni nesteroidni protuupalni lijek.

Termičko ponašanje kompleksa diklofenak magnezija istraživano je termoanalitičkim metodama DSC i TGA. Studiran je utjecaj različitih parametara na izgled DSC termograma kompleksa. Uzorak je sniman pri različitim uvjetima koji uključuju: a) različite brzine zagrijavanja (1, 5, 10 i 20 °C/min), b) različite plinove ispiraoci (dušik i zrak), c) različite vrste posudica (zatvorene, otvorene i s malim otvorom na vrhu), d) različitu masu uzorka.

Literaturno je poznato da je voda u ovom kompleksu vezana na dva različita načina, koordinativnim i vodikovim vezama [1], [2]. Analizom uzorka DSC metodom, prilikom variranja navedenih parametara, moguće je uočiti razliku u načinu vezivanja vode. Tako povećanjem mase uzorka dolazi do razdvajanja vrha u području od 40 do 140 °C. Povećanjem brzine zagrijavanja uzorka na termogramu se vide dva vrha, u istom području, koji ukazuju na gubitak različito vezane vode. Zagrijavanjem uzorka u otvorenoj posudici na termogramu vidimo samo jedan vrh koji ukazuje na izlazak vode, dok u zatvorenoj posudici i posudici s malim otvorom na vrhu vidimo dva vrha koji ukazuju na izlazak različito vezane vode iz kristala. Primjećeno je da različiti plinovi ispiraoci ne utječu na izgled DSC termograma u području od 40 do 140 °C.

TGA metodom određen je gubitak mase u dva koraka: prvi korak u području od 37 do 173 °C pokazuje gubitak vode od 18,74%, a drugi korak u području od 250 do 391 °C pokazuje gubitak mase od 72,42% što je posljedica razgradnje spoja. Ovom metodom nije bilo moguće razlikovati različito vezanu vodu u kompleksu diklofenak magnezija. Možemo reći da gubitak vode određen ovom metodom odgovara teoretskom udjelu vode u kompleksu od 18,99%.

[1] Castellari C., Cornelli F., Ottani S., Acta Crystallogr., Sect. C (Cr. Str. Comm.) **55** (1999) 1054.

[2] Morris Kenneth R., Drugs and Pharm. Sci. **95** (1999), 125.

**EFFECT OF THE SPACER LENGTH ON THE SOLID  
PHASE TRANSITIONS OF ASYMMETRIC GEMINI  
SURFACTANTS**

**A17**

**Maja SIKIRIĆ, Ivan ŠMIT, Ljerka TUŠEK-BOŽIĆ, Ines PRIMOŽIĆ\* &  
Nada FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ**

Division of Physical Chemistry, Ruđer Bošković Institute

\*Department of Organic Chemistry, Faculty of Science  
10000 Zagreb, Croatia

Three quaternary, asymmetric, dimeric surfactants with two hydrocarbon chains differing in length (tetradecyl and dodecyl) and with different polymethylene spacers N,N,N',N'-tetramethylethane (12-2-14), N,N,N',N'-tetramethylethane (12-6-14) and N,N,N',N'- tetramethyldecane (12-10-14) were prepared. Their solid phase and thermal behavior were examined by X-ray diffraction, spectral, thermal and optical microscopic studies.

Structure of 12-2-14 contains interdigitated alkyl chain layers, 12-6-14 monolayers of molecules with tilted alkyl chains, while 12-10-14 exhibits liquid crystalline structure even at room temperature. Molecules with a shorter spacer are all in *cis*-configuration, while those with longer ones are all in *trans*-configuration.

On heating all compounds exhibited the conformational disordering of the alkyl chain during phase transitions in the solid state at lower temperatures and the bidimensional disordering of the ionic layers during the solid crystalline to liquid crystalline transitions. Phase transitions in the solid state include structural varieties, polymorphs and smectic liquid crystals. Crystal structure, number of phase transitions and thermodynamic parameters strongly depend on the spacer length; i.e., on the global configuration of molecules. Temperatures of the first solid state, solid crystal – liquid crystal and liquid crystal – isotropic melt transitions exhibit maximum for  $s = 6$ . Polarizing microscopy revealed characteristic textures of the smectic phases in the case of 12-2-14 and 12-10-14.

**A18**

## USE OF HOT-STAGE MICROSCOPY IN THERMAL CHARACTERISATION OF PHARMACEUTICAL SOLIDS

**Michaela HORVAT,<sup>1</sup> Duncan Q. M. CRAIG<sup>2</sup> & Ernest MEŠTROVIĆ<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> PLIVA, Inc., Pharmaceutical Development, Prilaz Baruna Filipovića 25, HR-10000 Zagreb

<sup>2</sup> The School of Pharmacy, The Queen's University of Belfast, 97 Lisburn Road, Belfast BT 7BL, U.K.

<sup>3</sup> Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Zvonimirova 8, HR-10000 Zagreb

The old saying “a picture is worth a thousand words” is aptly applied to the role of the microscope in any attempt to correlate the bulk behaviour of a solid substance with the properties of its component particles. Evaluation of the morphology of a pharmaceutical solid is of extreme importance, since this property has a significant influence on the bulk properties of the material.

*Hot-stage* microscopy can be used to study phase conversion processes, being very useful in the characterisation of melting or freezing transitions as any change in a solid can be related to temperature by direct observation or recording [1].

Application of hot-stage microscopy (HSM) as a tool for determination of phase transitions as well as a complementary method to differential scanning calorimetry (DSC) is presented in an investigation of physico-chemical properties of trehalose dihydrate and physical mixtures with paracetamol, a well-known analgesic/antipyretic drug. The effect of crystallinity (crystalline vs. amorphous) on thermal behaviour of trehalose dihydrate and of physical mixtures with paracetamol was investigated.

Results clearly show that combining of techniques is needed in order to identify phase transformations during heating. Phase transitions such as dehydration, glass transition, recrystallisation and melting were clearly observed by HSM and furthermore, investigation has showed that presence of paracetamol in physical mixtures induces crystallisation of anhydrous trehalose by depressing the temperature of its formation.

[1] Britain H., Physical Characterization of Pharmaceutical Solids, Marcel Dekker, New York, 1995, 128-154.

[2] Horvat M., Master of Science Thesis, Faculty of Science, University of Zagreb 2002.

**VOLTAMETRIJSKO ISTRAŽIVANJE KOMPLEKSA  
BAKRA S AZITROMICINOM**  
**VOLTAMMETRIC INVESTIGATIONS OF  
AZITHROMYCIN – COPPER (II) ION  
COMPLEXES**

**A19**

**Lidija FURAČ, Mihael TKALČEC<sup>†</sup> & Biserka TKALČEC**  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
Zavod za opću i anorgansku kemiju  
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

Poznato je da su mnogi lijekovi, pa tako i makrolidni antibiotici, po svojim strukturnim značajkama potencijalni ligandi koji unešeni u organizam mogu specifično reagirati sa određenim biometalom ili grupom metala prisutnih u organizmu gradeći tako kompleksne spojeve. Azitromicin je prvi član niza petnaesteročlanih makrolida, azalida, sintetiziran u Istraživačkom institutu Pliva, Zagreb [1]. Bakar pripada grupi esencijalnih metala neophodnih za rast i razvoj organizma. Elektrokemijsko ponašanje makrolidnih antibiotika, pa tako i azitromicina, te kompleksa koje oni stvaraju sa metalima slabo je istraženo.

U ovome radu provedena su istraživanja sa ciljem prikupljanja osnovnih podataka o elektrokemijskom ponašanju azitromicina, te njegova kompleksa sa bakrom. Ispitivanja su provedena metodom cikličke voltametrije u 0,1 M otopini natrijeva perklorata, NaClO<sub>4</sub>, u smjesi metanola i vode,  $\phi(\text{MeOH})=0,98$ , u inertnoj atmosferi argona pri 25°C za različite pH vrijednosti. Korištene su elektroda sa visećom živinom kapi, te elektroda sa bakrovim amalgamom koncentracije 2 mM.

Izgled i oblik cikličkih voltamograma u ispitivanom sustavu ovise o pH vrijednosti otopine, vrsti radne elektrode, koncentraciji azitromicina, te množinskom omjeru azitromicina i bakra.

**A20**

## **IMPEDANCIJSKA I FOTOELEKTROKEMIJSKA SPEKTROSKOPIJA U ISTRAŽIVANJU ANODNIH POLUVODIČKIH FILMOVA**

**THE APPLICATION OF IMPEDANCE AND  
PHOTOELECTROCHEMICAL SPECTROSCOPY IN THE  
INVESTIGATION OF ANODIC SEMICONDUCTOR FILMS**

**Zoran GRUBAČ & Mirjana METIKOŠ-HUKOVIĆ\***

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10 / V , Split

\* Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, Zagreb

Pasivitet kovina i slitina ključ je za razumijevanje razvoja civilizacije temeljene na ovim materijalima. Mnogi inženjerski materijali mogu se primjenjivati samo zbog prisutnosti tankih, čvrstih, pasivnih filmova, koji inhibiraju koroziju. Opće prihvaćeno stajalište je da su pasivni filmovi na kovinama poluvodički spojevi u kojima se odvija elektronski i ionski prijenos naboja, a čija egzaktna priroda ovisi o sastavu filma od kovina | pasivni film međufazne granice do pasivni film | otopina međufazne granice. Anodno formirani oksidni i sulfidni filmovi imaju široku primjenu u mikromehanici, mikroelektronici, optoelektronici, fotovoltaičkim čelijama. Anodno formirani sulfidni filmovi na kovinama V i VI skupine periodnog sustava posjeduju fotoelektrokemijska i spektralna svojstva odgovarajućih monokristala ( $\text{CdS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CdS}/\text{Su}_2\text{S}$ ) s nešto nižom djelotvornosti konverzije.

U ovom radu istraživana su struktura svojstva anodno formiranih filmova na spektroskopski čistom bizmutu, u 1 M otopini natrijeva hidroksida uz dodatak natrijeva sulfida, primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije i fotoelektričke polarizacije. Anodni filmovi formirani su u potenciodinamičkim i potenciostatskim uvjetima eksperimenta. Definirana su područja potencijala u kojima se formiraju  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  filmovi, u kojima se sulfidni ioni zamjenjuju  $\text{OH}^-$  ionima i konačno područje potencijala u kome dolazi do nukleacije i izlučivanja nove  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  faze [1-3]. Utvrđena je jednoznačna korelacija između impedancije, fotopotencijala (fotostruje) i promjena u sastavu, strukturi i mehanizmu prijenosa naboja kroz međufazne granice i kroz anodni film tijekom čvrstofaznih pretvorbi. Anodno formirani filmovi na bizmutu u alkalnoj sulfidnoj otopini pokazuju fotoelektrokemijska svojstva odgovarajućih n-tipa kristala  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  i  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Prvi film je poluvodič n-tipa, čija širina zabranjene zone iznosi  $E_g \approx 1,2$  eV. Drugi film ima karakteristike izolatora budući da mu je širina zabranjene zone,  $E_g \approx 2,8$  eV.

[1] Metikoš – Huković, M. Grubač, Z., J. Phys. Chem. **B 102** (1998) 7406.

[2] Grubač, Z., Metikoš-Huković, M., Electrochim. Acta **44** (1999) 4559.

[3] Grubač, Z., Metikoš-Huković, M., Thin Solid Films **413** (2002) 248.

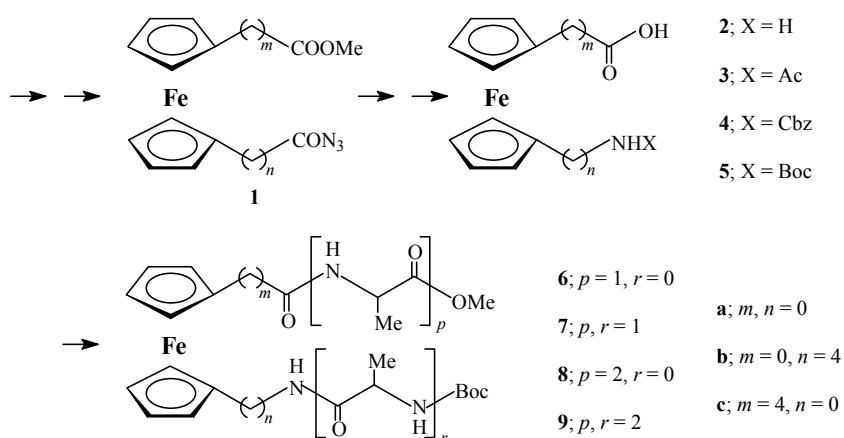
## SYNTHESIS OF HETEROANNULARLY SUBSTITUTED FERROCENE AMINO ACIDS AND DERIVED OLIGOPEPTIDES

Lidija BARIŠIĆ, Maja DROPUČIĆ & Vladimir RAPIĆ

Faculty of Food Technology and Biotechnology, Pierottijeva 6, Zagreb

As a part of our studies on ferrocene containing amines, oligoamides and amino acids we have recently published efficient synthesis of 1'-aminoferrocene-1-carboxylic acid (**2a**) and its derivatives **3a-5a** [1].

The first part of this report is dealing with syntheses of **2b** and **2c** – the higher homologues of amino acid **2a**. Crucial intermediates ester-amides **1b/1c** were prepared by glutarylolation of methyl ferrocenecarboxylate, reduction of keto acid formed, and reactions of the ester-acids obtained with aqueous Et<sub>3</sub>N/ClCOOEt/NaNO<sub>2</sub>. Curtius rearrangement of **1b/1c** in Ac<sub>2</sub>O, with subsequent hydrolysis, gave **3b/3c**. Further, **1b/1c** were converted by heating in *t*-BuOH, and hydrolysis of ester function, into **5b/5c**, which were cleaved by TFA into the corresponding salts.



In the second part of investigation *N*-Boc derivatives **5a-c** were coupled with L-Ala using DCC/HOBt method to give dipeptides **6a-c**. HCl/MeOH converted these compounds into hydrochlorides, which reacted with Boc-Ala-OH in presence of DCC/HOBt/Et<sub>3</sub>N giving the corresponding tripeptides **7**. In a similar way **5a-c** and appropriately protected Ala-Ala gave oligopeptides **8** and **9**. Structural studies of peptides prepared will be undertaken.

[1] Barišić L., Rapić V., Kovač V., Croat. Chem. Acta **75** (2002) 199.

**B2**

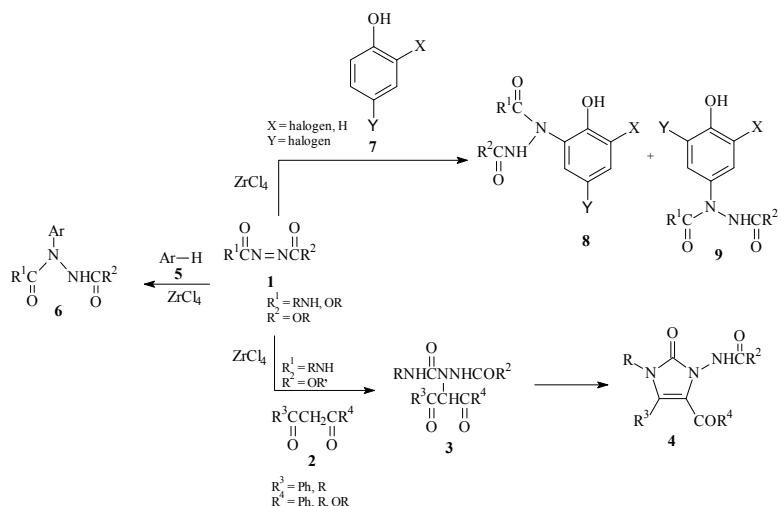
## VARIOUS DIAZENES - EFFICIENT REAGENTS FOR ELECTROPHILIC AMINATION

Sergeja BOMBEK<sup>A</sup>, Roman LENARŠIČ<sup>B</sup>, Marijan KOČEVAR<sup>A</sup> & Slovenko POLANC<sup>A</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Aškerčeva 5, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>b</sup>KRKA, d.d., Novo mesto, Šmarješka 6, SI-8501 Novo mesto, Slovenia

Diazenes **1** are important reagents in electrophilic amination. They react with various types of compounds (aromatic, heteroaromatic and aliphatic) in the presence of  $ZrCl_4$  to give the corresponding hydrazines (**6**, **8** and **9**) [1] or imidazolin-2-ones **4** [2] in high yields. Reactions were regioselective concerning the diazene **1** and the substrate (**2**, **5** or **7**). Moreover, the amination of *para*-halophenols **7** was accompanied by migration of halogen atom (fluorine, chlorine, bromine, iodine) [3], also known as “halogen dance”. According to our knowledge, this is the first example when the halogen migrated under such mild reaction conditions.



[1] Lenaršič, R., Kočevar, M., Polanc, S. J. Org. Chem. **64** (1999) 2558.

[2] Bombek, S., Lenaršič, R., Kočevar, M., Polanc, S. Synlett (2001) 1237.

[3] Bombek, S., Lenaršič, R., Kočevar, M., Saint-Jalmes, L., Desmurs, J.-R., Polanc, S. Chem. Commun. (2002) 1494.

## SYNTHESIS AND PHOTOCHEMISTRY OF NEW SYDNONONE DERIVATIVES

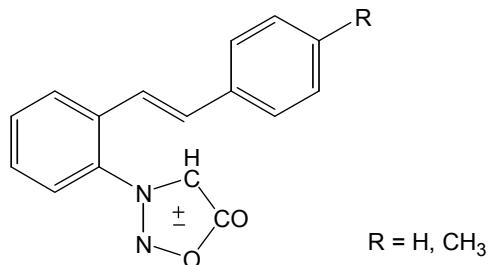
B3

Kristina BUTKOVIĆ<sup>a</sup>, Željko MARINIĆ<sup>b</sup> & Marija ŠINDLER-KULYK<sup>a</sup>

<sup>a)</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia

<sup>b)</sup>NMR Center, The Ruder Bošković Institute, Zagreb

In continuation of our work on photochemistry of heterocycles [1] new sydrones are prepared by multi-step synthesis, from aminostilbenes *via* nitroso glycine derivatives and cyclisation.



Obtained compounds are photolised in order to prepare the pharmacologically interesting compounds, benzodiazepines, in one step.

The identification of intramolecular products as well as the reaction mechanism will be discussed.

[1] M. Šindler-Kulyk, N. Basarić, *Kem. Ind.* **51** (2002) 169-175 (pregledni članak).

**B4**

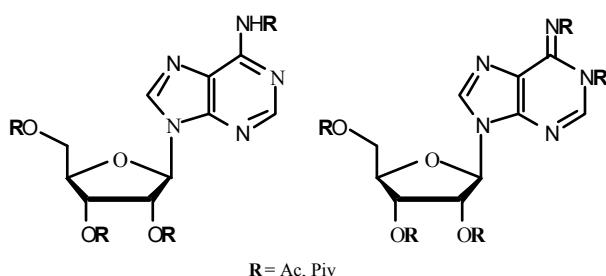
**SINTEZA I HIDROLIZA ACILNIH DERIVATA  
ADENOZINA**  
**SYNTHESIS AND HYDROLYSIS OF ACYLATED  
ADENOSINES**

**Željka CAR, Vesna PETROVIĆ PEROKOVIĆ & Srđanka TOMIĆ**

Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet  
Sveučilište u Zagrebu, Strossmayerov trg 14, 10000 Zagreb, Hrvatska

Serumi sisavaca poznati su kao bogati izvori esteraza specifičnih za acilirane šećere. Esteraze pročišćene iz seruma kunića i zamorca dosad su pokazale visoku selektivnost u deacilacijama različitih derivata D-glukoze<sup>1</sup>, D-ksiloze<sup>2</sup> i D-manoze<sup>3</sup>.

Kao nastavak ovih istraživanja priređeni su acilni derivati adenozina pri čemu su kao acili korišteni acetil, pivaloil i njihova kombinacija.



U eksperimentalnim uvjetima uobičajenim za enzimske hidrolize *O*-acilnih derivata monosaharida esterazama, adenozinski derivati podliježu hidrolizi izazvanoj medijem, pa moguće enzimske deacilacije nisu mogle biti praćene. U istim reakcijskim uvjetima deacilacije katalizirane lipazama (PPL) daju bolje rezultate jer je enzimska hidroliza znatno brža od hidrolize pod utjecajem reakcijskog medija.

<sup>1</sup> S. Tomić, Đ. Ljevaković, J. Tomašić, *Tetrahedron* **49** (1993) 10977-10986.

<sup>2</sup> V. Petrović, S. Tomić, Đ. Ljevaković, J. Tomašić, *Carbohydr. Res.* **302** (1997) 13-18.

<sup>3</sup> Đ. Ljevaković, D. Parat, J. Tomašić, S. Tomić, *Croat. Chem. Acta* **68** (1995) 477-484.

SINTEZA MONOACILHIDRAZIDA I DIHIDRAZIDA NA  
BAZI 2-OKSO-2H-KROMENA

B5

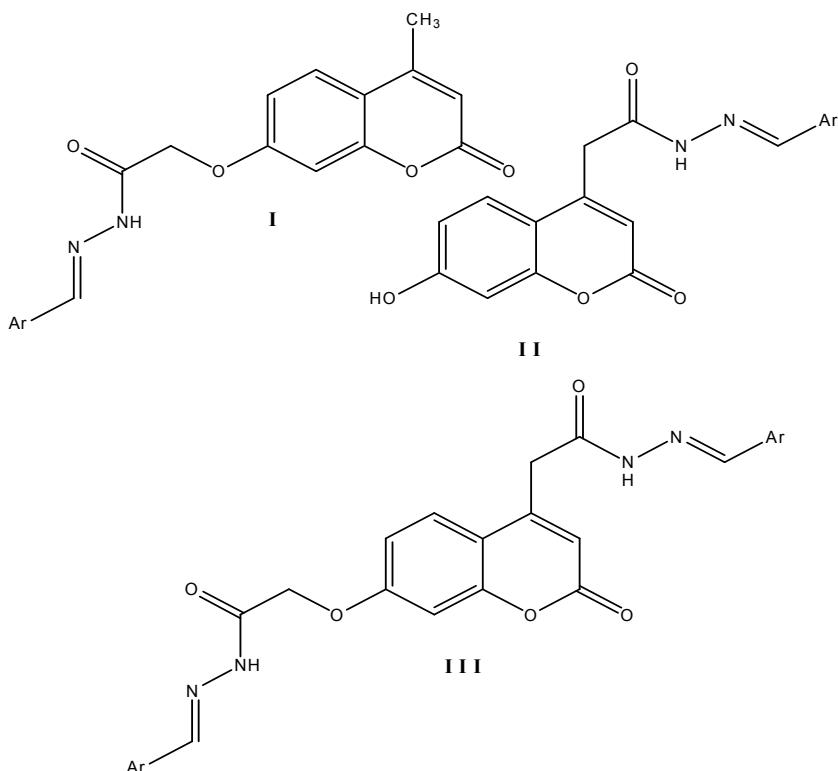
SYNTHESIS OF MONOACYLHYDRAZIDES AND  
DIHYDRAZIDES BASED ON 2-OXO-2H-CHROMEN

Milan ČAČIĆ<sup>1</sup>, Mladen TRKOVNIK<sup>2</sup>, Albin JURIĆ<sup>3</sup> & Frane ČAČIĆ<sup>1</sup>

1) Zavod za kemiju, Prehrambeno tehnološki fakultet, Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku, F. Kuhaća 18, 31 000 Osijek  
2) PLIVAd.d. Institut za istraživanje, Prilaz baruna Filipovića 25.10 000 Zagreb.  
3) Visoko gospodarsko učilište, M. Demerca 1, 48260 Križevci.

Kemiluminiscencija luminola i cikličkih hidrazida aromatskih i heterocikličkih kiselina je klasičan primjer, a možda i najstudiranija reakcija kemiluminiscencije. Spojevi na bazi 2-okso-2H-kromena (kumarina, 2H-1-benzopiran-2-ona) posjeduju izražena fluorescentna a neki i kemiluminiscentna svojstva. Namjera nam je sintetizirati i ispitati fluorescentna i kemiluminiscentna svojstva monoacilhidrazida i dihidrazida **I**, **II**, **III**.

U radu će biti opisana sinteza spojeva **I**, **II**, **III**, i ispitana svojstva fluorescencije i kemiluminiscencije. Mogućnost predviđanja kemoluminiscencije je obavljena uobičajenim metodama matematičke kemije.



**B6**

## **SYNTHESIS OF [2-ARYL-6-OXO-6H-CHROMENO[6,7-d]OXAZOL-8-YL]-ACETIC ACID ETHYL ESTERS**

**Milan ČAČIĆ<sup>1</sup>, Mladen TRKOVNIK<sup>2</sup>, Albin JURIĆ<sup>3</sup> & Frane ČAČIĆ<sup>1</sup>**

1 Department of Chemistry, Faculty of Food Technology, J.J. Strossmayer University,  
Franje Kuhaca 18, 31 000 Osijek, Croatia

2. PLIVA d.d.-Research Institute, Prilaz baruna Filipovica 25, 10 000 Zagreb, Croatia

3. College of Agriculture at Križevci M. Demerca 1. 48260 Križevci, Croatia

Reaction of compound **1** with nitric acid affords **2** in 65% yield. The reduction of **2** was accomplished with tin(II) chloride, tin, and concentrated hydrochloric acid in ethanol giving **3** in 80% yield. The Schiff bases **4** were first prepared by condensing the equimolar proportions of reactants **3** with aromatic aldehydes, and then converted to the corresponding [2-aryl-6-oxo-6H-chromeno[6,7-d] oxazol-8-yl]-acetic acid ethyl esters.

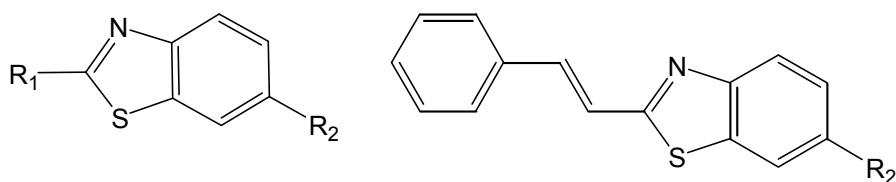
## NOVEL AMIDINO-SUBSTITUTED BENZOTHIAZOLE HYDROCHLORIDE SALTS

B7

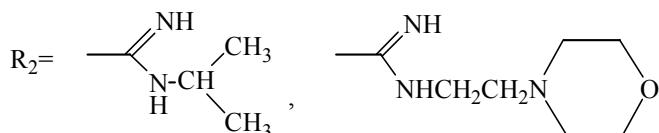
Irena ĆALETA & Grace KARMINSKI-ZAMOLA

Faculty of Chemical Engineering and Tehnology, Department of Organic Chemistry,  
Marulićev trg 20, 10 000 Zagreb

Small heterocyclic structures often posses significant biological properties. A number of substituted benzothiazoles show a wide range of biological activities [1]. In order to find new biologically active benzothiazole compounds we prepared in the multistep synthesis [2-4] series of new amidino-substituted benzothiazole compounds: 6-(*N*-isopropylamidino)-2-methylbenzothiazole **1**, 2-amino-6-(*N*-isopropyl)amidinobenzothiazole **2**, 6-[*N*-(2-ethylmorpholinyl)amidino]-2-methylbenzothiazole **3**, 2-amino-6-[*N*-(2-ethylmorpholinyl)amidinobenzothiazole **4**, 6-(*N*-isopropylamidino)-2-styrylbenzothiazole **5**, 6-[*N*-(2-ethylmorpholinyl)amidino]-2-styrylbenzothiazole **6**. All compounds were characterized by means of IR, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy and elemental analysis. The structures of the amidino compounds **1** and **2** were determined by X-ray single crystal structure analysis.



R<sub>1</sub>= CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>



- [1] Bradshaw, T. D., Stevens, F. G., Westwell, A. D., Current Med. Chem., **8** (2001) 203.
- [2] Mizuno, Y., Adachi, K., J. Pharm. Soc. Japan, **72**, (1952), 739.
- [3] Stephens, F. F., Wibberley, D. G., J. Chem. Soc., (1950), 3336.
- [4] Farley, T. A., Tidwell, R. R., Donkor, I., Naiman, N. A., Ohemeng, K. A., Lomberdy, R. J., Bentley, J. A., Cory, M., J. Med. Chem. **36**, (1993), 1746.

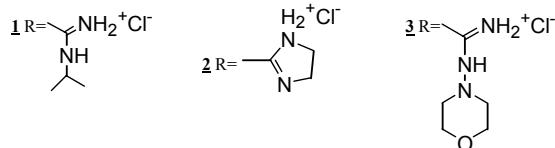
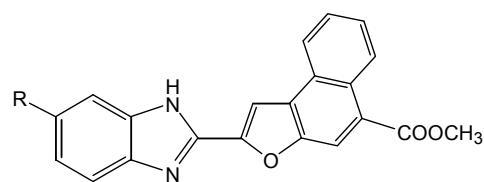
B8

## NOVEL AMIDINO SUBSTITUTED HETEROCYCLIC COMPOUNDS OF FURAN SERIE; SYNTHESIS AND PHOTOCHEMICAL SYNTHESIS

Marijana HRANJEC & Grace KARMINSKI-ZAMOLA

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 20, Zagreb, Department of Organic Chemistry

The compounds in title are synthesized because of their potential antitumor activity. They could serve as intercalators in the reaction with DNA of malignant cells [1]. In the reaction of condensation of methyl-E-3-(5-formyl-2-furyl)-2-phenylacrylate with corresponding 4-amidino substituted *o*-phenylenediamines [2], [3] , were prepared new substituted benzimidazoles. The prepared benzimidazoles gave in the reaction of photodehydrocyclization [4] the next compounds: methyl-2-[(5-N-isopropylamidino)benzimidazolyl]naphtho[2,1-b]furan-5-carboxylatehydrochloride **1**, methyl-2-[(5-N-(2-imidazolinyl))benzimidazolyl]naphtho[2,1-b]furan-5-carboxylatehydrochloride **2** and methyl-2-[(5-N-morpholinylamidino)benzimidazolyl]naphtho[2,1-b]furan-5-carboxylatehydrochloride **3**. All compounds were characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, IR and UV and by elementary analysis.



- [1] Kus, C., Boykin, D.W., Göker, H., Heterocyclic Communications, **8**, 3, (2002) 215-220
- [2] Boyd, G. V., Recent advances in the Synthesis of Amidines u The Chemistry of Amidines and Imidates, John Wiley&Sons New York, (1991) 339-366
- [3] Patrick, D. A., Boykin, D. W., Wilson, W. D., Tanious, F. A., Spychal, J., Bender, B. C., Hall, J. E., Dykstra, C. C., Ohemeng, K. A., Tidwell, R.R., Eur. J. Med. Chem., **32** (1997) 781-793
- [4] Starčević, K., Boykin, D. W., Karminski-Zamola, G., Heterocyclic Communications, **8**, 3, (2002) 221-226

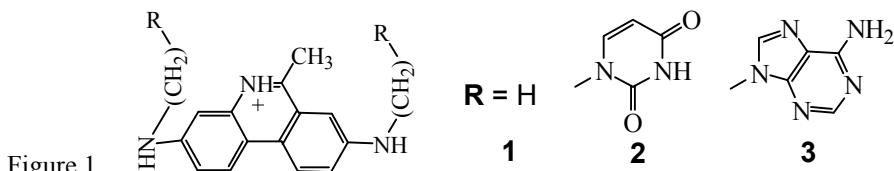
INTERACTIONS OF PHENANTHRIDINIUM-  
NUCLEOBASE CONJUGATES WITH  
COMPLEMENTARY AND NON-COMPLEMENTARY  
NUCLEOTIDES IN AQUEOUS MEDIA

<sup>a</sup>Iva JURANOVIĆ CINDRIĆ, <sup>a</sup>Zlatko MEIĆ, <sup>b</sup>Ivo PIANTANIDA, <sup>b</sup>  
Lidija-MARIJA TUMIR & <sup>b</sup>Mladen ŽINIĆ

<sup>a</sup>Laboratory of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Strossmayerov trg 14, HR-10000 Zagreb, Croatia

<sup>b</sup>Laboratory of Supramolecular and Nucleoside Chemistry, Department of Chemistry and  
Biochemistry, Rudjer Boskovic Institute, HR-10000 Zagreb, P.O.B. 1016, Croatia

Interactions of a number of intercalator – nucleobase conjugates with targeted nucleotides were recently intensively studied [1]. Among the others, some phenanthridinium – nucleobase conjugates have shown preferential binding toward complementary polynucleotides [2]. In order to study possible additivity and consequently to achieve a higher selectivity we have prepared novel conjugates with the nucleobases linked to both sides of the phenanthridinium unit by a C<sub>3</sub> methylene chain (Figure 1.).



Addition of nucleotides to aqueous solution of phenanthridinium-nucleobase conjugates **1-3** showed significant changes in their fluorescence emission and UV/Vis spectra. Fluorimetric titrations indicate that phenanthridinium-nucleobase conjugates **1-3** form non-covalent complexes with nucleotides in aqueous solutions. The stoichiometry of the complexes was 1:1 and binding constants were in the range 10<sup>2</sup> – 10<sup>3</sup> dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>. No significant preferential binding was observed for conjugates with complementary nucleotides (**2** and **3**). Aromatic π-π stacking interactions are found to be dominant in complexes of all studied conjugates with nucleotides.

- [1] a) Lhomme J. et al, *Biochemistry*, **38** (1999) 1930-7; b) Lhomme J. et al, *Biochemistry*, **36** (1997) 4831-43; Wilson W.D. et al, *New J. Chem.* **18** (1994) 419-423; Takenaka S. et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996) 379-380, Kubat P. et al, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (2000) 933-941.  
[2] Tumir L.-M., Piantanida I., Novak P., Žinić M., *J. Phys. Org. Chem.*, **15** (2002) 599-607, Juranović I. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (2002) 1432-1433.

**B10**

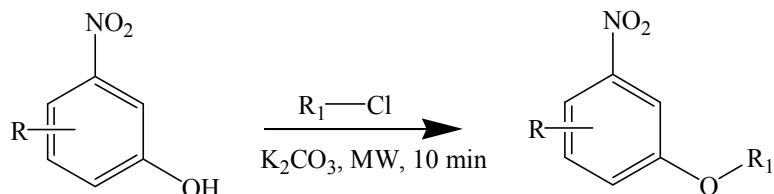
**PRIPRAVA AROMATSKIH ETERA PRIMJENOM  
MIKROVALNOG ZRAČENJA**  
**MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF AROMATIC  
ETHERS**

**Davor KIĐEMET & Vesna PRGOMET**

PLIVA d.d., Divizija istraživanje, Prilaz baruna Filipovića 25, HR-10000 Zagreb

Mikrovalno zračenje predstavlja alternativan način uvođenja energije u kemijske reakcije u odnosu na konvencionalno zagrijavanje. Kod toga se koristi sposobnost nekih tvari (tekućina ili krutina) da elektromagnetsku energiju pretvaraju u toplinu [1,2]. U organskoj sintezi uporaba takvih nekonvencionalnih reakcijskih uvjeta ima nekoliko prednosti pred konvencionalnim zagrijavanjem: kraće vrijeme reakcija, jednostavnija obrada reakcija, manja termička degradacija i bolja selektivnost. Upravo radi toga takav se način zagrijavanja sve više koristi u organskoj sintezi [3].

Priprava aromatskih etera važna je sintetska reakcija i postoji mnogo različitih načina za njihovu pripravu. U ovom radu pokazana je pripravu aromatskih etera iz odgovarajućeg alkil-klorida i 3-nitrofenola uz kalijev karbonat kao bazu i korištenjem mikrovalnog zračenja. Dobiveni su odgovarajući aromatski eteri u vrlo visokom prinosu.



- [1] Stuerga, D.A.C., Gaillard, P., *J. Microwave Power Electromagn. Energy* **31** (1996) 87, 101
- [2] Gabriel, C., Gabriel, S., Grant, E. H., Halstead, B. S. J., Mingos, D. M. P., *Chem. Soc. Rev.* **27** (1998) 213
- [3] Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J., *Tetrahedron* **57** (2001) 9225

**REAKTIVNOST NEKIH KLORIDA PRI SOLVOLITSKIM  
UVJETIMA**

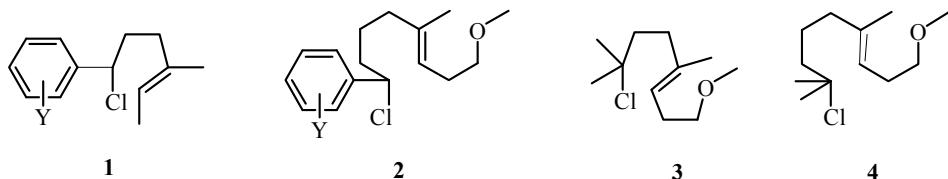
**REACTIVITIES OF SOME CHLORIDES UNDER  
SOLVOLYTIC CONDITIONS**

**B11**

**S. Jurić, B. Denegri, A. Filipović, O. Kronja & V. Vrček**

Zavod za organsku kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet  
A. Kovačića 1, Zagreb

Ispitivana je mogućnost participacije elektrona dvostrukе veze i heteroatoma kod složenih i jednostavnih sustava. Kao kriterij za utvrđivanje moguće proste ili proširene participacije na odabranim modelnim supstratima odabrane su kinetičke metode i to mjerjenje sekundarnog  $\beta$ -deuterijskog kinetičkog izotopnog efekta (KIE) i određivanje Hammettove  $\rho$  korelacije. Izabrane su dvije serije sekundarnih klorida s različitim supstituentima na fenilnom prstenu (spojevi **1** i **2**) i tercijarni kloridi s različito smještenom dvostrukom vezom i metoksi-skupinom u odnosu na reakcijski centar (spojevi **3** i **4**) kao i njihovi metil-heksadeuterirani analozi. Kloridi su podvrgnuti solvolizi u otapalima različite nukleofilnosti i različite ionozacijske snage.



$Y = p\text{-OCH}_3, p\text{-CH}_3, \text{H}, p\text{-Br}, m\text{-Br}$

Dobiveni su smanjeni  $\beta$ -efekti i smanjene Hammettove  $\rho$  vrijednosti kod svih ispitivanih klorida u usporedbi s njihovim analogima koji ne posjeduju susjedne skupine što ukazuje na participaciju  $\pi$ -, odnosno n-elektrona u sporom stupnju solvolize navedenih klorida.

**B12**

**SINTEZA 1,4-DIHIDROPIRIDINA HANTZSCHOVOM  
CIKLIZACIJOM UZ UPOTREBU  
TETRAETILOORTOSILIKATA  
HANTZSCH DIHYDROPYRIDINE SYNTHESIS USING  
TETRAETHYL ORTHOSILICATE**

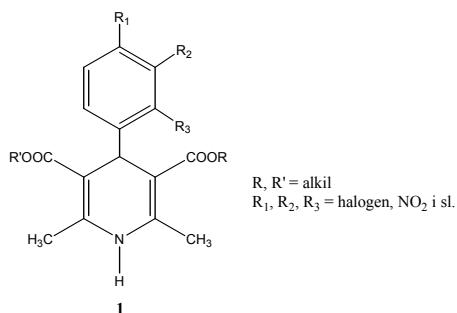
**Mladen LITVIĆ,<sup>1</sup> Ivica CEPANEC<sup>1</sup> & Vladimir VINKOVIĆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Belupo lijekovi i kozmetika d.o.o., Služba istraživanja, Radnička c. 224, 10000 Zagreb,  
Hrvatska

<sup>2</sup> Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Supstituirani 1,4-dihidropiridini (**1**) su vrlo značajna skupina spojeva koja je našla primjenu u liječenju hipertenzije. Mechanizam djelovanja zasniva se na blokirajućem učinku na kalcijevih kanala u stanicama glatkog mišića te regulacijom otpuštanja dušikovog monoksida [1]. Klasična metoda priprave 1,4-dihidropiridina (Hantzschova ciklizacija [2]) uključuje kondenzaciju dva mola acetoacetatnog estera, jednog mola amonijaka te odgovarajuće supstituiranog benzaldehida. Upotrebom 2-supstituiranih benzaldehida ova metoda daje vrlo niska iskorištenja uz dugo vrijeme potrebito za reakciju [3].

Upotrebom tetraetilortosilikata ( $\text{Si(OEt)}_4$ ) kao dehidratacijskog sredstva primjećeno je znatno skraćenje vremena potrebnog za reakciju (sa 48 sati na 30-100 minuta) [4]. Metoda je ispitana na različito supstituiranim benzaldehidima. Prepostavljeni su mogući mehanizmi djelovanja tetraetilortosilikata koji se razlikuju od onoga za konvencionalnu Hantzschovu ciklizaciju.



- [1] B. Berkels, R. Roesen, S. Dhein, U. Fricke, W. Klaus, *Cardiovasc. Drug Rev.* **17** (1999) 179-186.
- [2] A. Hantzsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **215** (1882) 1-82.
- [3] B. Loev, M. M. Goodman, K. M. Snader, R. Tedeschi, E. Macko, *J. Med. Chem.*, **17** (1974) 956-965.
- [4] M. Litvić, Magistarski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2000., str. 64-72.

**SYNTHESIS AND CYCLOADDITION REACTIVITY OF  
7-THIANORBORNENES**

**B13**

**Davor MARGETIĆ<sup>A</sup>, Douglas N. BUTLER<sup>B</sup> & Ronald N. WARRENER<sup>B</sup>**

<sup>a</sup>Division of Organic Chemistry and Biochemistry,  
Ruder Boškovic Institute, Bijenička c. 54, 10000 Zagreb, Croatia

<sup>b</sup>Centre for Molecular Architecture,  
Central Queensland University, Rockhampton, Queensland, 4702, Australia.

Thiophene has been reacted under high-pressure (10 kbar) and temperature (100 °C) with *N*-methylmaleimide and *N*-phenylmaleimide to produce Diels-Alder *exo*- and *endo*-adducts. Reaction of 7-oxanorbornadiene-2,3-dicarboxylic anhydride, a highly reactive dienophile, with thiophene occurred under high-pressure (10 kbar) even at room temperature to yield stereoisomeric 1:1-adducts by site selective attack at the maleic anhydride type of p-bond. This approach afforded the first examples of *syn*- and *anti*-heterobridged sesquinorbornadienes containing a sulfur bridge. Similar reaction of isobenzothiophene was even more facile as reaction occurred at room temperature and atmospheric pressure to yield its benzoanalogues. Thermal fragmentation involving loss of furan and sulfur occurred from both classes of adducts under FVP conditions (370 °C, 0.005 mbar) to produce phthalic anhydride or naphthalene-2,3-dicarboxylic anhydride respectively. The putative 7-thianorbornadiene intermediates, generated by loss of furan, were not detected. Reaction of *exo*-*N*-methyl 7-thianorbornene-5,6-succinimide with the ester-activated cyclobutenoaziridine provided access to CNS-[3]polynorbornane, while similar addition of the *exo,endo*-isomer of *O,S*-benzosesquinorbornadiene afforded the CNOS-[4]polynorbornane. These are the first *S*-bridged [n]polynorbornanes to be reported and their cycloaddition reactions will be also reported.

B14

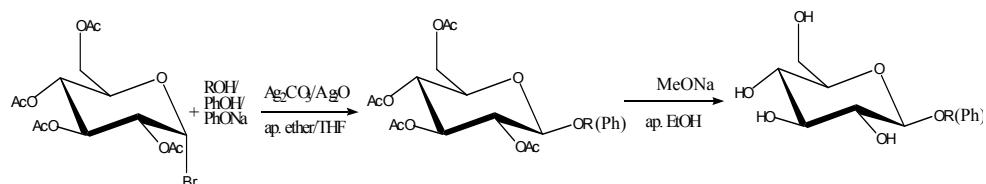
**PRIPRAVA ODABRANIH PRIRODNIH GLUKOZIDA  
HLAPLJIVIH SPOJEVA I NJIHOVA  
KROMATOGRAFSKA I SPEKTROSKOPSKA SVOJSTVA**  
**SYNTHESIS OF SELECTED NATURALLY OCCURRING  
GLUCOSIDES OF VOLATILE COMPOUNDS AND THEIR  
CHROMATOGRAPHIC AND SPECTROSCOPIC  
PROPERTIES**

**Josip MASTELIĆ<sup>a</sup>, Igor JERKOVIĆ<sup>a</sup> & Dražen VIKIĆ-TOPIĆ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Zavod za organsku kemiju, Kemijско-tehnoloшки fakultet, Split

<sup>b</sup> NMR Centar, Institut Ruđer Bošković, Zagreb

U ekstraktima mnogih aromatičnih biljaka među vodotopljivim spojevima identificirani su glikozidi isparljivih spojeva<sup>1-3</sup>. Ovisno o aglikonu ovi glikozidi su površinski i biološki aktivni, te skladišna forma arome. U ovom radu sintetizirani su prirodni  $\beta$ -D-glukopiranozidi benzil alkohola, ( $\pm$ )-mentola, (+)-borneola, timola, karvakrola i eugenola po metodi Koenigs Knorr-Zemplén.



Struktura spojeva potvrđena je jedno- i dvodimenzionskim  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektrima (COSY, NOESY, HETCOR).  $\beta$ -Konfiguracija pripremljenih glukozida utvrđena je analizom  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  kemijskih pomaka i C-H spin-spin sprega kroz jednu vezu, te hidrolizom s  $\beta$ -glukozidazom. Tetraacetil- $\beta$ -D-glukopiranozidi, kao intermedijeri sinteze ili pripravljeni iz glukopiranozida acetiliranjem, analizirani su vezanim sustavom GC-MS. Tetraacetati navedenih glukopiranozida se dobro odjeljuju na HP-101 koloni i imaju karakteristične masene spekture. Dijastereoizomeri tetraacetati glukozida mentola se dobro odjeljuju i identificiraju, što može biti iskorišteno za resoluciju racemične smjese mentola i drugih terpenskih alkohola. Metoda također može biti iskorištena u analitičke svrhe. Dobiveni maseni spektri glukopiranozid-tetraacetata uspoređeni su međusobno ali i sa spektrima njihovih aglukona. U spektrima su identificirani karakteristični ioni aglukonskog i glukopiranoidnog dijela.

[1] R. Ikan, *Naturally Occurring Glycosides*, John Wiley & Sons, 1999, str. 226-274.

[2] J. Mastelić and M. Miloš, *Kem ind.* **50** (2001) 561.

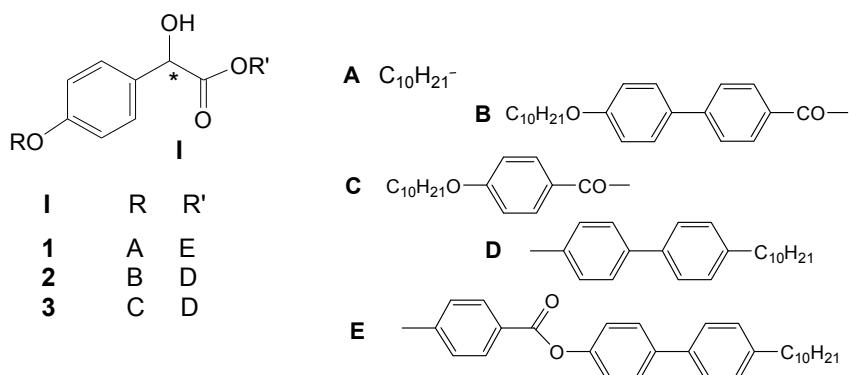
[3] Y. Vasserot, A., Arnaud and P. Galzy, *Acta biotechnol.* **15** (1995) 77-95.

## SYNTHESIS OF BENT-SHAPED DERIVATIVES OF *p*-HYDROXYMANDELIC ACID WITH POTENTIAL FERROELECTRIC PROPERTIES

Sanja NARANČIĆ, Andreja LESAC & Vitomir ŠUNJIĆ

Ruđer Bošković Institute, Bijenička c. 54, 10002 Zagreb

Inspired by the current research in the field of achiral bent-shaped molecules with ferroelectric properties [1,2], several derivatives of *p*-hydroxymandelic acid **I** were prepared.



Hydroxymandelic acid offers few interesting features; it is responsible for the bent shape of the molecule, introduces chiral centre into the central region of the molecular structure and gives rise to spontaneous polarization, since the rotation in the centre of the molecule is restricted. The chiral linking group was introduced in order to study the influence of chirality in the bent-shaped molecules on their liquid crystalline properties.

The results of conformational analysis and mesogenic behaviour in relation to different R and R' groups will be correlated.

- [1] G. Heppke, D. Moro *Science* **276** (1998) 1872-1873.  
[2] G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.* **11** (1999) 707-724.

**B16**

**METILGLIOKSAL – SINTEZA I NMR  
SPEKTROSKOPIJA**  
**METHYLGLYOXAL – SYNTHESIS AND NMR  
SPECTROSCOPY**

**Ina NEMET<sup>1</sup>, Lidiya VARGA-DEFTERDAROVIĆ<sup>1</sup>,  
Kristina WOLSPERGER<sup>1</sup>, Dražen VIKIĆ-TOPIĆ<sup>1</sup>, Zdenka TURK<sup>2</sup> &  
Štefica HORVAT<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institut Ruder Bošković, Bijenička 54, Zagreb

<sup>2</sup>Sveučilišna klinika za dijabetes, endokrinologiju i bolesti metabolizma Vuk Vrhovac, Dugi dol 4A, Zagreb

Metilglioksal je  $\alpha$ -oksoaldehid velike kemijske reaktivnosti. Prisutan je u hrani, alkoholnim pićima, dimu cigareta i kavi, kao i u urbanoj atmosferi. Osim toga on je endogeni spoj koji *in vivo* nastaje enzimskim i ne-enzimskim reakcijama. Od velikog je interesa kako sa biokemijskog, tako i medicinskog stajališta ne samo iz razloga što još uvijek nije određena njegova prava metabolička uloga, nego i zbog same činjenice da stupa u interakcije sa raznim spojevima prisutnim unutar i izvan žive stanice mijenjajući njihovu strukturu i svojstva, a što se povezuje s komplikacijama šećerne i Alzheimerove bolesti.

Metilglioksal na tržište dolazi kao 40%-tna vodena otopina u znatnoj mjeri onečišćena (čak do 30%) formaldehidom i drugim primjesama zbog čega je za biološka ispitivanja neophodno njegovo čišćenje.

S ciljem dobivanja čistog metilgliokksala razradili smo postupak njegove sinteze polazeći od 1,1-dimetoksipropanona. Reakcija je provedena u vodenoj otopini uz ionski izmjjenjivač. Raznim tehnikama NMR spektroskopije određen je sastav dobivene vodene otopine. Nadalje radi uklanjanja vode provedena je liofilizacija vodene otopine metilgliokksala, pri čemu je dobivena smolasta polimerna smjesa, a sastav koje je određen u organskom otapalu (dimetilsulfoksid) i vodi. Utvrđeno je da je metilglioksal u organskom mediju u obliku kraćih polimernih jedinica, a u vodenoj otopini gotovo isključivo kao mono- i dihidrat. Ravnotežni sastav ovih otopina je stabilan kroz duži vremenski period, ali već mali dodatak bilo vode u organsku otopinu, bilo dimetilsulfoksida u vodenu otopinu, pomiče ravnotežu u smislu nastajanja monohidrata metilgliokksala što je praćeno NMR spektroskopijom ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HETCOR i HMBC).

**SINTEZA GLUKOKONJUGATA S HETEROCIKLIČKIM  
OKSIMIMA** B17  
**SYNTHESIS OF GLUCOCONJUGATES WITH  
HETEROCYCLIC OXIMES**

**Renata ODŽAK, Ivanka MADUNA & Srđanka TOMIĆ**

Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Strossmayerov trg 14, 10000 Zagreb, Hrvatska

Poznato je da različiti derivati heterocikličkih oksima pokazuju dobra reaktivatorska svojstva kod trovanja organofosfornim spojevima kao što su pesticidi, insekticidi i bojni otrovi. U ovom su radu povezani različiti heterociklički oksimi sa šećernim dijelom koji je odgovoran za transport preko stanične membrane. Spojevi su pripravljeni u svrhu izučavanja navedenih bioloških procesa. U prvom koraku je sintetizirana perpivaloilirana glukoza kojoj je zatim esterska skupina na anomernom C-atomu supstituirana bromom.<sup>1</sup> Takav derivat poslužio je za kondenzaciju šećernog dijela s heterocikličkim oksimima: 2-hidroksiiminometilimidazolom, 3-hidroksiiminokinuklidinom i 4-hidroksiiminometilpiridinom.<sup>2</sup> Struktura svojstva pripravljenih međuproducta i spojeva studirana su IR, <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektroskopskim metodama.

1. H. Kunz i A. Harrens, *Liebigs Ann. Chem.* (1982) 41-48.
2. E. Heldman, Y. Ashani, L. Raveh i E.S. Rachaman, *Carbohydr. Res.* **151** (1986) 337-347.

B18

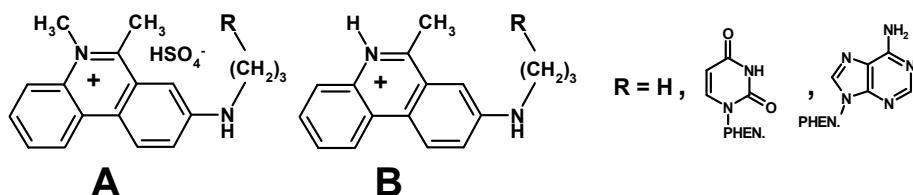
INFLUENCE OF PHENANTHRIDINIUM –  
NUCLEOBASE CONJUGATES PROTONATION /  
METHYLATION ON THEIR INTERACTIONS WITH  
POLYNUCLEOTIDES

Ivo PIANTANIDA<sup>A</sup>, Lidija TUMIR<sup>A</sup>, Mladen ŽINIĆ<sup>A</sup>,  
Iva JURANOVIĆ CINDRIĆ<sup>b</sup> & Zlatko MEIĆ<sup>B</sup>

<sup>a</sup> Rudjer Bošković Institute, Division of Organic Chem.&Biochem., Laboratory of Supramolecular and Nucleoside Chemistry, P.O.Box 180, HR-10002 Zagreb

<sup>b</sup> Laboratory of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Strossmayerov trg 14, HR 10000 Zagreb, Croatia

Interactions of different intercalator – nucleobase conjugates with targeted polynucleotides were an objective of intensive research in last decade. A number of conjugates were found to exhibit selective binding at complementary abasic sites in double stranded DNA / RNA [1]. Some of them also showed specific scission of double strand [1]. However, there was no systematic study of the influence of intercalator charge on the binding properties of conjugates.



Scheme 1. Studied phenanthridinium – nucleobase conjugates.

Therefore, we have prepared a number of novel phenanthridinium – nucleobase conjugates differing in a protonated / methylated aromatic nitrogen of phenanthridinium unit (Scheme 1) [2]. Adenine conjugate of structure **B** has shown higher affinity toward complementary poly U compared with reference and uracil derivative [3] while respective conjugate of structure **A** under same (acidic) conditions binds preferentially to poly A [4]. The results clearly demonstrate the importance of a type of charge in the intercalator moiety. Taking this parameter in account is necessary for successful design of small molecules with recognition of nucleobases of single stranded polynucleotide targets.

[1] Lhomme J. et al, Biochemistry **38** (1999) 1930-7 and ref. cited therein.

[2] Tumir L.-M., Piantanida I., Novak P., Žinić M., *J. Phys. Org. Chem.* **15** (2002) 599.

[3] Juranović I., Meić Z., Piantanida I., Tumir L.-M., Žinić M., *Chem. Comm.* (2002) 1432.

[4] L.-M. Tumir, I. Piantanida, M. Žinić, I. Juranović, Z. Meić, unpublished results.

**SYNTHESIS OF PHARMACOLOGICALLY ACTIVE  
SUBSTITUTED BENZOTHIAZOLES**

**B19**

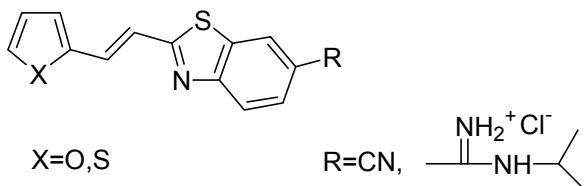
**Livio RACANE<sup>1</sup>, Vesna TRALIĆ-KULENOVIĆ<sup>1</sup> &  
Grace KARMINSKI-ZAMOLA<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Department of organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Croatia

A number of substituted benzothiazoles exhibit useful pharmacological activities [1]. Continuing our studies on the syntheses of some effective compounds against cancer [2] we prepared some new cyano- and amidino-substituted benzothiazoles[3].

Starting with 2-furanacrylic acid or 2-thiopheneacrylic acid in multistep synthesis we obtained corresponding nitriles. Amidines were prepared by the Pinner reaction with isopropylamine. The free base was treated with HCl to generate the wather soluble hidrochloride salts.



The antitumor activity of the some prepared compounds “*in vitro*” has being investigated. The activity of benzothiazoles were remarcable and dose dependent.

- [1] Goldfarb, R. H., Kitson, G. P., Brunson, K. V., Yoshino, K., Horohita, N., Kotera, Y., Ynoue, Y., Ohashi, M., *Anticancer Research* **19** (1999) 1663-1668
- [2] Racanè, L., Tralić-Kulenović, V., Fišer-Jakić, L., Boykin, D. W., Karminski-Zamola, G., *Heterocycles*, **55** (2001) 2085-2098
- [3] Karminski-Zamola, G., Racanè, L., Stojković, R., Tralić-Kulenović, V., Radačić, M., Pavelić, K., *Arzneimittel-Forsch.* **52** (2002), (in review)

**B20**

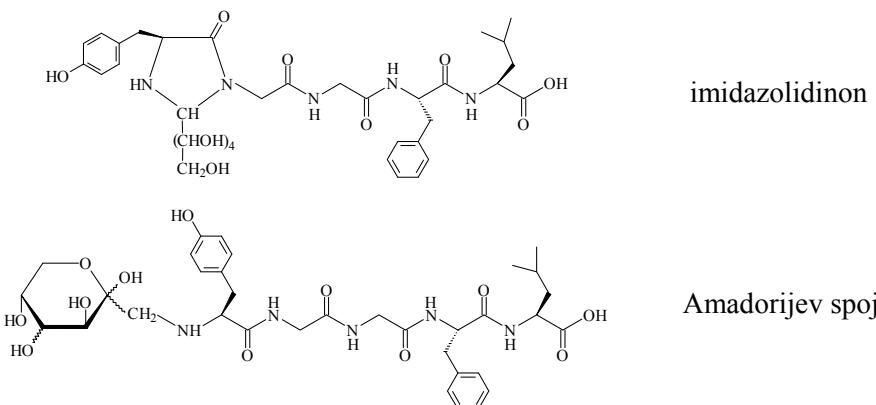
**GLIKACIJA LEUCIN-ENKEFALINA:  
IMIDAZOLIDINONI I AMADORIJEVI SPOJEVI  
GLYCATION OF LEUCINE-ENKEPHALIN:  
IMIDAZOLIDINONES AND AMADORI COMPOUNDS**

**Maja ROŠČIĆ & Štefica HORVAT**

Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut "Ruđer Bošković",  
PP 180, 10002 Zagreb, HRVATSKA

Da bi stekli uvid u mehanizme i proekte neenzimske glikacije proteina, u okviru ranijih istraživanja ispitivana je reaktivnost monosaharidnog estera Leu-enkefalina, endogenog opioidnog pentapeptida, u kojem je D-glukoza preko hidroksilne skupine na položaju C-6 vezana s karbonilnom skupinom C-terminalnog leucina. Nađeno je da, ovisno o uvjetima reakcije, intramolekulsko pregradivanje spomenutog estera rezultira nastajanjem bicikličkog imidazolidinona [1] ili bicikličkog Amadorijevog spoja [2].

U okviru ove problematike, najnovije studije uključuju ispitivanje reaktivnosti slobodnih ugljikohidrata i Leu-enkefalina, te utjecaj strukture šećerne komponente na nastanak Amadorijevog spoja i napose imidazolidinona. U tu su svrhu provedene inkubacije D-glukoze, D-manoze i D-galaktoze s acetatnom soli Leu-enkefalina pod različitim uvjetima. Ispitan je utjecaj otapala (metanol ili fosfatni pufer), temperature i pH na brzinu nastanka ovakvih šećer-peptid adukata. Izolirani produkti analizirani su NMR spektroskopijom i masenom spektrometrijom.



[1] Horvat, Š., Roščić, M., Horvat, J., *Glycoconjugate J.* **16** (1999) 391.

[2] Horvat, Š., Roščić, M., Varga-Defterdarović, L., Horvat, J., *J. Chem.Soc., Perkin Trans. I*, (1998) 909.

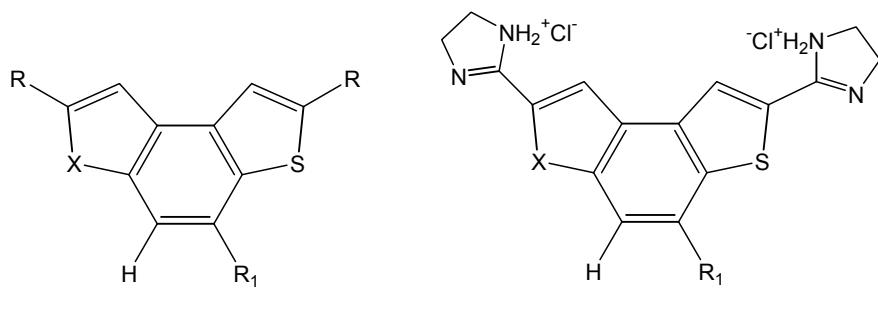
**SYNTHESIS OF NEW AMIDINO SUBSTITUTED BENZOTHIENOFURANS AND BENZODITHIENOPHENS**

**B21**

**Kristina STARČEVIĆ & Grace KARMINSKI-ZAMOLA**

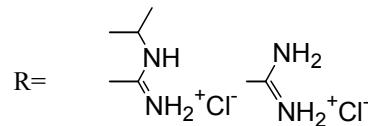
Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 20, Zagreb,  
Department of Organic Chemistry

In order to develop novel dicationic molecules (pentamidin related) as therapeutic agents[1] for the treatment of opportunistic infections associated with Acquired Immune Deficiency Syndrome (AIDS) we prepared in the multistep synthesis[2,3] series of new amidino-substituted heterocyclic compounds: 4-ethyl-2,7-bis-(N-isopropylamidino)-benzo[1,2-b]thieno-benzo[4,3-b']furan dihydrochloride **1**, 4-ethyl-2,7-bis-(amidino)-benzo[1,2-b]thieno-benzo[4,3-b']furan dihydrochloride **2**, 4-ethyl-2,7-bis-(imidazolyl-amidino)-benzo[1,2-b]thieno-benzo[4,3-b']furan dihydrochloride **3**, 2,7-bis-(N-isopropylamidino)-benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophene dihydrochloride **4**, 2,7-bis-(amidino)-benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophene dihydrochloride **5**, 2,7-bis-(imidazolylamidino)-benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophene dihydrochloride **6**. All compounds were characterized by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR, IR and UV methods, and by elementary analyses.



X= O, R<sub>1</sub>= COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

X= S, R<sub>1</sub>= H



[1] Kus, C., Boykin, D.W., Göker, H., Heterocyclic Communications, **8**, 3, (2002) 215-220

[2] Starčević, K., Boykin, W. D., Karminski-Zamola, G., Heterocyclic Comm., **8**, 3, (2002) 221-226

[3] Starčević, K., Boykin, W. D., Karminski-Zamola, G., Heteroatom Chem., (in review)

B22

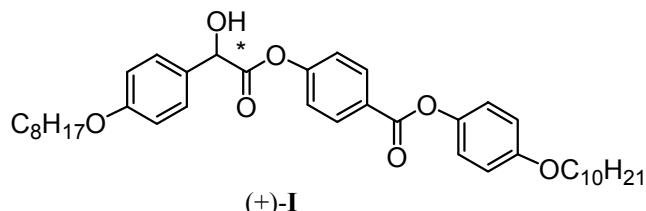
PREPARATION OF  
4-[(4-DECYLOXYPHENYL)OXYCARBONYL]PHENYL-2-  
-HYDROXY-2-(4-OCTYLOXYPHENYL)ACETATE AS A  
POTENTIAL DOPANT FOR FERROELECTRIC  
MATERIALS

Maja ŠEPELJ, Andreja LESAC & Vitomir ŠUNJIĆ  
Institut "Ruder Bošković", Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Introduction of chirality into a mesogenic molecule leads to liquid crystal phases having particular physical properties related to the molecular chirality such as selective reflection of light and spontaneous polarisation. These phenomena are now being exploited in temperature sensors and fast-switching ferroelectric displays [1-3].

In order to prepare a molecule with potential mesogenic and ferroelectric properties an chiral ester, 4-[(4-decyloxyphenyl)oxycarbonyl]phenyl-2-hydroxy-2-(4-octyloxyphenyl)acetate ((+)-I) was prepared. Investigations of mesogenic properties by optical methods showed that this molecule doesn't display liquid crystals properties, yet, mixing with achiral mesogenic compounds induces chiral mesophases. Generally, according to the textures, binary mixtures containing 9% of ester (+)-I display stronger chiral induction than mixtures with 3% of (+)-I without significant influence on the phase transition temperature.

These preliminary results indicate the possible applicability of ester (+)-I as a chiral dopant for ferroelectric materials.



- [1] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor & Francis (1997) 43-79.  
[2] G. Solladiè, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 348-362.  
[3] C. M. Paleos, D. Tsiorvas; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 1696-1711.

**UČINAK PARNOG – NEPARNOG BROJA  
METILENSKIH SKUPINA NA GELIRAJUĆA SVOJSTVA  
KIRALNIH BIS (L-LEU) DIOXALAMIDNIH I DIUREA  
GELATORA**

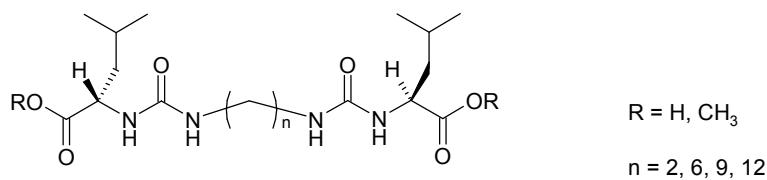
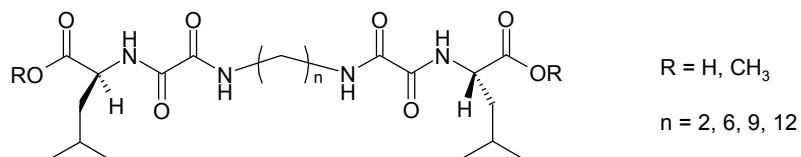
**B23**

**EFFECT OF ODD-EVEN NUMBER OF METHYLENE UNITS  
ON GELATION PROPERTIES OF CHIRAL  
BIS (L-LEU) DIOXALAMIDE AND DIUREA GELATORS**

**Nataša ŠIJKOVIĆ-VUJIČIĆ & Mladen ŽINIĆ**

Laboratorij za supramolekularnu i nukleozidnu kemiju, Zavod za organsku kemiju i biokemiju, Institut "Ruđer Bošković", Bijenička cesta 54, Zagreb

Do sada su istražena gelirajuća svojstva mnogih struktorno različitih organskih molekula male molekulske mase. [1] [2] Priređena je nova serija kiralnih gelatora koji sadrže podjedinicu oksalil diamida i uree. Ispitivan je utjecaj parnog odnosno neparnog broja metilenskih skupina na samoorganizaciju i gelirajuća svojstva.



Utvrđeno je da su derivati oksalil diamida efikasni gelatori vode, različitih organskih otapala, posebno aromatskih otapala i različitih smjesa otapala. Derivati uree pokazuju znatno slabija gelirajuća svojstva. Supramolekulска organizacija u vodenim i organskim gelovima studirana je  $^1\text{H-NMR}$ , IR spektroskopijom i TEM, SEM mikroskopijom.

1. Makarević, J., Jokić, M., Perić, B., Tomišić, V., Kojić-Prodić, B., Žinić, M., Chem. Eur. J. **7** (2001) 3328-3341.
2. Van Esch, J., Feyter, S., Kellogg, R. M., Schryver, F., Feringa, B. L., Chem. Eur. J. **3** (1997) 1238-1243.

B24

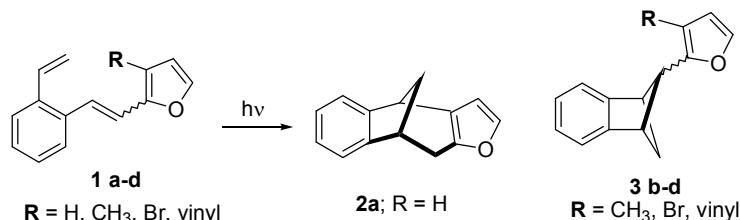
## SYNTHESIS AND PHOTOCHEMISTRY OF $\beta$ -(3-SUBSTITUTED-2-FURYL)-*o*-DIVINYLBENZENES

Irena ŠKORIĆ<sup>a</sup>, Antun HUTINEC<sup>a</sup>, Željko MARINIĆ<sup>b</sup> &  
Marija ŠINDLER-KULYK<sup>a</sup>

<sup>a)</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia

<sup>b)</sup>NMR Center, The Ruđer Bošković Institute, Zagreb

A number of works [1] has been published about synthesis and photochemistry of the hexatriene system with a heterocyclic ring as a substituent. Thus, irradiation of furan derivative, 2-[2-(2-vinylphenyl)ethenyl]furan (**1a**), gave 9,10-dihydro-4,9-methano-4*H*-benzo[4,5]cyclohepta[1,2-*b*]furan (**2a**) in a very good yield.



Contrary to these results, the 3-substituted furan derivatives **1** (**b**: R = CH<sub>3</sub>; **c**: R = Br; **d**: R = vinyl) give mainly benzobicyclo[2.1.1] hexene derivatives **3b-d**.

The structure determination of the products and the reaction mechanism will be discussed.

[1] M. Šindler-Kulyk, N. Basarić, *Kem. Ind.* **51** (2002) 169-175 (pregledni članak).

**NOVI ADAMANTANO-KRIPTANDI**  
**NOVEL ADAMANTANO-CRYPTANDS**

**B25**

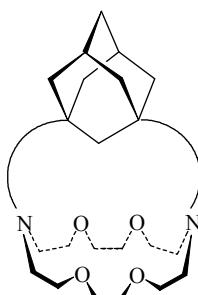
**Tatjana ŠUMANOVAC RAMLJAK & Kata MLINARIĆ-MAJERSKI**  
Institut "Ruđer Bošković", Bijenička 54, 10000 Zagreb

Kriptandi su relativno kruti makrobiciklički ligandi srođni krunastim eterima, a najznačajniju razliku među njima predstavlja prisutnost trećeg lanca koji dvodimenzionalni krunasti eter pretvara u trodimenzionalni ligand. Za obje vrste liganada zajednička je sposobnost selektivnog vezanja metalnih kationa s tim da kriptandi u svoje trodimenzionalne šupljine kompleksiraju katione, ali i anione i neutralne organske molekule. Ovakvi spojevi su idealni modelni sustavi za studij molekulskog prepoznavanja i fenomena umetanja.

Iako je do danas poznat veliki broj strukturno različitih kriptanada, sintetiziran je relativno mali broj takvih spojeva koji u svojoj strukturi sadrže policikličke kavezaste molekule.

Policikličke molekule predstavljaju koncentrirane lipofilne centre, a povećana lipofilnost trebala bi omogućiti bolji prijenos kationa kroz organske membrane.

Pripravili smo nove kriptande, tipa **1** s adamantskim jedinicama ugrađenim u makrociklički prsten.



**1**

Strukture svih novih adamantano-kriptanada određene su spektroskopskim metodama. Metodom ekstrakcije alkalijskih pikrata ispitivana je i sposobnost kompleksiranja alkalijskih metala za sve nove kriptande kao i za referentne spojeve diaza-18-krunu-6 i [2.2.2]kriptand.

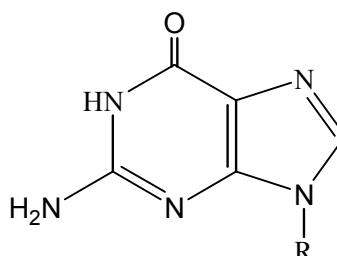
**B26**

**NOVA I UČINKOVITA SINTEZA ACIKLOVIRA  
NEW AND EFFICIENT SYNTHESIS OF ACYCLOVIR**

**Mohamed Majed TIBI, Mladen LITVIĆ, Sonja MERKAŠ,  
Anamarija BARTOLINČIĆ, Hrvoje MIKULDAŠ, Goranka LJUBIĆ,  
Štefanija KORETIĆ, Tatjana PATIK-MIKŠAJ & Ivica CEPANEC**

Belupo lijekovi i kozmetika d.o.o., Služba istraživanja,  
Radnička cesta 224, 10000 Zagreb, Hrvatska

Aciklovir, 9-[(2-hidroksietoksi)metil]gvanin (**1**) je visoko aktivan antivirotik koji se koristi u terapiji infekcija izazvanih herpes virusima [1]. Razvijena je učinkovita sinteza aciklovira temeljena na kiselo kataliziranoj reakciji gvanina (**2**) s 1,1,1,3,3,3-heksametildisilazanom uz nastanak persililiranog gvanina koji s 2-oksa-1,4-butandioldiacetatom (**3**) u gotovo kvantitativnom iskorištenju kemoselektivno daje O-acetyl-aciklovir (**4**). Amonolizom ili saponifikacijom spoja **4** dobiven je aciklovir visoke čistoće i ukupnog iskorištenja [2].



**1:** R= -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

**3**

**2:** R= -H

**4:** R= -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc

[1] H. J. Shaffer, L. Beauchamp, P. de Miranda, G. B. Elion, D. J. Bauer & P. Collins, Nature, **272** (1978) 583-585.

[2] I. Cepanec, M. Litvić, S. Merkaš, A. Bartolinčić, H. Mikuldaš, G. Ljubić, Š. Koretić, T. Patik-Mikšaj: Postupak priprave aciklovira, HR pat. prijava P20020418A (2002), Belupo d.o.o.

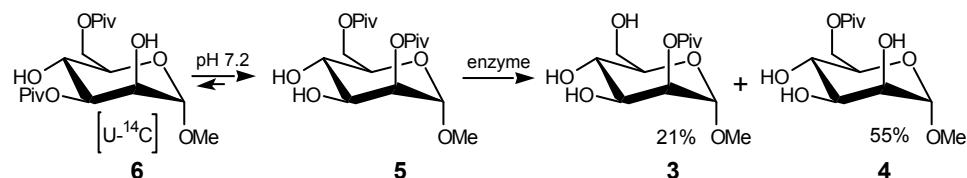
**SYNTHESIS, INTRAMOLECULAR MIGRATIONS AND  
ENZYMIC HYDROLYSIS OF PARTIALLY  
PIVALOYLATED METHYL  $\alpha$ -D-MANNOPYRANOSIDES**

**B27**

**Srđanka TOMIĆ, Vesna PETROVIĆ PEROKOVIĆ & Maja MATANOVIĆ**  
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Strossmayerov trg 14,  
HR-10000 Zagreb

Acid or base catalyzed intramolecular migrations of acyls in sugar molecules are well known, and the possible mechanism of these transesterifications has been described.<sup>1</sup> Pivaloyl group migration caused by enzymes present in some mammalian sera was previously described in dipivaloylated glucose.<sup>2</sup>

A series of methyl *O*-pivaloyl- $\alpha$ -D-mannopyranosides was synthesized using pivaloyl chloride in pyridine. The 3,6-di-*O*-pivaloyl derivative **6** undergoes intramolecular transesterification in neutral conditions (buffer, pH 7.2) to give its 2,6-di-*O*-pivaloyl analogue **5**. The course of this migration was followed using <sup>14</sup>C-labelled **6**. As opposed to **6** compound **5** was shown to be good substrate for esterases present in rabbit serum. Thus, regioselective enzymic hydrolysis led to the preferential cleavage of the 2-*O*-Piv group to yield a mixture of 2- and 6-*O*-monopivalates, **3** and **4**, in a ratio of 1: 2.6.



- [1] T. Horrobin, Ch. Tran, and D. Crout, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* (1998) 1069-1080.  
[2] S. Tomić, Lj. Sesarić, and J. Tomazić, *Comp. Biochem. Physiol.* **92B** (1989) 681-684.

**B28**

**4,5-DIAZAHEKSACIKLO[6.4.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,1</sup>.0<sup>6,10</sup>.0<sup>9,12</sup>]TRIDEKA-4-EN: VRLO STABILNI AZOALKAN**

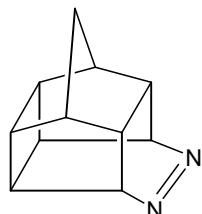
**4,5-DIAZAHEXACYCLO[6.4.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,1</sup>.0<sup>6,10</sup>.0<sup>9,12</sup>]TRIDEC-4-ENE: A HIGHLY STABLE AZOALKANE**

**Jelena VELJKOVIĆ, Lada KLAIĆ & Kata MLINARIĆ-MAJERSKI**

Institut «Ruđer Bošković», Bijenička 54, Zagreb

Termička i fotokemijska eliminacija dušika iz azo-spojeva je bila predmet brojnih istraživanja i općenito se smatra jednom od glavnih reakcija azo-spojeva [1].

Pirolijom natrijeve soli tosilhidrazona pentaciklo[5.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]undekan-8,11-diona, dobiven je novi azoalkan **1** (4,5-diazaheksaciklo[6.4.1.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,1</sup>.0<sup>6,10</sup>.0<sup>9,12</sup>]trideka-4-en), te je studirana njegova termička i fotokemijska stabilnost.



**1**

Dobiveni rezultati bit će uspoređeni sa stabilnošću 2,3-diazabaciciklo[2.2.2]okta-2-ena (DBO). Također će biti diskutiran mehanizam nastajanja azoalkana **1**.

[1] Engel, P.S.: *Chem. Rev.*, **80** (1980) 99-150.

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I QSPR ANALIZA  
AMIDNIH DERIVATA KETOPROFENA**  
**SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND QSPR ANALYSIS  
OF KETOPROFEN AMIDE DERIVATIVES**

**B29**

**Marijana ZOVKO<sup>1</sup>, Branka ZORC<sup>1</sup>, Milena JADRIJEVIĆ-MLADAR  
TAKAČ<sup>1</sup>, Biserka METELKO<sup>2</sup> & Predrag NOVAK<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, A. Kovačića 1, Zagreb

<sup>2</sup>PLIVA-Research Institute, Prilaz baruna Filipovića 89, Zagreb, Croatia

Ketoprofen, 2-(3-benzoylphenyl)propionic acid, a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID), was introduced into therapy in 1986 and so far has gained a wide acceptance. In addition to anti-inflammatory activity, ketoprofen also possesses analgesic and antipyretic properties. It is indicated in long-term management of rheumatoid arthritis and osteoarthritis, for mild to moderate pain and for primary dysmenorrhea. Side effects of ketoprofen are similar to those of other NSAIDs, gastrointestinal irritation being the most frequent one.

By modification of carboxylic moiety of ketoprofen to amide group it would be possible to avoid direct irritation of gastrointestinal tract, which was proven to be the main side effect. Some recent reports also indicate that amide type derivatives could be selective inhibitors of COX-2 enzyme.

Amide derivatives were prepared by aminolysis of ketoprofen benzotriazolide, formed by simple synthetic procedure, which afforded intermediate in high yield (90%). This intermediate was easily converted to the corresponding amides using different amines, *i.e.* propylamine, diethylamine, cyclohexylamine, ethane-1,2-diamine, 3-aminopropionic acid, 2-aminoethanol, 3-aminopropanol and 2-(2-hydroxyethylamino)-ethanol.

The synthesised amides were characterised by means of FTIR, one- and two-dimensional, homo- and heteronuclear <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR correlation spectra. The structure-property relationship (QSPR) investigation showed a linear correlation between experimentally obtained and calculated parameters for lipophility log P and R<sub>M</sub> ( $R^2 = 0,80$  to  $R^2 = 0,91$ .), while with other parameters (topological indices W and  $\chi$ ) the results of regression analyses were not statistically significant.

- [1] Kalgutkar, A. S., Crews, B. C., Rowlings, S. W., Marnett, A. B., Kozak, K. R., Remmel, R. P., Marnett, L. J., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **97** (2000) 925.
- [2] Kalgutkar, A. S., Marnett, A. B., Crews, B. C., Remmel, R. P., Marnet, L. J., J. Med. Chem. **43** (2000) 2860.
- [3] Woods, K. W., McCroskey, R. W., Michaelides, M. R., Wada, C. K., Hulkover, K. I., Bell, R. L., Bioorg. Med. Chem. **11** (2001) 1325.

**B30**

## SINTEZA I KARAKTERIZACIJA DERIVATA ESTRADIOLA

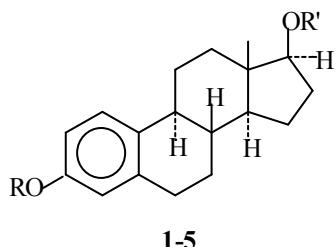
### SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF OESTRADIOL DERIVATIVES

**Marijana ZOVKO, Branka ZORC & Ivona JASPRICA**

Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, A. Kovačića 1, Zagreb

Estradiol je najznačajniji estrogeni hormon. Zajedno s estronom i estriolom odgovoran je za sekundarne spolne karakteristike žene, libido i reprodukciju. Prirodni estrogeni rjeđe se upotrebljavaju u terapiji jer primjenjeni parenteralno djeluju kratko, a kod peroralne primjene njihova učinkovitost je preniska. Češće se upotrebljavaju derivati estradiola, u prvom redu esteri (benzoat, valerat, undecilat, cipionat) koji se polagano apsorbiraju i izlučuju te zbog toga djeluju dugo.

U ovom radu sintetizirani su derivati estradiola **1-5**.



spo j	R	R'
<b>1</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COO H
<b>2</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	Btc
<b>3</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Btc
<b>4</b>	Btc	CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
<b>5</b>	H	CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COO H

Btc – *N*-(1-benzotriazolilkarbonil)

Spojevi **1** i **5** sintetizirani su reakcijom anhidrida jantarne kiseline s estradiol-3-benzoatom, odnosno estradiolom. U reakciji esterifikacije estradiola nastala je smjesa mono estera **5** (na C-17) i diestera (na C-3 i C-17 hidroksilnoj skupini). Esterska skupina na C-3 selektivno je hidrolizirana (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/metanol/voda) pri čemu je dobiven čisti spoj **5** [1].

Spojevi **2-4** pripravljeni su djelovanjem klorida 1-benzotriazol karboksilne kiseline (BtcCl) na estradiol-3-benzoat, estradiol-17-valerat ili na spoj **1**.

Sintetizirani spojevi su potencijalni proljejkovi estradiola ili polazni spojevi za sintezu polimer-ljek konjugata. Spojevi sa slobodnom karboksilnom skupinom (**1** i **5**) mogu se vezati na polimer s hidroksilnim ili amino skupinama pomoću DCC-a ili EDAC-a, a Btc derivati **2-4**, izravno.

[1] Kleemann, A., Engel, J., Kutschler, B., Reichert, D., Pharmaceutical Substances, Thieme, Stuttgart-New York, 1999.

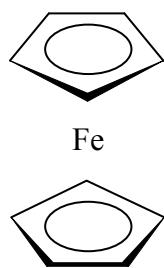
LIPASE-CATALYZED DESYMMETRIZATION OF  
PROCHIRAL FERROCENE DIOLS

B31

Senka ĐAKOVIĆ, Jasmina LAPIĆ & Vladimir RAPIĆ

Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6,  
Zagreb, Croatia

Prochiral diols (meso-compounds or molecules possessing pseudo-asymmetric centers) are very useful synthetic intermediates because the maximum feasible yield upon their enzymatic transformation is not limited to 50 %, as happens when resolving racemic mixtures. Different prochiral ferrocene diols (1, 4 and 7), as well as the corresponding monoacetates (2, 5 and 8) and diacetates (3, 6 and 9) were prepared according to the procedure described in our previous paper [1]. The carbinols prepared underwent stereoselective acylation in benzene solution at 27 °C by the action of vinyl acetate as acyl donor in the presence of various lipases. The course of these conversions was followed by the HPLC technique and the optical purity of the compounds prepared was examined on a chiral column Chiracel OD-H. In these biotransformations e.e. ranging from 87 to 90 % were reached. The absolute configuration of the monoacetates obtained was determined by CD-spectroscopy.



- |          |   |
|----------|---|
| <b>1</b> | <i>n</i> = 1, R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H     |
| <b>2</b> | <i>n</i> = 1, R <sup>1</sup> = Ac, R <sup>2</sup> = H |
| <b>3</b> | <i>n</i> = 1, R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Ac    |
| <b>4</b> | <i>n</i> = 2, R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H     |
| <b>5</b> | <i>n</i> = 2, R <sup>1</sup> = Ac, R <sup>2</sup> = H |
| <b>6</b> | <i>n</i> = 2, R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Ac    |
| <b>7</b> | <i>n</i> = 3, R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = H     |
| <b>8</b> | <i>n</i> = 3, R <sup>1</sup> = Ac, R <sup>2</sup> = H |
| <b>9</b> | <i>n</i> = 3, R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Ac    |

[1] Lapić J., Rapić V., Croat. Chem. Acta 73 (2000) 755.

B32

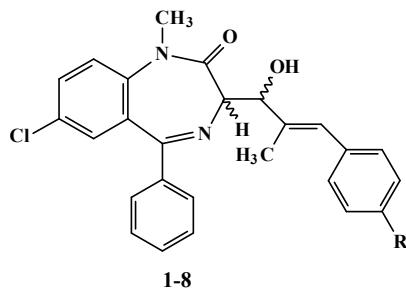
ALDOL REACTION OF 1,4-BENZODIAZEPIN-2-ONE  
WITH THE DERIVATIVES OF 2-METHYL-  
CINNAMALDEHYDES AND STEREOSELECTIVE  
HYDROGENATION OF DOUBLE BOND IN *SYN/ANTI*  
ALDOL PRODUCTS

Dajana GAŠO-SOKAČ<sup>1</sup>, Spomenka KOVAČ<sup>1</sup>,  
Vitomir ŠUNJIĆ<sup>2</sup> & Zdenko HAMERŠAK<sup>2</sup>

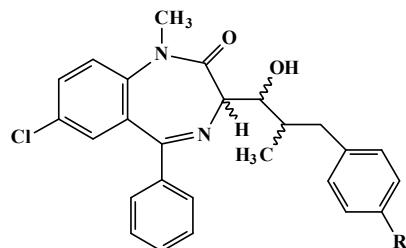
<sup>1</sup> Faculty of Food Technology, Kuhačeva 18, 31000 Osijek, Croatia

<sup>2</sup> Ruđer Bošković Institute, P.O.B 180, 10002 Zagreb, Croatia

Diastereomeric mixtures of 3-substituted 7-chloro-2,3-dihydro-1-methyl-5-phenyl-1*H*-1,4-benzodiazepin-2-ones (**1-8**) have been prepared by aldol reaction of C(3) carbanion of benzodiazepin-2-one with *para*-substituted 2-methyl-cinnamaldehydes. *Syn* and *anti* diastereomeres have been separated by column chromatography and the relative configuration has been determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Dastereoselectivity of hydrogenation of double bond in diastereomeric racemates **3-8** was studied. Rh complexes with achiral (DIPHOS-4) and chiral ligand (CHIRAPHOS) found to be effective catalysts, and diastereomers **9-17** have been prepared. Hydrolysis of racemate **14** afforded 2-benzyloxycarbonylamino-5-(4-chloro-phenyl)-3-hydroxy-4-methyl-pentanoic acid, a first representative of this class of a non-natural  $\alpha$ -amino- $\beta$ -hydroxy- $\gamma$ -methyl carboxylic acid.



**1-8**



**9-17**  
1, 2                    R  
3, 4, 9, 10, 11     -t-Bu  
3, 4, 9, 10, 11     -H  
5, 6, 12, 13, 14    -Cl  
7, 8, 15, 16, 17    -OCH<sub>3</sub>

**STUDY OF ENANTIORECOGNITION MECHANISM ON  
CHIRAL STATIONARY PHASES**

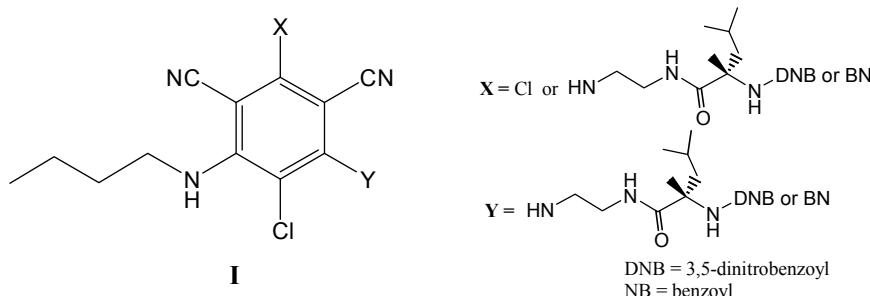
**B33**

Goran LANDEK, Darko KONTREC, Vladimir VINKOVIĆ &  
Vitomir ŠUNJIĆ

Ruder Bošković Institute, Bijenička c. 54, Zagreb, Croatia

The enhanced demand for enantiomerically pure compounds (EPC) has led to the development of a variety of enantioselective separation methods. Nowadays, in the focus of intensive research stays liquid chromatography which uses chiral stationary phases (CSPs). Separation of enantiomers on CSPs is based on various interactions which differ in intensity for the single enantiomers. This effect is named chiral recognition and comprises non-covalent interactions, such as  $\pi-\pi$  interaction, hydrogen-bonding attractions and repulsions, and dipole-dipole stacking. Two complexes formed in the chromatographic column by the above interactions between two enantiomers and CSP differ in stability, they are short-living, and consequently two enantiomers are eluted with different retention times.

Recently we have developed a number of the original brush-type CSPs, consisting of synthetically prepared homochiral molecules covalently bound to silica gel. Here we present the synthesis of the set of model structures general formulae **I**, that imitate the structure of some previously described chiral selectors [1]. Their structure, conformation in solution, and supramolecular complexes formed with selected racemic analytes are studied by combining UV, CD and 2D-NMR spectroscopy. Based on these results, enantioresognition mechanism on the related CSPs is proposed.



[1] D. Kontrec, A. Abatangelo, V. Vinković, V. Šunjić, *Chirality* **13** (2001) 294-301.

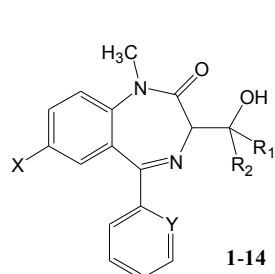
B34

CHIRAL 3-SUBSTITUTED 1,4-BENZODIAZEPINE  
DERIVATIVES AS CATALYSTS IN THE  
ENANTIOSELECTIVE ADDITION OF  
DIETHYLNICKEL TO BENZALDEHYDE

M. MAJERIĆ ELENKOV, Z. HAMERŠAK & V. ŠUNJIĆ

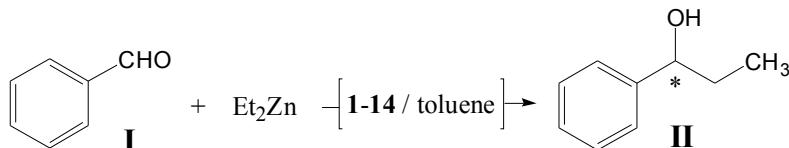
Ruđer Bošković Institute, Bijenička c. 54, 10002 Zagreb

Racemic benzodiazepine derivatives **1-14** were prepared by aldol reaction of 5-phenyl-7-chloro-1-methyl-2,3-dihydro-1H-1,4-benzodiazepine-2-one and its 5-pyrido-7-bromo analogue with verity of aldehydes and ketones followed by chromatographic



	X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
<b>1</b>	Cl	=CH-	H	phenyl		<b>10</b>	Br	=N-	H	phenyl
<b>2</b>	Cl	=CH-	phenyl	H		<b>11</b>	Br	=N-	phenyl	H
<b>3</b>	Cl	=CH-	2-pyridyl	H		<b>12</b>	Br	=N-	CH <sub>3</sub>	phenyl
<b>4</b>	Cl	=CH-	H	2-pyridyl		<b>13</b>	Br	=N-	i-butyl	H
<b>5</b>	Cl	=CH-	H	p-chlorophenyl		<b>14</b>	Br	=N-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>6</b>	Cl	=CH-	CH <sub>3</sub>	fenil						
<b>7</b>	Cl	=CH-	i-butyl	H						
<b>8</b>	Cl	=CH-	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>						
<b>9</b>	Cl	=CH-	t-butyl	H						

separation of diastereomers. Enantio pure compounds **1-14** were obtained either by lipase catalysed kinetic resolution or by HPLC chromatography on chiral stationary phases.



Enantio pure benzodiazepine derivatives **1-14** were used as chiral ligands in the enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde (**I**). The relationship between structure of the ligand and enantioselectivity of the reaction, expressed as enantiomeric (e.e.%) of **II**, will be discussed.

## **PROCESS FOR RACEMIZATION OF OPTICALLY ACTIVE BENZYLYC ALCOHOLS**

**B35**

**Sonja MERKAŠ,<sup>1</sup> Mladen LITVIĆ,<sup>1</sup> Anamarija BARTOLINČIĆ,<sup>1</sup> Ivica CEPANEĆ<sup>1</sup> & Vladimir VINKOVIĆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Belupo, lijekovi i kozmetika d.o.o., Služba istraživanja, Radnička cesta 224, 10000 Zagreb

<sup>2</sup> Institut Ruđer Bošković , Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

The primary reason for increasing usage of enantiomerically pure compounds is their improved interaction with the living body receptors. Therefore there is a continually growing need for the single enantiomer drugs in the global pharmaceutical market. Since asymmetric synthesis is often very demanding, expensive or too inefficient, the search goes on among the methods for resolution of racemates. Among the other alternatives, e.g. SMB chromatography, classical crystallization of diastereomeric salts is still the most prevalent method for separating enantiomers [1]. Resolution is frequently the most advantageous way of getting enantiomerically pure compounds with high enantiomeric purity. This method is limited by the economical and ecological burden of discarding the less desirable enantiomer.

The trend nowadays is to return the unwanted enantiomer, produced in a process of resolving a racemic mixture, back to the process by the optimized method of racemization. Among the others known, commonly used racemization methods are those catalyzed with mineral acids and with transition metal complexes [2,3]. We disclose that in the class of the benzylic alcohol compounds racemization can be affected by being in contact with a solid acid catalyst, particularly ion exchange materials bearing strongly acidic groups. Therefore we chose to use these solid acid catalysts, because they provide simple work-up, low price, minimal corrosion problems, and continued usage.

- [1] A. Collet, Angew. Chem. Int. Ed. **37** (1998) 3239-3241.
- [2] F. F. Huerta, A. B. E. Minidis, J. E. Bäckvall, Chem. Soc. Rev. **30** (2001) 321-331.
- [3] J. H. Koh, H. M. Jeong, J. Park, Tetrahedron Lett. **39** (1998) 5545-5548.

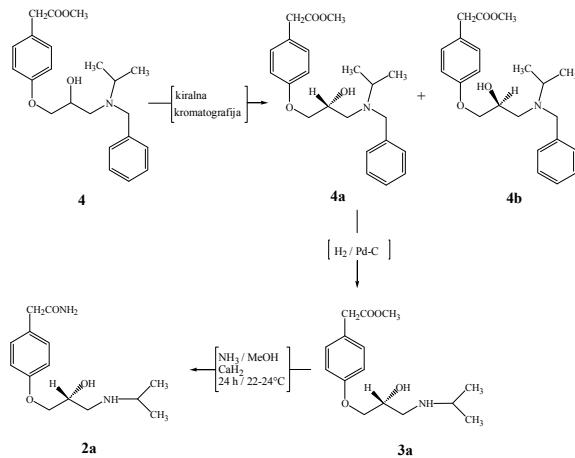
B36

ODJELJIVANJE ENANTIOMERA NEKIH  
ANTIHIPERTENZIJSKIH LIJEKOVA TEKUĆINSKOM  
KROMATOGRAFIJOM POMOĆU KIRALNIH  
NEPOKRETNH FAZA  
ENANTIOMER RESOLUTION OF SOME  
ANTIHYPERTENSIVE DRUGS BY LIQUID  
CHROMATOGRAPHY ON CHIRAL STATIONARY PHASES

Hrvoje MIKULDAŠ, Ivica CEPANEC & Vladimir VINKOVIĆ<sup>1</sup>  
BELUPO lijekovi i kozmetika d.o.o., Služba istraživanja, Radnička c. 224, Zagreb

<sup>1</sup>Institut “Ruđer Bošković”, Laboratorij CATBIO, Bijenička cesta 54, Zagreb

Ispitan je novi postupak sinteze enantiomerno čistih 3-arylksi-1-izopropilamino-2-propanola na primjeru (*R*)-atenolola (**2a**)<sup>1</sup> koristeći preparativnu kromatografiju na kiralnim nepokretnim fazama. Preparativnom kromatografijom na kiralnoj nepokretnoj fazi *Chiralpak AD* odijeljeni su enantiomeri intermedijarnog 1-(*N*-benzil-*N*-izopropil)amino-3-(4-metoksikarbonilmethyl)fenoksiopropan-2-ola (**4**). (*R*)-Enantiomer spoja **4**, nakon optimiranja kromatografskog procesa, izoliran je u iskoristenju od 93,3 % i uz e.v. od 99,4 %. Hidrogenolitičkom debenzilacijom (*R*)-**4a** je preveden u (*R*)-3-[4-(metoksikarbonilmethyl)fenoksi]-1-izopropilaminopropan-2-ol (**3a**), koji je potom amonoliziran do (*R*)-atenolola (**2a**). Iskorištenje reakcija bilo je dobro, a enantiomerna čistoća završnog *R*-atenolola veoma visoka, e.v. 99,0 %.



1. Hrvoje Mikuldaš, Ivica Cepanec, Vladimir Vinković, HR patentna prijava P20020571A (2002), Belupo, d.o.o.

**OVISNOST AKTIVNOSTI I ENANTIOSELEKTIVNOSTI  
BUTIRILKOLINESTERAZE O STRUKTURI ACILNE  
SKUPINE SUPSTRATA**

**B37**

**DEPENDANCE OF BUTYRYLCHOLINESTERASE  
ACTIVITY AND ENANTIOSELECTIVITY ON THE  
SUBSTRATE'S ACYL STRUCTURE**

**Ines PRIMOŽIĆ, Mislav ORŠULIĆ & Srđanka TOMIĆ**

Zavod za organsku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Strossmayerov trg 14, 10000 Zagreb, Hrvatska

Pripravljena su četiri kvaterna estera kinuklidin-3-ola: esteri octene, pivalinske, maslačne i benzojeve kiseline. Resolucijom uz pomoć D- i L-vinske kiseline [1] pripravljeni su enantiomerno čisti (R)- i (S)-kinuklidin-3-ol. Esterifikacijom s odgovarajućim anhidridom te zatim kvaternizacijom s benzil-bromidom pripravljeni su kiralni kvaterni *N*-benzilni esteri.

Pripravljeni esteri poslužili su kao supstrati za butirilkolinesterazu. Ispitana je aktivnost te enantioselektivnost ovog enzima u reakcijama hidrolize navedenih estera u vodenom mediju. Uspoređene su brzine reakcija (S)- i (R)- enantiomera (4 mM koncentracija supstrata) te brzine hidrolize 2 mM otopine (R)-estera i 4 mM racemata. Pokazalo se da su esteri maslačne kiseline najbolji supstrati za enzim te da su (R)-enantiomeri puno bolji supstrati za enzim od (S)-enantiomera. Među (R)-esterima acetat je hidroliziran 7×, pivalat 8×, a benzoat 9× sporije nego (R)-ester maslačne kiseline. Još veća selektivnost pokazala se u slučaju (S)-enantiomera: acetat je hidroliziran 10×, benzoat 32×, a pivalat 103× sporije nego (S)-ester maslačne kiseline. Usporedbom brzina odgovarajućih enantiomera izračunato je da su reakcije brže za 320, 450, 1180 i 4360 puta za (R)-enantiomere estera maslačne, octene, benzojeve odnosno pivalinske kiseline. Nadalje, utvrđeno je da (S)-enantiomeri inhibiraju enzim. Najveća razlika u brzini opažena je pri hidrolizi racemičnog estera benzojeve kiseline: hidroliza se odvijala 5× sporije od hidrolize (R)-enantiomera iste koncentracije.

[1] B. Ringdahl, B. Resul, R. Dahlbom, *Acta Pharm. Suec.* **16** (1979) 281-283.

**B38**

## **EI MS ISTRAŽIVANJE DIARIL SUPSTITUIRANIH PIRIDINA I PIRIMIDINA**

### **EI MS INVESTIGATION OF DIARIL SUBSTITUTED PYRIDINE AND PYRIMIDINE**

**Miroslav BAJIĆ<sup>1</sup>, David W. BOYKIN<sup>2</sup> & Dunja SRZIĆ<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Veterinarski fakultet, Zavod za kemiju i biokemiju, Heinzelova 55, HR-10000 Zagreb

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Georgia State University, Atlanta, Georgia 30303 USA

<sup>3</sup>Institut Ruđer Bošković, P.O.Box 108, Bijenička 54, HR-10002 Zagreb

Male promjene u strukturi, a koje uključuju i razlike u mjestu supstitucije heterocikla, snažno utječu na biološka svojstva diaril piridina i pirimidina kao i mogućnost njihova vezivanja na DNA [1,2]. Utjecaj supstituenta na stabilnost ioniziranih molekula ovih spojeva i procesa cijepanja izazvanih udarom elektron, EI praćena je u spektrometru masa, MS na nizu spojeva:



Diaril supstitucija potiskuje karakteristično cijepanje nesupstituiranih pridina i pirimidina uz gubitake HCN. Fragmentiranje uključuje prvenstveno cijepanje heteroaromatskog prstena i očuvanje veza s fenilom. Ovisnost intenziteta ovih procesa o relativnim odnosima pozicija substituenata s dušikom piridinskog i pirimidinskog prstena osobito je istaknuta kod diaril piridina i može se tumačiti znatnim razlikama u elektronskoj gusoći na pojedinim mjestima piridinskog prstena.

- [1] Kumar, A., Zhao, M., Wilson, W.D., Boykin, D.W., Bioorg. Med. Chem. Lett. **4** (1994) 2913.
- [2] Boykin, D.W., Kumar, A., Bajić, M., Xiao, G., Wilson, W.D., Bioorg. Eur. J. Med. Chem. **32** (1997) 965.

**CRYSTAL STRUCTURE AND CONFORMATIONAL ANALYSIS OF 1-[*N*-(*tert*-BUTOXYCARBONYL)AMINO]-2-HYDROXYMETHYLCYCLOPROPANE-1-CARBOXYLIC ACID**

**B39**

**Mario CETINA<sup>1</sup>, Antonija HERGOLD-BRUNDIĆ<sup>2</sup>, Nenad RAOS<sup>3</sup> & Lora ŽUŽA-MAK<sup>3</sup>**

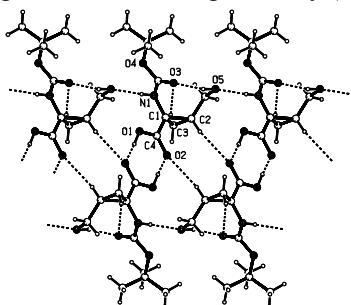
<sup>1</sup>Faculty of Textile Technology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb

<sup>2</sup>Faculty of Science, University of Zagreb, Ulica kralja Zvonimira 8, HR-10000 Zagreb

<sup>3</sup>Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska 2, HR-10000 Zagreb

The compound crystallizes as centrosymmetric hydrogen bonded R<sub>2</sub><sup>2</sup>(8) dimer with O1···O2 distance of 2.621(3) Å and O1–H···O2 angle of 176(1)<sup>o</sup>. The carboxyl dimer exists in a state of disorder [C–O bonds in the carboxyl group are equal in length: C4–O2 = 1.264(2); C4–O1 = 1.258(3) Å]. In the crystal structure was also observed the intramolecular H-bond O5···O3 [2.750(2) Å; 157(3)<sup>o</sup>], and intermolecular H-bond N1···O5 [2.874(3) Å; 174(2)<sup>o</sup>] forming infinite chain along the *b* axis. The intermolecular H-bond C2···O2 [3.395(3) Å; 143(1)<sup>o</sup>] forms ten-membered ring of R<sub>2</sub><sup>2</sup>(10) type, which geometry centre coincides with a crystallographic centre of inversion. The molecules are additionally connected by very weak intermolecular hydrogen bond C3···O3 [3.501(3) Å; 165(1)<sup>o</sup>].

By using the model of overlapping spheres (OS method) for finding the low-energy conformations [1] 25 conformations of the title compound were obtained from the initial structure (minimized crystal conformation). The energy of the initial conformation is 1.2 kJ mol<sup>-1</sup> above the lowest energy conformation, and 15.1 kJ mol<sup>-1</sup> below the highest energy conformation. The crystal and initial conformation differ in the position of the carboxylic group (3.3° and 77.9°, respectively, for O1–C4–C1–N1), while the other torsion angles do not differ significantly (the maximal difference is 21.1°).



*Crystal data:* C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>, M<sub>r</sub> = 231.25, triclinic group P  $\bar{1}$ ; a = 5.812(3), b = 6.324(3), c = 18.323(10) Å,  $\alpha$  = 84.55(4),  $\beta$  = 84.52(3),  $\gamma$  = 71.91(2)<sup>o</sup>; V = 635.7(6) Å<sup>3</sup>; D<sub>x</sub> = 1.208 g cm<sup>-3</sup>; Z = 2; F(000) = 248;  $\mu$  = 0.097 mm<sup>-1</sup>; R = 0.0586; R<sub>w</sub> = 0.1609; S = 0.989; 154 parameters, 3012 independent and 1885 reflections with  $I \geq 2\sigma(I)$  used in the refinement.

[1] Raos, N., J. Comput. Chem. **21** (2000) 1353.

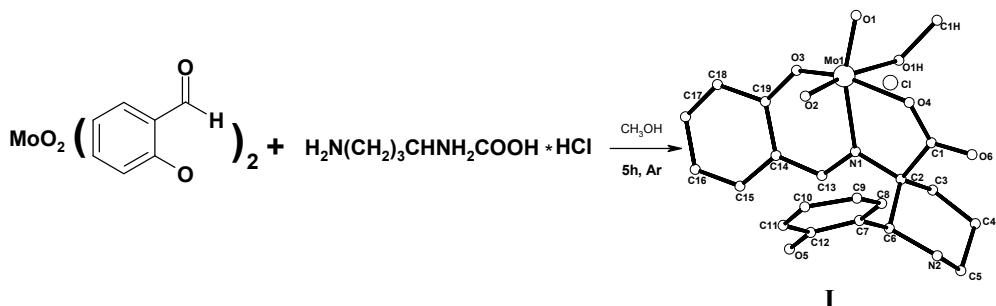
B40

**PRIPRAVA KOMPLEKSA Mo(VI) S DERIVATIMA  
2,5-DIAMINOPENTANSKE KISELINE**  
**SYNTHESIS OF Mo(VI) COMPLEXES WITH DERIVATIVES  
OF 2,5-DIAMINOPENTANOIC ACID**

**Marina CINDRIĆ, Tanja KAJFEŽ & Boris KAMENAR**

Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
kralja Zvonimira 8, 10000 Zagreb

U nastavku istraživanja kompleksnih spojeva molibdena(VI) s biološki važnim molekulama [1] pripredeni su i identificirani kompleksi s derivatima ornitin hidroklorida (2,5-diaminopentanska kiselina). Dobiveni su u reakcijama  $\text{MoO}_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = 3$ -metoksisalicilaldehid, salicilaldehid, 4-(dietilamino)salicilaldehid) i ornitin hidroklorida u suhom metanolu i u atmosferi argona.



Izolirani kompleksi identificirani su na osnovi rezultata kemijske analize, podataka iz infracrvenih spektara, rendgenograma praha i u slučaju kompleksa I i rendgenskom strukturnom analizom. Ustanovljeno je da je ligand vezan na molibden tridentatno tj. preko kisikovih atoma i atoma dušika. Radi se o nestabilnoj supstanciji koja se raspada duljim stajanjem na zraku.

- [1] Cindrić, M., Vrdoljak, V., Strukan, N., Tepeš, P., Novak, P., Brbot-Šaranović, A., Giester, G., Kamenar, B., Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 2128.

**SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF PD(II)  
COMPLEXES WITH DIETHYL [ $\alpha$ -(4-  
BENZENAZOANILINO)-2-HYDROXYBENZYL]  
PHOSPHONATE. DYNAMIC  $^1\text{H}$  NMR STUDY OF  
CYCLOPALLADATION REACTIONS IN N,N-  
DIMETHYLFORMAMIDE.**

**B41**

Manda ĆURIĆ,<sup>[a]</sup> Darko BABIĆ,<sup>[a]</sup> Željko MARINIĆ,  
<sup>[a]</sup> Ljiljana PAŠA-TOLIĆ,<sup>[b]</sup> Vjera BUTKOVIĆ<sup>[a]</sup> & Ljerka TUŠEK-BOŽIĆ<sup>[a]</sup>

[a]Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, HR-10002 Zagreb, Croatia

[b]Pacific Northwest National Laboratory, 902 Battelle Boulevard, Richland WA  
99352, USA

Three new Pd(II) complexes, i.e.  $[\text{PdCl}_2\text{L}]_2$  (**A**),  $\text{PdCl}_2\text{L}_2$  (**B**) and  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\text{L}-\text{H})]_2$  (**C**), each with two diethyl [ $\alpha$ -(4-benzenazoanilino)-2-hydroxybenzyl]phosphonates (**L**) bound to either one or two palladium atoms, are synthesized and characterized by elemental analysis, X-ray powder diffraction, magnetic measurements and by IR, UV/Vis and  $^1\text{H}$  NMR studies. **B** and **C** are additionally characterized by  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR and ES-MS studies.

In DMF solution adducts **A** and **B** undergo spontaneous rearrangement into the cyclopalladated complex **C**. Dynamic  $^1\text{H}$  NMR study of this rearrangement as well as of the reactions of **L** with  $\text{PdCl}_2$  and  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  revealed a complex equilibrium in DMF solutions and enabled the formation mechanism of all involved species to be resolved.

The complex **A** is immediately solvolyzed producing two molecules of intermediate **M**  $[\text{PdCl}_2(\text{L})(\text{DMF})]$ . **M** was also the first intermediate in the reaction of **L** with  $\text{PdCl}_2$ . Once present in concentration above  $10^{-5}$  mol dm $^{-3}$  **M** dimerizes very fast into chloro-bridged dimer  $[\text{PdCl}(\mu\text{-Cl})(\text{L})]_2$  (**D**) which undergoes cyclopalladation and converts into the complex **C**. The formation of **C** from the intermediate **D** is clearly demonstrated by the concentration dependence of the cyclopalladation reaction which has order greater than one. Chloride ions, released by cyclopalladation, react with **D** by splitting chloro-bridge and binding to metal atoms to produce byproduct  $[\text{PdCl}_3(\text{L})]^-$  (**T**). The same species (**T**) are formed in the reaction of **L** with  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  whereby a chloride ion is replaced by the ligand **L**.

The complex **B** undergoes similar, but slower, solvolytic reaction producing **M** and **L** while further reaction steps are identical as in the solvolysis of **A**.

**B42**

**SYNTHESIS OF SPIN LABELLED PEPTIDOGLYCAN  
MONOMER AND ESR STUDY OF INTERACTIONS  
WITH LIPOSOMES**

**Ruža FRKANEC<sup>1</sup>, Vesna NÖTHIG LASLO<sup>2</sup>, Krunoslav MIROSAVLJEVIĆ<sup>2</sup>  
& Jelka TOMAŠIĆ<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Immunology, P.O.Box 266, 10 000 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Institute «Ruđer Bošković», Bijenička 54, Zagreb, Croatia

Application of liposomes in immunology and particularly those relating to vaccines have demonstrated that liposomes may have considerable practical utility as carriers of antigens and adjuvants. Our studies concern two groups of immunomodulators as potential adjuvants, peptidoglycan monomer (PGM, GlcNAc-MurNAc-L-Ala-D-*iso*Gln-*meso*DAP(ωNH<sub>2</sub>)-D-Ala-D-Ala) the natural compound originating from the *B. varicatum* peptidoglycan and synthetic adamantyltripeptides D- and L-(adamant-2-yl)-Gly-L-Ala-D-*iso*Gln. We have been examining their encapsulation into liposomes with the aim to increase and optimize their therapeutic effect. The preliminary results showed that encapsulation of PGM and AdTP2 in liposomes improved their adjuvant effect.

In order to study the possible interactions between the incorporated peptides and lipid bilayers the electron spin resonance (ESR) was used. ESR is a spin labeling technique, which is based on dynamic sensitivity of the nitroxide label to the time-scale of rotational motions of lipids and proteins in biological membrane. The nitroxide is introduced as a reporter group in examined molecules. For this purpose the PGM was spin labelled at ω-amino group of the *meso*-diaminopimelic acid (SL-PGM). It was prepared by condensation of unprotected peptidoglycan monomer and symmetrical anhydride of 3-carboxy-proxyl molecules. Two type of studies of the SL-PGM were carried out:

- a) ESR study of spin labelled PGM at different pH and different temperature. The results showed that SL-PGM undergoes a conformational changes at about 300 K.
- b) The study of possible interactions of SL-PGM and lipid membranes. SL-PGM was incorporated into large, multilamellar, negatively charged liposomes. ESR spectra demonstrated there are no interactions between spin labelled PGM and lipid bilayer in liposome.

**STRUKTURNA ISTRAŽIVANJA NOVOG BIOLOŠKI AKTIVNOG PIRIMIDINSKOG NUKLEOZIDA**  
**STRUCTURAL STUDIES ON A NOVEL BIOLOGICALLY ACTIVE PYRIMIDINE NUCLEOSIDE**

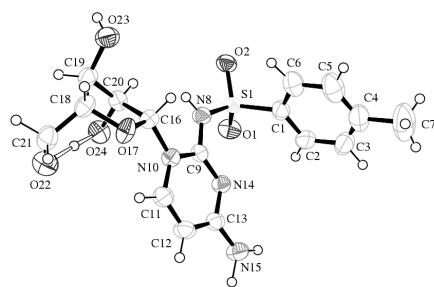
**B43**

Aleksandar VIŠNJEVAC,<sup>1</sup> Marija LUIĆ,<sup>1</sup> Irena KRIZMANIĆ<sup>2</sup> & Biserka ŽINIĆ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut "Ruđer Bošković", Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

<sup>2</sup> HERBOS Kemijska industrija, Obrtnička 17, 44000 Sisak

Modificirani nukleozidi predmetom su brojnih istraživanja zbog moguće uloge enzimskih inhibitora, što rezultira antitumorskim [1] i antivirusnim [2] djelovanjem. Sulfonamidna skupina R<sub>1</sub>SO<sub>2</sub>-NHR<sub>2</sub> čest je farmakofor u različitim biološki aktivnim molekulama.[3] U ovom radu određena je molekularna i kristalna struktura 4-imino-N<sup>2</sup>-tosilamino-1-(β-D-arabinofuranozil)pirimidina (**1**) i provedena konformacijska analiza. Bezbojni kristali oblika prizme dobiveni su laganim otparavanjem metanola na sobnoj temperaturi. Spoj kristalizira u necentrosimetričnoj heksagonalnoj prostornoj grupi *P*6<sub>1</sub>22 s dimenzijama jedinične celije *a* = 15.3746(6) i *c* = 27.6906(8). Arabinozni prsten pokazuje <sup>2</sup>E konformaciju, a orijentacija oko glikozidne veze je *anti*. Potvrđena je β-konformacija nukleozidne jedinice položajem nukleobaze na C1' atomu, a na atomu C4' određena je *R* apsolutna konfiguracija metodom rendgenske strukturne analize. Kristalno pakiranje karakterizirano je brojnim međumolekularnim vodikovim vezama. Primijećena je "kratka" asimetrična unutarmolekularna vodikova veza O5'-H○○○O2'. Rezultati rendgenske strukturne analize uspoređeni su s NMR podacima.



Slika 1. ORTEP prikaz strukture spoja **1**

- [1] a) MacCoss, M., Robins, M. J. *Chemistry of Antitumor Agents*, Wilman, D. E. V. Ed., Blackie and Son: U. K. 1990, str. 261. b) Robins, R. K., Kinin, G. D. *ibid.* str. 299.
- [2] Robins, R. K., Revankar, G. R. *Antiviral Drug Development*, De Clercq, E., Walker, R. T., Eds. Plenum Press, New York, 1988, str. 11.
- [3] a) Lendnicer, D., Mitscher, L. D. *The Organic Chemistry of Drug Synthesis*, Vol. 1, John Wiley: New York, 1977, str. 120-132. b) Raju, B., Wu, C., Kois, A., Verner, E. J., Castillo, R., Okun, I., Stavros, F. D., Chan, M.F. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **6** (1996) 2651, kao i literaturni navodi citirani u ovom članku.

B44

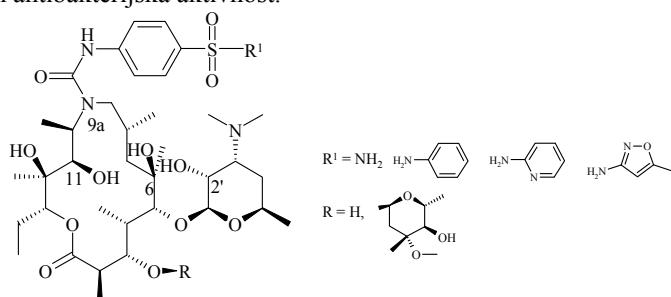
SINTEZA I AKTIVNOST 9a-N-[N'-[4-(SULFO-NIL)FENILKARBAMOIL]} DERIVATA 9-DEOKSO-9-DIHIDRO-9a-AZA-9a-HOMOERITROMICINA A I 5-O-DESOZAMINIL-9-DEOKSO-9-DIHIDRO-9a-AZA-9a-HOMOERITRONOLIDA A  
SYNTHESIS AND ACTIVITY OF 9a-N-[N'-[4-(SULFONYL)PHENYLCARBAMOYL]} DERIVATIVES OF 9-DEOXO-9-DIHYDRO-9a-AZA-9a-HOMOERYTHROMYCIN A AND 5-O-DESOZAMINYL-9-DEOXO-9-DIHYDRO-9a-AZA-9a-HOMOERYTHRONOLIDE A

Mirjana BUKVIĆ KRAJAČIĆ, Nedjeljko KUJUNDŽIĆ,

Biserka METELKO & Karmen BRAJŠA

PLIVA d.d., Istraživanje i razvoj, Prilaz baruna Filipovića 25, 10000 Zagreb

U okviru radova na sintezi novih, biološki aktivnih supstancija iz reda azalida, sintetizirani su 9a-N-[N'-[4-(sulfonil)fenilkarbamoil]} derivati 9-deokso-9-dihidro-9a-aza-9a-homoeritromicina A i 5-O-desozaminil-9-deokso-9-dihidro-9a-aza-9a-homoeritronolida A i ispitana im antibakterijska aktivnost.



1

Pripravljeni su tako da su se prvo reakcijom 9-deokso-9-dihidro-9a-aza-9a-homoeritromicina A i 5-O-desozaminil-9-deokso-9-dihidro-9a-aza-9a-homoeritronolida A s 4-(klorsulfonil)- fenilizocijanatom sintetizirani 9a-N-[N'-(4-klorsulfonilfenilkarbamoil)] derivata 9-deokso-9-dihidro-9a-aza-9a-homoeritromicina A i 5-O-desozaminil-9-deokso-9-dihidro-9a-aza-9a-homoeritronolida A, a ovi zatim podvrgnuti reakciji s amonijakom i različitim aminima. Minimalne inhibitorne koncentracije ovih supstancija na *Streptococcus pneumoniae* iznosile su 0,5 do 8,0 µg/ml, a na sojeve *Streptococcus pyogenes* 2 do 8 µg/ml. Neki od ovih spojeva pokazali su antimikrobnu aktivnost na sojevima *S. pyogenes* inducibilne rezistencije (MIK 2 µg/ml). Na sojevima *S. pyogenesa* sa intrinzičnom rezistencijom na makrolide, linkozamide i streptogramine (iMLS), MIK vrijednosti kretale su se od 2 do 4 µg/ml.

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL EVALUATION OF  
NOVEL PYRIMIDINE AND PURINE DERIVATIVES OF  
*L*-ASCORBIC ACID

B45

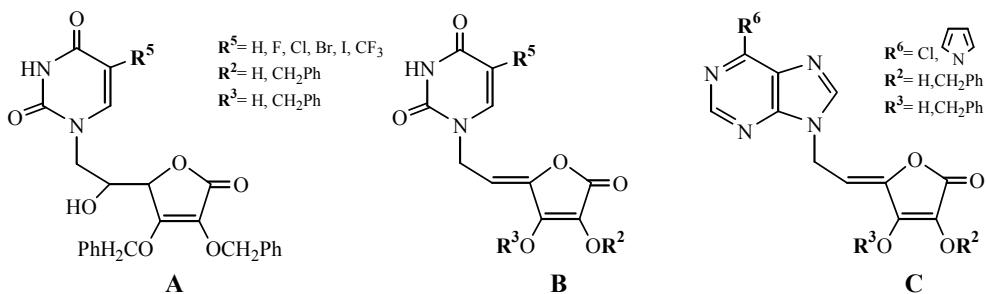
T. GAZIVODA<sup>1</sup>, S. PREKUPEC<sup>1</sup>, A. NAGL<sup>2</sup>, M. CETINA<sup>2</sup>, J. BALZARINI<sup>3</sup>,  
E. DE CLERCQ<sup>3</sup>, M. MINTAS<sup>1</sup> & S. RAIĆ-MALIĆ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Croatia; <sup>2</sup>Laboratory of General and Inorganic Chemistry, Faculty of  
Textile Technology, University of Zagreb, Croatia; <sup>3</sup>Rega Institute for Medical Research,  
Katholieke Universiteit, Leuven, Belgium

The pyrimidine derivatives of 2,3-*O,O*-dibenzyl-4,5-didehydro-5,6-dideoxy-*L*-ascorbic acid (**A**) and 2,3-*O,O*-dibenzyl-6-deoxy-*L*-ascorbic acid (**B**) were synthesized by Vorbrüggen condensation of uracil and its 5-substituted derivatives with 5,6-*O,O*-diacetyl-2,3-*O,O*-dibenzyl-*L*-ascorbic acid and 4-(5,6-epoxypropyl)-2,3-*O,O*-dibenzyl-*L*-ascorbic acid, respectively. The purine derivatives of *L*-ascorbic acid (**C**) were obtained by condensation of the purine ring with 5-*O*-acetyl-6-bromo-2,3-*O,O*-dibenzyl-*L*-ascorbic acid. Debenzylation of 2,3-*O,O*-dibenzyl derivatives of *L*-ascorbic acid with boron trichloride gave mono- and/or dihydroxy derivatives (**B** and **C**).

The stereostructures of compounds 2,3-*O,O*-dibenzyl-5,6-*O,O*-isopropylidene-*L*-ascorbic acid and 2,3-*O,O*-dibenzyl-6-*O*-tosyl-*L*-ascorbic acid were established by its X-ray structural analysis. The absolute configuration of the carbon atoms C4 and C19 in both structures were determined to be *R* and *S*.

Of all compounds in the series 5-fluoro-4,5-didehydro-5,6-dideoxy-*L*-ascorbic acid showed the most significant antitumor activities against leukemia L1210/0 ( $IC_{50} = 1.4 \mu\text{g/mL}$ ) and murine mammary carcinoma cells FM3A/0 ( $IC_{50} = 0.78 \mu\text{g/mL}$ ). It inhibits selectively the L1210/0 and FM3A/0 tumor cells but not the other ones.<sup>1,2</sup>



[1] S. Raić-Malić et al; *J. Med. Chem.*, 1999, 42, 2673-2678. [2] ibid., 2000, 43, 4806-4811

B46

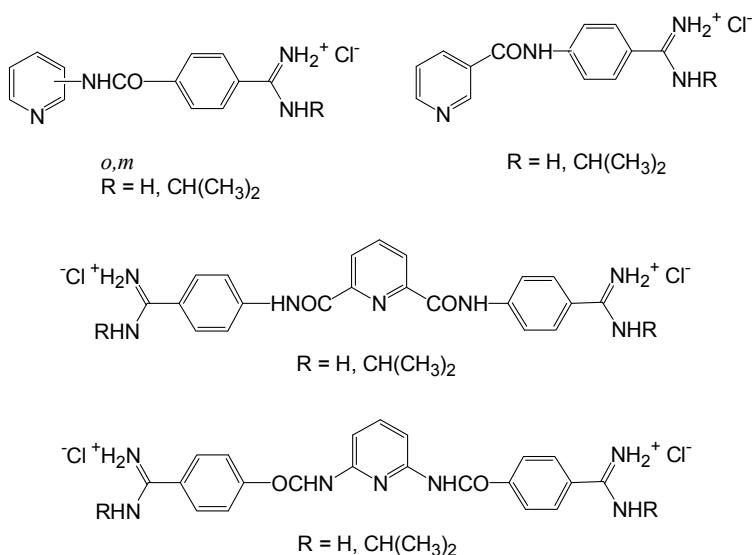
## SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF NEW HETEROCYCLIC AMIDINES

Ivana JARAK & Grace KARMINSKI-ZAMOLA

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Organic Chemistry,  
Marulićev trg 20, 10000 Zagreb

Amidino-substituted amides exhibit various biological activities, among others anti-cancer and anti-bacterial activity [1] [2].

Therefore, we prepared some new benzoamidino substituted amides of pyridine series by multistep synthesis, using the Pinner reaction to convert cyano to amidino group. Biological activities of some of the prepared compounds were determined. In order to improve biological activities all the prepared compounds were methylated on pyridine nucleus using methyl-iodide.



[1] Cozzi, P., Farmaco, **55** (2000) 168.

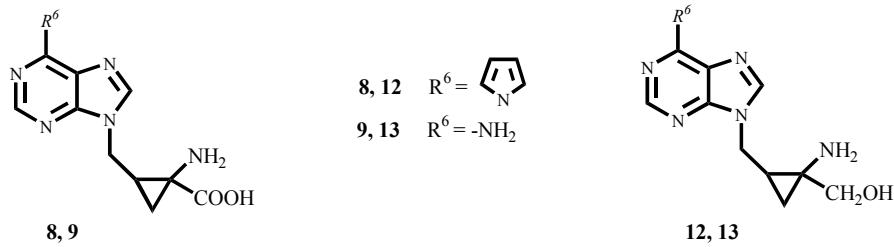
[2] Wang, L., Carrasco, C., Kumar, A., Stephens, C. E., Boykin, D. W., Biochemistry, **40** (2001) 2511.

SYNTHESIS, STRUCTURAL STUDIES AND  
BIOLOGICAL EVALUATION OF THE PURINE  
SUBSTITUTED 1- AMINOCYCLOPROPANE-1-  
-CARBOXYLIC ACIDS AND 1-AMINO-1-  
-HYDROXYMETHYLCYCLOPROPANES

Vedran KRIŠTAFOR,<sup>a</sup> Zoran DŽOLIĆ,<sup>a</sup> Mario CETINA,<sup>b</sup> Ante NAGL,<sup>b</sup>  
Antonija HERGOLD-BRUNDIĆ,<sup>c</sup> Draginja MRVOŠ-SERMEK,<sup>c</sup> Thomas  
BURGEMEISTER,<sup>d</sup> Mira GRDIŠA,<sup>e</sup> Neda SLADE,<sup>e</sup> Krešimir PAVELIĆ,<sup>e</sup>  
Jan BALZARINI,<sup>f</sup> Erik DE CLERCQ<sup>f</sup> & Mladen MINTAS<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Croatia; <sup>b</sup> Faculty of Textile  
Technology, University of Zagreb, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Croatia; <sup>c</sup> Laboratory of  
General and Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Zvonimirova 8,  
10000 Zagreb, Croatia; <sup>d</sup> Institute of Organic Chemistry, Central Analytical Department,  
University of Regensburg, Universitätsstr. 31, 93040 Regensburg, Germany; <sup>e</sup> Division of  
Molecular Medicine, Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54, P. O. Box 1016, 10001  
Zagreb, Croatia; <sup>f</sup> Rega Institute for Medical Research, Katholieke Universiteit Leuven,  
Minderbroedersstraat 10, B-3000 Leuven, Belgium.

The novel purine derivatives of 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid (**8** and **9**) and 1-amino-1-hydroxymethylcyclopropane (**12** and **13**) with methylene spacer between the base and the cyclopropane ring were prepared by multistep synthetic route involving alkylation of adenine and 6-(*N*-pyrrolyl)purine with 2-hydroxymethyl-1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid derivative **3** as a key reaction. The *N*-9 substitution of the purine ring and the *Z*-configuration of the cyclopropane ring in **4-13** were deduced from their <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra by analyses of chemical shifts, H-H coupling constants and connectivities in two-dimensional homo- and heteronuclear correlation spectra. An unequivocal proof of the stereostructure of **1**, **4** and **5** was obtained by their X-ray structure analysis. The novel compounds were evaluated on cytostatic and antiviral activities in several cell lines. The 6-(*N*-pyrrolyl)purine derivative of 1,2-aminocyclopropane alcohol **12** exhibited a more pronounced inhibitory activity against the proliferation of cervical carcinoma (HeLa) and human fibroblast (WI-38) cells than other types of tumor cell lines. None of the compounds showed inhibitory activities against cytomegalovirus, varicella-zoster virus or other viruses.



B48

## SYNTHESIS AND BIOLOGICAL EVALUATION OF FLUORINATED AND IODINATED PURINE ACYCLIC NUCLEOSIDE ANALOGUES

S. PREKUPEC<sup>1</sup>, T. GAZIVODA<sup>1</sup>, S. RAIĆ MALIĆ<sup>1</sup>, J. BALZARINI<sup>2</sup>,  
E. DE CLERCQ<sup>2</sup> & M. MINTAS<sup>1</sup>

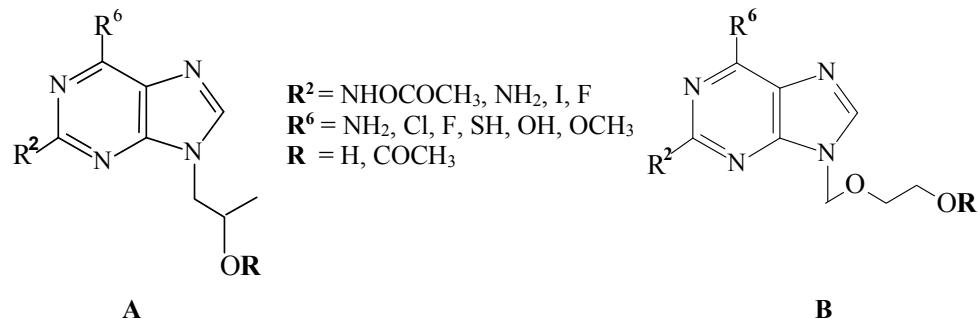
<sup>1</sup> Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
University of Zagreb, Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> Rega Institute for Medical Research, Katholieke Universiteit, Leuven,  
Minderbroedersstraat 10, Leuven, Belgium

Gene therapy (*suicide gene therapy*) is a method which uses herpes simplex virus thymidine kinase (**HSV-1 TK**) and prodrug (ganciclovir-GCV) combination for the treatment of cancer. That approach has been successfully applied for the treatment of bone marrow transplantation and for patients who developed lymphomas. However, one of the limitations of this method is ganciclovir resistance to cytomegalovirus infections that frequently occur in allo-BMT patients.

It was found that acyclic nucleoside analogues with 9-(2-hydroxypropyl)<sup>1</sup> and 9-(2-hydroxyetoxymethyl) side chain act as fraudulent substrates for **HSV-1 TK**. The main goal of this study is to synthesize the new acyclic nucleosides as prodrugs which could find a successful application in gene therapy of cancer. The synthesis of the new acyclic nucleoside analogues (**A** and **B**) and their evaluation on cytostatic activities is presented here.

The novel compounds were evaluated against: murine leukemia (L1210/0), murine mammary carcinoma (FM3A) and human T-lymphocytes (Molt4/C8 and CEM/0). Acetylated acyclic nucleosides containing iodine and chlorine in the positions 2 and 6, respectively, exhibit marked inhibitory effects against malignant tumor cell lines: L1210/0, Molt4/C8 and CEM/0.



[1] P. Pospisil, B. D. Pilger, P. Schelling, C. Wurth, L. Scapozza, G. Folkers, M. Pongračić, M. Mintas and S. Raić-Malić, *Helv. Chim. Acta*, **85**, (2002) in press.

**BIOKEMIJSKE PROMJENE U SKELETNIM MIŠĆIMA I  
MIOKARDU KOD SMANJENOGL UNOSA PROTEINA** B49  
**THE BIOCHEMICAL CHANGES IN SKELETAL AND  
HEART MUSCLES BY DIETARY PROTEIN RESTRICTION**

**Lejla BEGIĆ & Selma BERBIĆ**

Univerzitet u Tuzli, Medicinski fakultet, Univerzitetska 1, 75000 Tuzla, BIH

Proteini iz hrane služe kao energetski izvor i kao izvor aminokiselina koje učestvuju u izgradnju proteina tkiva. Producena neproteinska ishrana slična je polaganom gladovanju. Za održavanje normalnih metaboličkih i fizioloških procesa umjesto proteina koriste se karbohidrati, koji štede tjelesne proteine. Kao posljedica neadekvatnog unosa proteina putem hrane smanjuje se tjelesna težina i težina mišića, a usporava sinteza mišićnih proteina. Cilj naših istraživanja je utvrditi efekat neproteinske ishrane na energetski metabolizam u funkcionalno različitim mišićima pacova: m.soleusu (spori oksidativni tip), m.semimembranosusu (brzi glikolitički tip) i srčanom mišiću (spori oksidativni tip). Glavni energetski izvor za refosforilaciju ADP i kreatin fosfata u brzim glikolitičkim mišićima je glikoliza, a u crvenim, tj.sporim oksidativnim mišićima je oksidativna fosforilacija.

Za eksperimente su korišteni muški albino pacovi CFY soja teški od 210 do 250 g. Eperimentalna grupa je dobijala hranu bez proteina 10, 21 i 42 dana. Nakon ovih perioda izvršena je dekapičacija životinja i preparacija m.soleusa, m.semimembranosusa i srčanog mišića. U navedenim mišićima spektrofotometrijski je određen nivo laktat dehidrogenaze, laktata, kreatin fosfata i adenin nukleotida.

Težina životinja se smanjila za 12% nakon 10 dana neproteinske ishrane , a za 40% nakon 42 dana. Nakon produžene neproteinske ishrane najviše se smanjila težina m.semimembranosusa, za 50%. Aktivnost laktat dehidrogenaze u skeletnim mišićima je signifikantno povišena tokom eksperimenta. Nivo kreatin fosfata m. semimembranosusa značajno je povišen čak i nakon tri nedelje ishrane bez proteina. Ove promjene nisu uočene u drugim mišićima. Nivo ATP u m.soleusu blago je snižen, dok se u srčanom mišiću sadržaj visokoenergetskih fosfata nije mijenjao. Tokom produžene neproteinske ishrane u svim mišićima je povišena koncentracija laktata, a što je posebno izraženo u srčanom mišiću.

Rezultati pokazuju da su moguće početne promjene energetskog statusa u mišićima uglavnom kompenzirane nakon tri nedelje neadekvatne ishrane. Odgovarajući energetski status u uslovima produžene neproteinske ishrane održava se intenzivnijim anaerobnim metabolizmom u oksidativnim skeletnim mišićima i srčanom mišiću.

**B50**

**EKSPRESIJA H75W TAČKASTE MUTANTE  
ČOVJEČIJEG STEFINA B U *E.COLI*; PURIFIKACIJA I  
CD SPEKTRI**

**EXPRESSION OF H75W SITE-SPECIFIC MUTANT HUMAN  
STEFIN B IN *E.COLI*; PURIFICATION AND CD SPECTRA**

**Selma BERBIĆ<sup>1</sup>, Aida KRIJEŠTORAC<sup>1</sup>, Manca KENIG<sup>2</sup>, Lejla BEGIĆ<sup>1</sup> &  
Eva ŽEROVNIK<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Univerzitet u Tuzli, Medicinski fakultet, Univerzitetska 1, 75 000 Tuzla, Bosna i  
Hercegovina

<sup>2</sup> Odsjek za biokemiju i molekularnu biologiju, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1 000  
Ljubljana, Slovenija

Čovječiji stefin B je 11 kDa jednolančani protein, koji se sastoji iz 98 aminokiselinskih ostataka. Monomerni oblik čovječijeg stefina B djeluje kao intracelularni inhibitor lizosomskih cisteinskih proteinaza. Novija istraživanja pokazuju da bi mogao imati važnu fiziološku ulogu u centralnom nervnom sistemu. Mutacijom izazavani nedostatak čovječijeg stafina B uzrokuje progresivnu mioklonsku epilepsiju (EPM1), ataksiju i apoptozu granulocita cerebelluma. Čovječiji stefin B može reverzibilno dimerizirati. U novije vrijeme, *in vitro* eksperimentima je dokazano da može graditi amiloidne fibrile [1]. Stvaranje dimera moglo bi predstavljati način regulacije aktivnosti ovog inhibitora u *in vivo* uslovima.

Da bismo istražili proces reverzibilne tvorbe dimera čovječijeg stefina B, metodom genetskog inženjerstva, pripremili smo mutante čovječijeg stafina B koje pokazuju smanjenu tendenciju ka dimerizaciji. Jedna od njih je tačasta H75W mutanta čovječijeg stefina B.

Mutageneza je izvedena PCR reakcijom. Za pripremu mutante H75W korišten je mutageni *primer* ( 5'-CCAGTCTCTGCCGTGGGAGAACAAACCGCTG-3'), SB3 for *primer* i stefin B kao kalup. Produkt veličine 100 bp korišten je kao *primer* u drugom krugu PCR reakcije, zajedno s SB3 back *primerom*. Gen za H75W mutantu čovječijeg stefina B ugrađen je u pET11a ekspresijski vektor, koji je transformiran i umnožen u BL21(DE3)pLysS lozi *E.coli*. Iz ćelijskog lizata mutanta je prečišćena postupkom koji je uključivao gelske filtracije na Sephadryl 200 i Sephadryl 100, kod pH 6,3. Za dodatno prečišćavanje primjenili smo kationsku ionoizmjerenjivačku hromatografiju na SP Sepharose Fast Flow kod pH 6,05. Čistoću mutantnog proteina provjerili smo metodom SDS-PAGE. Daljni i bližnji UV CD spektar pokazali su da je mutanta pravilno svijena i da su njene sekundarna i tercijarna struktura slične onima stefina B, pa se kao takva može koristiti za dalja istraživanja stabilnosti i dimerizacije.

[1] Žerovnik, E., Pompe-Novak, M., Škarabot, M., Ravnikar, M., Mušević, I., Turk, V., BBA **1594** (2002) 1.

**IZOLACIJA PRIRODNIH SPOJEVA IZ TISE (*Taxus baccata*)**

**B51**

**ISOLATION OF NATURAL COMPOUNDS FROM YEW NEEDLES (*Taxus baccata*)**

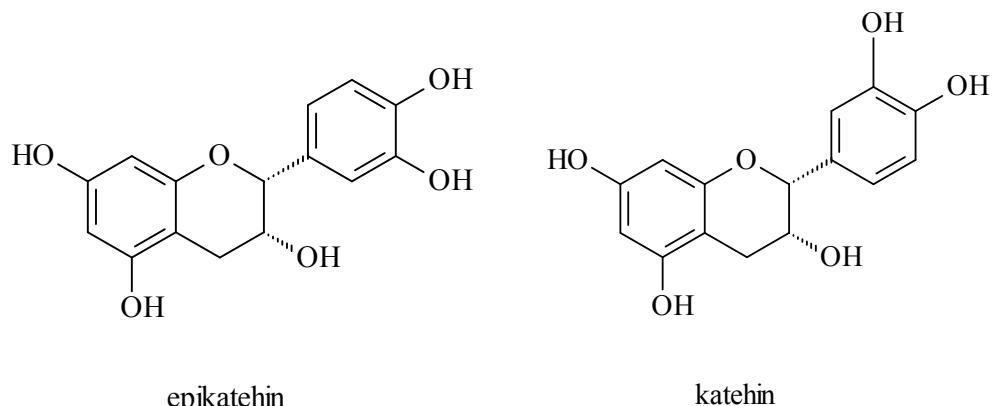
**Antun KUČAK, Adriana DIJANOŠIĆ & Lidija BRODAR**

Rudarska i kemijska škola, Hallerova aleja 3, 42 000 Varaždin

Taksol je prirodan spoj koji se može izolirati iz različitih dijelova tise (*Taxus baccata* L.). Tisa sadrži i mješavinu alkaloida koja se naziva taksin, kao i diterpene (uključujući taksol), lignine, tanine i rezine. Taksol zaustavlja diobu stanica.

Problemi u istraživanju djelovanja taksola povezani su s poteškoćama oko izolacije spoja. Količina taksola u tisi je niska, a ekstrakcija je komplikirana i skupa. Količina taksola potrebna za liječenje jednog pacijenta zahtjeva preradu šest stoljetnih stabala tise. Stoga istraživači diljem svijeta nastoje pronaći druge izvore taksona i srodnih spojeva. Jedna od mogućnosti je i industrijska sinteza. Trenutno se proučava jedan polusintetski oblik molekule. Da bi se proizvela takva polusintetska molekula, aktivne tvari iz iglica tise kemijski se tretiraju da bi nastao taksol.

Dijelovi tise sadrže mješavinu alkaloida koja se naziva taksin, u koje ubrajamo i alkaloide katehin i epikatehin. Sadrži i diterpene (uključujući i taksol), lignine, tanine i rezine. Cilj je projekta izolacija aktivnih tvari iz tise. Izolirali smo katehin i epikatehin, alkaloide iz iglica tise. Katehin i epikatehin spadaju u aktivne tvari iz kojih se kemijskim tretiranjem može dobiti taksol.



**B52**

**KEMIJSKI SASTAV I ANTIOKSIDACIJSKA SVOJSTVA  
ETERIČNOG ULJA MRAVINCA**  
**CHEMICAL COMPOSITION AND ANTIOXIDATIVE  
PROPERTIES OF OREGANO ESSENTIAL OIL**

**Mladen MILOŠ, Ani RADONIĆ & Tea KULIŠIĆ**

Zavod za organsku kemiju, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, N. Tesle 10,  
21000 Split, Hrvatska

Kao inhibitori lipidne oksidacije hrane najčešće se koriste sintetski antioksidansi butil-hidroksianisol (BHA) i butil-hidroksitoluen (BHT) za koje se sumnja da imaju nepoželjan učinak na ljudsko zdravlje. U skladu sa svjetskim trendom povratka prirodnom načinu života, sve je veći interes za pronaalaženje neotrovnih prirodnih spojeva koji posjeduju antioksidacijska svojstva. Izvor takvih spojeva je i aromatično i začinsko bilje. Antioksidacijski učinak različitih ekstrakata i isparljivih sastojaka (eteričnih ulja) aromatičnog bilja povezuje se sa prisutnošću polifenolnih i fenolnih spojeva, odnosno njihovih hidroksilnih funkcionalnih skupina.

Mravinac (origano, *Origanum vulgare* L., *ssp. hirtum*) je začinska biljka koja samoniklo raste u Dalmaciji. Eterično ulje mravinca je bogato fenolnim spojevima te je realno bilo očekivati da pokazuje antioksidacijsku aktivnost. Iz najsvježije literature je vidljivo da postoji stalni interes za istraživanjima antioksidacijskih svojstava mravinca, posebno različitih ekstrakata, a u znatno manjoj mjeri eteričnog ulja.

Eterično ulja mravinca izolirano je vodenom destilacijom uz istovremenu ekstrakciju pentanom u modificiranoj aparaturi po Clevenger-u. Frakcioniranjem ulja kromatografijom na stupcu dobivene su dvije frakcije različite polarnosti: ugljikovodična frakcija i frakcija oksidiranih spojeva. Fenolni spojevi izdvojeni su iz ulja ekstrakcijom. Analiza kompletног eteričnog ulja, kao i izdvojenih frakcija, provedena je vezanim sustavom plinska kromatografija-masena spektrometrija (GC/MS). Antioksidacijska svojstva kompletног eteričnog ulja i pojedinih frakcija ispitana su spektrofotometrijskim metodama izbjeljivanja β-karotena (BCBT) [1], deaktiviranja slobodnih radikala (DPPH) [2] i metodom s tiobarbiturnom kiselinom (TBARS) [3].

- [1] Pratt, D. E., Autoxidation in Food and Biological Systems, Plenum Press, New York, 1980, str. 295-365.
- [2] Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., Berset, C., Lebensm. Wiss. Technol. 28 (1995) 25.
- [3] Ruberto, G., Baratta, M.T., Food Chemistry 69 (2000) 167.

**ODREĐIVANJE METILGLIOKSALA U SERUMU**  
**ASSAY OF METHYLGLOXAL IN SERUM**

**B53**

**Ina NEMET<sup>1</sup>, Lidija VARGA-DEFTERDAROVIĆ<sup>1</sup>, Zdenka TURK<sup>2</sup> &  
Štefica HORVAT<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institut Ruder Bošković, Bijenička 54, Zagreb

<sup>2</sup>Sveučilišna klinika za dijabetes, endokrinologiju i bolesti metabolizma Vuk Vrhovac, Dugi dol 4A, Zagreb

Metilglioksal ( $\alpha$ -oksoaldehid) je pronađen u svim živim stanicama, od bakterijskih do humanih, ali njegova uloga u metaboličkoj mreži, unatoč više od jednog stoljeća istraživanja, i dalje je nepoznanica.

Metilglioksal kao fiziološki metabolit nastaje većinom enzimski i/ili neenzimski iz međuproducta glikolize: dihidroksiacetonfosfata i D-gliceraldehid-3-fosfata. Znatno povećanje njegove koncentracije u krvi povezano je s diabetes mellitusom, bolest koju prati abnormalni metabolizam ugljikohidrata. Zbog svoje izrazite reaktivnosti stupa u interakcije s različitim spojevima unutar i izvan stanice, kao što su slobodne aminokiseline, nukleinske kiseline, a ponajprije proteinima, što se povezuje s komplikacijama koje prate šećernu bolest (neuropatija, retinopatija, katarakt, nefropatija i arterioskleroza).

Bez sumnje, najveća prepreka u razumjevanju postojanja (i funkcije) metilglioksalu u biološkim sustavima je nedostatak metoda za njegovo mjerjenje. Tradicionalno se metilglioksal određivao derivatizacijom 2,4-dinitrofenilhidrazinom, sa ili bez kromatografskog razdvajanja dobivenog dihidrazona (osazona) uz spektrofotometrijsku detekciju. Glavni nedostatak ovih metoda je mogućnost nastanka istog osazona iz mnogih drugih spojeva prisutnih u biološkim sustavima (gliceraldehida, gliceraldehid-3-fosfata, dihidroksiacetonfosfata). Metode koje uključuju ispitivanje metilglioksala prevođenjem istog do kinoksalina derivatima 1,2-diaminobenzena pokazali su zasad najbolje rezultate. Problem predstavlja veliki broj stupnjeva obrade uzorka i neusklađenost dobivenih rezultata u različitim istraživačkim grupama.

U okviru našeg rada na pronalaženju jednostavnije metode, navodimo jednostavni postupak mjerjenja koncentracije metilglioksala u humanom serumu. Metoda se temelji na prevođenju metilglioksala u 2-metil-6,7-dimetoksikinoksalin reakcijom s 1,2-diamino-4,5-dimetoksibzenom. Kao unutarnji standard upotrebljen je 2,3-dimetil-6,7-dimetoksikinoksalin. Mjerjenje je provedeno tekućinskom kromatografijom visokog učinka (HPLC) uz UV detekciju.

**B54**

**KRISTALIZACIJA I PUT KA STRUKTURI S-LAYER  
PROTEINA SBSC IZ BACILLUS  
STEAROTHERMOPHILUS**

**CRYSTALLIZATION AND CRYSTALLOGRAPHIC WORK  
ON SBSC, AN S-LAYER PROTEIN FROM BACILLUS  
STEAROTHERMOPHILUS**

**Tea PAVKOV & Walter KELLER**

Institute of Chemistry - Structural Biology Group, Karl-Franzens-University Graz,  
Heinrichstrasse 28, 8010 Graz, Austria; <http://PhysChem.kfunigraz.ac.at/sb/>

Crystalline bacterial surface layers (S-layers) represent the outermost cell-envelope component of many prokaryotes and are arranged in arrays with defined pore size. S-layer technology provide new approaches for biotechnology, biomimetics, molecular nanotechnology and nanopatterning of surfaces [1].

The SbsC, protein from *Bacillus stearothermophilus* consists of 1099 amino acids including a 30-amino-acid leader peptide. To determine the structure-function relationship of distinct segments of SbsC, N- and C-terminal truncations were produced [2]. With the various truncated forms it could be demonstrated that the N-terminal part (aa 31-257) is responsible for anchoring the S-layer subunits.

Crystals of a C-terminal truncated form (31-844) were obtained. They crystallized in space group P21 ( $a=57.25\text{ \AA}$ ,  $b=99.86\text{ \AA}$ ,  $c=109.21\text{ \AA}$ ,  $\beta=94.63$ ) and diffracted to ca. 3.0  $\text{\AA}$  at our home source and at the synchrotron. Knowing unit cell dimensions, Matthews coefficient was calculated to be 3.5  $\text{\AA}^3/\text{Da}$  (one molecule in asymmetric unit) with high estimated solvent content of 65%. Recently, crystals have also been obtained from a N-terminal truncated form (447-1099) of the same protein.

Heavy atom derivative screening of the C-terminal truncated form was performed. Platinum, samarium and osmium gave the best results. Platinum derivative ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) showed the two strongest peaks in anomalous difference and difference Patterson map. Experiments with xenon and krypton were also tested but gave no result. All data sets were collected at synchrotrons (Trieste, Hamburg and Grenoble) and processed to 3-3.5  $\text{\AA}$ . The overall R factor was variating between 0.09 and 0.16, respectively.

The secondary structure prediction revealed that C-truncated form of SbsC consists of 35% of  $\beta$ -sheets and 23% of  $\alpha$ -helices and N-truncated form mostly of  $\beta$ -sheets. Circular dichroism measurements gave the same results.

[1] Sleytr, U. B., Sára, M., *J Bacteriol* 184 (2000) 859.

[2] Jarosch, M., Egelseer, E.M., Huber, C., Moll, D., Mattanovich, D., Sleyter, U.B., Sára, M., *Microbiology* 147 (2001) 1353.

**STABILITY AND STOICHIOMETRY OF COMPLEXES  
BETWEEN SERYL-tRNA SYNTHETASES AND tRNA<sup>Ser</sup>**

**B55**

**Marko MOČIBOB<sup>1,2</sup>, Ita GRUIĆ-SOVULJ<sup>1,2</sup> &  
Ivana WEYGAND-ĐURAŠEVIĆ<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Strossmayerov trg 14,  
10000 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia

Formation of noncovalent complex between cognate pair of aminoacyl-tRNA synthetase and tRNA is important step in the aminoacylation reaction. In present work complexes between tRNA<sup>Ser</sup> and homodimeric seryl-tRNA synthetases (SerRS) from yeast cytosol and maize organelles were studied by different native electrophoretic methods. Experiments were conducted under equilibrium (zone-interference electrophoresis) and non-equilibrium (gel mobility shift assay) conditions. Only the noncovalent complex with stoichiometry of one tRNA<sup>Ser</sup> per dimeric yeast SerRS, SerRS:tRNA<sup>Ser</sup>, was stable enough to be detected using mobility shift assay. The same result was obtained with maize enzyme. Covalent cross-linking has shown that yeast SerRS binds second tRNA<sup>Ser</sup>, although with significantly decreased affinity. The stoichiometry of yeast covalent complexes was confirmed by Ferguson analysis. Noncovalent complex of two tRNA<sup>Ser</sup>'s bound per SerRS dimer was not detected even by zone-interference electrophoresis. During zone-interference electrophoresis protein migrates under equilibrium conditions, through a zone of nucleic acid that suppresses dissociation. This enables detection of less stable complexes compared to gel mobility shift assay. Therefore, presented results strongly confirm different affinity of two binding sites for tRNA<sup>Ser</sup>. In contrast to yeast enzyme, maize organellar SerRS formed two types of noncovalent complexes sufficiently stable for the detection by zone-interference electrophoresis. SerRS:tRNA<sup>Ser</sup> complex was detected with maize mitochondrial, *E. coli* and yeast tRNA<sup>Ser</sup>. The second complex, presumably SerRS:(tRNA<sup>Ser</sup>)<sub>2</sub>, could be detected only with cognate or cognate-like (*E. coli*) tRNA<sup>Ser</sup>, suggesting that it may be catalytically relevant complex *in vivo*.

Both methods were used to explore the influence of Mg<sup>2+</sup> ions on yeast SerRS:tRNA<sup>Ser</sup> complex stability. Zone-interference electrophoresis revealed that SerRS:tRNA<sup>Ser</sup> can be formed in the absence of Mg<sup>2+</sup> ions, but it is not kinetically stable to be detected by gel mobility shift assay. Electrophoresis performed in the presence and absence of Mg<sup>2+</sup> ions implies that Mg<sup>2+</sup> ions mainly affect kinetic, not thermodynamic, properties of yeast SerRS:tRNA<sup>Ser</sup> complex.

Presented results show that the comparison of the equilibrium and non-equilibrium electrophoretic assays is useful in the analysis of stability, stoichiometry and kinetic properties of complexes between seryl-tRNA synthetases and tRNA<sup>Ser</sup>.

**B56**

## **tRNA DOMAIN EXCHANGE GIVES NEW INSIGHT INTO THE tRNA<sup>Ser</sup> IDENTITY IN YEAST AND IN METHANOGENIC ARCHAEA**

**Ita GRUIĆ-SOVULJ<sup>1,2</sup>, Jelena JARIĆ<sup>1,2</sup> &  
Ivana WEYGAND-ĐURAŠEVIĆ<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemistry Faculty of Science University of Zagreb, Strossmayerov trg 14,  
10000 Zagreb and <sup>2</sup>Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb

Aminoacyl-tRNA synthetases aminoacylate tRNAs with cognate amino acids. The specificity of tRNA:synthetase recognition is crucial for fidelity of protein biosynthesis. Seryl-tRNA synthetase (SerRS) is a class II synthetase, comprising three signature motifs, characteristic for all class II enzymes. However SerRS enzymes from methane-producing Archaea *Methanococcus jannaschii*, *Methanococcus maripaludis* and *Methanobacterium thermoautotrophicum* share very limited identity (only about 16%) with both eukaryotic- or bacteria-like representatives and have altered motif II.

In order to biochemically characterize unusual SerRS enzyme from archaeon *M. maripaludis*, the overexpression of *serS* gene cloned in pET15 vector was achieved in *Escherichia coli*. Enzyme was purified on histidine binding resin following FPLC Mono Q column. Synthetic genes for three tRNA<sup>Ser</sup> isoacceptors (anticodons GCT, TGA and GGA) from *M. maripaludis* were transcribed *in vitro* by T7 RNA polymerase. Renaturation studies made on these *in vitro* transcripts revealed that renaturation conditions highly depend on primary structure of tRNA. In the aminoacylation assay tRNA<sup>Ser<sub>GCT</sub></sup> was the best substrate of *M. maripaludis* SerRS. Noncovalent complex between SerRS and *in vitro* transcript tRNA<sup>Ser<sub>GCT</sub></sup> was detected by the gel retardation assay at pH 7.0 with 10 mM Mg<sup>2+</sup>. When *M. maripaludis* tRNA<sup>Ser</sup> isoacceptors were tested for charging by heterologous yeast and *E. coli* SerRS, the transcripts showed proper activity solely with *E. coli* enzyme. Yeast SerRS charged only tRNA<sup>Ser<sub>GCT</sub></sup> transcript at very low level (100 pmol aminoacyl-tRNA/A<sub>260U</sub>). Therefore we decided to implant particular regions of yeast tRNA<sup>Ser</sup> into the *M. maripaludis* tRNA<sup>Ser</sup> molecule to improve charging with yeast SerRS and to locate tRNA<sup>Ser</sup> identity elements in *M. maripaludis* and in yeast. So, yeast acceptor stem, variable, D, TΨC and anticodon arm, including their combinations like D-TΨC and D-TΨC-variable arm, were built one by one into the *M. maripaludis* tRNA<sup>Ser<sub>GCT</sub></sup> isoacceptor. The chimeric molecules, bearing specified regions of yeast tRNA<sup>Ser</sup> in the *M. maripaludis* tRNA<sup>Ser<sub>GCT</sub></sup> framework, were produced by *in vitro* procedure and subjected to kinetic and gel mobility shift analyses. Preliminary results suggest that insertions (17 and 17A) in the D-loop, characteristic of *M. maripaludis* tRNA<sup>Ser</sup>s, are not significant identity elements of SerRS:tRNA<sup>Ser</sup> recognition in *M. maripaludis*. Time course curves pointed out acceptor and variable domain of tRNA<sup>Ser</sup> as important identity elements in both *M. maripaludis* and yeast.

**ELEKTRONSKA STRUKTURA AROMATSKE  
IZOCIJANATE I IZOTIOCIJANATE**  
**ELECTRONIC STRUCTURE OF AROMATIC  
ISOCYANATES AND ISOTHIOCYANATES**

**Branka KOVAČ & Igor NOVAK**

Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10 001 Zagreb  
National University of Singapore, Singapore 117543, Singapore

Molekulska i elektronska struktura 14 aromatskih izocijanata i izotiocijanata proučavana je na temelju njihovih HeI/HeII fotoelektronskih spektara, u sprezi s ab initio kvantnokemijskim računima<sup>1</sup> i spektrima sličnih spojeva.

Empirijski argumenti koji su poslužili za asignaciju elektronskih sustava temelje se na sljedećim razmatranjima:

- sustavi opaženi u spektralnom području između 8 i 13 eV pripisuju se ionizaciji iz  $\pi$ -orbitala, orbitala NCX skupine ( $\pi_{NCX}$ ,  $\sigma_{NCX}$ ), slobodnih elektronskih parova Cl-a i lokaliziranih orbitala NO<sub>2</sub> skupine ( $\pi_{NO_2}$ ,  $\sigma_{NO_2}$ ).
- relativni intenziteti elektronskih sustava mogu se izračunati iz usporedbe njihovih intenziteta u HeI vs HeII spektrima i na taj način odrediti karakter orbitala iz kojih je izbačen electron.
- oštri, uski sustavi upućuju na ionizaciju iz jako lokaliziranih, neveznih orbitala (FC načelo).
- važna informacija odnosi se na interakciju  $\pi$ -orbitala prstena i orbitala CNX-skupine. Budući da je energijski razmak između tih orbitala manji u izotiocijanatima no u izocijanatima, u njima se očekuje i veća interakcija/delokalizacija.
- kemijska reaktivnost NCX skupine prema nukleofilnom napadu proizlazi iz manjka elektrona na ugljikovom atomu: R-N=C=O  $\Leftrightarrow$  R-N<sup>-</sup>-C<sup>+</sup>=O  $\Leftrightarrow$  R-N=C<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>. Ta je rezonantna struktura u skladu s populacijskom analizom koja ukazuje na pozitivni parcijalni naboj na ugljiku. Budući da je taj naboj znatno veći u izocijanatima, očekujemo da su reaktivniji od svojih izotiocijanatnih analogova.<sup>2</sup>

Na temelju MO teorije i prirode reakcije nukleofilne adicije očekujemo da će reaktivnost različitih derivata ovisiti o energiji lokaliziranih orbitala NCX skupine. Što je viša njihova ionizacijska energija veća je i reaktivnost, jer će tada elektronima bogati nukleofil prenijeti dio svoje elektronske gustoće na energijski stabiliziranu NCX lokaliziranu orbitalu.

[1] R.A.Pascal, *J. Phys. Chem.A.* **105** (2001) 9040.

[2]. H.Ulrich, *Chemistry and Technology of Isocyanates*, Wiley: New York 1996.

**C2**

**FTMS N-SULFONIRANIH DERIVATA  
PURINSKIH BAZA I NUKLEOZIDA**  
**FTMS OF N-SULFONYLATED DERIVATIVES OF  
PURINE BASES AND NUCLEOSIDES**

**Marko ROŽMAN, Irena KRIZMANIĆ, Biserka ŽINIĆ & Dunja SRZIĆ**

Institut Ruđer Bošković, P.O.Box 108, Bijenička 54, HR-10002 Zagreb

Ponašanje biokemijski važnih *N*-sulfoniranih derivata purinskih baza i nukleozida [1] u plinskoj fazi praćeno je Fourier transform spektrometrom masa (FTMS) uz ionizaciju udarom elektrona (Electron impact, EI) i ili lasera (Laser desorption/ionization, LDI). Mogućnost skladištenja iona u ionskoj klopci FTMS-a omogućava praćenje promjena ionskih vrsta u različitim vremenskim intervalima.

Uz EI ionizaciju, relativna zastupljenost  $[M+H]^+$  iona u odnosu na  $M^+$  raste s duljinom zadržavanja u ionskoj klopci kao rezultat reakcija ion/molekula. Izolacijom pojedinih iona ( $M^+$  ili  $H_2O^+$ ) SWIFT-pobudom (Stored-waveform inverse Fourier transform (SWIFT)) potvđeno je nastajanje protoniranih molekulskih iona u reakcijama  $M^+/\text{M}$  (kemijska samo-ionizacija) i  $H_3O^+/\text{M}$  (kemijska ionizacija) s neutralnim molekulama M.

Specifično EI izbacivanje  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{H}$  i ili  $\text{SO}_2\text{H}_2$  iz  $M^+$  i ili  $[M+H]^+$  ukazuje da struktura protoniranih molekula ovisi o načinu nastajanja i vremenu zadržavanja u ionskoj klopci. U suprotnosti s EI spektrima, eliminacija  $\text{SO}_2$  iz kationizirane molekule nukleozida nije opažena u LDI spektrima.

- [1] Žinić, B., Krizmanić, I., Vikić-Topić, D., Srzić, D., Žinić, M., Croat. Chem. Acta **74** (2001) 399.

**PROUČAVANJE BAKROVIH(II) KOMPLEKSA S  
L- $\alpha$ -AMINOKISELINAMA METODOM ELEKTRONSKE  
PARAMAGNETSKE REZONANCIJE**  
**AN ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE STUDY  
OF COPPER(II) COMPLEXES WITH L- $\alpha$ -AMINO ACIDS**

**C3**

**Krunoslav MIROSAVLJEVIĆ & Vesna NÖTHIG-LASLO**  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Da bi se ukazalo na značaj konformacije pokrajnjih alifatskih aminokiselinskih lanaca za vezanje ili otpuštanje molekule vode na bakrov(II) ion, EPR spektroskopijom proučavano je Brownovo gibanje akvabis(*N,N*-dimetil-L- $\alpha$ -alaninato)bakra(II) i akvabis(*N,N*-dimetil-L- $\alpha$ -izoleucinato)bakra(II).

Iz analize EPR spektara računato je reorijentacijsko korelacijsko vrijeme,  $\tau_\theta$ , kojim se opisuje Brownovo gibanje proučavanih bakrovih kompleksa otopljenih u više otapala. Dobivena je linearna ovisnost reorijentacijskog korelacijskog vremena,  $\tau_\theta$ , o omjeru koeficijenta viskoznosti otapala i temperature,  $\eta/T$ , za alaninato kompleks što je sugeriralo jednu konformaciju akva-kompleksa u mјerenom temperaturnom intervalu.

Mnogo kompleksnija ovisnost  $\tau_\theta$  o  $\eta/T$  dobivena za izoleucinato kompleks upućuje na konformacijsku promjenu pokrajnjih lanaca aminokiselina koja je popraćena otpuštanjem apikalne molekule vode iz koordinacijske sfere iona bakra(II).

**C4**

**ISTRAŽIVANJE KINETIKE REAKCIJE FLAVONOIDA S  
DPPH RADIKALOM**  
**KINETIC STUDY OF RADICAL SCAVENGING BY  
FLAVONOIDS**

**Vjera BUTKOVIĆ<sup>1</sup>, Leo KLASINC<sup>1</sup>, Nenad KEZELE<sup>1</sup> & Wolf BORS<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut "Ruđer Bošković" P.O.Box 180 HR-10002 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Institut fur Strahlenbiologie, GSF Forschungszentrum Neuherberg, D-85758  
Oberschleissheim, Germany

Flavonoidi kao sastavni dio biljaka i naše hrane važni su zbog svoje velike antiradikalne i antioksidativne aktivnosti [1].

U ovom radu istraživana je brzina reakcije nekih flavonoida kao što su: kaempferol, quercetin, miricetin, robinetin, quercetagetin, (+)-dihidroquercetin, naringenin, apigenin i bajkalein s 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil radikalom (DPPH) [2,3].



Kinetički pokusi rađeni su u uvjetima pseudo prvog reda u metanolu i smjesi 2-propanol/voda kod 25 °C, a praćeni su spektrofotometrijski na apsorpcijskom maksimumu DPPH.

Dobiveni rezultati pokazuju da brzina reakcije jako ovisi o strukturi odnosno o položaju OH skupina u pojedinim flavonoidima.

- [1] Cao, G., Softic, E., Prior, R., *Free Radic. Biol. Med.* **22** (1997) 749-760.
- [2] Madsen, H.L., Møller Andersen, C., Jørgensen, L.V., Skibsted, L.H., *Eur. Food Res. Technol.* **211** (2000) 240-246
- [3] Mukai, K., Oka, W., Watanabe, K., Egawa, Z., Nagaoka, S., *J. Phys. Chem. A.* **101** (1997) 3746-3753.

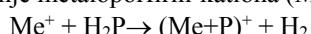
**REAKCIJE IONA METALA S PORFIRINOM U FTMS**  
**FTMS INVESTIGATION OF GAS-PHASE REACTIONS OF**  
**METAL<sup>+</sup> IONS WITH PORPHINE**

**C5**

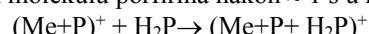
**Saša KAZAZIĆ, Dunja SRZIĆ & Leo KLASINC**  
Institut Ruđer Bošković, P.O.Box 108, Bijenička 54, HR-10002 Zagreb

Nastajanje kompleksa jednostruko nabijenih iona metala Al<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Mo<sup>+</sup> i Re<sup>+</sup> s molekulama porfirina H<sub>2</sub>P (pentaetiltrimetil-, heksaetildimetil- i oktaetil-porfirin) kao neutralnim ligandima u suvišku u plinskoj fazi praćeno je u Fourier-transform spektrometru masa, FTMS (Finnigan FT/MS 2001 DD, Madison, Wisconsin, USA) u određenim vremenskim razmacima nakon udara lasera (Nd:YAG Quanta Ray DCR-11, Spectra Physics, Inc. Mountain View, CA, USA, valna duljina 1064 nm) na metalnu metu, Me.

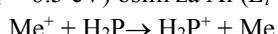
Svi metalni ioni osim Re<sup>+</sup> vezuju dva porfirinska liganda. Pritom prvu ligaciju prati gubitak vodika uz nastajanje metaloporfirin-kationa (Me+P)<sup>+</sup>:



Nastali (Me+P)<sup>+</sup> veže drugu molekulu porfirina nakon  $\approx 1$  s u reakciji:



Izmjena naboja Me<sup>+</sup> porfirin (ionizacijska energija  $E_i \approx 6$  eV) uz nastajanje H<sub>2</sub>P<sup>+</sup> moguća je za sve ispitane ione metala ( $E_i > 6.5$  eV) osim za Al ( $E_i = 5.984$  eV):



Usporedba spektara masa različitih Me<sup>+</sup> s istim porfinom ili istog Me<sup>+</sup> s različito alkiliranim porfinima, a pri istim vremenskim razmacima nakon udara lasera, daje saznanja o brzinama ligacije pojedinih metala odnисно porfirina [1]. Tako je brzina vezanja porfina s Cr<sup>+</sup> dvostruko brža od one s Fe<sup>+</sup>. Niže alkilirani porfirini radi više energije ionizacije s istim metalom reagiraju polaganje u reakcijama ligacije, ali brže u reakcijama izmjene naboja.

[1] Cvitaš, T., Kazazić, S., Kazazić, P. S., Kezele, N., Klasinc, L., Srzić, D., Budzikiewicz, H., Croat. Chem. Acta **74** (2001) 725.

**C6**

**STUDIJ ADAMANTILTRIPEPTIDA  
UGRAĐENIH U LIPOSOME ESR METODOM**  
**ADAMANTYLTRIPEPTIDES ENTRAPPED INTO  
LIPOSOMES STUDIED BY SPIN LABELLING OF  
LIPOSOMES**

**Vesna NÖTHIG LASLO<sup>1</sup>, Ruža FRKANEĆ<sup>2</sup> & Branka VRANEŠIĆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute «Ruđer Bošković», Bijenička 54, Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Institute of Immunology, P.O.Box 266, 10 000 Zagreb, Croatia

The peptides of particular interest for pharmaceutical applications are those which exhibit immunological activity. Compounds comprising the elements of bacterial peptidoglycan structure have been recognized as an important group of immunomodulators. Synthetic adamantlyltripptides, D- and L-(adamant-2-yl)-Gly-L-Ala-D-isoGln (AdTP1 and AdTP2) comprise adamantlyl moiety linked to a dipeptide L-Ala-D-isoGln which is a structural element of natural peptidoglycans, were shown to exhibit versatile biological activity [1,2]. We have been examining their encapsulation into liposomes with the aim to increase and optimize their therapeutic effect.

Adamantlyltripptides were studied entrapped into large multilamellar liposomes. In order to show how the examined peptides incorporated into liposomes affect membrane properties, electron spin resonance, a spin labelling method was used. The multilamellar liposomes were spin labelled with n-doxyl stearic acids ( $n = 5,7,12,16$ ), and dynamic properties of the nitroxide label were studied as a function of the entrapped adamantlyltripptides.

- [1] Vranešić, B., Tomašić, J., Smerdel, S., Kantoci, D., Benedetti, F., Helv. Chim. Acta **76** (1993) 1752.
- [2] Tomašić, J., Hanzl-Dujmović, I., Špoljar, B., Vranešić, B., Šantak, M., Jovičić, A., Vaccine **8** (2000) 1236.

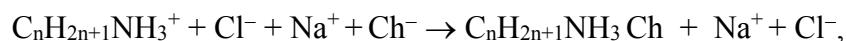
## THERMIC PHASE TRANSITIONS OF ALKYLLAMMONIUM CHOLATES

C7

V. TOMAŠIĆ, S. MARINC & N. FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ

"Ruđer Bošković" Institute, Department of Physical Chemistry, Laboratory of  
Radiochemistry, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb, Croatia

Novel series of catanionic surfactants *n*-alkylammonium cholates were prepared by mixing the equimolar and equivolume aqueous solutions of corresponding *n*-alkylammonium chlorides and sodium cholate, NaCh. The formation of catanionic surfactants can be represented as:



with n between 10 and 16. The prepared compounds (*n*-decylammonium cholate, *n*-dodecylammonium cholate, and *n*-hexadecylammonium cholate) were characterized by elemental and thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, IR and NMR spectroscopy. All compounds exhibited complex thermal behavior, characterized by several successive phase transitions in the solid state, as proved by differential scanning calorimetry and optical birefringence observations, using a polarizing microscopy. On heating two main phase transition were observed for all compounds: liquid crystalline phase transition and isotropization. All investigated compounds show amphotropic behavior, including thermotropic polymorphism and paramorphism. The liquid crystalline phases exhibited textures characteristic for lamellar smectics,  $S_A$ . The extent of crystallinity, temperature of each phase transition, thermodynamic parameters, and basic lamellar thickness, are linear functions of number of carbon atoms in alkyl chains of cationic component. The melting implies a two dimensional disordering of the ionic layers from the liquid crystalline to the isotropic phase and is a kinetic phenomenon. The samples decompose by heating above, or by isothermal heating below the temperature of isotropization.

**C8**

**GRADIJENT DINAMIKE I ORIJENTACIJE  
SEGMENTA U LAMELARNIM BLOK  
KOPOLIMERIMA**

**GRADIENT OF SEGMENTAL DYNAMICS AND ORIENTATION IN LAMELLAR  
BLOCK COPOLYMERS**

**Srećko VALIĆ<sup>1,2</sup> & Bertrand DELOCHE<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Institut "Ruđer Bošković", POB 180, 10002 Zagreb; Zavod za kemiju i biokemiju,  
Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci, Braće Branchetta 20, 51000 Rijeka

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

Fizikalno-kemijska svojstva, a time i primjenska svojstva polimernih materijala ne ovise samo o kemijskoj strukturi monomernih jedinica od kojih je sastavljena lančana molekula, već i o dinamici molekula, o uređenju (pakiranju) segmenta lanaca i njihovoj orijentaciji u prostoru. To je od posebnog značaja u anizotropnim sustavima polimera, kod kojih su svojstva bitno različita u jednom smjeru u usporedbi s drugim smjerom (ili smjerovima).

Blok kopolimeri su sustavi koje čine dva ili više lanaca homopolimera koji su međusobno povezani kemijskom vezom. Zbog nekompatibilnosti homopolimernih lanaca dolazi do njihove segregacije i do stvaranja mikrodomena. Oblik mikrodomena (lamele, cilindri, sfere) ovisi o volumnom udjelu pojedine homopolimerne komponente, a veličina domena ovisi o molekuskoj masi.

Ispitivanja su napravljena na polistiren-polibutadien diblok kopolimeru (PS-PB) s približno jednakim volumnim udjelima komponenata PS i PB, što dovodi do stvaranja lamelarne strukture mikrodomena. Na temelju ispitivanja provedenih deuterijevom NMR spektroskopijom, pokazano je da je takva struktura prostorno uređena na razini segmenta lanaca i da su fluktuacije segmenta uniaksijalne [1]. Dinamika i prostorna usmjerenost (orijentacija) svakog pojedinog segmenta u lancu ovisi o njegovom položaju uzduž lanca. Pokazano je da je dinamika segmenta u PB lancima strgo ovisna o relativnoj udaljenosti od mjesta vezanja PB lanca za PS blok. Segmenti polibutadiena koji su smješteni u blizini PS bloka znatno se sporije gibaju, a njihova je orijentacija bitno različita u odnosu na segmente u sredini PB lanaca ili na slobodnom »visećim« krajevima lanaca [2].

[1] Valić, S., Deloche, B., Gallot, Y., Skoulios, A., Polymer **36** (1995) 3041.

[2] Valić, S., Deloche, B., Gallot, Y., u pripremi

**VIBRATIONAL SPECTROSCOPY OF MACROCYCLIC  
OLIGO(PHENYLDIACETYLENES) - I. INFRARED  
STUDY ON THE THERMAL DEGRADATION OF THE  
STRAINED CYCLODIMER AND MACROCYCLIC  
TRIMER**

**Boris ZIMMERMANN, Nikola BILIŠKOV & Goran BARANOVIĆ**

Laboratory for Molecular Spectroscopy, Division of Organic Chemistry and Biochemistry  
R. Bošković Institute, P.O.Box 180, 10001 Zagreb, Croatia

The vibrational spectra of cyclic dimers (D) and trimers (T) of 4,5-dibutyl and 4,5-didecyl derivatives of 1,2-diethynylbenzene in the solid state and solutions are reported and the fundamental transitions assigned using the density functional theory. A comparison between the title compounds and respective diphenyldiacetylene is made. The D compound is known to suffer a rapid polymerization at 100-125 °C [1]. The results of the vibrational study have been used to monitor the thermal behaviour of D and T above the room temperature.

[1] Q. Zhou, P.J. Carroll, T. M. Swager, J. Org. Chem. 59 (1994) 1294-1301.

**C10**

**UTJECAJ ASOCIJACIJE ANIONA INERTNOG  
ELEKTROLITA NA POVRŠINSKI NABOJ I  
ELEKTROKINETIČKI POTENCIJAL ALUMINIJEVA  
OKSIDA**  
**EFFECT OF ASSOCIATION OF AN ANION OF INERT  
ELECTROLYTE ON SURFACE CHARGE AND  
ELECTROKINETIC POTENTIAL OF ALUMINIUM OXIDE**

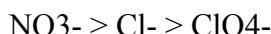
**Martina MEDVIDOVIĆ & Marijan ŠERUGA**

Zavod za fundamentalnu i primjenjenu kemiju, Prehrambeno tehnološki fakultet,  
Sveučilište J. J. Strossmayera, Kuhačeva 18, 31 000 Osijek

Metodom potenciometrijske titracije određena je ovisnost gustoće površinskog naboja ( $\sigma_0$ ) o pH vrijednosti vodenih suspenzija aluminijevog oksida. Titracije su izvedene u pH području od 5 do 9 pri konstantnoj temperaturi ( $T = 298$  K) uz konstantnu ionsku jakost ( $I_c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>) za tri različita elektrolita (NaNO<sub>3</sub>, NaCl i NaClO<sub>4</sub>). Iz dobivenih grafičkih prikaza određene su vrijednosti pH<sub>pzc</sub> za sva tri elektrolita, a uočena je i razlika u afinitetu asocijacije pojedinih aniona prema površini aluminijeva oksida u području pH < pH<sub>pzc</sub>.

Pri istim uvjetima konstantne ionske jakosti i temperature izvedena su i elektrokinetička mjerena u navedenom sustavu (vodena suspenzija aluminijeva oksida-inertni elektrolit) za sva tri elektrolita, a iz grafičkog prikaza ovisnosti  $\zeta$ -potencijala o pH određene su vrijednosti pH<sub>iep</sub> (najniža vrijednost pH<sub>iep</sub> dobivena je za nitratni ion, a najviša za perkloratni ion).

Iz dobivenih rezultata potenciometrijskih tiracija i elektrokinetičkih mjerena zaključeno je da je pri navedenim uvjetima afinitet asocijacije ispitivanih aniona na površinu aluminijeva oksida kako slijedi:



**UTJECAJ ELEKTROLITA NA NASTAJANJE  
POLIELEKTROLITNIH KOMPLEKSA U SUSTAVU  
POLI(DIMETILAMINOETILMETAKRILAT)/POLIAKRI  
LNA KISELINA**  
**ELECTROLYTE EFFECT ON FORMATION OF  
POLYELECTROLYTE COMPLEXES IN THE SYSTEM  
POLY(DIMETHYLAMINOETHYL)METHACRYLATE/POLI  
ACRYLIC ACID**

**D. KOVAČEVIĆ, & S. BORKOVIĆ**

Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek,  
Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, 10001 Zagreb, p.p. 163, Hrvatska

Miješanjem vodenih otopina pozitivno i negativno nabijenih molekula polielektrolita (polikationa i polianiona) dolazi do nastajanja agregata (tzv. polielektrolitnih kompleksa) uslijed elektrostatskih interakcija između suprotno nabijenih lanaca. Poznato je da na nastajanje agregata u otopini utječe, između ostalog, prisutnost elektrolita i ionska jakost [1]. Ispitan je utjecaj soli ( $KCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2HPO_4 + KH_2PO_4$ ), ionske jakosti i načina priprave na stvaranje kompleksa u otopini između poli(dimetilaminoetilmetakrilata) (PAMA) i poliakrilne kiseline (PAA). Nastajanje kompleksa praćeno je turbidimetrijski, elektrokinetički, te konduktometrijski i potenciometrijski. Pokazano je da nastajanje polielektrolitnih kompleksa ovisi o korištenom elektrolitu i ionskoj jakosti, pri čemu je uočeno da je utjecaj  $KCl$  i  $NaNO_3$  na nastajanje kompleksa sličan, dok je bitno različit utjecaj fosfatnog pufera. Dobiveni rezultati su uspoređeni s ranijim ispitivanjem utjecaja soli i ionske jakosti na nastajanje višeslojeva tijekom naizmjenične adsorpcije PAMA i PAA na silicijev oksid [2], te je pokazano da je ponašanje polielektrolitnih višeslojeva nastalih na površini metalnih oksida zasnovano na istim fizikalno-kemijskim zakonitostima kao i ponašanje odgovarajućih agregata nastalih u otopini.

[1] Dautzenberg, H., *Macromolecules* **30** (1997) 7810.

[2] Kovačević, D., van der Burgh, S., de Keizer, A., Cohen Stuart, M.A., *Langmuir* **18** (2002) 5607.

**C12**

**MODIFICIRANJE I KARAKTERIZACIJA  
KOMERCIJALNIH RO MEMBRANA**  
**MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF  
COMMERCIAL RO MEMBRANES**

**Krešimir KOŠUTIĆ & Branko KUNST**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 19,  
Zagreb, Hrvatska

Svrha ovog rada bila je da se kemijskim putem izazovu promjene u površinski aktivnom sloju sastavljenih (kompozitnih) reverzno osmotskih (RO) membrana s ciljem da se on poboljša, odnosno da se takvom obrad bom dobiju bolje karakteristike membrana; veća propusnost uz nepromijenjeni ili poboljšani stupanj zadržavanja tvari. Na taj se način postiže dvostruka korist, poboljšanje karakteristika već postojećih membrana te izbjegavanje priprave novih membrana, čiji je postupak redovito veoma složen i skup.

Istraživana je mogućnost utjecaja različitih anorganskih kiselina na površinski aktivni sloj nekoliko RO membrana. Osnovne membranske karakteristike, protok i separacijska učinkovitost određivane su prije i nakon kemijske obradbe membrana. Također je određivana poroznost novodobivenog, modificiranog aktivnog sloja neizravnom metodom koja se temelji na modelu prijenosa tvari kroz pore membrane pod djelovanjem površinskih sila ("SF-PF" model). Na taj su način određene veličinske rapodjele pora u površinski aktivnom sloju kompozitnih membrana te efektivni broj pora.

Rezultati istraživanja pokazuju da je moguće kemijskim putem utjecati na porozne karakteristike komercijalnih kompozitnih membrana. Porozne karakteristike membrana mogu se poboljšati što će se pozitivno odraziti na obradbu konkretnih voda različitog stupnja onečišćenja.

**ODREĐIVANJE RAVNOTEŽNIH PARAMETARA NA  
MEĐUPOVRŠINI KOVINSKI OKSID/VODENA OTOPINA  
ELEKTROLITA**

**C13**

**EVALUATION OF EQUILIBRIUM PARAMETERS AT  
METAL OXIDE ELECTROLYTE INTERFACE**

**Ana ČOP, Davor KOVAČEVIĆ, Tijana DRAGIĆ & Nikola KALLAY**

Fizičko-kemijski zavod, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, P.O. Box 163, 10 001 Zagreb, Hrvatska

Prema modelu površinskih reakcija (*Surface Complexation Model*) do nabijanja površine kovinskog oksida u vodenoj otopini elektrolita dolazi uslijed interakcija aktivnih površinskih skupina s ionima iz otopine [1]. Ravnoteža na međupovršini opisuje se konstantama ravnoteže površinskih reakcija, ali i strukturom električkog međupovršinskog sloja [2]. Iz tog razloga određivanje ravnotežnih parametara nije jednostavna zadaća. Najčešće se u tu svrhu koriste mjerjenja površinske gustoće naboja. Međutim, simultana obrada više nezavisno određenih svojstava međupovršinskog sloja daje pouzdanije vrijednosti ravnotežnih parametara. Prikazana je simultana interpretacija rezultata mjerjenja elektrokinetičkog potencijala s rezultatima mjerjenja površinske gustoće naboja, površinskog potencijala ili adsorpcije.

- [1] N. Kallay, D. Kovačević, A. Čop, *Interpretation of Interfacial Equilibria on the Basis of Adsorption and Electrokinetic Data u Interfacial Dynamics* (urednik: N. Kallay), Marcel Dekker Inc., New York, 2000, str. 249-271.
- [2] D. Kovačević, A. Čop and N. Kallay, *Evaluation and Usage of Electrostatic Potentials in the Interfacial Layer u Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis* (urednik: A. Delgado), Marcel Dekker Inc., New York, 2002, str. 99-121.

**C14**

**RAVNOTEŽE U VODENIM OTOPINAMA SALICILNE  
KISELINE I NATRIJEVOG SALICILATA  
EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SALICYLIC  
ACID AND SODIUM SALICYLATE**

**Vesna HRUST & Nikola KALLAY**

Fizičko-kemijski zavod, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
P.O.B. 163, 10001 Zagreb

Ispitana je disocijacija salicilne kiseline i natrijevog salicilata u vodenoj otopini. Konduktometrijska mjerena pri različitim temperaturama ukazala su na potpunu disocijaciju natrijevog salicilata i omogućila određivanje konstante ravnoteže i entalpije za disocijaciju salicilne kiseline.

Ispitivano je također miceliranje natrijevog salicilata i salicilne kiseline u vodenoj sredini.

**PASIVITET ŽELJEZA U PRISUTNOSTI TANINA**  
**THE PASSIVITY OF IRON IN THE PRESENCE OF TANNIN**

**C15**

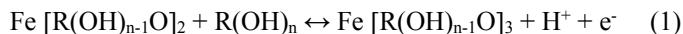
**\*Zora PILIĆ, Ranko BABIĆ & Mirjana METIKOŠ - HUKOVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, Zagreb

\*Pedagoški fakultet, Matice hrvatske bb, Mostar

Tanini su netoksični biorazgradivi polifenoli, koji stvaraju topljive ili netopljive helatne komplekse s metalnim ionima. U ovom radu studiran je utjecaj mimoza tanina na elektrokemijsko ponašanje željeza (niskolegiranog čelika) i strukturna svojstva pasivnih filmova formiranih na tim materijalima u boratnom puferu pH 8,4. Pretpostavke, ranijih elektrokemijskih istraživanja, o dupleks strukturi pasivnog filma formiranog na željezu potvrđene su najnovijim istraživanjima provedenim *in situ*: XANES metodom (X-ray Absorption Near Edge Structures), Ramanovom spektroskopijom, optičkim metodama i elipsometrijom u boratnom puferu pH 8,4. Unutarnji sloj pasivnog filma, koji ima barijerna svojstva, po sastavu je  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dok je vanjski porozni sloj, nastao precipitacijom, po sastavu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  odnosno  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

Istraživanja impedancijskom spektroskopijom i elektrokemijskim tehnikama, uključujući potenciodinamičko formiranje i redukciju pasivnog filma, provedena su u širokom rasponu potencijala u boratnom puferu pH 8,4, bez i uz dodatak tanina. Utvrđeno je da tanin povećava struju aktivacijskog strujnog vrha zbog stvaranja toplivog Fe(II) tanat kompleksa,  $\text{Fe}[\text{R(OH)}_{n-1}\text{O}]_2$ . Analiza rezultata impedancijske spektroskopije pokazala je da je proces pod kontrolom prijenosa tvari. Željezo(II)-tanat lako i brzo se oksidira, ne samo tijekom anodne polarizacije već i na potencijalu otvorenog kruga i prelazi u netopljivi Fe(III)-tanat kompleks,  $\text{Fe}[\text{R(OH)}_{n-1}\text{O}]_3$ :



Stvaranje Fe-tanat kompleksa inhibira reakciju precipitacije vanjskog poroznog Fe(III) sloja. U prisutnosti tanina, svojstva pasivnog filma, stoga su određena dominantno svojstvima barijernog sloja: struje pasivacije su niže, debljina oksidnog sloja manja, a elektronska vodljivost sloja veća, u usporedbi s rezultatima dobivenim u boratnom puferu bez dodatka tanina. Debljina pasivnog (barijernog) filma linearno se mijenja s potencijalom pasivacije, istovremeno stacionarna struja pasivacije ne ovisi o potencijalu formiranja pasivnog filma. Barijerni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  film je poluvodič n-tipa kome su osnovni defekti kisikove vakancije i intersticijski kationi. Procesi koji se odvijaju na međufaznoj granici barijerni film / elektrolit pod kontrolom su prijenosa naboja. S povećanjem debljine pasivnog filma povećava se i otpor prijelazu naboja.

**C16**

**KOROZIJSKA OTPORNOST BIOKOMPATIBILNIH  
KOVINSKIH IMPLANTATA U FIZIOLOŠKOJ  
ELEKTROLITNOJ OTOPINI**

**CORROSION RESISTANCE OF BIOCOMPATIBLE METAL  
IMPLANTS IN PHYSIOLOGICAL ELECTROLYTE  
SOLUTION**

**\*Zora PILIĆ & Mirjana METIKOŠ-HUKOVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska cesta 16, Zagreb

\*Pedagoški fakultet, Matice hrvatske bb, Mostar

Kovinski biokompatibilni materijali (titanijeve slitine, Co-Cr slitine i visokolegirani čelici) upotrebljavaju se u medicini i stomatologiji za izradu različitih implantata. Biokompatibilnost implantata definira se kao stanje koegzistencije kovine (slitine) i organizma tako da uzajamno ne djeluju štetno jedno na drugo. Osnovna značajka biokompatibilnosti kovinskih implantata je njihova kemijska (korozionska) otpornost u realnom biookolišu ljudskog organizma. Tjelesne tekućine su medij s jakim korozivnim djelovanjem, stoga je spontano nastajanje zaštitnog pasivnog filma na površini kovinskog implantata od presudnog značenja za njegovu primjenu.

U ovom radu istraživani su korozija i pasivitet Co30Cr6Mo slitine u *in vitro* uvjetima simulirane fiziološke, Hankove, otopine pH 7,8. Primjenom elektrokemijskih tehnika i impedancijske spektroskopije nađeno je da pasivni filmovi na Co30Cr6Mo slitini, spontano nastali na potencijalu otvorenog kruga ili formirani anodnom polarizacijom u Hankovoj otopini, pokazuju izvanredna dielektrična svojstva i korozionsku stabilnost. Pasivno područje slitine ja za oko 500 mV šire od onog na pojedinačnim komponentama slitine. Kobalt je podložan lokalnoj pitting koroziji, a molibden se transpasivno otapa uz izlučivanje kisika. XPS i Ramanova spektroskopija daju uvid u kemijski sastav pasivnog filma. Prijelaz iz aktivnog u pasivno stanje slitine povezan je s nastajanjem hidratiziranih nižih oksida kobalta i kroma (CoO / Co(OH)<sub>2</sub> i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CrOOH). Na tim potencijalima molibden je prisutan kao Mo(IV) oksid. Na pozitivnijim anodnim potencijalima pasivni film je, uglavnom, izrađen od kromovih oksida. Mo(VI) ioni «ugradeni» u taj film imaju odlučujuću ulogu u otpornosti slitine prema pitting koroziji u fiziološkoj otopini koja sadrži visoku koncentraciju korozivno agresivnih Cl<sup>-</sup> iona (0,15 g/L) kao i realni biookoliš. Na temelju rezultata cikličke voltametrije i impedancijske spektroskopije objašnjen je mehanizam djelovanja Mo(VI) iona na smanjenje koncentracije vakancija u pasivnom filmu i povećanje otpornosti slitine prema lokalnoj pitting koroziji.

**ELEKTROKEMIJSKA SVOJSTVA ALUMINIJA  
U OTOPINAMA ORGANSKIH KISELINA**  
**ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ALUMINIUM IN  
ORGANIC ACID SOLUTIONS**

**Marijan ŠERUGA, Damir HASENAY & Stela IBRIKS**

Zavod za fundamentalnu i primjenjenu kemiju, Prehrambeno tehnološki fakultet  
F. Kuhača 18, Osijek

Istraživana su elektrokemijska svojstva aluminija čistoće  $w = 99,5\%$  u otopinama organskih kiselina (limunska, jabučna, vinska i oksalna kiselina)  $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 3$ , primjenom različitih elektrokemijskih metoda: potencijal-vrijeme mjerena, potenciodinamičke polarizacije u širem području potencijala, potenciodinamičke polarizacije u užem Tafelovom području potencijala i mjerena polarizacijskog otpora. Mjerenja su provedena pomoću potencijostata/galvanostata EG&G Princeton Applied Research, Model 273A, koji je kontroliran pomoću računala.

Rezultati potencijal-vrijeme mjerena pokazuju da je uspostavljanje stacionarnog stanja na aluminijskoj elektrodi u otopinama ispitivanih organskih kiselina vrlo spor proces (cca 50 sati), te da pored elektrokemijskih procesa (otapanje i pasivacija aluminija), uključuje i površinske procese (adsorpciju aniona organskih kiselina, stvaranje površinskih kompleksa aluminija i liganada iz otopine na površini elektrode, te desorpciju nastalih površinskih kompleksa). Nakon uspostavljanja stacionarnog stanja na aluminijskoj elektrodi provedena su mjerenja potenciodinamičke polarizacije, a iz rezultata je vidljivo da kod svih ispitivanih organskih kiselina u katodnom području dolazi do redukcije  $\text{H}^+$  iona iz otopine, što je i očekivano obzirom na nisku pH vrijednost otopina. U anodnom području potencijala opažene su razlike u ponašanju aluminija ovisno o tipu filma koji nastaje u ispitivanim otopinama organskih kiselina. Naime, u otopinama limunske, jabučne i vinske kiseline, gdje nastaje barijerni tip oksidnog filma uočeno je kratko područje pasivacije nakon kojeg dolazi do naglog porasta struje uslijed snažnog anodnog otapanja uzrokovanoj lokalnim probojima oksidnog filma. U otopini oksalne kiseline, gdje nastaje porozni tip filma ne dolazi do pasivacije i porozni film se uniformno otapa tijekom anodne polarizacije. Tafelovom analizom potenciodinamičkih polarizacijskih krivulja u užem području potencijala i analizom mjerena polarizacijskog otpora određeni su korozijski kinetički parametri. Brzina otapanja aluminija u ispitivanim organskim kiselinama povezana je sa konstantama stabilnosti Al-kompleksa koji nastaju kod  $\text{pH} = 3$ . Veća brzina otapanja uočena je u onim kiselinama koje tvore stabilnije komplekse, što ukazuje na činjenicu da na ukupnu kinetiku otapanja i elektrokemijska svojstva aluminija u otopinama ispitivanih organskih kiselina pored elektrokemijskih procesa značajnu ulogu imaju i površinski koordinacijski procesi.

**C18**

**ENTALPIJE SAGORIJEVANJA Mn(acac)<sub>3</sub>, Mn(acac)<sub>2</sub>,  
Fe(acac)<sub>3</sub>, Co(acac)<sub>3</sub>, Co(acac)<sub>2</sub> I Zr(acac)<sub>4</sub>, ENTALPIJA  
STVARANJA Zr(acac)<sub>4</sub> I ENERGIJA VEZE Zr-O U  
Zr(acac)<sub>4</sub>**

**THE ENTHALPIES OF COMBUSTION OF Mn(acac)<sub>3</sub>,  
Mn(acac)<sub>2</sub>, Fe(acac)<sub>3</sub>, Co(acac)<sub>3</sub>, Co(acac)<sub>2</sub> AND Zr(acac)<sub>4</sub>,  
ENTHALPY OF FORMATION Zr(acac)<sub>4</sub> AND ENERGY OF  
BOND Zr-O IN Zr(acac)<sub>4</sub>**

**Željko MRAK, August JANEKOVIĆ & Daniela VUINA**

Odsjek za kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
A.Kovačića 1, 10000 Zagreb

Entalpije sagorijevanja acetilacetonata određene su pomoću adijabatskog kalorimetra *VEB Apparatebau* (Berlin-Babelsberg), kalibriranog pomoću benzojeve kiseline National Institut of Standard Tehnology (*NIST*) *Standard Reference Material (Calorimetric Standard)*.

Sagorijevanje u kalorimetrijskoj bombi teče pri konstantnom volumenu, pa dobivene vrijednosti nisu promjene entalpije nego promjene energije. Promjene entalpije izračunavaju se po formuli:

$$\Delta_C H = \Delta_C U + RT \sum_B v_B$$

gdje je  $\sum_B v_B$  = zbroj stehiometrijskih koeficijenata u reakciji sagorijevanja.

Srednji entalpijski doprinos veze kovina-kisik u Zr(acac)<sub>4</sub> može se definirati kao 1/8 energije veze između središnjeg atoma i acetilacetonat-iona:



što će reći da je

$$\overline{\Delta H} (\text{M-O}) = \frac{1}{8} \{ \Delta_f H^\circ(\text{Zr, g}) + 4 \Delta_f H^\circ(\text{acac, g}) - \Delta_f H^\circ[\text{Zr(acac)}_4, \text{C}] - \Delta_{\text{sub}} H^\circ[\text{Zr(acac)}_4, \text{C}] \}.$$

Iz entalpije sagorijevanja Zr(acac)<sub>4</sub>, te entalpija stvaranja ZrO<sub>2</sub>(C), H<sub>2</sub>O(l) i CO<sub>2</sub>(g) dobivamo entalpiju stvaranja Zr(acac)<sub>4</sub>:  $\Delta_f H^\circ [\text{Zr(acac)}_4, \text{C}]$

Energija veze cirkonij-kisik,  $\Delta E_{\text{Zr-O}} = 264,3 \text{ kJ}$ .

**MEHANIZAM FORMOLIZE I ACETOLIZE  
FEROCENILMETIL BENZOATA**

**MECHANISM OF FERROCENYL METHYL BENZOATE  
FORMOLYSIS AND ACETOLYSIS**

**C19**

**Biserka CETINA-ČIŽMEK<sup>1</sup>, Snježana VODOPIJA MANDIĆ<sup>1</sup> &  
Smiljko AŠPERGER<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Istraživanje i razvoj, PLIVA d.d., Prilaz baruna Filipovića 25, Zagreb;

<sup>2</sup>Istraživačke jedinice Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti, Ante Kovačića 5, Zagreb.

Mehanizam solvolize estera u principu dobro tumači pola stoljeća stara reakcijska shema S. Winsteina koja uključuje kontaktne ( $R^+X^-$ ) i otapalom separirane ( $R^+||X^-$ ) ionske parove. Solvolize su obično katalizirane protonima, jer se električni neutralne molekule ( $HX$ ), nastale dodatkom protona, lakše odvajaju od kationa  $R^+$  nego anion  $X^-$ . Pozitivan naboј ferocenilmetil kationa ( $FeCH_2^+$ ) nije lokaliziran, već je raširen na cijeli kation, jer je ferocenski sistem jaki elektron donor.

Dodatak perklorata u molarnom suvišku sprječava reakcijski povrat otapalom separiranog ionskog para u kontaktni ionski par, jer istiskuje  $X^-$  iz ( $R^+||X^-$ ). Treba očekivati da dodatak zajedničkog iona (benzoata) koči reakciju po zakonu o djelovanju masa. Pokusi pokazuju da pri temperaturi od 20 °C dodatak benzoata ne utječe na brzinu formolize, no pri 40 °C formoliza je bitno sporija. Naprotiv brzina acetolize ferocenilmetil benzoata ( $1,0 \times 10^{-3} M$ ) ne mijenja se dodatkom benzoata ( $0,1 - 0,2 M; 25 - 40 ^\circ C$ ), tj. acetoliza ne pokazuje učinak smanjenja brzine reakcije dodatkom zajedničkog iona.

Različito ponašanje mravlje i octene kiseline vjerojatno je posljedica vodikovih veza u mravljkoj kiselini (stvaranje dimera), dok su vodikove veze u octenoj kiselini zanemarive. Može se zaključiti da su vodikove veze mravlje kiseline temperaturno vrlo osjetljive i labilne na povišenoj temperaturi ( $\Delta t$  svega 20 °C). Smanjenje brzine solvolize uočeno na 40 °C najvjerojatnije je uzrokovoano smanjenjem kiselosti otopine, jer jača mravlja kiselina istiskuje slabiju benzojevu, odnosno octenu kiselinu, pa se koncentracija mravlje kiseline smanjuje. U octenoj kiselini to se ne događa obzirom da su ionizacijske konstante ( $K_i$ ) mravlje, benzojeve i octene kiseline  $1,8 \times 10^{-4}$ ,  $6,0 \times 10^{-5}$ , odnosno  $1,8 \times 10^{-5}$  mol dm<sup>-3</sup>.

Derivati metalocena su često jaki katalizatori nukleofilnih supstitucija, i potencijalno sudjeluju u «kinetičkim rezolucijama», kao i u «molekularnom prepoznavanju», reakcijama koje su danas u centru znanstvene pozornosti.

[1] Ašperger, S., Croat.Chem. Acta **70** (1997) 883.

**C20**

**KOMPLEKSIRANJE IONA Cd<sup>2+</sup> I Cl<sup>-</sup> U SMJESAMA  
2-BUTANON (5, 10 i 15 mas. %) – VODA**  
**COMPLEXATION OF IONS Cd<sup>2+</sup> AND Cl<sup>-</sup> IN  
2-BUTANONE + WATER MIXTURES**  
( $w_{\text{2-butanone}} = 5\%, 10\% \text{ and } 15\%$ )

**Renato TOMAŠ<sup>a</sup>, Ivo TOMINIĆ<sup>a</sup>, Marija VIŠIĆ<sup>b</sup> & Vesna SOKOL<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Zavod za fizikalnu kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Teslina 10 / V,  
21000 Split

<sup>b</sup>Fakultet prirodoslovno-matematičkih znanosti i studija odgojnih područja Sveučilišta u  
Splitu, Teslina 12, 21000 Split

Izravno potenciometrijsko određivanje koncentracije slobodnih iona, u cilju proučavanja njihova kompleksiranja, rijetko se javlja u literaturi. Obično se koristi referentna elektroda sa spojnim potencijalom [1]. Za ispitivanje nastajanja klorokadmijevih kompleksa u vodi [2] staklena je elektroda upotrebljena kao referentna u trielektrodnoj ćeliji – dva kemijska članka bez tekuće veze koji se baždare titracijom sa standardnom otopinom odgovarajućeg iona. U ovom je radu korištena ista tehnika, osim što je ukupna koncentracija kadmija povećana za nekoliko puta. Nagib baždarnog pravca za ione Cd<sup>2+</sup> i Cl<sup>-</sup> bio je u prosjeku oko 3%, odnosno 1%, niži od Nernstovog.

Kompleksiranje u smjesama 2-butanon – voda praćeno je pri tri ionske jakosti i tri temperature. Potenciometrijski dobivene koncentracije slobodnih iona obrađene su metodom ortogonalnih polinoma. Obrada je otkrila tri vrste kompleksa – CdCl<sup>+</sup>, CdCl<sub>2</sub> i CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup> – te odredila njihove koncentracijske konstante stabilnosti.

Ekstrapolacijom na nultu ionsku jakost dobivena je termodinamička konstanta stabilnosti. Ta veličina raste s porastom temperature i s porastom sadržaja ketona u smjesi. Iz njene temperaturne ovisnosti određene su ostale termodinamičke veličine za reakcije nastajanja kompleksa. Vrijednosti ΔH° i ΔS° su pozitivne i rastu s porastom sadržaja klorida u kompleksu; one za CdCl<sup>+</sup> rastu i s porastom udjela ketona u smjesi.

[1] Bottari, E., Festa, M. R., *Talanta* **46** (1998) 91.

[2] Tomaš, R., Višić, M., Tominić, I., Sokol, V., *Croat. Chem. Acta* **74** (2001) 91.

**REAKCIJE KOMPLEKSIRANJA NATRIJEVIH SOLI S  
5,6,14,15-DIBENZO-1,4-DIOKSO-8,12-  
DIAZACIKLOPENTADEKA-5,14-DIENOM**  
**THE COMPLEXATION REACTIONS OF SODIUM SALTS  
WITH 5,6,14,15-DIBENZO-1,4-DIOXO-8,12-  
DIAZACYCLOPENTADECA-5,14-DIENE**

**C21**

**Ljerka TUŠEK-BOŽIĆ, Aleksandar VIŠNJEVAC & Biserka KOJIĆ-  
PRODIĆ**

Institut "Ruđer Bošković", Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

U svrhu ispitivanja svojstva kompleksiranja natrijevog iona s makrocikličkim spojem 5,6,14,15-dibenzo-1,4-diokso-8,12-diazaciklopentadeka-5,14-dienom (**L**), provedene su reakcije **L** s pet različitih natrijevih soli u metanolu. U svakom slučaju dobiven je kompleks koji ne sadrži natrijev kation, što je potvrđeno i rendgenskom strukturnom analizom. Izolirani kompleksni spojevi, uz anion iz upotrebljene natrijeve soli [pikrat (**1**), perklorat (**2**), tetrafluoroborat (**3**), tiocijanat (**4**) i tetrafenilborat (**5**)] sadrže proton koji je ili vezan na jedan od dušika u makrociklu (**1**, **4** i **5**) ili je vodikovim vezama povezan s anionom (**2** i **3**). Odnos protona i makrocikličkog liganda je 1:1 u kompleksima **1** i **5** odnosno 1:2 u kompleksima **2**, **3** i **4**. Novi spojevi su karakterizirani elementarnom kemijskom i rendgenskom strukturnom analizom te različitim spektroskopskim metodama. Analiziran je utjecaj aniona na konformaciju makrocikla. Istraženi su razlozi različitog smještanja protona koji uravnotežuje naboj aniona. Analiziran je izostanak koordinacijskog vezivanja natrija na makrocikl s kemijskog i strukturnog aspekta.

**C22**

**TERMODINAMIKA KADMIJ-KLORIDA U SMJESAMA  
2-BUTANON (5, 10 i 15 mas. %) – VODA**  
**THERMODYNAMICS OF CADMIUM CHLORIDE IN  
2-BUTANONE + WATER MIXTURES**  
( $w_{\text{2-butanone}} = 5\%, 10\% \text{ and } 15\%$ )

**Renato TOMAŠ<sup>a</sup>, Marija VIŠIĆ<sup>b</sup>, Ivo TOMINIĆ<sup>a</sup> & Vesna SOKOL<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Zavod za fizikalnu kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Teslina 10 / V,  
21000 Split

<sup>b</sup>Fakultet prirodoslovno-matematičkih znanosti i studija odgojnih područja Sveučilišta u  
Splitu, Teslina 12, 21000 Split

Proučavanjem termodinamike otopljenog elektrolita mogu se upoznati i svojstva miješanog otapala. Interes za ta istraživanja još uvijek je prilično velik. U literaturi se najviše koristi potenciometrija kemijskog članka bez tekuće veze s elektrolitom tipa 1-1 [1]. Znatno je manje radova s nesimetričnim tipovima.

Ovdje je mjerena elektromotorna sila (EMS) članka Cd(Hg)|CdCl<sub>2</sub>(m)|AgCl|Ag u smjesama 2-butanon – voda pri pet temperatura u rasponu od 20 do 40 °C. U sklopu obrade podataka računate su koncentracije svih ionskih vrsta s pomoću prethodno određenih konstanti stabilnosti klorokadmijevih kompleksa. Ekstrapolacijom na nullu ionsku jakost dobivena je standardna EMS članka. Njene su vrijednosti poslužile za računanje koeficijenata aktiviteta CdCl<sub>2</sub> te standardnih termodinamičkih veličina za reakciju članka kao i za prijenos CdCl<sub>2</sub> iz vode u ispitivane smjese.

Stehiometrijski koeficijent aktiviteta CdCl<sub>2</sub> smanjuje se s povećanjem molaliteta, temperature i sadržaja ketona u smjesi. Već pri niskim molalitetima postoji znatno negativno odstupanje od DH-graničnog zakona – to ukazuje na veliki stupanj kompleksiranja iona Cd<sup>2+</sup> i Cl<sup>-</sup>. Termodinamičkim veličinama prijenosa potvrđene su spoznaje o ovim smjesama dobivene ranije s elektrolitom HBr [2]. Kemijski dio Gibbsove energije prijenosa ( $\Delta_t G_{\text{kem}}^{\circ}$ ) kojim upravlja primarna solvatacija, opada s porastom udjela ketona – u tom smjeru, dakle, raste "bazičnost" smjesa. Vrijednosti  $\Delta_t G_{\text{kem}}^{\circ}$  za HBr bile su nešto veće, što znači da je taj elektrolit u ovim smjesama slabije solvatiran od CdCl<sub>2</sub>. Iz istog razloga veća je i standardna entropija prijenosa ( $\Delta_t S^{\circ}$ ) za HBr. Naime, kako  $\Delta_t S^{\circ}$  obaju elektrolita opada s porastom sadržaja 2-butanona u miješanom otapalu (raste stupanj "sredenosti"), može se reći da i tom veličinom dominira solvatacija.

- [1] Gregorowicz, J., Bald, A., Szejgis, A., Chmielewska, A., *J. Molec. Liq.* 84 (2000) 149.  
[2] Tominić, I., Mekjavić, I., *J. Chem. Thermodynamics* 11 (1979) 167.

**NASTAJANJE I TRANSFORMACIJA STRUVITA I  
NJUBERITA**

**THE FORMATION AND TRANSFORMATION OF  
STRUVITE AND NEWBERYITE**

**C23**

**Vesna BABIĆ-IVANČIĆ, Damir KRALJ & Ljerka BREČEVIC**

Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54, 10000 Zagreb

Zbog svoje važnosti u mnogim područjima djelatnosti, istraživanja struvita,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , i njuberita,  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ , su bila usmjerena u različitim pravcima. Tako su, osim opisa njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava, poznati i mnogi podaci o čimbenicima koji uvjetuju nastajanje infektivnih kamenaca urinarnog trakta u ljudi i životinja, odnosno podaci o taloženju u postrojenjima za obradu otpadnih voda. Osim toga, oba spoja magnezij fosfata pronađena su u prirodi u gvanu.

U ovom su radu proučavani utjecaji temperature ( $25^\circ C$  i  $37^\circ C$ ), početnog pH ( $5 \leq pH_i \leq 9$ ), početnih koncentracija reaktanata ( $c(PO_4)_i = c(NH_4)_i = 1 \cdot 10^{-1}$  i  $4 \cdot 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ ;  $c(Mg)_i = 2,3 \cdot 10^{-1}$  i  $4 \cdot 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$ ), kao i vremena starenja (do 60 dana) taloga na spontano taloženje struvita i njuberita. Također je istraživan proces transformacije struvita i njuberita kao i promjena morfologije dobivenih kristala uslijed starenja taloga. Napredovanje reakcije je praćeno mjeranjem pH u ovisnosti o vremenu, sustav je promatran optičkim mikroskopom, a dobiveni talozi analizirani FTIR -spektroskopijom.

U cijelom rasponu istraženih koncentracija pri  $7 \leq pH_i \leq 9$ , inicijalno je taložila smjesa struvita i njuberita, a transformacija se uvijek zbiva od struvita u njuberit. Pri višoj temperaturi ( $37^\circ C$ ) transformacija je završila unutar 24 sata pri višim početnim koncentracijama, a nakon 30 dana pri nižim početnim koncentracijama. Pri nižoj temperaturi ( $25^\circ C$ ) i višim koncentracijama u sustavu se i nakon 30 dana nalaze njuberit i struvit. Bez obzira na početne koncentracije reaktanata, pri  $6 \leq pH_i \leq 7,4$  nastaju kompaktni kristali, a raspon  $7,4 \leq pH_i \leq 9$  pogoduje nastajanju dendritičnih taloga na obje istraživane temperature.

**C24**

**MEHANIZAM I KINETIKA RASTA KRISTALA  
POLIMORFA KALCIJEVA KARBONATA U UMJETNOJ  
KRŠKOJ VODI**  
**MECHANISM AND KINETICS OF CRYSTAL GROWTH  
OF CALCIUM CARBONATE POLYMORPHS IN  
SYNTHETIC KARST WATER**

**Kristijan KOVAČ<sup>a</sup> & Damir KRALJ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Student Kemijskog odsjeka, PMF, Ulica kralja Zvonimira 8, Zagreb

<sup>b</sup> Laboratorij za procese taloženja, Institut Ruđer Bošković, Bjenička c. 54, Zagreb

Taloženje kalcijevih karbonata u prirodnim slatkovodnim tokovima je kompleksan i stupnjevit proces koji je vezan uz krške ekosustave i cijeli niz specifičnih i nužnih uvjeta. Najupečatljivije forme kalcijevih karbonata u prirodnom okolišu su stalagmiti, stalaktiti i sedra (sedrene barijere). Prostorno-vremenski slijed događanja koja dovode do nastajanja nekog od spomenutih oblika kalcijevih karbonata započinje otapanjem ugljikova dioksida u prirodnoj vodi, najčešće njenim prolazom kroz humusna tla. Na svojem dalnjem putu takva voda pospješuje otapanje karbonatnih stijena kalcija i magnezija pri čemu nastaju bikarbonatne soli. Ponovno taloženje kalcijevih karbonata iz bikarbonatne otopine uzrokovano je gubitkom ugljikova dioksida, a u konkretnom slučaju nastajanja sedre, pospješeno je prisutnim biljnim organizmima koji služe kao substrat [1][2]. Unatoč mnogobrojnim, uglavnom terenskim, istraživanjima do danas nije u potpunosti razlučena uloga živih organizama od čisto fizičko-kemijskih utjecaja na proces sedrenja.

Cilj ovoga rada bio je istražiti mehanizam i kinetiku rasta kristala triju polimorfa kalcijeva karbonata u taložnom sustavu koji je po sastavu anorganskih komponenti sličan sastavu prirodnih tokova poznatih po intenzivnom sedrenju, usporediti ih s terenskim opažanjima te pokušati napraviti jednostavan fizičko-kemijski model sedrenja.

Istraživanja su rađena u umjetno pripravljenoj krškoj vodi [3] u kojoj su koncentracije najvažnijih iona ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) bile slične koncentracijama u nekim prirodnim vodotocima poznatim po intenzivnom sedrenju. Pripravljeno kristalno sjeme (kalcit, aragonit i vaterita) korišteno za iniciranje taloženja, je prethodno fizikalno i kemijski karakterizirano (mineraloški sastav, raspodjela veličine čestica i specifična površina). Rast različitih količina kristalnog sjemena praćen je mjerenjem vremenske promjene pH i koncentracije ukupno otopljenog kalcija u otopini. Analizom kinetičkih podataka određen je mehanizam rasta [4] kristala kalcita, aragonita i vaterita pri danim eksperimentalnim uvjetima.

- [1] Srdoč, D., Horvatinčić, N., Obelić, B., Krajcar, I., Sliepčević, A., Krš Jugosl. **11** (1985) 101.
- [2] Emeis, K.C., Richnow, H.H., Kempe, S., Sedimentology **34** (1987) 595.
- [3] Smith, E.J., Davison, W., Hamilton-Taylor, J., Water Res. **36** (2002) 1286.
- [4] Teng, H.H., Dove, P.M., De Yoreo, J.J., Geochim. Cosmochim. Acta **64** (2000) 2255.

**POVRŠINSKI MIKROSLOJ MORA: FRAKCIONIRANJE  
I ANALIZA** C25  
**SEA-SURFACE MICROLAYER: FRACTIONATION AND  
ANALYSIS**

**S. FRKA, Z. KOZARAC & B. ĆOSOVIĆ**

Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut "Ruđer Bošković"  
Bijenička c. 54, 100002 Zagreb, Hrvatska

U površinskom su mikrosloju mora koji predstavlja 1-1000 µm morske površine kao prirodnjoj granici faza atmosfera-more adsorbirane odnosno akumulirane površinski aktivne tvari (PAT) prirodnog i antropogenog porijekla. One mijenjaju strukturu prirodne granice faza atmosfera-more i na taj način utječu na procese izmjene plinova, mase i energije između dviju faza [1]. Upravo stoga istraživanja PAT-i i fizikalno-kemijskih svojstava površinskog mikrosloja predstavlja važan korak u boljem razumijevanju procesa koji utječu na njegovo stvaranje, morfologiju kao i procese u njemu.

Zbog kompleksnosti kemijskog sastava morskog mikrosloja primijenjen je postupak njegove ekstrakcije organskim otapalima različite polarnosti (heksan, kloroform i dikalormetan) što je omogućilo frakcioniranje njegovih sastavnih komponenti prema polarnosti. Nakon nanošenja organskih ekstrakata na faznu granicu voda-zrak te isparavanja otapala dobiveni su različiti *ex-situ* rekonstruirani filmovi prirodnog mikrosloja mora. Uzorci mikrosloja mora proučavani su kompleksnim metodološkim pristupom, direktno kao originalni i kao *ex-situ* rekonstruirani filmovi. Kao pogodna metoda u određivanju PAT originalnih uzoraka pokazala se elektrokemijska metoda voltametrije izmjenične struje (a.c. voltametrija) uz korištenje fazno osjetljive instrumentacije (mjerena *izvan faze*). Elektrokemijskim mjeranjima *izvan faze* određeni su kapaciteti različitih *ex-situ* rekonstruiranih filmova prenesenih s fazne granice voda-zrak na živinu elektrodu. Za dodatnu karakterizaciju propusnosti adsorbiranih filmova kao i filmova prenesenih na živinu elektrodu promatran je njihov utjecaj na redox procese kadmija mjeranjima *u fazi*. Monoslojna tehnika određivanja π-A izotermi omogućila je karakterizaciju stanja, elastičnih svojstava i strukture prirodnih filmova dok je metoda optičke vizualizacije, mikroskopija pod Brewsterovim kutom (BAM) omogućila novi uvid u strukturu i hidrodinamičko ponašanje prirodnih mikroslojeva mora [2]. Ekstrakcija uzorka prirodnog mikrosloja mora organskim otapalima omogućila je detaljno istraživanje različitih rekonstruiranih filmova te otvorila nove mogućnosti karakterizacije prirodnih mikroslojeva kao i njihovih interakcija s različitim prirodnim i antropogenim tvarima.

[1] Liss, P. S., The Sea Surface and Global Change, University Press, Cambridge, 1997.

[2] Gašparović, B., Kozarac, Z., Saliot, A., Ćosović, b., Möbius, D., J. Colloid Interface Sci., **208** (1998) 191.

**C26**

## **FACTORS INFLUENCING THE PRECIPITATION OF CALCIUM CARBONATE**

**Jasminka KONTREC, Damir KRALJ & Ljerka BREČEVIĆ**

Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54, Zagreb

Calcium carbonate is a versatile filler and pigment that is utilized in paper, plastics, rubber, paint, textiles, pharmaceuticals and food. Although the Earst's crust contains > 4% calcium carbonate and the deposits are plentiful, only a limited number of deposits contain raw material having the properties that satisfy the industrial needs. The principal physical chemical properties (shape and size of particles, mineral and chemical purity, colour...) of a synthetic product, precipitated calcium carbonate (PCC), can be controlled by modulating the process.

The mostly used technological process of PCC production is the recarbonation of milk of lime. In such a production, the presence and the properties of suspended materials are the principal parameters that dictate the modification of calcium carbonate. In order to overcome the limitations in controlling the properties of PCC, imposed by the presence of suspended lime, in this work calcium carbonate polymorphs were precipitated from a homogeneous system using low-cost reactants, i.e. carbonic acid and calcium hydroxide. The effect of hydrodynamics (magnetic stirring and mechanical agitation with a flat-bladed stirrer) and additives ( $MgSO_4$ ,  $Mg(NO_3)_2$  and  $Na_2SO_4$ ) on the mineralogical composition and crystal morphology were studied in a glass thermostated batch crystalliser at 25 °C. Within the investigated range of initial supersaturations,  $15 < (S-1) < 35$ , calcite was found to be the predominant polymorphic modification present in the system 20 min after mixing the reactants. Only at the highest initial supersaturations,  $(S-1) > 30$ , and when the mechanical stirring was applied, a mixture of calcite and vaterite was observed. The average size and the specific surface area of the precipitated particles increased with increasing the initial supersaturation. Agitation of the system by means of the Teflon-coated magnetic stirring bar caused the appearance of calcite as the only precipitate.

The addition of inorganic additives ( $Mg^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$ ), the possible impurities in a real technological process, did not influence the mineralogical composition of the precipitate. Changes in the morphology of calcite, originally rhombohedral, were more pronounced with the increase of additive concentration, both  $Mg^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$ .

A shift and broadening of the IR absorption band at  $712\text{ cm}^{-1}$  and a shift of the band at  $875\text{ cm}^{-1}$ , both typical for calcite, as well as the appearance of the band at  $1084\text{ cm}^{-1}$ , characteristic for magnesium calcite, indicate the incorporation of  $Mg^{2+}$  ions into the crystal lattice of calcite. The addition of  $SO_4^{2-}$  to the precipitation system caused a broadening of the absorption band at  $712\text{ cm}^{-1}$  and a shift of the band at  $875\text{ cm}^{-1}$  to  $872\text{ cm}^{-1}$ . The appearance of a broad band at approximately  $1150\text{ cm}^{-1}$  indicates also the incorporation of  $SO_4^{2-}$  in the calcite lattice.

**EFFECT OF POLYELECTROLYTE CHARGE DENSITY  
ON THE INTERACTIONS IN CARRAGEENAN-  
DODECYLAMMONIUM CHLORIDE MIXTURES**

**C27**

**M. VINCEKOVIĆ & M. BUJAN**

Faculty of Agronomy, University of Zagreb, Department of Chemistry  
Svetošimunska 25, 10000 Zagreb, Croatia

The strength and the nature of interactions between water soluble polyelectrolytes and oppositely charged surfactants depends on the characteristics of both the polyelectrolyte and the surfactant. With respect to the polyelectrolyte, factors such as surface charge density, type of charges, flexibility, conformation, degree of polymerization and the presence and distribution of hydrophobic and hydrophilic segments are crucial. The effect of charge density on the polyelectrolyte-oppositely charged surfactant interaction is often difficult to isolate from other factor, especially the hydrophobic interaction between polymer backbone and the surfactant.

In the present work a series of biopolymeric polyelectrolytes, carrageenans, with increasing linear charge density, and cationic surfactant, dodecylammonium chloride (DDACl) were investigated by conductometry, potentiometry, surface tension, light scattering and microelectrophoretic measurements. The structures of the three main forms of carrageenans differ only in the number of sulphate groups per disaccharide; kappa has one, iota has two and lambda has three sulphate groups.

It is shown how difference in charge density lead to a wide variation in surfactant monomers adsorption to polyelectrolyte chains and phase separation properties. For a given DDACl concentration the adsorption equilibrium varies considerably between the three carrageenan samples used. It is strongest for the lambda sample. Electrostatic and hydrophobic interactions between DDACl and the different types of carrageenans resulted in a more or less complete shrinking of the carrageenan gel, depending on DDACl concentration, and in the formation of a bilayers structure; i.e., vesicles. Increasing the charge density of the polymer chain and increasing the polymer concentration improved the degree of ordering in the resulting carrageenan-surfactant complexes.

**C28**

## **ADSORPTION AND ASSOCIATION IN MIXTURES OF OPPOSITELY CHARGED SURFACTANT AND POLYSACCHARIDE**

**V. TOMAŠIĆ, A. TOMAŠIĆ & N. FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ**

"Ruđer Bošković" Institute, Department of Physical Chemistry,  
Laboratory of Radiochemistry, Bijenička c. 54, 10 000 Zagreb, Croatia

The phase behavior of cationic surfactant dodecylammonium chloride, DDACl, and oppositely charged polyelectrolyte  $\iota$ -carrageenan, IC, aqueous mixtures was examined at 298 K by variety of techniques: conductometry, surface tension, microelectrophoretic and light scattering measurements, and by optical microscopy.

The complex interaction between DDACl and IC, starting at extremely low concentrations, are accompanied by the formation of a variety of single or coexisting phases, differently structured soluble polyelectrolyte-surfactant monomer complexes, surfactant micelles, polyelectrolyte-micelle complexes, solid crystalline, liquid crystalline and gel phases.

Precipitation of stoichiometric solid crystalline phase appeared at concentrations well before the charge stoichiometry.

The multi-step mechanism of DDACl and IC cooperative interactions and structural transformations are discussed in terms of successive electrostatic interactions, hydrophobic nature of surfactant alkyl chains, surfactant head group size, conformation and flexibility of IC chains, distance between charges on the polyelectrolyte, geometric packing factors, intra- and interpolymer interactions. Both electrostatic and hydrophobic interactions are important to induce lamellar ordering, even below the critical micellization concentration of DDACl.

The increase in the DDACl micelle size is explained by acting some of IC chains as counterions, which neutralize the micelle charge more effectively than the chloride counterions.

**UTJECAJ BRZINE HIDROLIZE NA ANAEROBNU  
FERMENTACIJU GOVEĐEG GNOJA PRI  
TERMOFILNOJ TEMPERATURI**  
**EFFECT OF HYDROLYSIS RATE ON ANAEROBIC  
FERMENTATION OF CATTLE MANURE AT  
THERMOPHILIC TEMPERATURE**

**Vahida SELIMBAŠIĆ<sup>1</sup>, Ivan PETRIC<sup>1</sup> & Aida CRNKIĆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet Tuzla, Univerzitetska 8, Tuzla, Bosna i Hercegovina

<sup>2</sup>Medicinski fakultet Tuzla, Univerzitetska 1, Tuzla, Bosna i Hercegovina

U radu su prikazani rezultati istraživanja utjecaja brzine hidrolize na anaerobnu redukciju suspendirane organske tvari u goveđem gnoju. Pokusi su provedeni u laboratorijskim šaržnim reaktorima. Istraživan je utjecaj različitih koncentracija suhe tvari gnoja na tok anaerobne fermentacije sa definiranim vremenom zadržavanja. Kao inokulum je korišten mezofilni anaerobni mulj. Goveđi gnoj je fermentiran 25 i 50 dana na temperaturi 55°C. Brzina hidrolize praćena je na osnovu redukcije ukupnih čvrstih čestica, hlapljivih čvrstih čestica i kemijske potrošnje kisika. Postignuti rezultati su pokazali da se tijekom procesa fermentacije brzina hidrolize povećala za čestice veće veličine (> 4 mm), što je dovelo do povećanja u nakupljanju bioplina (metana). Premda je tijekom anaerobne fermentacije primjećena inhibicija od strane akumulacije hlapljivih masnih kiselina [1], kao i spora adaptacija termofilnog inokuluma, može se sa sigurnošću tvrditi da je ukupna brzina hidrolize bila veća u pokušima sa koncentracijom suhe tvari od 22,11%.

[1] Angelidaki, I., Ellegaard, L., Ahring, B. K., Biotech. Biong. 42 (1993) 159-166.

**C30**

## **THE ROLE OF HYDROGEN BONDING IN THE MOLECULAR ASSEMBLIES**

**Zoran ŠTEFANIĆ, Biserka KOJIĆ-PRODIĆ, Janja MAKAREVIĆ,  
Milan JOKIĆ & Mladen ŽINIĆ**

Rudjer Bošković Institute, Bijenička c. 54, POB 180, HR-10002 Zagreb, Croatia

Hydrogen bonding is dominating directed noncovalent interaction that is responsible for molecular conformations and molecular aggregation affecting small molecules but also macromolecules. It is the governing parameter in the organisation of molecules in the crystalline state but also in the solution. It contributes to the formation of supramolecular species having different properties to those of the basic building units. Hydrogen bonding also participates in a proton transfer during catalytic activity of enzymes and

The formation of two- and three-dimensional hydrogen bonded assemblies of modified amino acid derivatives is studied by X-ray structure analysis. Systematic analysis of hydrogen bonding patterns as a function of proton donor and acceptor properties, and sterical parameters will be presented for a large number of bis(amino acid)oxalyl and phthaloyl acid derivatives. Particular attention will be given to the molecular topology of such supramolecular assemblies.

## **FORMULA PERCEPTION AND MOLECULAR COMPLEXITY**

**Nenad RAOS & Diana ŠIMIĆ**

Insitut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksavrska c. 2, 10000 Zagreb

In order to construct an empirical scale of molecular complexity, graphs of 9 pentane isomers were ordered according to their perceived complexity by a group of examinees. The group included 53 chemists, 70 high-school students attending an elementary course in organic chemistry, and 78 people of other professions. Complete linkage hierarchical cluster analysis of Manhattan (city-block) distance [1] among the people yielded two distinct clusters. The first cluster encompassed 81% of all the chemists ( $N=81$ ) and high-school students ( $N=57$ ). The second cluster encompassed 60 % ( $N=47$ ) of non-chemists (laymen). These two clusters represent people who perceive a graph in a “pure chemical way”, *i. e.* as a molecular structure, and those who perceive a graph purely as a pattern. By calculating the mean values of assigned range indices for each group, we estimated two empirical scales of molecular (graph) complexity.

Correlation coefficients show that “chemists’ scale” correlates very well with the graph-theoretical measures of molecular complexity [2] AVS, TC, TC1, and K ( $r = 0.78 - 0.87$ ), but poorly with indices AVC1 and AVC2 ( $r = 0.62$  and  $0.65$ , resp.). In contrary, the “laymen’s scale” correlate very well with indices AVC1 and AVC2 ( $r = 0.78$  and  $0.82$ , resp.), and poorly with indices AVS, TC, TC1, and K ( $r = 0.38 - 0.46$ ). The two empirical scales correlate moderately ( $r = 0.67$ ). All this shows that there is a substantial difference between the two groups of scales of molecular complexity: scales of the first group (AVS, TC, TC1, K) correspond to chemist’s view of molecular complexity, and the scales of the second group (AVC1, AVC2) to the (layman’s) perception of graph complexity.

- [1] Sneath, P. H. A.. Sokal, R. R., Numerical Taxonomy, Freeman & Co., San Francisco, 1973, p. 121-128.  
[2] Randić, M., Plavšić, D., Croat. Chem. Acta **75** (2002) 107.

D2

## HOSOYIN Z-ENUMERACIJSKI POLINOM I Z-INDEKS ZA GRAFOVE KOJI PREDSTAVLJAJU NEZASIĆENE SUSTAVE I HETEROSUSTAVE

Ante MILIČEVIC, Sonja NIKOLIĆ, Dejan PLAVŠIĆ &  
Nenad TRINAJSTIĆ

The Rugjer Bošković Institute, P.O. Box 180, HR-10002 Zagreb, Croatia

**Motivation.** The  $Z$ -counting polynomial and the  $Z$ -index, proposed by Haruo Hosoya in 1971, have been initially applied only to saturated hydrocarbons. Our aim in this report was to extend these quantities to unsaturated systems and heterosystems and to investigate the behavior of the  $Z$ -index in regard to their structural characteristics such as size, branching, cyclicity, multiple edges and heteroatoms.

**Method.** Saturated systems were represented by simple graphs, unsaturated systems by multigraphs, heterosystems by loopgraphs and unsaturated heterosystems by loopmultigraphs.  $Z$ -counting polynomials were computed using the recurrence relation. The behavior of the  $Z$ -index was tested against the total walk count (twc) index.

**Results.** The Hosoya  $Z$ -counting polynomial and the  $Z$ -index were computed for multigraphs, loopgraphs and loopmultigraphs. It is shown that the  $Z$ -index of these graphs parallels in most cases the results obtained for simple graphs, that is, graphs without multiple edges and loops.

**Conclusions.** The range of applicability of the Hosoya  $Z$ -index is extended to unsaturated systems and heterosystems and it accounts well for their structural characteristics.

**Keywords.** heterosystems, loopgraphs, loopmultigraphs, multigraphs, total walk count index,  $Z$  counting polynomial,  $Z$ -index, unsaturated (hetero)systems

**COMPARISON OF THREE QSAR METHODS FOR THE  
STUDY OF THE STRUCTURE-ANTIFUNGAL ACTIVITY  
RELATIONSHIP OF ESSENTIAL OIL COMPOUNDS**

**D3**

**Karmen VODA, Bojana BOH & Margareta VRTAČNIK**

University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of  
Chemical Education and Informatics, Vegova 4, 1000 Ljubljana, Slovenia

Essential oil compounds were chosen for the study of the antifungal activity against two wood-decaying fungi, the white-rot *Trametes versicolor*, which mainly metabolizes lignin, and the brown-rot *Coniophora puteana*, which digests cellulose in plant cell walls. Minimal inhibitory concentrations (MICs) were experimentally determined by the agar dilution method and subsequently used as dependent variables ( $\log(1/\text{MIC})$ ) in the quantitative structure-activity relationship (QSAR) analysis. The QSAR analysis was carried out with three QSAR methods: (1) traditional QSAR with Partial Least Squares (PLS), (2) 2D-QSAR with Hologram QSAR (HQSAR), and (3) 3D-QSAR with Comparative Molecular Field Analysis (CoMFA). All three QSAR methods are implemented in the molecular modeling and QSAR software package SYBYL 6.7.2.

Different QSAR methods are based on different theories of structure-activity correlation with the common goal of derivation of statistical rules, which explain the influence of molecular structure features of a data set of compounds on their biological activity. The purpose of our study was to evaluate the benefits and drawbacks of the three tested QSAR methods according to their velocity, complexity, stability of QSAR models, reproducibility of results, predictive ability and meaning of results for the study of the structure-antifungal activity relationship of oxygenated aromatic essential oil compounds. All the resulting QSAR models were statistically significant and had a good predictive ability for the compounds included in the QSAR analysis. HQSAR and CoMFA models resulted in a better fit of the experimental data and the calculated molecular descriptors (higher  $r^2$  and lower  $s$  values), while PLS models had a better predictive ability (higher  $q^2$  and lower  $scv$  and  $PRESS/SS_y$  values), which partially coincides with the conclusions of Tong and his co-workers. We also obtained a set of rules on the influence of different functional groups in the structures of the tested compounds on their antifungal activity towards the two wood-decaying fungi and a partial insight into the biomechanism of antifungal activity of phenols and their ether derivatives on the level of fungal enzymes.

**D4**

**MOLEKULSKO MEHANIČKO MODELIRANJE  
2,4-PENTANDIONATO KOMPLEKSA PRIJELAZNIH  
KOVINA**

**MOLECULAR MECHANICS MODELLING OF  
2,4-PENTANEDIONATO COMPLEXES OF TRANSITION  
METALS**

**Željko MRAK<sup>1</sup> & Jasmina SABOLOVIĆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Odsjek za kemiju , Farmaceutsko-biokemijski fakultet , Sveučilište u Zagrebu,  
A.Kovačića 1, 10000 Zagreb

<sup>2</sup>Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada  
Ksaverska c.2, 10000 Zagreb

Kristalne strukture acetilacetonata  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$   $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , tj. acetilacetonata prvog prijelaznog niza su poznate. Za sve trovalentne acetilacetonatne komplekse vrijedi oktaedarska struktura, čije se interne koordinate (vezne udaljenosti, valencijski kutevi) ne razlikuju bitno.

Molekulsko mehanički model čine izbor funkcija potencijalne energije i njihovih empirijskih parametara. Određuje se metodom usklađenog polja sila (CFF)[1]. Empirijski parametri računaju se tako da se dobije što bolje slaganje između izračunatih ravnotežnih struktura molekula (u aproksimaciji kristalnog okruženja) i eksperimentalnih kristalnih struktura. S dobivenim pouzdanim poljem sila (tj. skupom funkcija potencijalne energije i empirijskih parametara) računa se energija kristalne rešetke [2], [3].

- [1] Rasmussen, Kj., Engelsen, S.B., Fabricius, J., Rasmussen, B., In "Recent Experimental and Computational Advances in Molecular Spectroscopy" (Ed. R. Fausto), Kluwer Academic Publishers, 1993, str 381-419.
- [2] J. Sabolović, K. Rasmussen, Inorganic Chemistry, **34** (1995) 1221-1232.
- [3] J. Sabolović, K. R. Liedl, Inorganic Chemistry, **38** (1999) 2764-2774.

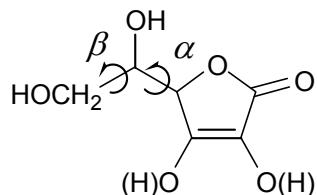
**DEPENDENCE OF THE RELATIVE CONFORMER  
STABILITY ON THE IONIZATION STATE OF  
VITAMIN C**

**D5**

**Ivana VINKOVIĆ VRČEK & Valerije VRČEK**

Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, A. Kovačića 1,  
Zagreb, Croatia

The relative stability of various conformers of vitamin C were calculated as a function of the ionization state of the molecule. Full geometry optimizations and frequency calculations were performed at the B3LYP/6-31+G(d) level of theory. Protonated ascorbic acid (charge = +1), ascorbic acid (0), ascorbate anion (-1), ascorbate dianion (-2) and dehydroascorbic acid (0) were considered in this comparative study. In the case of ascorbic acid the largest energy difference between conformers is calculated to be less than 6 kcal/mol, while in the case of ascorbate dianion this energy difference is larger than 12 kcal/mol. The stability sequence of the nine staggered conformers of the side chain (generated by rotation about two dihedral angles  $\alpha$  and  $\beta$ ) is also influenced by the ionization form of vitamin C.



**D6**

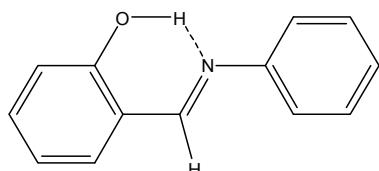
**KVANTNO-KEMIJSKO ISTRAŽIVANJE PROTONSKOG  
POTENCIJALA U SALICILIDENANILINU**  
**QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF PROTON  
POTENTIAL IN SALICYLIDENEANILINE**

**Tomica HRENAR,<sup>1</sup> Roland MITRIĆ<sup>2</sup> & Zlatko MEIĆ<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Science, University of Zagreb, Strossmayerov trg 14, HR-10000 Zagreb,  
Croatia

<sup>2</sup>Humboldt Universität zu Berlin, Institut für Chemie, Brook-Taylor-Str. 2 12489 Berlin,  
Germany

Fotokromna svojstva molekule salicilidenanilina (SAN) nisu još uvijek dovoljno istražena. Fotopobudom dolazi do brzog prijenosa protona pri čemu nastaje obojeni fotoprodukt koji podliježe povratnoj fotokemijskom, ali i termičkoj reakciji. Zbog važnosti iminskih spojeva u biokemijskim reakcijama [1] (npr. vidni pigment rodopsin ili protonска pumpa bakteriorodopsin u kojima iminska skupina pod utjecajem svjetla prelazi iz neprotoniranog u protonirani oblik), ispitivanje vibracijske dinamike i oblika protonskog potencijala predstavlja veliku važnost za objašnjavanje opaženih pojava.



Salicilidenanilin (SAN)

Ispitivanje protonskog potencijala intramolekulske vodikove veze u SAN-u provedeno je na *ab initio* i DFT razinama teorije. Izračunate energijske vrijednosti obrađene su nelinearnog regresijom izračunatih vrijednosti energije i prilagođene su dvodimenzijском modelu potencijala. Dobiveni rezultati bit će prezentirani i uspoređeni s eksperimentalnim podatcima.

[1] Rando, R. R., Chem. Rev. **101** (2001) 1881.

## **VIBRACIJSKA DINAMIKA STRUKTURNO SLIČNIH MOLEKULA**

### **VIBRATIONAL DYNAMICS OF STRUCTURALLY RELATED MOLECULES**

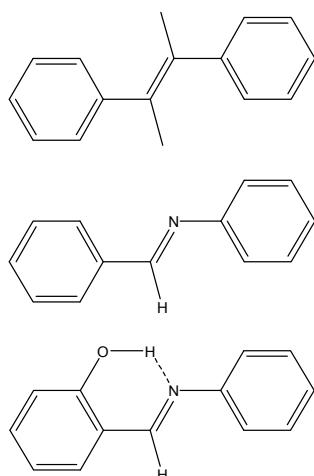
**D7**

**Zlatko MEIĆ,<sup>1</sup> Tomica HRENAR<sup>1</sup> & Roland MITRIĆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Science, University of Zagreb, Strossmayerov trg 14, HR-10000 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Humboldt Universität zu Berlin, Institut für Chemie, Brook-Taylor-Str. 2 12489 Berlin, Germany

Precizno predviđanje vibracijskih spektara (pri čemu se misli na frekvencije i intenzitete) predstavlja jedan od najzahtjevnijih testova kvantno-kemijskih metoda izračuna elektronske strukture. S druge pak strane istraživanje vibracijske dinamike omogućuje dodatni uvid u čitav niz različitih svojstava sustava, tako da je točno predviđanje vibracijske dinamike veliki izazov za moderne kompjutacijske metode.



Niz *trans*-stilben, benzilideneanilin, salicilideneanilin

U ovom radu prikazani su rezultati dobiveni testiranjem različitih kvantno-kemijskih metoda pri izračunu vibracijskih spektara i vibracijske dinamike nekoliko strukturno sličnih molekula. Posebna pažnja će se posvetiti karakterističnim vibracijama koje će se međusobno usporediti s aspekta različitosti središnjih prenosnih skupina. Spektroskopski test bit će proveden za dva DFT funkcionala, B3LYP i B3PW91, na prikazanom nizu molekula.

**D8**

**<sup>13</sup>C AND <sup>15</sup>N NMR SPECTRA OF TRANS-AZOBENZENE  
AND RELATED AZA BASES IN STRONG ACID  
SOLUTIONS**

**Višnja STEPANIĆ & Goran BARANOVIĆ**

Department of Organic Chemistry and Biochemistry, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box  
180, HR-10000 Zagreb, Croatia

The <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N chemical shifts calculated at the GIAO/B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) level in gas phase reproduced within the accuracy limits of the model the experimental values for symmetric nitrogen dibases trans-azobenzene (tAB), benzo[c]cinnoline and the three simplest diazines in neutral and strong acid solutions. In latter case prior to comparison theoretical  $\delta$  - values were averaged assuming degenerate exchange of asymmetrically monoprotonated cations. Such a finding firmly supports dynamic tautomeric equilibrium for tAB and other nitrogen dibases in strong acid solutions at room temperature, which results in effective symmetric structure of monocations.

## ADDITIVITY OF THE CORRELATION ENERGY IN SOME 3D ORGANIC MOLECULES

D9

**Danijela BARIĆ & Zvonimir MAKSIĆ**

Quantum Organic Chemistry Group, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb

We found, by using the theoretical MP2 model, that correlation energy of the valence electrons in a large number of 3D organic molecules follows a very simple additivity rule [1]. It turns out that the total correlation energy is a multilinear function of the number of atoms of each element entering the molecule. Extrapolating the calculated correlation energies to the complete basis set (CBS) values, it occurs that the additivity holds for  $E(\text{CBS})_{\text{corr}}$  too. We believe that computational methods more rigorous than MP2 like e.g. MP4 and G3 procedures will confirm the additivity in the future and show that it is a genuine molecular property [2]. The additivity formula for the valence electrons correlation energies could serve as a diagnostic tool to identify cases where significant nonadditivity takes place. In such situations the electronic structure apparently exhibits some subtleties, which are not present in other, more or less related molecules. These systems deserve a meticulous scrutiny. The additivity of the Hartree-Fock energies was examined too. Deviations from the additivity in the selected set of gauge molecules (substituted alkanes) is much higher than for the correlation energy. Highly strained molecules exhibit dramatic nonadditivities, which are identified as the angular strain energies. It is found that Hartree-Fock energies extrapolated to the complete basis set yield the angular strain destabilizations much closer to the experimental estimates. Introduction of the offset value enables almost quantitative prediction of the angular strain effect in the series cyclopropane, cyclobutane, cyclopentane and tetrahedrane.

[1] Barić, D., Maksić, Z., J. Phys. Chem. A **106** (2002) 1612.

[2] Barić, D., Maksić, Z., work in progress.

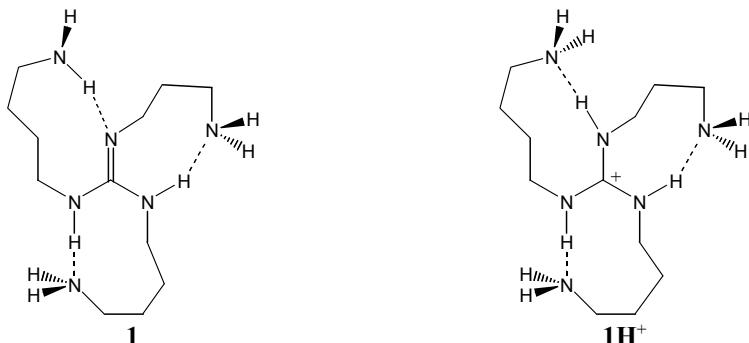
D10

## THE INTRAMOLECULAR HYDROGEN BOND AND INTRINSIC PROTON AFFINITY OF N,N',N''–TRIS(3-AMINOPROPYL)GUANIDINE AND SOME RELATED SYSTEMS

Borislav KOVAČEVIĆ, Zoran GLASOVAC & Zvonimir MAKSIĆ

Quantum Organic Chemistry Group, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb

We have shown that the intramolecular hydrogen bond corona effect amplifies proton affinity of the imine basic center in organic molecules[1]. In the present work we generalize this motif and provide a conclusive evidence that multiple aminopropyl substitutions of the initial N,N',N''–trimethylguanidine lead to high intrinsic absolute proton affinities (APA) and basicities culminating in APA = 268.4 kcal/mol in N,N',N''–tris(3-aminopropyl) guanidine (**1**). The reason behind a high proton affinity is identified as a strong cationic resonance in the central guanidine moiety and the strength of the intramolecular hydrogen bonding (IMHB), which is enhanced upon protonation. A cooperative IMHB effect in **1** and **1H<sup>+</sup>** realized by three N(sp<sup>3</sup>)H···N(sp<sup>3</sup>) H-bridges is estimated to be as high as 14.7 and 33.0 kcal/mol, respectively. It follows that the IMHB effect contributes 18.3 kcal/mol to the absolute proton affinity of **1**, which is a respectable amount. The basicity of **1** in acetonitrile is estimated to be very high as evidenced by the corresponding pK<sub>a</sub> = 28.8. A derivative of **1**, N,N',N''–tris(3-dimethylaminopropyl) guanidine assumes an even higher superbasic proton affinity of 275 kcal/mol due to an additional relaxation effect caused by the methyl groups. The corresponding pK<sub>a</sub>(MeCN) = 29.4[2].



[1] Maksić, Z. B., Kovačević, B., J. Phys. Chem. A **103** (1999) 6678.

[2] Kovačević, B., Glasovac, Z., Maksić, Z. B., J. Phys. Org. Chem. **15** (2002) 765.

**TAILORING NEUTRAL ORGANIC SUPERACIDS BY  
COMPUTATIONAL QUANTUM CHEMISTRY – THE  
AROMATIC EFFECT**

**D11**

**Zvonimir B. MAKSIĆ & Robert VIANELLO**

Quantum Organic Chemistry Group, Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb

We have shown that strong and hyperstrong neutral organic superbases could be obtained by employing the concept of aromatization of the resulting conjugate acids [1,2]. Particularly useful in this respect proved to be the aromatic domino effect [3]. In the present work we use the same strategy in designing powerful organic Brønsted superacids. For this purpose we examined several molecular backbones serving as carriers of the outgoing proton. They encompass cyclopentadiene, fulvene and indene moieties. It appears that substitution of CN groups at strategic positions dramatically increases acidity of these systems. A final touch in amplifying acidity is given by the corona effect involving  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{BF}_2$  chain.

- [1] Maksić, Z. B., Kovačević, B., J. Phys. Chem. A **102**, 7324 (1998).
- [2] Maksić, Z. B., Kovačević, B., J. Phys. Chem. A **103**, 6678 (1998).
- [3] Maksić, Z. B., Glasovac, Z., Despotović, I., J. Phys. Org. Chem. **15**, 499 (2002).

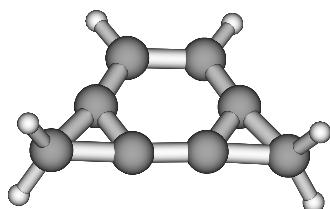
**D12**

**TEORIJSKI STUDIJ DEPROTONIRANJA  
DICIKLOPROPABENZENA**  
**THEORETICAL STUDY OF DEPROTONATION OF  
DICYCLOPROPABENZENES**

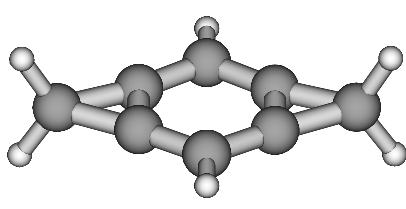
**Gordana GADANJI, Zoran GLASOVAC & Mirjana ECKERT-MAKSIĆ**

Institut Ruđer Bošković, POB 108, Zagreb HR-10002

U okviru istraživanja kiselo/baznih svojstava cikloalkarena u našem laboratoriju [1-3] izračunate su kiselosti benzilnih položaja u diciklopropa[a,c]benzenu (**1**) i diciklopropa[a,d]benzenu (**2**).



**1**



**2**

Računi su provedeni na MP2 i B3LYP razinama teorije uz primjenu 6-31+G\* osnovnog skupa. Uz entalpije deprotoniranja razmatrat će se geometrijska i elektronska struktura spojeva **1** i **2** te iz njih generiranih mono- i dianiona i radikala.

- [1] Moore, L., Lubinski, R., Baschky, M.C., Dahlke, G.D., Hare, M., Arowood, T., Glasovac, Z., Eckert-Maksić, M., Kass, S.R., *J. Org. Chem.* **62** (1997) 7390-7396.
- [2] Glasovac, Z., Eckert-Maksić, M., Broadus, K.M., Hare, M.C., Kass, S.R., *J. Org. Chem.* **65** (2000) 1818.
- [3] Antol, I., Glasovac, Z., Hare, M., Eckert-Maksić, M., Kass, S.R., *Int. J. Mass Spectrometry*, in print.

**TEORIJSKI STUDIJ ELEKTRONSKOG SPEKTRA  
CIKLOPROOPENIL ANIONA**  
**THEORETICAL STUDY OF THE ELECTRONIC SPECTRUM  
OF CYCLOPROOPENYL ANION**

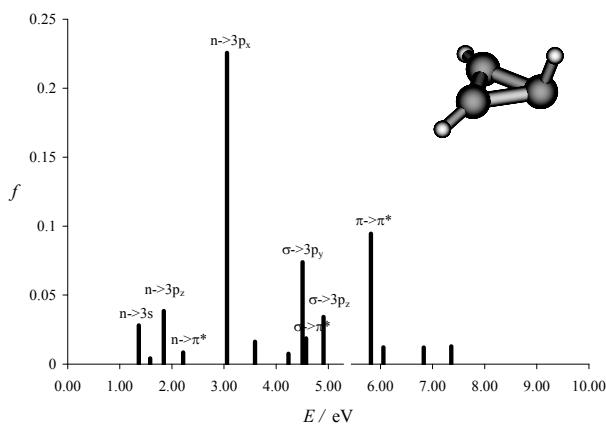
**D13**

**Ivana ANTOL & Mirjana ECKERT-MAKSIĆ**

Institut Ruđer Bošković, POB 108, Zagreb HR-10002

Za procjenu kiselosti ciklopropena u elektronski pobuđenim stanjima pomoću Försterovog termodinamičkog ciklusa [1] potrebno je poznavanje elektronskog apsorpcijskog ili emisijskog spektra ciklopropena i njegove konjugirane baze ciklopropenil aniona. Apsorpcijski spektar ciklopropena je izmjerен [2] i simuliran računskim putem [3]. S druge strane zbog nemogućnosti generiranja ciklopropenil aniona njegova elektronska pobuđena stanja moguće je okarakterizirati samo pomoću rigoroznih kvantno-kemijskih računa.

U ovom radu analiziran je apsorpcijski spektar ciklopropenil aniona izračunan CASPT2/ANO-L metodom (Slika 1). Pobudne energije najnižih singletnih i tripletnih stanja pokazuju pomak prema nižim energijama u odnosu na ciklopropen (batokromni pomak). Analizom HOMA indeksa i pomaka stanja uslijed planarizacije geometrije ispitani je utjecaj elektronske pobude na antiaromičnost ciklopropenil aniona.



Slika1: Elektronski apsorpcijski spektar ciklopropenil aniona

- [1] Förster, T., Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. **54** (1950) 42-51.
- [2] Robin, M.B., Basch, H., Kuebler, N.A., Wiberg, K.B., Ellison, G.B., J. Chem. Phys. **51** (1969) 45-51; Sauers, I., Grezzo, L.A., Staley, S.W., Moore, Jr., J.H., J. Am. Chem. Soc. (1976) 4218-4222.
- [3] Gonzalez-Luque, R., Merchan, M., Roos, B.O., Z. Phys. D **36** (1996) 311-316.

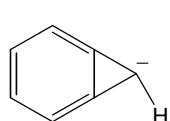
**D14**

**UTJECAJ OTAPALA NA KISELOST  
BENZOCIKLOALKENA: *AB INITIO* PRISTUP  
SOLVENT EFFECT ON THE ACIDITY OF  
BENZOCYCLOCALKENES: AN *AB INITIO* APPROACH**

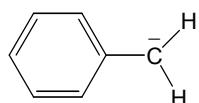
**Zoran GLASOVAC & Mirjana ECKERT-MAKSIĆ\***

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, 10000, Hrvatska

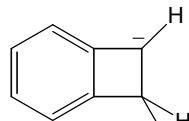
Poznato je da je kiselost benzilnog položaja benzociklopropena (**1-H**) u plinskoj fazi nešto manja od kiselosti odgovarajućeg položaja u toluenu (**2-H**) [1], dok je u smjesi metanol/voda, benzociklopropen je kiseliji od toluena.[2]. S druge strane, kiselost benzilnog položaja u benzociklobutenu (**3-H**) manja je, u odnosu na **1-H** i **2-H**, kako u plinskoj fazi tako i u otopini.[3][4]



**1**



**2**



**3**

U ovom radu razmatran je utjecaj otapala na kiselost navedenih molekula primjenom *ab initio* računa i modela polariziranog kontinuma (PCM, IPCM, CPCM). Prisustvo vodikovih veza u vodenim otopinama modelirano je dodavanjem određenog broja molekula vode u prvi solvatacijski sloj. Dobiveni rezultati uspoređeni su s dostupnim eksperimentalnim vrijednostima [2][4].

- [1] Moore, L., Lubinski, R., Baschky, M.C., Dahlke, G.D., Hare, M., Arowood, T., Glasovac, Z., Eckert-Maksić, M., Kass, S.R., *J. Org. Chem.* **62** (1997) 7390-7396.
- [2] Eaborn, C., Eidenschink, R., Harris, S.J., Walton, D.R.M., *J. Organomet. Chem.* **124** (1972) C27.
- [3] Glasovac, Z., Eckert-Maksić, M., Broadus, K.M., Hare, M.C., Kass, S.R., *J. Org. Chem.* **65** (2000) 1818.
- [4] Eaborn, C., Najam, A.A., Walton, D.R.M., *J. Organomet. Chem.* **46** (1972) 255-261.

**ANOMALNA REZONANCIJA**  
**ANOMAL REZONANCE**

**D15**

**Tomislav ŽIVKOVIĆ**

Institut Ruđer Bošković, P.O.B. 180, Zagreb, Croatia

Univerzalna rezonantna krivulja opisuje odgovor linearne sistema na sinusoidalno promjenjivu vanjsku silu u okolini rezonantne frekvencije, ukoliko u blizini te frekvencije ne postoji neka druga rezonantna frekvencija. Ta krivulja je zvonolikog oblika i taj oblik rezonantnog odgovora je česta pojava u kvantnoj teoriji. Univerzalna rezonatna krivulja javlja se gotovo kod svih oblika interakcije materije sa elektromagnetskim zračenjem. U određenom smislu proučavanje te pojave je temeljni zadatak spektroskopije. Ali ta pojava nije ograničena samo na interakciju materije sa zračenjem. Isti rezonatni odgovor nalazi se i kod raspršenja materijalnih čestica (kao što su na primjer protoni) točno određene energije na drugim materijalnim česticama, na primjer na nukleonima. Može se nadalje reći da sva metastabilna stanja u kvantnoj teoriji "postoje" upravo na taj način što sistem daje rezonatni odgovor predstavljen univerzalnom rezonatnom krivuljom [1].

Detaljna analiza interakcije konačnog kvantnog sistema sa beskonačnim kvantnim sistemom pokazuje da pored univerzalne rezonantne krivulje može postojati i jedan drugi rezonatni odgovor sistema nazvan *anomalna rezonancija* [2]. Za razliku od univerzalne rezonantne krivulje koja je zvonolikog oblika, anomalna rezonancija ima oblik oštре delta funkcije uz dodatak pozadinskog "šuma". Kako bi došlo do anomalne rezonancije potrebno je da sistem zadovoljava određene uvjete i samo neki kvantni sistemi mogu imati anomalnu rezonanciju. Stoga je ta pojava vrlo rijetka, što objašnjava činjenicu da anomalna rezonancija do sada nije eksperimentalno opažena. Međutim, uvjeti kod kojih bi trebalo doći do te pojave mogu se precizno specificirati [2]. Na ispunjenje tih uvjeta može se djelomično utjecati promjenom vanjskih parametara kao što su to električno ili magnetsko polje u koje je uronjen promatrani sistem (e.g. molekula) itd. Ciljanim izborom tih parametara mogli bi se ostvariti potrebni eksperimentalni uvjeti kod kojih dolazi do te pojave. Bilo bi interesantno eksperimentalno ostvariti i tako potvrditi tu pojavu.

Pored čisto teoretskog interesa anomalna rezonancija ima i moguću praktičnu primjenu. Na primjer, uslijed vrlo oštrog signala tipa delta funkcije koji se nalazi na točno određenoj frekvenciji (ili energiji), anomalna rezonancija bi se mogla koristiti u svrhu kalibracije. Upotrebom anomalne rezonancije u tu svrhu mogla bi se smanjiti ako ne i potpuno izbjegći uobičajena neodređenost koja prati svaku rezonatnu pojavu tipa univerzalne rezonatne krivulje.

1. Wichmann, E.H., Berkeley physics course-volume 4, Quantum Physics, McGraw-hill, New York, 1971, str. 104-110.
2. Živković, T.P., J. Math. Chem., Vol. 32, No.2 (2002) 99-158

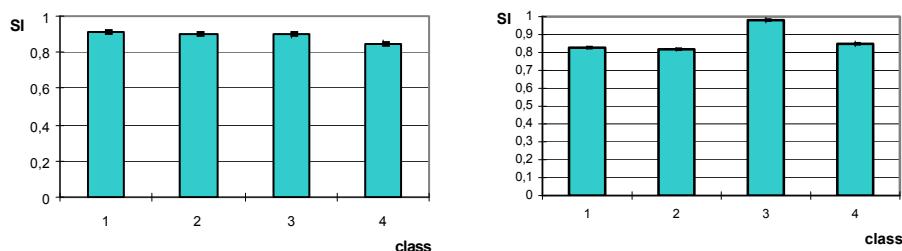
D16

## CLASSIFICATION OF AUXIN RELATED COMPOUNDS BASED ON SIMILARITY OF THEIR INTERACTION FIELDS AND LOGP PREDICTION

Sanja TOMIĆ, Branimir BERTOŠA & Biserka KOJIĆ-PRODIĆ

Ruđer Bošković Institute, P.O.B. 180, HR-10002 Zagreb, Croatia

The activity of biological compounds is dependent on specific binding to target receptors and ADME (Administration, Distribution, Metabolism and Excretion) properties. A challenge of predicting biological activity is to consider both these types of contributions simultaneously in deriving quantitative models. We present a novel approach to deriving QSAR models combining similarity analysis of molecular interaction fields (MIFs) and prediction of logP. This new classification method was applied to a set of about seventy compounds related to the auxin plant growth hormone that we had previously classified [1,2] on the basis of similarity of their interaction fields alone, and the additional set of about thirty compounds with measured auxin activity. Taking into account the influence of the logP value on biological activity the classification of the auxin related compounds improved and the majority of auxin related compounds were classified in accord with their experimental data.



**Figure 1.** Similarity for 3-OH-PAA with the four auxin classes before (left) and after (right) the logP correction.

[1] Tomić S., Gabdouline R. R., Kojić-Prodić B., Wade R. C., J. Comp. Aided Mol. Design, 12 (1998) 63.

[2] Tomić S., Gabdouline R. R., Kojić-Prodić B., Wade R. C., Internet J. Chem., 1 (1998) 26.

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

**ELEKTRONSKA STRUKTURA OSNOVNOG I PRVIH  
POBUĐENIH STANJA DIFENILACETILENA**

**ELECTRONIC STRUCTURE OF THE GROUND AND THE  
FIRST EXCITED STATES OF DIPHENYLACETYLENE**

**D17**

**Darko BABIĆ & Goran BARANOVIĆ**

Institut "Ruđer Bošković", p.p. 180, HR-10002 Zagreb

Geometrijske i elektronske strukture osnovnog i prvih pobuđenih stanja difenilacetilena studirane su metodama funkcionala gustoće (B3LYP) te *ab initio* metodama (CIS, CISD i CAS). Na temelju usporedbe s eksperimentalnim rezultatima i teorijskim studijama drugih autora odabrane su metode za istraživanje oligo(fenilacetilena) i oligo(fenildiacetilena).

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

## **FT-SERS OF DIPICOLINIC ACID**

**Tomislav BILJAN, Sanda RONČEVIĆ & Zlatko MEIĆ**

Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemski odsjek, Zavod za analitičku kemiju,  
Strossmayerov Trg 14, 10000, Zagreb, Hrvatska

Surface-enhanced Raman scattering (SERS)[1] rezultira pojačanim Ramanovim signalom koji je nekoliko redova veličina veći od normalnog Ramanovog signala. Ovom tehnikom moguća je detekcija niskih koncentracija različitih analita u otopinama, a među njima i biološki važnih molekula. Za razliku od drugih visoko osjetljivih metoda (fluorescencija), SERS ima veliku prednost u činjenici da osim kvantitativne daje i strukturnu informaciju.

Snimljeni su standardni Ramanovi spektri dipikolinske kiseline ( 2,6- piridin – dikarboksilna kiselina) u čvrstoj fazi i otopini. Asignirane su najvažnije vrpce potrebne za karakterizaciju dipikolinske kiseline. Pripremljene su koloidne otopine srebra sa različitom veličinom koloidnih čestica[2]. Snimljeni su UV-VIS spektri koloidnih otopina koji su poslužili za karakterizaciju koloida. FT-SERS spektri vodene otopine dipikolinske kiseline snimljeni su na različitim koloidnim supstratima da bi se odredio najbolji koloidni sustav. Odabrani koloidni sustav koristio se kao SERS-supstrat u širokom koncentracijskom području vodenih otopina dipikolinske kiseline. Promatran je utjecaj dodatka halidnih iona i vremena čekanja nakon dodatka analita u supstrat na osjetljivost sustava.

Zbog velike važnosti dipikolinske kiseline u mikrobiologiji diskutirat će se analitička primjenljivost FT-SERS-a na kvantitativno određivanje dipikolinske kiseline.

[1] Campion, A., Kambhampati, P., *Chem. Soc. Rev.*, **27** (1998) 241.

[2] Rivas, L., Sanchez-Cortes, S., Garcia-Ramos, J.V., Morcillo, G., *Langmuir*, **17** (2001) 574.

**E2**

## **UTJECAJ DNEVNE SVJETLOSTI NA SADRŽAJ ONEČIŠĆENJA U KETOPROFENU I INJEKCIJAMA KETOPROFENA**

### **INFLUENCE OF THE DAYLIGHT ON THE IMPURITIES PROFILE OF THE KETOPROFENE AND KETOPROFENE INJECTIONS**

**Karmen KOS, Dražen HUZJAK & Igor KALČIĆ**

Belupo d.o.o. Danica 5, Koprivnica

Ispitivan je utjecaj dnevne svjetlosti na profil onečišćenja ketoprofena i injekcija s ketoprofenom. Praćena onečišćenja definirana su u Ph. Eur. IV. kao ketoprofen onečišćenje A (dozvoljena konc. 0,2%), ketoprofen onečišćenje C (dozvoljena konc. 0,2%), i suma ostalih onečišćenja (dozvoljena konc. 0,4%).

Ketoprofen supstanca je tretirana umjetnom dnevnom svjetlošću kroz 3, 6 i 9 dana. Sa tretiranim uzorcima izrađene su injekcije koje su analizirane te također podvrgnute djelovanju umjetnog dnevnog svjetla kroz 1, 2 i 5 dana.

Injekcije su izrađene na laboratorijskom nivou. Pomoćne tvari upotrijebljene u proizvodnji su: L- arginin baza (kootapalo), limunska kiselina monohidrat (sredstvo za podešavanje pH vrijednosti), benzilni alkohol (konzervans) i voda za injekcije (otapalo).

Aktivna tvar stavljena je u petrijeve zdjelice u sloju debljine < od 1 mm i tretirana umjetnom dnevnom fluorescentnom svjetlošću (~1000 lux-a) u uvjetima kontrolirane temperature i vlage (25°C / 60 % RV). Injekcijske otopine podvrgnute su djelovanju svjetlosti u bezbojnim odmernim tikvicama od 10 ml.

Ketoprofen supstancija i ketoprofen injekcije analizirane su HPLC metodom na instrument Varian ProStar. Mobilna faza: smjesa 2 volumena fosfatnog pufera pH 3.5, 43 volumena acetonitrila i 55 volumena vode.

Analiza ketoprofena nakon tretiranja je pokazala da u tom periodu nije bilo porasta koncentracije onečišćenja, odnosno pada sadržaja.

Rezultati analiza kod injekcija s netretiranim i tetiranim ketoprofenum su pokazali da koncentracija ketoprofen onečišćenja A signifikantno raste kod izlaganja injekcijske otopine svjetlosti te je već nakon izlaganja od 24 sata iznad dozvoljenih vrijednosti. Koncentracija ketoprofen onečišćenja C također raste ali je u ispitivanom periodu unutar dozvoljenih vrijednosti. Koncentracija sume nepoznatih onečišćenja također raste te je nakon 24 sata van zadanih granica.

Rezultati pokazuju da sama supstancija nije osjetljiva na relativno dugotrajno izlaganje dnevnoj svjetlosti (9 dana) dok su injekcije osjetljive već nakon 1 dana izlaganja, te kod svih uzoraka dolazi do bitnog povećanja koncentracije praćenih farmakopejskih onečišćenja. Taj element ima bitan utjecaj kod proizvodnje injekcija s ketoprofenum odnosno odabiru boje ampula i vremenom dozvoljenog čuvanja otopine bez zaštite u spremnicima prije doziranja.

## **ENANTIOSELEKTIVNA HPLC ANALIZA FLUOKSETINA**

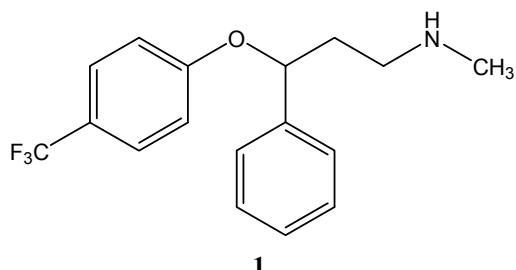
### **ENANTIOSELECTIVE HPLC ANALYSIS OF FLUOXETINE**

**Anamarija BARTOLINČIĆ,<sup>1</sup> Vladimir VINKOVIĆ<sup>2</sup> & Ivica CEPANEĆ<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>BELUPO lijekovi i kozmetika d.o.o., Služba istraživanja, Radnička c. 224, 10000 Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Institut "Ruđer Bošković", 10000 Zagreb, Hrvatska

Fluoksetin (**1**, Prozac<sup>®</sup>) je antidepresivni lijek koji se osim u liječenju depresije koristi i za liječenje drugih psihiatrijskih poremećaja, te pretilosti i bulimije. Na tržištu se nalazi kao racemična smjesa i stoga se veliki značaj danas pridaje istraživanju farmakologije, metabolizma i farmakokinetike njegovih enantiomera. Istraživanja su pokazala da enantiomerno čisti oblici fluoksetina imaju različito djelovanje od racemične smjese. Enantiomerno čisti (R)-fluoksetin se pokazao koristan kod liječenja depresije, a (S)-fluoksetin je pokazao dobro osobine u liječenju migrene[1]. Zbog složenosti procesa registracije lijekova fluoksetin još uvijek nije dostupan na tržištu u enantiomerno čistoj formi.



Ispitali smo mogućnost enantioselektive analize fluoksetina metodom HPLC na brojnim komercijalno dostupnim kiralnim nepokretnim fazama (Chiralcel, Chiralcap, Ovomukoid...). Upotrijebljeni su HPLC sustavi normalnih i obratnih faza. Optimirani su sastav i udio otapala u pokretnoj fazi (udio i vrsta organskog otapala; vrsta, ionska jakost i pH pufera), vrsta kolone, temperatura i valna duljina detekcije. Najbolja metoda je validirana, a pri validaciji su ispitani slijedeći parametri: linearnost i točnost metode, ponovljivost mjerena i priprave uzorka, selektivnost, stabilnost mjerene otopina, granica kvantifikacije i detekcije.

[1] Fuller, R.; Wong, D.; Robertson, D. *Med. Res. Rev.* **11** (1991) 17-34.

**E4**

**ODREĐIVANJE ZNAČAJKI PITKIH I PRIRODNIH  
VODA ODABRANIM ANALITIČKIM METODAMA\***  
**CHARACTERIZATION OF POTABLE AND NATURAL  
WATERS BY SELECTED ANALYTICAL METHODS**

**Lovorka PITAREVIĆ\*, Miloš-Saša GRUBEŠIĆ, Marija BUJANIĆ & Sanda  
RONČEVIĆ**

Kemijski Odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,  
Strossmayerov trg 14, Zagreb  
Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Svetosimunska 25, Zagreb

Od ukupne količine voda na Zemlji, slatke vode zastupljene su sa 4% dok podzemne slatke vode, koje uz jednostavniju doradu možemo konzumirati, čine svega 1,05%. Kemijski sastav voda pokazuje značajne varijacije zbog različitog utjecaja geokemijskih procesa trošenja stijena, ali i sve izraženijih antropogenih utjecaja.

Zbog toga se javlja potreba preispitivanja zakonskih regulativa o kvaliteti i zdravstvenoj ispravnosti, prirodnih mineralnih, izvorskih i stolnih voda u vidu novih i efikasnijih te postojećih analitičkih metoda određivanja i opisivanja kakvoće.

U ovom radu analizirani su uzorci voda koji se uvrštavaju u pitke vode i podliježu redovitoj kontroli zdravstvene ispravnosti, te uzorci prirodnih slatkih voda (Kraljičin zdenac-Medvednica) za koje je poznato da se povremeno koriste u iste svrhe. Svrha rada bila je ukazati na mogućnosti i potrebe određivanja kvalitete pitkih i prirodnih slatkih voda uobičajenim klasičnim i suvremenim instrumentnim analitičkim metodama. U radu su korištene standardne klasične i instrumentne analitičke metode kao i posebne tehnike koje zbog specifičnih zahtjeva nisu navedene propisima. Postupak analize uključivao je: kompleksometriju, oksidimetriju, atomsku apsorpcijsku spektrometriju (AAS), plamenu fotometriju, IR-spektrometriju i tekućinsku kromatografiju visoke djelotvornosti (HPLC). U analizi realnih uzoraka odabrani su pojedini parametri opisani pravilnicima kao što su određivanje tvrdoće vode, kemijska potrošnja kisika, udio klorida, udio pojedinih metala. Uzorci prirodnih voda su također analizirani obzirom na prisutnost ugljikovodika, fosfata i pigmenata na granici voda-sediment, koji su izravni ili neizravni pokazatelji mogućih zagadenja.

\* Istoimeni rad autora nagrađen je Rektorovom nagradom Sveučilišta u Zagrebu za akademsku godinu 2001/2002.

**PRIRODNI ZEOLITI U PROČIŠĆAVANJU VODA  
OPTEREĆENIH KROMOVIM IONIMA**  
**CHROMIUM IONS REMOVAL FROM WATER SOLUTIONS  
BY NATURAL ZEOLITES**

**E5**

**Štefica CERJAN-STEFANOVIĆ, Mario ŠILJEG, Tomislav BOLANČA,  
Karmen MARGETA & <sup>1</sup>Branka STEFANOVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

<sup>1</sup>Tekstilno-tehnološki fakultet, Pierottieva 6, Zagreb

Zeoliti su alumosilikatni minerali, koji zbog izomorfne zamjene silicija aluminijem imaju svojstva kationskih izmjenjivača, te mogu vezati razne metalne ione iz voda. Vrlo rasprostranjen prirodni zeolit je klinoptilolit,  $\text{Na}_3\text{K}_3[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20 \text{ H}_2\text{O}$  a nalazi se uglavnom u stijenama vulkanskog porjekla.

Krom se nalazi u procesnim i otpadnim vodama brojnih industrijskih postrojenja, a može se pojaviti u više ionskih oblika. Krom (VI) smatra se zdravstveno najškodljivijim, mada i izloženost kromu (III) predstavlja opasnost za zdravlje čovjeka, koji je s druge strane u niskim koncentracijama potreban za normalno funkcioniranje organizma. Prema pravilniku o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama, maksimalno dopuštene koncentracije za ukupni krom kreću se u rasponu od 1,0 do 2,0  $\text{mg L}^{-1}$ , a za krom Cr(VI) od 0,05 do 0,2  $\text{mg L}^{-1}$ , ovisno o kategoriji otpadne vode. U tlu većina kroma prisutna je u obliku krom (VI), jer prisutna organska tvar oksidira krom (III) u krom (VI) oblik.

Svrha ovog rada je ispitati mogućnosti uklanjanja kroma iz voda pomoću hrvatskog prirodnog zeolita – klinoptilolita iz rudnika Donje Jesenje. Uzorak klinoptilolitnog tufa početne granulacije 2, 5 do 5, 0 mm usitnjen je na veličine čestica manje od 63  $\mu\text{m}$ . Provedena je detaljna karakterizacija prirodnog zeolita (kemijski i mineraloški sastav, te fizikalne karakteristike), kao i ispitivanja djelotvornosti uklanjanja kroma iz vodenih otopina.

U radu su primjenom validacijskih metoda uspoređeni rezultati mjerenja dobiveni korištenjem dviju analitičkih metoda određivanja:

- Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS),
- UV/VIS spektrometrija.

**E6**

## **USPOREDBA DVIJU METODA RAZARANJA UZORAKA ZA ANALIZU OLOVA U MLIJEKU**

### **COMPARASION OF TWO METHODS FOR SAMPLE DESTRUCTION FOR LEAD DETERMINATION IN MILK**

**Dean ŠALAMON, Vesna POPIJAČ & Marija FURDIĆ**

Podravka d.d., Centralni fizikalno-kemijski laboratorij, A.Starčevića 32, 48000 Koprivnica

U ovom radu su opisane i uspoređene dvije metode pripreme uzoraka u svrhu određivanja olova elektrotermalnom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (ETAAS), klasična metoda suhog razaranja uzoraka u mufolnoj peći i mokrog razaranja u mikrovalnoj peći.

Suhog razaranje uzoraka provedeno je u mufolnoj peći na temperaturi 450 °C, a mokro razaranje uzoraka u mikrovalnom uređaju (CEM, MDS-2000) prema predviđenom temperaturnom programu s koncentriranom dušičnom kiselinom i vodikovim peroksidom.

Određivanjem granice detekcije, ponovljivosti i točnosti izvršena je provjera metode ET AAS.

Obje metode su primjenjive za pripremu uzoraka u svrhu određivanja olova ETAAS.

Spajjivanje uzoraka mikrovalovima ima prednost jer je postupak brži, jednostavniji i ekonomičniji. Razaranje uzoraka suhim postupkom u mufolnoj peći trajalo je značajno dulje od razaranja uzoraka u mikrovalnom uređaju. Osim toga, uporaba mikrovalne peći ima još jednu prednost pred tradicionalnim načinom razaranja uzoraka, a to je da je rizik od kontaminacije i gubitka minimalan.

**Ključne riječi:** elektrotermalna atomska apsorpcijska spektrometrija, oovo, razaranje mikrovalovima, suho razaranje, mlijeko.

**SASTAV I STABILNOST KOMPLEKSA ŽELJEZA(III) I  
TIOCIJANATA U NEVODENIM SREDINAMA**

**E7**

**COMPOSITION AND STABILITY OF THE IRON(III) AND  
THIOCYANATE COMPLEX IN NON-AQUEOUS MEDIA**

**Branka MIHALJEVIĆ, Josip BIBIĆ & Dušan RAŽEM**

Institut "Ruđer Bošković", Bijenička 54, Zagreb

U analitičkoj kemiji se često koristi željezo kao reagens na osnovu podložnosti željeza(II) oksidaciji te, ukoliko je nazočan ligand, sklonosti stvaranju obojenih kompleksa nastalog željeza(III). Analitičke primjene reagensa željeza većinom se provode u vodenim otopinama u kojima su dobro poznata apsorpcijska svojstva i stabilnost kompleksa željeza(III) i specifičnog liganda [1]. Međutim, važno je poznavanje apsorpcijskih svojstava željeza(III) i njegovih kompleksa i u nevodenom otapalu budući da se neke spektrofotometrijske metode osnivaju na reakcijama željeza s biološki važnim spojevima netopljivim u vodi [2,3]. Pritom se uslijed nižih dielektričkih konstanti nevodenih otapala postiže i veća osjetljivost primjenjene analitičke metode [3].

U ovom radu opisana su apsorpcijska svojstva željeza(III) u metanolu, odnosno u smjesi diklormetana i metanola, u prisustvu tiocijanatnih iona. Smjesa diklormetana i metanola se obično koristi za ekstrakciju lipida iz prirodnih materijala. Koncentracija  $[H^+]$  određena je koncentracijom perklorne kiseline, a utjecaj tiocijanata istražen je pomoću dodavanja KSCN. Ispitan je utjecaj kiseline, koncentracije liganda, ukupne koncentracije iona odnosno dodane vode na oblik spektra apsorbirajuće čestice željeza(III). U definiranim uvjetima s obzirom na koncentraciju liganda, otopljenih tvari, kiseline i vode, spektrofotometrijskim mjeranjima određen je sastav i konstanta stabilnosti kompleksa željeza(III) i tiocijanata.

U kiselim otopinama pripredjenima u smjesi diklormetana i metanola molarna apsorptivnost monotiocijanatoželjeza(III) se ne mijenja značajno s promjenom koncentracije perklorne kiseline i iznosi oko  $13000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Konstanta stabilnosti monokompleksa ovisi o koncentraciji kiseline, o koncentraciji otopljenih soli, kao i o udjelu vode u mjerenoj otopini. Konstanta stabilnosti je određena u području koncentracija od  $8,0 \times 10^{-4}$  do  $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  perklorne kiseline i iznosi oko  $30000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

[1] L.G. Sillen, "Stability Constants", Special Publication No 17, The Chemical Society, London (1964).

[2] B. Mihaljević, B. Medved-Rogina, D. Ražem, Rad. Phys. Chem., **55** (1999) 593.

[3] B. Mihaljević, B. Katušin-Ražem, D. Ražem, Free Radical Biol. Med., **21** (1996) 53.

**E8**

**DIREKTNO SPEKTROFOTOMETRIJSKO  
ODREĐIVANJE L-ASKORBINSKE KISELINE U  
PRISUSTVU KALIJ CIJANIDA**

**DIRECT SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF  
L-ASCORBIC ACID IN THE PRESENCE OF POTASSIUM  
CYANIDE**

**Mirsad SALKIĆ, Ranka KUBIČEK, Jozo BUDIMIR  
& Amira CIPURKOVIĆ**

Tehnološki fakultet, Univerzitetska 8, Tuzla, BiH

Ispitan je utjecaj šećera (glukoza, fruktoza, saharoza, laktosa, maltoza), amino kiselina (prolin, alanin, asparagin, arginin, leucin), organskih kiselina (limunska, malinska, oksalna), kationa (Fe(III), Fe(II), Cu(II), Ca(II), Mg(II), Mn(II), Co(II), Ni(II)), aniona (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, I<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, oksalat, acetat, citrat) i vitamina B kompleksa (tiamin, riboflavin, nikotinamid, kalcij pantotenat, piridoksin, cijanokobalamin) na direktno spektrofotometrijsko određivanje L-askorbinske kiseline. Kao stabilizer vodenih otopina L-askorbinske kiseline korišten je kalij cijanid koncentracije  $9,213 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Mjerenja su vršena na 264 nm.

Istraživanja su pokazala da ispitani šećeri, amino kiseline, kationi i anioni, u količinama obično zastupljenim u prirodnim i komercijalnim proizvodima, ne predstavljaju smetnju određivanju L-askorbinske kiseline u prisustvu kalij cijanida. Organske kiseline i vitamini B kompleksa u velikim količinama onemogućavaju primjenu predložene metode.

Odredivanja koncentracije L-askorbinske kiseline u konzerviranim voćnim sokovima i multivitaminским preparatima (Cedevita) potvrdili su rezultate ovih istraživanja.

- [1] Sultan, S., M., Abdennabi, A., M., Suliman, F., E., O., Talanta **41** (1994) 125.
- [2] Tutem, E., Ulkuseven, B., Apak, R., Analytical letters **25** (1992) 471.
- [3] Margolis, S., A., Schapira, R., M., Journal of Chromatography **690** (1997) 25.
- [4] Verma, K., K., Talanta **29** (1982) 41.

**EFEKAT ZRAČENJA I TOČNOST MJERENJA  
RELATIVNOG INTENZITETA ANALITIČKIH LINIJA  
CaK<sub>α</sub>, SiK<sub>α</sub> I FeK<sub>α</sub> U UZORCIMA SINTERA  
SPEKTROMETRIJOM RENTGENSKIH ZRAKA  
RADIATION EFFECT AND ACCURACY OF  
MEASUREMENT RELATIVE INTENSITY OF ANALITICAL  
LINES CaK<sub>α</sub>, SiK<sub>α</sub> AND FeK<sub>α</sub> IN SINTER SAMPLES BY X –  
RAY EMISSION SPECTROMETRY**

**Vjera NOVOSEL – RADOVIĆ, Nikol RADOVIĆ\* & Milka BALEN**

Željezara Sisak, 44000 Sisak, Hrvatska

\*Geodetski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 10000 Zagreb, Hrvatska

Istražen je utjecaj efekta zračenja na mjerjenje relativnog intenziteta analitičkih linija CaK<sub>α</sub>, SiK<sub>α</sub> i FeK<sub>α</sub> u uzorcima sintera. Za istraživanje su uporabljeni realni uzorci sintera i certificirani uzorak sintera BCS 378. Realni uzorci sintera su pripremljeni četvrtanjem i usitnjavanjem u mehaničkoj drobilici te mlinu za usitnjavanje i homogenizaciju, tipa Spex. Usitnjeni i homogenizirani uzorci izravno su oblikovani u briket sa/ bez dodatka veziva (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> u omjeru 1 : 1) pri tlaku 195.06 MPa uz 1 minutu zadržavanja na hidrauličkoj preši, tipa Spex uz uporabu Al – nosača, tipa Spex.

Certificirani uzorak sintera BSC 378 je homogeniziran u mlinu za usitnjavanje i homogenizaciju, tipa Spex 15 minuta uz dodatak veziva H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (1 : 1) te oblikovan u briket. Pripremljeni uzorci sa/ bez dodatka veziva izravno su izloženi utjecaju snopa rentgenskih zraka: 30, 60, 90 i 120 minuta na poluautomatskom rentgenskom spektrometru, tipa Philips (anoda Au, 20 mA, 45 KV). U svim uzorcima prije i nakon izlaganja snopu rentgenskih zraka relativni intenzitet analitičkih linija: CaK<sub>α</sub>, SiK<sub>α</sub> i FeK<sub>α</sub> je sukcesivno 10 puta mjerен. Na certificiranom uzorku sintera BCS 378 je istražena točnost određivanja masenog udjela: Ca, Si i Fe uporabom metode vanjskog standarda. Prije svakog mjerjenja uporabom referentnog uzorka obavljene su korekcije za učinak instrumenta. Rezultati mjerjenja obrađeni su matematički.

1. Novosel – Radović, V., Maljković, Da., Nenadić, N., Fresenius, Z.; Anal. Chem. 320(1985)159.
2. Novosel – Radović, V., Maljković, Da.; Chimia 7 – 8(1998)L15.
3. Novosel – Radović, V., Radović, N., Balen, M.; Influence of Radiation Effect on the Emission Spectrometry, M. Weber (ured.) Book of Abstracts 4<sup>th</sup> Mediterranean Basin Conference on Analytical Chemistry, Portorož, September 15 – 20., 2002., 134.

**E10**

## **UTJECAJ STARENJA NITROCELULOZNOG BARUTA NA SADRŽAJ STABILIZATORA**

### **INFLUENCE OF AGEING OF NITROCELLULOSE PROPELLANT ON THE CONTENT OF STABILISER**

**Maša RAJIĆ\*, Muhamed SUČESKA\* & Ružica ČULJAK\*\***

\*Brodarski institut, Av. V. Holjevca 20 Zagreb,

\*\*MORH, Staničićeva 4, Zagreb

Da bi se usporila brzina razgradnje nitroceluloznog baruta, odnosno produljio vrijek njegove upotrebljivosti, u nitrocelulozu se dodaje stabilizator (najčešće difenilamin). Stabilizator reagira s produktima termičke razgradnje nitroceluloze ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  i dr.) usporavajući dalju autokatalitičku razgradnju. Stupanj "potrošenosti" stabilizatora mjera je stabilnosti nitroceluloze. U praktičnoj se primjeni kao kriterij za procjenu stabilnosti nitroceluloze uzima da je kritična vrijednost kada se sadržaj stabilizatora smanji na 50 % početnog sadržaja. Ova metoda omogućuje ne samo ocjenu je li ispitivanit nitrocelulozni barut stabilan ili nije nego i izračunavanje vremena njegove daljnje moguće upotrebe.

U ovom su radu uzorci nitroceluloze stabilizirane difenilaminom ubrzano stareni (podvrgnuti termičkoj razgradnji) na nekoliko povišenih temperatura (80, 85, 90, 95 i 100 °C).

Udio difenilamina, aktivnog stabilizatora, određivao se se klasičnom analitičkom metodom UV-VIS spektroskopije.

Na temelju eksperimentalno određenih podataka izračunata je aktivacijska energija za proces smanjenja sadržaja aktivnog stabilizatora koja iznosi 137,4 kJ/mol. Iz istih su podataka, koristeći dva različita pristupa, izračunata vremena sigurnog korištenja ispitivanog nitroceluloznog baruta mijenjajući pritom temperature okolina.

**STUDIRANJE KOMPLEKSA Hg(II) –KRUNASTI ETER U  
KLOROFORMU I METILEN KLORIDU**

**STUDY OF Hg(II)-CROWN ETHER COMPLEXES IN  
CHLOROFORM AND METHYLEN CHLORIDE**

**E11**

**Amira CIPURKOVIĆ, Ranka KUBIČEK, Jozo BUDIMIR, Snježana MARIĆ  
& Hatidža PAŠALIĆ**

Tehnološki fakultet, Univerzitetska 8, Tuzla, BiH

Istraženi su kompleksi živinog(II) iona sa krunastim eterima koji imaju "krunu" iste veličine ali različite heteroatome: kisik u 1,4,7,10,13,16-hakaoksaciklooktadekan (skraćeno 18C6), odnosno sumpor u 1,4,7,10,13,16-haksatiaciklooktadekan (skraćeno 18S6) i anionom bromkrezol zelenog u kloroformu i metilen kloridu. Za istraživanje su korištene metode: tečno-tečna ekstrakcija, besplamena AAS, i UV/VIS spektrofotometrija. Komparacijom dobivenih rezultata pokazalo se da:

- Ispitivani kation Hg(II) obrazuje sa 18C6 i 18S6 u ekstracijskim sustavima kompleksa koji se sa anionom bromkrezol zelenog ekstrahiraju u kloroform i metilen klorid kao ionski asocijati;
- Stehiometrijski omjer ekstrahiranih kompleksnih kationa Hg(II):krunasti eter, u sustavima 18S6/kloroform i 18S6/metilen klorid i 18C6/kloroform, kreće se od 1:1 u nižem koncentracijskom području, do 1:2 u višem koncentracijskom području liganda, dok u sustavu 18C6/metilen klorid preovladava kompleks sastava 1:1;
- Spektrofotometrijsko praćenje reakcije kompleksiranja vršeno je sukcesivnim povećavanjem koncentracije liganda pri konstantnom molskom omjeru Hg(II): bromkrezol zeleno = 1:2. Promjene u apsorpcijskim spektrima rezultat su interakcije organskog aniona sa kompleksnim kationom Hg(II):krunasti eter i obrazovanja ionskog asocijata, što se manifestira razlikama u intenzitetu, pomjeranju i širenju apsorpcijskih traka. Kisik kao heteroatom uzrokuje energetske promjene koje imaju za posljedicu proširenje trake u području od 350-430 nm, a sumpor u području od 300-350 nm. Pri tome je utjecaj interakcije sa otapalom manje izražen;
- Grafičkom analizom apsorpcijskih spektara obrazovanih kompleksa u UV/VIS području uglavnom su potvrđeni rezultati dobiveni metodom tečno-tečne ekstrakcije.

[1] Vaidya B., Zak J., Bastiaans G.J., Porter M.D., Nabulsi N.A.R., Utterback M.D., Strzelbicka B., Bartsch R.A., Analytical Chemistry, **67** (1995) 4101.

[2] Izatt R.M., Wu G., Jiang W., Dalley N.K., Inorganic Chemistry, **29** (1990) 3828.

[3] Alizadeh N., Shamsipur M., Talanta, **40** (1993) 503.

[4] Saad B., Sultan S.M., Talanta, **42** (1995) 1349.

**E12**

**ODREĐIVANJE ORGANSKIH KISELINA U VOĆNIM  
SOKOVIMA HPLC METODOM**  
**DETERMINATION OF ORGANIC ACIDS IN FRUIT JUICES  
BY HPLC METHOD**

**Lidija JAKOBEK<sup>1</sup>, Marijan ŠERUGA<sup>1</sup>& Milena MANDIĆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Zavod za fundamentalnu i primijenjenu kemiju, Prehrambeno tehnološki fakultet

Sveučilišta J. J. Strossmayera, Kuhačeva 18, 31000 Osijek

<sup>2</sup> Zavod za ispitivanje prehrane i kontrolu kvalitete prehrambenih proizvoda, Prehrambeno tehnološki fakultet Sveučilišta J. J. Strossmayera, Kuhačeva 18, 31000 Osijek

Voćni sokovi sadrže organske kiselina koje su prirodni sastojak voća od kojeg se proizvodi voćni sok ili su dodane tijekom tehnološkog postupka proizvodnje voćnih sokova, kao antioksidansi ili konzervansi. Određivanje sadržaja organskih kiselina u voćnim sokovima važno je sa stanovišta kontrole kakvoće voćnih sokova, zbog toga što su neke organske kiseline bitne za organoleptična svojstva voćnih sokova, a druge su indikatori različitih procesa koji se dešavaju tijekom proizvodnje i skladištenja voćnih sokova (kao što su procesi zrenja i mikrobiološkog kvarenja). Određivanje sadržaja organskih kiselina može poslužiti i za provjeru autentičnosti nekog voćnog soka.

Određivan je sadržaj organskih kiselina (limunska, jabučna, vinska, askorbinska, mlijeca, octena, oksalna i jantarna) u više vrsta industrijski proizvedenih voćnih sokova (sok od borovnice, crnog ribizla, višnje, maraske, jabuke, šljive, grožđa, naranče, mandarine, grejpfa) koji su prisutni na našem tržištu. Sadržaj organskih kiselina određivan je primjenom reverzno fazne visokodjelotvorne tekućinske kromatografije (RP-HPLC). HPLC analitički sustav (Varian, USA) sastoji se od Pro Star 230 ternarne gradijentne pumpe i Pro Star 310 UV-VIS detektora. Za određivanje je upotrebljena reverzno-fazna kolona Omnispher 5 C18 (dimenzija 250 x 4,6 mm, veličine čestica punjenja 5 µm) s ugrađenom pretkolonom (Chromsep 1 cm x 3 mm, Varian). Metoda određivanja organskih kiselina zasniva se na gradijentnoj eluaciji komponenata pomoću mobilne faze A (0,1 % fosfatna kiselina) i B (metanol) (uvjeti razdvajanja: sa početnih 100 % A na 90 % A unutar 10 min, pri sobnoj temperaturi, brzinom protoka mobilne faze 1 ml/min). Prethodna priprema sokova obuhvaćala je filtriranje sokova kroz membranski filter veličine pora 0,5 µm (VariSep PTFE, Varian) i razrijedenje sokova s destiliranim vodom u omjeru 1:1. Kalibracija je izvršena uzastopnim injektiranjem standardnih otopina organskih kiselina u određenom koncentracijskom području pomoću metode vanjskog standarda. Mjerenje i obrada rezultata na HPLC sustavu vođeni su pomoću PC računala uz primjenu softverskog paketa Star Chromatography Workstation verzija 5.52 (Varian).

Sve kiseline pokazuju oštре, dobro razlučene pikove, pravilnih simetričnih oblika i pravilno odvojene od bazne linije. To je pokazatelj dobrog ponašanja kolone uz odabrane uvjete metode. Koficijent determinacije  $r^2$  kalibracijskih krivulja u granicama je od 0,997-0,999 pokazujući time njihovu dobru linearnost i pogodnost za kvantifikaciju. Minimalnom pripremom uzorka te kratkim vremenom trajanja analize (10 min) omogućeno je optimalno određivanje sadržaja organskih kiselina u voćnim sokovima.

**DETERMINATION OF AUCUBIN AND CATALPOL IN  
*PLANTAGO* SPECIES BY MICELLAR  
ELECTROKINETIC CHROMATOGRAPHY**

**E13**

**Renata JURIŠIĆ<sup>1</sup>, Željko DEBELJAK<sup>2</sup>, Sanda VLADIMIR-KNEŽEVIĆ<sup>1</sup> &  
Jadranka VUKOVIĆ<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, A. Kovačića 1,  
HR-10000 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> PLIVA, Pharmaceutical Industry, Research and Development, Analytical Development,  
Prilaz baruna Filipovića 25, HR-10000 Zagreb, Croatia

The genus *Plantago* L. comprises 265 species and has cosmopolitan distribution. Medicinally, they are astringents, demulcents, emollients, expectorants, diuretics, antibacterials and antivirals [1]. In recent years, a considerable number of different iridoids have been isolated from the genus *Plantago*, and these include aucubin, catalpol and compounds biosynthetically related to them [2]. The considerable interest in iridoids has been generated by their relatively wide spectrum of biological activity [3], as well as by their use as markers in plant taxonomy [1].

Micellar electrokinetic chromatography (MEKC) [4] was used for the separation and determination of two iridoid glycosides, aucubin and catalpol, in several *Plantago* species growing in Croatia: *P. altissima* L., *P. argentea* Chaix, *P. coronopus* L., *P. holosteum* Scop. (subsp. *depauperata*, subsp. *holosteum* and subsp. *scopulorum*), *P. lagopus* L., *P. lanceolata* L. and *P. maritima* L. Hot water extraction (HWE) was applied for the isolation of iridoid substances. Significant differences appeared between the iridoid contents in the examined species. The yield of aucubin and catalpol was up to 0.27% and 1.81% of the dry mass of the drug, respectively. Besides aucubin and catalpol, two iridoid related compounds were determined in plant samples.

- [1] Taskova, R., Evstatieva, Lj., Handjieva, N., Popov, S., Z. Naturforsch. **57c** (2002) 42.
- [2] Rønsted, N., Göbel, E., Franzyk, H., Jensen, S.R., Olsen, C.E., Phytochemistry **55** (2000) 337.
- [3] Andrzejewska-Golec., E., Acta Soc. Bot. Pol. **64** (1995) 181.
- [4] Suomi, J., Sirén, H., Hartonen, K., Riekola, M.-L., J. Chromatogr. A **868** (2000) 73.

**E14**

## **OPTIMIZATION OF SEPARATION AMINO ACIDS BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY**

**Iva REZIĆ & Ljerka BOKIĆ**

Laboratorij za analitičku kemiju, Zavod za takstilnu kemiju i ispitivanje materijala,  
Tekstilno tehnološki fakultet, Pierottieva 6, Zagreb

Amino acids are the fundamental parts of proteins. Sequences of 22 different amino acids that are bounded by peptide linkages are specific to each protein, and they can be broken down by hydrolysis. In this paper a possibility of separation and identification of amino acids by thin-layer chromatography was examined. The best separation was achieved on cellulose layer with butanol-acetic acid-water and methanol – chloroform – ammonium (17%) and by visualisation with ninhydrine and isatine. A highly sensitive 3CCD colour video camera was used to capture the chromatograms under white light. Optimization was performed using experimental design software package Design – Expert 6.

**VALIDACIJA METODE ZA ODREĐIVANJE OSTATNIH  
ORGANSKIH OTAPALA U AMBALAŽI “HEADSPACE”**

**E15**

**TEHNIKOM PLINSKE KROMATOGRAFIJE**

**VALIDATION OF METHOD FOR ORGANIC SOLVENT  
RESIDUES DETERMINATION IN PACKAGES BY GAS  
CHROMATOGRAPHY HEADSPACE TECHNIQUE**

**Teuta JURAŠIĆ, Marica OGRINEC & Vesna POPIJAČ**

Podravka d.d., Centralni fizikalno-kemijski laboratorij, A. Starčevića 32, 48000 Koprivnica,  
Hrvatska

Metoda se primjenjuje za određivanje ostatnih organskih otapala u ambalaži. Otapala zaostaju od boje za tiskanje ili ljepila kojim se spaja višeslojna folija.

Odredivanje se provodi metodom vanjskog standarda. Standardna smjesa se sastoji od 12 organskih otapala u metanolu: etanol, aceton, izopropanol, etil-metil-keton, etil-acetat, izobutanol, izopropil-acetat, n-butanol, 1-metoksi-2-propanol, toluen, n-butil-acetat i ksilen. Kalibracija se provodi s dvije standardne smjese – kalibracijska krivulja prolazi kroz dvije točke i ishodište. Uzorak za odredivanje je ambalažni materijal površine  $50 \text{ cm}^2$  koji se hermetički zatvori u staklenu bočicu od 20 ml.

Validacija analitičke metode je dokaz da je metoda prikladna za namjenjenu svrhu. Ispitani su sljedeći parametri validacije: selektivnost, točnost, preciznost, linearност, stabilnost standardnih smjesa, granica detekcije, granica kvantifikacije. Za svaki parametar postavljen je kriterij prihvatljivosti. Dobivene vrijednosti svih parametara pokazale su da je ispitana metoda prikladna za namjenjenu svrhu.

**Ključne riječi:** validacija, ostatna organska otapala, ambalaža, headspace, plinska kromatografija

**E16**

**UTJECAJ HIDROKSISUKCINSKE KISELINE,  
FOSFATNOG IONA I UREE NA POKRETLJIVOST  
METALNIH IONA**

**THE EFFECT OF HYDROXYSUCCINIC ACID, PHOSPHATE  
ION AND UREA ON THE MOBILITY OF METAL IONS**

**Nataša BRAJENOVIĆ & Maja TONKOVIĆ**

Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10002 Zagreb

Kompleksiranje metalnih iona s organskim kiselinama, kao što su citratna, hidroksisukcinska, sukciinska itd., ima značajan utjecaj na pokretljivost metalnih iona u tlu i u bilnjom ksilemu i floemu. Stupanj kompleksiranja ovisi o vrsti organske kiseline, koncentraciji metalnih iona, pH tla itd. Organske kiseline mogu utjecati i na detoksifikaciju tla kao i na otapanje minerala u tlima.

U ovom radu ispitan je utjecaj hidroksisukcinske kiseline, fosfatnog iona i uree na pokretljivost metalnih iona (aluminij, bakar, mangan, oovo, željezo i živa) kod različitih pH vrijednosti (3.7, 5.0, 7.0, 8.5). Kako se urea i fosfatni ion dodaju u tlo kao sastojci umjetnih gnojiva zanimljiv je njihov utjecaj na pokretljivost metalnih iona. Modelni sustav koji oponaša prirodne uvjete sastoji se od uzlazne kromatografije na papiru, a kao mobilna faza korištena je obična voda,  $0.01 \text{ molL}^{-1}$  otopina hidroksisukcinske kiseline, smjesa hidroksisukcinske kiseline ( $0.01 \text{ molL}^{-1}$ ) i  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $0.01 \text{ molL}^{-1}$ ), te smjesa hidroksisukcinske kiseline ( $0.01 \text{ molL}^{-1}$ ) i uree ( $0.01 \text{ molL}^{-1}$ ). Kromatografski rezultati pokazuju da hidroksisukcinska kiselina povećava pokretljivost metalnih iona, dok fosfatni ion i urea u prisutnosti hidroksisukcinske kiseline nemaju značajan utjecaj na njihovu pokretljivost.

**VALIDACIJA IONSKOG KROMATOGRAFSKOG  
ODREĐIVANJA ANIONA U OTPADNIM VODAMA  
INDUSTRije GNOJIVA**

**VALIDATION OF ION CHROMATOGRAPHIC  
DETERMINATION OF ANIONS IN FERTILIZER INDUSTRY  
WASTEWATER**

**Štefica CERJAN-STEFANOVIĆ, Tomislav BOLANČA\*, Mario ŠILJEG,  
Melita REGELJA & Igor BOŠNJAKOVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za analitičku kemiju, Marulićev trg 20,  
10 000 Zagreb

Ekološki pristup i kontroliranje koncentracije zagađivala u otpadnim vodama industrije gnojiva je od velike važnosti kako za procese gospodarenja vodama tako i zaštitu okoliša. Stoga je nužno razvijati analitičke metode koje mogu biti primjenjene u rutinskoj analizi kontrole kvalitete otpadnih voda.

Otpadne vode industrije gnojiva između ostalog opterećene su fluoridima, kloridima, nitritima, sulfatima, nitratima i fosfatima. Prisustvo matrice u uzorku i velike razlike u koncentraciji između određivanih sastojaka smjese razlog su kompleksnosti takve analize. Ionska kromatografija ima brojne prednosti pred ostalim najčešće korištenim analitičkim metodama (gravimetrija, volumetrija, spektrofotometrija): brzina, osjetljivost, selektivnost i istovremeno određivanje sastojaka uzorka.

U ovom radu je opisana ionska kromatografska metoda za određivanje anorganskih aniona (fluorida, klorida, nitrita, sulfata, nitrata i fosfata) u otpadnim vodama industrije gnojiva. Ionski kromatografski sustav Dionex DX 500 se sastojao do: kromatografskog kućišta za kolone LC 25, elektrokemijskog detektora ED 40 (koji je korišten za konduktometrijsku detekciju), kvaterne gradijentne pume GP 50, on – line eluens generatora (EG 40), supresora ASRS-ULTRA-4 mm, ionske kromatografske predkolone IonPac AG15 (4x50 mm), ionske kromatografske separacijske kolone IonPac AS15 (4x250 mm) i injekcijske petlje od 50 µL. Opisana metoda je validirana, te je dokazano da može biti primjenljiva za analizu fluorida, klorida, nitrita, sulfata, nitrata i fosfata u otpadnim voda industrije gnojiva.

**E18**

**ION – KROMATOGRAFSKO ODREĐIVANJE  
FLUORIDA U ELUATIMA "CEMENTA ZA  
PRIČVRŠĆIVANJE"**

**ION- CHROMATOGRAPHY DETERMINATION OF FLUORID  
IN ELUATES ON "LUTING CEMENT"**

**Štefica CERJAN - STEFANOVIĆ, Melita REGELJA,  
Biserka LAZIĆ – ŠEGULA<sup>1</sup> & Josip MAJDAK<sup>1</sup>**

Zavod za analitičku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 20, Zagreb

<sup>1</sup>Zavod za fiksnu protetiku, Stomatološki fakultet, Gundulićeva 5, Zagreb

Svrha ovog rada je ispitati primjenu metode ionske kromatografije (IC) za određivanje stabilnosti cementa za pričvršćivanje u ravnotežnom vremenskom periodu do uspostavljanja konstantnih vrijednosti koncentracija izlučenih fluoridnih iona.

Cementi se u novije vrijeme koriste u dentalnoj protetici kao sredstvo za pričvršćivanje sa antikariogenim učinkom stoga je neophodno provesti kontinuirano praćenje kinetike otapanja materijala, tj. otpuštanja fluoridnih iona iz čvrste faze do postizanja kemijske ravnoteže.

U ovom radu korišten cement za pričvršćivanje je GC FUJ1, GC Corporation Tokyo, Japan. Uzorci su tretirani redestiliranom vodom te mučkani automatskom inkubator mučkalicom Innova 4080, termostatiranoj na 37°C. U različitim vremenskim periodima određivana je koncentracija fluorida u eluatima cementa metodom ionske kromatografije. Analiza je vršena na instrumentu Ionski kromatograf 690, Methrohm. Korištena je Anionska kolona SUPER – SEP, uvjeti mjerena su: protok 1,5 mL/ min; injektivni volumen 100 µL; eluens: ftalna kiselina s 5 % acetonitrila, pH 4,2. Primjenom metode IC omogućeno je i praćenje ostalih aniona u eluatima korištenih za analizu.

Eksperiment je pokazao da vrijeme potrebno za uspostavu kemijske ravnoteže je unutar 200h. Ravnotežna koncentracija izlučenih F<sup>-</sup> iona je oko 150 ppm/ g uzorka. Mjerena su ukazala i na izlučivanje iona SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i Cl<sup>-</sup>. Njihove ravnotežne koncentracije također su postignute unutar 200-satnog mjerena, a iznose oko 25 ppm/ g uzorka za SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion i oko 1,2 ppm/ g uzorka za Cl<sup>-</sup> ion.

Dobiveni rezultati ukazuju na mogućnost korištenja metode ionske kromatografije u svrhu određivanja aniona izlučenih iz cementa za pričvršćivanje korištenog u dentalnoj protetici.

**EKSTRAKCIJA NIOBIJ (V) KSILENOL ORANŽ  
KOMPLEKSA**

**E19**

**EKSTRACTION OF NIOBIUM (V) XYLENOL ORANGE  
COMPLEXES**

**Astrid GOJMERAC IVŠIĆ & Irena CRNOGAJ**

Zavod za analitičku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu,  
Strossmayerov trg 14, 10000 Zagreb

Ksilenol oranž (XO) je kompleksometrijski indikator i može se primijeniti kao spektrofotometrijski reagens za određivanje mnogih metalnih iona. Zbog prisutnosti više kelatnih sustava i različitih kiselo-baznih svojstava molekule XO sustavi metal-XO su vrlo složeni, a podaci o sastavu nastalih kompleksnih vrsta su često kontradiktorni [1].

Apsorpcijski spektar ksilenol oranža u kiseloj vodenoj otopini je žute boje i ima maksimum pri 435 nm. Reakcijom niobija(V) i ksilenol oranža uz pH=2-3 nastaje crveno obojenje čiji intenzitet ovisi o sastavu standardne otopine niobija, a može se potaknuti zagrijavanjem ili dodatkom nekih kompleksirajućih tvari [2].

Reakciju niobija(V) i ksilenol oranža u sumporno kiseloj vodenoj otopini pospješuje dodatak 1-fenil-3-hidroksi-2-metil-4-piridona (HX). Nastali obojeni kompleks maksimalno apsorbira pri 568 nm. Kompleks se stvara postepeno, a zagrijavanjem se postiže ravnoteža kroz 10 min. Osjetljivost reakcije povećava se ekstrakcijom sa tetrafenilfosfonijevim (TPP) kloridom u kloroform. Bez dodatka HX kompleks Nb-XO se ne ekstrahira.

Organski ekstrakt je ljubičasto obojen i maksimalno apsorbira pri 578 nm, a molarna apsorptivnost je reda  $2 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ .

Maksimalna i konstantna apsorbancija organske faze za  $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Nb (V) postiže se kod pH = 3 uz  $c(\text{XO}) = 2,63 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  i  $c(\text{HX}) = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ako se za ekstrakciju koristi otopina TPP u kloroformu koncentracije  $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Utvrđeno je da se niobij ekstrahira u obliku ionskog asocijata s dva negativna naboja u kojem je odnos komponenata Nb:HX:TPP = 1:1:2.

Rezultati pokazuju da u navedenim uvjetima tantal ne reagira s XO, pa se ispitani ekstrakcijski sustav može primijeniti za spektrofotometrijsko određivanje niobija u prisutnosti tantala.

[1] M.B.Gholivand, F.Bamdad and J.Ghasemi, Talanta **46** (1998) 875-884.

[2] K.L.Cheng, B.L.Goydish Talanta **9** (1962) 987-995.

**E20**

## **PHOSPHOLIPID CONTENT OF BALB-C MICE REGENERATING LIVER**

**Ana MILOŠEVIĆ<sup>1\*</sup>, Čedomila MILIN<sup>1</sup>, Jasmina GIACOMETTI<sup>1</sup> &  
Biserka RADOŠEVIĆ-STAŠIĆ<sup>2</sup>**

Medical Faculty, <sup>1</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, <sup>2</sup>Department of Physiology,  
Immunology and Pathophysiology, braće Branchetta 20, 51000 Rijeka

Although some other organs do demonstrate growth after injury, most undergo hyperthropic changes without significant increases in cell number. The liver is unique in its ability to undergo hyperplasia and to repopulate loss of tissue and cells. The best experimental model for the study of liver regeneration is a simple operation (partial hepatectomy, PHx) in which part of the liver of a rat is removed.

Phospholipids are the fundamental components of biological membranes. The complex composition of membrane phospholipids is a reflection of the various structural and functional requirements in individual cells and subcellular organelles. Phospholipids maintain and stimulate biological activity of many proteins connected with membranes and receptors as well. They control membrane-dependent metabolic reactions between intracellular and extracellular spaces, influencing the transport of molecules through membranes.

In the view of mentioned data the proper analysis of phospholipid compounds is necessary for an accurate measurement of physiological alterations in the lipid composition of the cell.

In our investigation, we were trying to correlate the process of liver regeneration in experimental animals with phospholipid content of liver tissue in different stages of liver growth (24 h, 48 h, 7 days after partial hepatectomy). Total lipids were extracted from tissue samples according to Folch et al. and phospholipids were isolated from complex lipid mixture using solid phase extraction procedure.

In this stage, we have results which are obtained gravimetrically, and our future goal is to develop a method for determination of phospholipids using high performance liquid chromatography with evaporative light scattering detector.

Portion of phospholipids in total lipid fraction was examined and obtained results suggest that observed value increases compared to control value ( $41.5 \pm 4.97\%$ ) during 24 and 48 hours ( $56.9 \pm 4.0\%$  and  $50.8 \pm 5.6\%$ ) and 7 days after partial hepatectomy (pHx) it approaches control value again ( $46.0 \pm 2.8\%$ ). On the basis of obtained results we can make a rough estimation that phospholipid content follows the process of liver regeneration, and we will try to prove that in further investigation using precise analytical techniques.

**AMPEROMETRIJSKI BIOSENZOR ZA GLUKOZU S  
GLUKOZA OKSIDAZOM IMOBILIZIRANOM U  
POLIMERNOM HIDROGELU PALADIJEVA  
HEKSACIANOFERATA**

**AMPEROMETRIC GLUCOSE BIOSENSOR WITH  
GLUCOSE OXIDASE IMMOBILIZED INTO PALLADIUM  
HEXACYANOFERRATE POLYMERIC HYDROGEL**

**Damir IVEKOVIĆ & Božidar GRABARIĆ**

Laboratorij za opću i anorgansku kemiju i elektroanalizu, Zavod za kemiju i biokemiju, Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu,  
Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

U usporedbi s klasičnim metodama imobilizacije enzima kod izrade amperometrijskih biosenzora (adsorpcija ili kovalentno vezanje enzima izravno na površinu elektrode, ugrađivanje enzima u matricu dobivenu sol-gel postupkom, imobilizacija unutar polimernog filma), hidrogelovi kao matrice za imobilizaciju enzima posjeduju neka vrlo atraktivna svojstva. Visok udio vode u hidrogelu enzimu pruža biokompatibilno okruženje, a istodobno omogućuje gotovo neometanu difuziju supstrata i produkata enzimske reakcije, čime je omogućen brz odziv senzora. Pored toga, kemijska i hidrolitička stabilnost hidrogelova osiguravaju trajnost sloja s imobiliziranim enzimom, a time i dug vijek trajanja senzora.

U ovom je radu prikazana izvedba amperometrijskog biosenzora za određivanje glukoze s glukoza oksidazom imobiliziranom u polimerni hidrogel dobiven reakcijom kalijeva tetrakloropaladata(II) s kalijevim heksacianoferatom(III) u množinskom omjeru 2:1. Kao podloga za nanošenje gela korištena je elektroda od spektroskopski čistog graftita. Da bi se smanjio prenapon redukcije vodikova peroksida nastalog enzimskom reakcijom, prije nanošenja hidrogela na površinu elektrode elektrokemijski je deponiran sloj niklova heksacianoferata(II,III). Pri optimalnim uvjetima rada ( $\text{pH}=5,0$  i  $E=-75 \text{ mV}$  prema  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|3,5\text{M KCl}$  referentnoj elektrodi) senzor je pokazao linearan odziv u području od 0,01 do 1,0 mM glukoze, uz vrijeme odziva kraće od 30 s. Ispitivanje trajnosti senzora, provedeno praćenjem promjene osjetljivosti šest senzora tijekom 30 dana, pokazalo je da u tom periodu ne dolazi do primjetnog pada njihove osjetljivosti. Uporabljivost senzora pri analizi realnih uzoraka ispitana je određivanjem koncentracije glukoze u uzorcima prehrambenih proizvoda metodom standardnog dodatka, pri čemu je slaganje s rezultatima dobivenima referentnom enzimskom spektrofotometrijskom metodom bilo unutar 5 %.

**E22**

## **FERRIC REDUCING/ANTIOXIDANT POWER (FRAP) OF (+)-CATECHIN AND WINES**

**Višnja KATALINIĆ, Darko MODUN, Ilza SALAMUNIĆ, Ivana MUSIC,**  
**Velinka RUNJIĆ & Mladen BOBAN**

Medicinski fakultet Sveučilišta u Splitu, Šoltanska 2, 21000 Split,

Phenolic compounds are naturally occurring substances in fruit, vegetables, nuts, seeds, flowers, and some herb beverages, and are integral part of human diet. Several studies have indicated that the antioxidant activities of some fruits and vegetables were highly correlated to their total phenolic contents. Hertog et al. [1] found an epidemiological link between the intake of polyphenols and the decreased risk of cardiovascular disease in human. Other studies have shown evidence of *in vivo* antioxidant effects after ingestion of polyphenol-rich beverages, such as tea and red wine [2]. It seems, according to the present state of knowledge, that positive health effect of these beverages can be connected with the presence of polyphenols catechins.

The aim of this study was to investigate the antioxidant effectiveness of pure polyphenolic compound (+)-catechin (flavan-3-ol) and red and white wines using ferric reducing/antioxidant power (FRAP) assay, a rapid direct test of antioxidant capacity. The antioxidant activity of (+)-catechin determined with FRAP method was compared with antioxidant activity of catechin determined with  $\alpha,\alpha$ -diphenyl- $\beta$ -picrylhydrazyl (DPPH) radical scavenging, and  $\beta$ -carotene bleaching methods. Six red and four white wines from different grape cultivars were analyzed. Total phenols in wines were determined with official AOAC procedure using Folin-Ciocalteu reagent. The anthocyanin content in wines was determined using bisulfite bleaching method. Total tannins in wines were determined as optical density (OD) at 280 nm. Catechins, as main reactants with reactive phloroglucinol moiety in wines, were reacted with vanillin and resulting colored compound was quantitatively determined. The FRAP dose-response relationship of (+)-catechine was linear for concentration range tested. Red wines had much higher total phenol, anthocyanin and catechin content than white wines. The FRAP of red wines was significantly higher than FRAP of white wines. Different reducing/antioxidant power of red and white wines was elucidated in view of their different phenolic composition. Determination of FRAP can be useful tool in evaluation of antioxidant activity of phenolic rich beverages.

- [1] Hertog, M.G., Feskens, E.J., Hollman, P.C., Katan M.B., Kromhout, D., Lancet **342** (1993) 1007-11.  
[2] Serafini, M., Laranjinha, J.A., Almeida, L.M., Maiani, G., J Nutr Biochem **11(11-12)** (2000) 585-590.

**ACTIVITY OF ENZYME ELECTROCHEMICAL  
SENSORS IN SYSTEM WATER/ORGANIC SOLVENTS  
AND THEIR APPLICATION IN FOOD ANALYSIS**

**E23**

**Zorana GRABARIĆ<sup>1</sup>, Antonela NINČEVIĆ<sup>1</sup>, Stjepan MILARDOVIĆ<sup>2</sup> &  
Božidar S. GRABARIĆ<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Pierottijeva 6,

<sup>2</sup>University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb, Croatia

The activity of glucose biosensor based on glucose oxidase was investigated in the system water/organic solvent. Three methods of enzyme immobilization on the modified graphite electrode surface were investigated. Solid graphite electrode was modified with the layer of NiHCF, NiHCF-Ru or InHCF-Ru electrodeposited on the surface.

Glucose oxidase has been immobilized on the surface of modified electrode by: cross-linking with glutaraldehyde and bovine serum albumine, bonding in photopolymer and entrapment of the enzyme in hydrogel structure. Enzyme amperometric biosensors prepared in this way were characterized with cyclic voltammetry and amperometry. Beside determinations of basic characteristic of biosensors, the influence of organic solvents (ethanol, methanol, isopropanol, acetonitrile and acetone) on amperometric response of the biosensors were studied, too.

Biosensors with NiHCF-Ru and InHCF-Ru modified graphite electrodes were used for glucose determinations in milk and dairy products, as well as in alcoholic beverages. All measurements were performed in electrochemical cell in water/organic solvents systems. The results obtained were compared with the standard enzymatic spectrophotometric reference method. It can be pointed out that addition of some organic solvents (ethanol, methanol and acetonitrile) up to 10 % mass fraction enhance the measured amperometric signal and enable the determination of glucose in hydrophobic samples which is of great importance for food industry.

**E24**

**TENZIDNO-OSJETLJIVI SENZORI SA NOVIM  
IONSKIM PAROVIMA ZA POTENCIOMETRIJSKO  
ODREĐIVANJE KATIONSKIH TENZIDA  
ALL-SOLID STATE SURFACTANT-SENSITIVE  
ELECTRODES AS SENSORS BASED ON NEW ION-PAIRS  
AND THEIR USE FOR POTENTIOMETRIC  
DETERMINATION OF CATIONIC SURFACTANTS**

**Ružica MATEŠIĆ-PUAČ<sup>1</sup>, Milan SAK-BOSNAR<sup>2</sup>, Mate BILIĆ<sup>1</sup> &  
Božidar S. GRABARIĆ<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta J.J. Strossmayer u Osijeku, F. Kuhača 18,  
HR-31000 Osijek, Hrvatska

<sup>2</sup> Metaport AG, P.O.B. 1778, CH-8106 Adlikon-Zurich, Switzerland

<sup>3</sup> Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6,  
HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Nekoliko kationskih tenzida određeno je potenciometrijski koristeći sljedeće sintetizirane tenzidno-osjetljive materijale na bazi ionskih parova: dodecildimetilbenzil - amonijev dodecilsulfat, dodecil-*N,N*-dimetilbenzilamonijev dodecilbenzensulfonat, tetra(heksadecil)amonijev dodecilsulfat i benzetonijev dodecilsulfat.

Pripremljena je tenzidna čvrsta elektroda na bazi tefloniziranog grafitog supstrata presvučenog s PVC membranom sa tenzidno-osjetljivim materijalom. Hyamine 1622 (benzetonijev klorid) i cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB) su korišteni za potenciometrijske titracije i direktna potenciometrijska mjerjenja. Odziv elektroda je ispitana u koncentracijama području tenzida od  $10^{-2}$  do  $10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup>. Standardna otopina natrijeva dodecilsulfata upotrijebljena je kao titrant.

Ispitan je utjecaj anorganskih kationa na potenciometrijsko određivanje kationskih tenzida. Nekoliko komercijalno dostupnih kationskih tenzida tehničke čistoće (dodecildimetilbenzilamonijev klorid, oktadecildimetilbenzilamonijev klorid i dva tipa alkildimetilbenzilamonijeva klorida sa kraćim i dužim alkilnim lancem) također su titrirani potenciometrijski.

Rezultati svih potenciometrijskih titracija uspoređeni su sa onima dobivenim standardnom metodom titracije u dvije faze, te su pokazali zadovoljavajuće slaganje. Koeficijenti selektivnosti određeni su uskladišavanjem Nikolskii-Eisenmanove jednadžbe sa eksperimentalnim podacima dobivenim metodom miješane otopine.

**OKOMITA RASPODJELA REDUCIRANIH SUMPORNIH  
SPECIJA U VODENOM STUPCU I PORNOJ VODI  
ROGOZNIČKOG JEZERA**  
**VERTICAL DISTRIBUTION OF REDUCED SULFUR  
SPECIES IN THE WATER COLUMN AND PORE-WATER  
OF THE ROGOZNICA LAKE**

**E25**

**Irena CIGLENEČKI & Božena ČOSOVIĆ**

Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10000 Zagreb

Rogozničko jezero je malo, prirodno eutroficirano morsko jezero smjesteno na poluotoku Gradina u blizini mjesta Rogoznica. Glavna fizičko-kemijska karakteristika Rogozničkog jezera je postojanje izražene sezonske stratifikacije vodenih slojeva te pojava anoksičnih uvjeta na dubini većoj od 10 m. Anoksični vodeni sloj bogat je sumpornim spojevima koji su prisutni u relativno visokim koncentracijama, do  $10^{-3}$  M uglavnom u obliku sulfida. U površinskom vodenom sloju reducirane sumporne specije prisutne su u nižim koncentracijama oko  $10^{-8}$  M, te uglavnom u obliku organosumpornih specija.

Kemijska ispitivanja porne vode pružaju važan uvid u biogeokemijski ciklus elemenata u sedimentu te su osnova za razumijevanje biogeokemijskih procesa koji se dogadaju na granici sediment - voda. Većina prirodnih i antropogenih kemijskih specija koje mogu utjecati na fizičko-kemijske uvjete čitavog ekosistema prenose se iz sedimenta u voden stupac preko intersticijske ili porne vode. Porna voda predstavlja medij gdje su mnoge kemijske specije prisutne u koncentriranijem obliku, uključujući i otopljeni organski ugljik s obzirom na voden stupac. Poznato je da u sredinama brze sedimentacije materijal koji se taloži u oksičnim uvjetima vrlo brzo postaje anoksičan ispod površinskog sedimentnog sloja zbog razgradnje organske tvari. U anoksičnim sedimentima sulfidi predstavljaju dominantnu čvrstu fazu kontrolirajući raspodjelu metala između porne vode i sedimenta.

Korištenjem voltametrije s linearnom promjenom potencijala na visećoj živinoj kap elektrodi određivana je prisutnost reduciranih sumpornih specija u vodenom stupcu i pornoj vodi sedimenta Rogozničkog jezera. Mijenjanjem eksperimentalnih uvjeta kao što su potencijal i vrijeme depozicije sumpornih specija na Hg elektrodi određivana je prisutnost anorganskih i organskih sumpornih specija. U istim uzorcima korištenjem visoko temperaturne katalitičke oksidacije određivana je i koncentracija otopljenog organskog ugljika.

Porna voda dobivena je iz sedimenta metodom istiskivanja strujom dušika «squeezing» te metodom centrifugiranja i filtriranja. Kako bi se očuvali anoksični uvjeti i spriječila eventualna oksidacija sedimenta i porne vode postupak rezanja sedimenta i istiskivanja porne vode rađen je u atmosferi dušika. S obzirom na različiti kemijski sastav sedimenta istaloženih u oksičnim i anoksičnim uvjetima za analizu je odabran sediment na dvije lokacije u Rogozničkom jezeru, sediment iz oksičnog i anoksičnog vodenog stupca.

**E26**

**UVJETI ANODNOG UZORKOVANJA ARHEOLOŠKIH  
Cu-LEGURA**

**ANODIC SAMPLING OF ARCHAEOLOGICAL Cu-ALLOYS**

**D. IVANKOVIĆ<sup>2</sup>, Š. KOMORSKY-LOVRIĆ<sup>1</sup> & A.J.M. HORVAT<sup>2</sup>,**

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10000 Zagreb

<sup>2</sup>Zavod za analitičku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 20, 10000 Zagreb

Pri određivanju sastava metalnih artefakata arheološke i umjetničke vrijednosti najčešće nije moguće klasično uzorkovanje jer je svaki zahvat na takvim predmetima ograničen. Jedna od gotovo nedestruktivnih metoda uzorkovanja "in situ" je anodno otapanje (elektrografija). Anodno uzorkovanje u kombinaciji s tankoslojnom kromatografijom je jedan od postupaka određivanja kvalitativnog sastava legura.

Da bi se tankoslojnom kromatografijom nakon anodnog uzorkovanja i kvantificiralo separirane i dokazane metalne sastojke legure potrebno je odrediti i strogo kontrolirati uvjete anodnog uzorkovanja (potencijal otapanja, trajanje uzorkovanja).

U ovom radu uvjeti uzorkovanja određeni su i praćeni voltametrijom na mikro česticama (anodnom abrazivnom striping voltametrijom) na parafinom prepariranoj grafitnoj elektrodi (PIGE). Eksperimentalno je određena razlika potencijala potrebna da se anodnom oksidacijom otope svi sastojci legure a da pri tom ne dođe do razvijanja kisika na anodi (uzorku ispitivanne legure) što izaziva slabu ponovljivost određivanja.

**POTENTIOMETRIC AND AMPEROMETRIC  
DETERMINATION OF CYANIDE IN ALCOHOL  
BEVERAGES**

**E27**

**Miroslav MIKŠAJ<sup>1</sup>, Željka FILIPOVIĆ-KOVAČEVIĆ<sup>1</sup>, Ivan KRUHAK<sup>1</sup> &  
Dean ŠALAMON<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> University of Zagreb, Faculty of Food Technology and Biotechnology, Pierottijeva 6, HR-10000 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> Podravka d.d. Research Institute, HR-48000 Koprivnica, Croatia

It is well known that the toxicity of cyanide is due to inhibition of respiration activity of yeasts by its binding to cytochrome oxidase complexes. These phenomena can be used for development of a cyanide biosensor consisting of oxygen electrode with immobilised *S. cerevisiae*. The cyanide present in beverage samples inhibits the electron chain reaction of respiration system in mitochondria decreasing the respiration activity.

Fruit brandies in which cyanide contents were determined by potentiometry were used for determination of total respiration activity of *Saccharomyces cerevisiae*.

The comparison of two methods (ISE-potentiometry and measurement by amperometric biosensor) for the determination of cyanide was investigated.

Effect of cyanide concentration on microbial cells was observed by measuring the decrease of the current until a steady-state was reached. When a steady-state current was reached, the microbial electrode was immersed in pure growth medium to recover. The recovery depends on the cyanide concentration in brandy present in growth medium.

The correlation between results obtained by two methods is good, although the cyanide concentrations obtained by ISE-potentiometry seemed to be slightly lower than those obtained by amperometric microbial biosensor.

**E28**

**FOSFAT ION-SELEKTIVNA ELEKTRODA S  
HETEROGENOM MEMBRANOM NA BAZI  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$   
PHOSPHATE ION-SELECTIVE ELECTRODE WITH  
HETEROGENEOUS MEMBRANE ON THE BASE  $\text{Ag}_2\text{HPO}_4$**

**Marija BRALIĆ, Eni GENERALIĆ, \*Ljubica ŠIMAC-PERAICA &  
Slobodan BRINIĆ,**

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10/V, 21 000 Split

\*Vodovod i kanalizacija Split, Biokovska 3, 21 000 Split

Ion selektivne elektrode (ISE), u posljednja dva desetljeća spadaju u analitičke "alate" vrlo prihvaćene i popularne u praktičnoj primjeni, te su kao takove tema brojnih istraživačkih studija. Svojim jednostavnim konstrukcijskim rješenjem i metodama uporabe te značajnim skraćenjem vremena analize i svoje pristupačne cijene, ISE se nameće kao idealan senzor kod analize otpadnih voda.

Membrane su pripravljane mijenjanjem različitih masenih udjela srebrovog-hidrogen fosfata, srebra u prahu ili srebrovog sulfida s politetrafluoretilenom (PTFE).

Električni kontakt s unutrašnjom stranom membrane ostvaren je izravno preko metalnog vodiča. Utjecaj sastava i strukture membrane na odziv elektrode proučavan je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Dobiveni rezultati, analizirani uz pomoć ekvivalentnih strujnih krugova, pokazuju dvije vremenske konstante. Visokofrekventna vremenska konstanta može se pripisati dielektričnim svojstvima medija (politetrafluoretilen), dok se niskofrekventna vremenska konstanta vjerojatno odnosi na difuzijski transport elektroaktivnih vrsta.

Potencijalni odziv elektrode ispitana je metodom razrjeđenja. Elektroda slijedi linearnu promjenu potencijala do koncentracije fosfata od  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> s promjenom potencijala po koncentracijskoj dekadi od 15,73 do 19,56 mV

**KVANTITATIVNA ANALIZA FLAVONOIDA  
NADZEMNIH DIJELOVA PETROVCA- *CRITHMUM*  
*MARITIMUM* L.**

**E29**

**QUANTITATIVE ANALYSIS OF FLAVONOIDS OF THE  
AERIAL PARTS OF ROCK SAMPHIRE -*CRITHMUM*  
*MARITIMUM* L.**

**Željan MALEŠ<sup>1</sup>, Irena ŽUNTAR<sup>2</sup>, Biljana NIGOVIĆ<sup>3</sup> & Miško PLAZIBAT<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Zavod za farmaceutsku botaniku, <sup>2</sup>Kolegij toksikološka kemija i <sup>3</sup>Zavod za analitiku i kontrolu lijekova Farmaceutsko-biohemiskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, A. Kovačića 1, 10000 Zagreb, <sup>4</sup>Botanički zavod Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20/II, 10000 Zagreb

*Crithmum maritimum* L. – petrovac, motar ili šeulac polugrmovita je halofilna trajnica iz porodice *Apiaceae* (=Umbelliferae), reda *Araliales*, razreda *Magnoliopsida*. Ova biljna vrsta rasprostranjena je u zapadnoj Europi uz obalu Atlantika, na sjever do Škotske, na Kanarskim otocima te uz obale Sredozemnog i Crnog mora. Često se nalazi na istočnoj obali Jadranu gdje raste u neposrednoj blizini mora. Petrovac se odavno upotrebljava kao antiskorbutik, diuretik te kao povrće i začin. Dosadašnjim istraživanjima dokazano je da biljka sadrži eterično ulje, aminokiseline, kumarine i flavonoide [1, 2].

Svrha istraživanja bila je određivanje količine flavonoida u nadzemnim dijelovima petrovnog skupljenim u različitim vegetativnim razdobljima (prije cvjetanja, na početku cvjetanja, tijekom pune cvatnje i tijekom stvaranja plodova) na tri nalazišta u Hrvatskoj (Zadar, Korčula, Punat). Kvantitativna analiza provedena je metodom prema Christu i Mülleru [3]. Rezultati su pokazali da nadzemni dijelovi petrovnog sadrže 0,08-0,42% flavonoida. Količina flavonoida uvjetovana je vegetativnim razdobljem u kojem se biljka nalazi te sa zemljopisnim položajem mesta sabiranja. Vidljivo je da je s istog nalazišta najveća količina flavonoida nađena u uzorcima skupljenim prije cvjetanja, a najmanja u uzorcima skupljenim tijekom stvaranja plodova.

**E30**

**SELEKTIVNOST ZEOLITA U BINARNIM OTOPINAMA  
 $Zn^{2+}/Na^+$**

**SELECTIVITY OF ZEOLITE IN BINARY SOLUTIONS OF  
 $Zn^{2+}/Na^+$**

**Marina TRGO, Nediljka VUKOJEVIĆ MEDVIDOVIĆ & Jelena PERIĆ**  
Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split

Ispitivane su ravnoteže ionske izmjene na prirodnom zeolitu iz binarne otopine  $Zn^{2+}/Na^+$ . Zeolit je porijeklom iz Vrangske Banje s molnim odnosom  $SiO_2/Al_2O_3=9,703$ , te udjelom klinoptilolitne komponente  $> 80\%$ . Ispitivanja su provedena za dvije konstantne ukupne koncentracije otopine (0.05 N i 0.005 N) te dvije granulacije zeolita (0.04-0.1 mm i  $< 0.04$  mm). Eksperimenti su provedeni uravnoteženjem zeolita s otopinom  $Zn^{2+}/Na^+$  različitim ekvivalentnih koncentračijskih omjera batch postupkom za vrijeme od 72 sata pri temperaturi od  $23 \pm 1^\circ C$ , uz neprekidno miješanje u inkubatorskoj tresilici brzinom od 230-250 o/min.

Iz eksperimentalnih rezultata nacrtane su ravnotežne izoterme izmjene  $2Na^+ \leftrightarrow Zn^{2+}$  kao odnos ekvivalentnih udjela vezanih  $Zn^{2+}$  iona na zeolitu i u otopini[1-3]. Izoterme imaju sigmoidalan oblik i njihovom grafičkom intergracijom i linearnom interpolacijom korištenjem Pravokutne, Trapezne i Simpsonove formule izračunate su površine ispod krivulje[4]. Na temelju odnosa površina ispod i iznad krivulje izračunat je kvocijent selektivnosti  $Q_s$ , parametar koji brojčano ukazuje na selektivnost zeolita prema  $Zn^{2+}$  i  $Na^+$ .

- [1] Pabalan, R.T., Geochim. Cosmochim. Acta **58**(21) (1994) 4573.
- [2] Colella, C., Mineral. Deposita **31** (1996) 554.
- [3] Tarasevich, Yu.I., et al., Colloid Journal **59**(6) (1997) 754.
- [4] Jorgensen, S.E., Bendoricchio, G., Fundamentals of Ecological Modelling, Elsevier, Amsterdam [etc.], 2001, str. 485-494.

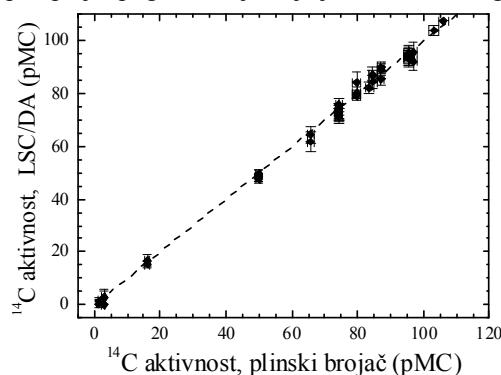
**MJERENJE NISKIH AKTIVNOSTI  $^{14}\text{C}$  U  
TEKUĆINSKOM SCINTILACIJSKOM BROJAČU  
METODOM DIREKTNE APSORPCIJE  $\text{CO}_2$   
MEASUREMENT OF LOW  $^{14}\text{C}$  ACTIVITIES IN LIQUID  
SCINTILLATION COUNTER BY THE METHOD OF DIRECT  
ABSORPTION OF  $\text{CO}_2$**

**Jadranka BAREŠIĆ, Ines KRAJCAR BRONIĆ, Nada HORVATINČIĆ &  
Bogomil OBELIĆ**

Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10002 Zagreb

U Laboratoriju za mjerjenje niskih aktivnosti Instituta Ruđer Bošković mjeri se koncentracija  $^{14}\text{C}$  u okolišu, areheološkim, geološkim i hidrogeološkim uzorcima. Mjerenja se provode od 1968. godine plinskim proporcionalnim brojačem punjenim metanom visoke čistoće dobivenim iz uzorka. 2001. godine nabavljen je novi uređaj za mjerjenje niskih aktivnosti, tekućinski scintilacijski brojač (*Liquid scintillation counter Quantulus 1220, LSC*). Uzorci moraju biti u tekućem obliku, pa su razvijene metode kemijske konverzije uzorka u benzen i direktna apsorpcija  $\text{CO}_2$  u odgovarajućem apsorpcijskom mediju.

U ovom radu prikazan je postupak direktnе apsorpcije  $\text{CO}_2$  dobivenog iz uzorka spaljivanjem organskih uzoraka, odnosno otapanjem anorganskih uzoraka u kiselini. Apsorpcijska smjesa sastoji se od apsorpcijskog sredstva (*Carbosorb E*) i scintilatora (*Permafluor E*). U svrhu optimiranja metode napravljeni su sljedeći testovi: apsorpcija u smjesi različitih omjera apsorbensa i scintilatora, apsorpcija pri različitim protocima  $\text{CO}_2$  i apsorpcija različitih količina  $\text{CO}_2$ . Određeni su uvjeti mjerjenja u scintilacijskom brojaču koji daju najbolju efikasnost.  $^{14}\text{C}$  aktivnosti izmjerene ovom metodom uspoređene su s onima dobivenim plinskim proporcionalnim brojačem na Slici 1. Pokazalo se da se izmjerene  $^{14}\text{C}$  aktivnosti dobro slažu, a zbog manje količine uzorka potrebne za direktnu apsorpciju, pogreška mjerjenja je nešto veća nego kod stare metode.



Dosadašnja ispitivanja pokazuju da je direktna apsorpcija  $\text{CO}_2$  brza, jeftina i jednostavna metoda, te da zahtijeva manje uzorka (oko 0.5 g ugljika) nego metoda mjerjenja u plinskom proporcionalnom brojaču (4 g ugljika). Zbog svega navedenog metoda je bez obzira na manju preciznost, pogodna za određivanje niskih  $^{14}\text{C}$  aktivnosti geoloških i hidrogeoloških uzoraka, te za praćenje kontaminacije okoliša.

**Slika 1.** Usporedba rezultata mjerjenja plinskim brojačem i metodom direktne apsorpcije

**E32**

## **ANODIC SAMPLING OF IRON (Fe) BY THIN LAYER CROMATOGRAPHY**

**Ana MORNAR<sup>a</sup>, Ivona JASPRICA<sup>a</sup>, Marica MEDIĆ-ŠARIĆ<sup>a</sup>,  
Jasenka ŽIVKO-BABIĆ<sup>b</sup>, Marko JAKOVAC<sup>b</sup> & Srećko TURINA<sup>a</sup>**

Faculty of Pharmacy and Biochemistry, Department of Pharmaceutical Chemistry,  
University of Zagreb, A. Kovacića 1, 10 000 Zagreb, Croatia<sup>a</sup>, Faculty of Dentistry,  
University of Zagreb, Gundulićeva 5, 10 000 Zagreb, Croatia<sup>b</sup>

Different dental alloys are used for producing prostodontics appliance. The nonprecious alloys are the most commonly used for metal-ceramics bridges and crowns. They are developed by modification of the steel composition. Iron as a minor component segregates on grain boundaries of alloy surface and create chemical bonding between metal and ceramic.

Six alloys of different composition were analysed. The analysis was performed by anodic sampling in water-HCl (conc.) solution in a 10:1 volume ratio [1]. Alloy sampling was timing and voltage controlled (20 s, 4.5 V) and transfer of dissolved cations to the chromatographic plates took 15 s. Metal cations were separated and identified by Thin Layer Cromatography [2].

Standard solutions ( $\text{FeSO}_4$  0.1 mg/ml and  $\text{FeCl}_3$  0.1 mg/ml) and alloy samples were applied to TLC plates (Merck, Darmstadt, Germany) 10 x 10 cm, precoated with cellulose.

For the cromatography the standard solutions (10  $\mu\text{l}$  volume) and the alloy samples were applied 1 cm from the lower edge of the plates.

Plates were developed in the saturated glass chamber (DESAGA) to the distance of ca 8 cm with *iso*-amyl alcohol (3-methyl-1-butanol HPLC grade, SIGMA-ALDRICH) - HCl (36.5%, p.a., KEMIKA) - acetonitrile (p.a. Merck, Darmstadt) 8.8 + 0.7 + 0.5. The developing time was ca 2 hours and the temperature 23°C. After separation the plates were dried in a steam of warm air for approximately 1 minute and the spots were visualised by spraying with the saturated ethanolic solutions of alizarin, diphenylcarbazide and quercetin [3]. The plates were dried and exposed to  $\text{NH}_3$  vapour.

Pink (identification solution - diphenylcarbazide), purple (identification solution – alizarin) and brown (identification solution – quercetin) spots of iron were visible at the distance of 6.8 cm from the start ( $R_f$  value was 0.85). The difference between  $R_f$  value and the colours of the standard solutions ( $\text{FeSO}_4$  and  $\text{FeCl}_3$ ) spots could not be found. The method described is suitable for the separation and identification of iron cations no matter of charge.

[1] Živko-Babić, J., Ivanković, V., Pandurić, J., J. Chromatogr. B, **710** (1998), 247-253.

[2] Kaiser, R. E., Planar Chromatography Vol 1, Alfred Huethig Verlag, Heidelberg, 1968.

[3] Reagents MERCK, Dyeing Reagents for Thin Layer and Paper Chromatography, E.

Merck, Darmstadt, Germany, 1980.

**UTJECAJ MASE UZORKA NA ODREĐIVANJE  
KINETIČKIH KONSTANTI OZAWINOM  
NEIZOTERMIČKOM IZOKONVERZIJSKOM  
METODOM**

**INFLUENCE OF SAMPLE MASS ON KINETIC  
CONSTANTS DETERMINATION BY OZAWA NON-  
ISOTHERMAL ISOCONVERSIONAL METHOD**

**Sanja MATEČIĆ-MUŠANIĆ, Muhamed SUČESKA & Maša RAJIĆ**  
Brodarski institut, Av. V. Holjevca 20, Zagreb

Brzina reakcija termičke razgradnje energetskih tvari utječe na rok njihove pouzdane upotrebe te mogućnost njihove toplinske inicijacije. Da bi se vrijeme pouzdane upotrebe i parametri kojima se definira mogućnost toplinske inicijacije mogli što točnije procijeniti (predvidjeti), potrebno je sa što većom sigurnošću utvrditi mehanizam reakcija termičke razgradnje te odrediti vrijednosti kinetičkih parametara.

Za određivanje kinetičkih parametara primjenjuju se različite eksperimentalne tehnike, različiti eksperimentalni uvjeti, različite kinetičke metode te različiti postupci obrade eksperimentalno dobivenih podataka. Posljedica toga je da se literaturne vrijednosti kinetičkih parametara za pojedinu energetsku tvar ponekad bitno razlikuju.

Neizotermička mjerenja primjenom diferencijske pretražne kalorimetrije (DSC) i izokonverzijski postupak Ozawe često se koriste za određivanje kinetičkih parametara energetskih tvari. Međutim, eksperimentalni uvjeti mogu značajno utjecati na vrijednosti kinetičkih parametara određenih na taj način.

U ovom radu je proučavan utjecaj mase uzorka dvobaznog baruta na vrijednosti Arrheniusovih kinetičkih parametara određenih metodom Ozawe. Dobiveni rezultati pokazali su da upotreba uzorka veće mase i veće brzine grijanja rezultira značajnim samozagrijavanjem uzorka, uslijed prisutnih egzotermnih reakcija termičke razgradnje, što opet rezultira pogrešnim vrijednostima dobivenih kinetičkih konstanti. Izračunate vrijednosti aktivacijske energije kreću se od 130 do 216 kJ/mol, ovisno o masi uzorka baruta i načinu obrade podataka.

**F2**

## **KINETIKA TERMOOSKIDACIJSKE RAZGRADNJE POLI(VINIL-KLORIDA) STABILIZIRANOG Ca/Zn KARBOKSILATIMA**

**KINETICS OF THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF  
POLY(VINYL CHLORIDE) STABILIZED WITH Ca/Zn  
CARBOXYLATES**

**Nataša STIPANELOV VRANDEČIĆ, Ivka KLARIĆ & Tonka KOVAČIĆ**

Zavod za organsku kemijsku tehnologiju, Kemijsko tehnički fakultet,  
Teslina 10/V, 21000 Split

Usprkos nizu nedostataka, poli(vinil-klorid) (PVC) ima široku primjenu zahvaljujući dobroj kompatibilnosti s različitim dodatcima, kemijskoj otpornosti i niskoj cijeni proizvodnje. Tijekom proizvodnje, prerađe i upotrebe gotovog proizvoda polimer je izložen istovremeno utjecaju topline i kisika. Već pri temperaturi staklastog prijelaza PVC-a, oko 80°C, započinje njegova razgradnja uz oslobađanje klorovodika koja za posljedicu ima slabljenje fizikalnih i mehaničkih svojstava polimera. Proizvode izrađene od PVC-a neophodno je oplemeniti sustavima za toplinsku stabilizaciju. Današnje norme zaštite okoliša zahtijevaju da se stabilizatori s toksičnim metalima zamijene netoksičnim stabilizatorskim sustavima. Stoga su fiziološki neškodljivi Ca/Zn stabilizatori, premda skuplji i manje djelotvorni, pronašli primjenu u proizvodnji materijala za pakiranje hrane, zatvarača za boce, dječjih igračaka, itd. Optimalna svojstva ovih stabilizatora postižu se sinergističkim djelovanjem Ca i Zn karboksilata, te je u ovom radu istraživan utjecaj omjera Ca/Zn na termooksidacijsku razgradnju PVC-a.

Pripremljene su folije PVC-a stabilizirane različitim Ca/Zn karboksilatima i to: STAB. I, Ca/Zn oleat u organskom otapalu (Ca:Zn = 1,2:1); STAB. II, Ca/Zn stearat u homogenoj suspenziji epoksidiranog sojinog ulja (Ca:Zn = 1,6:1) i STAB. III, Ca/Zn stearat prah (Ca:Zn = 2,1:1). Uzorci su razgrađivani dinamički u termovagi (Perkin –Elmer TGS-2) u struji sintetskog zraka i temperaturnom području 50 – 650 °C uz brzine zagrijavanja 2,5; 5; 10 i 20 °C min<sup>-1</sup>. Iz termogravimetrijskih krivulja vidljivo je da se termooksidacijska razgradnja odvija kroz dva temeljna razgradna stupnja. Kinetička analiza prema izokonverzijskoj Kissinger-Akahira-Sunose metodi primjenja je na prvi razgradni stupanj u kojem se masa pretežito gubi dehidrokloriranjem. Nađeno je da je aktivacijska energija ovisna o konverziji. Srednje vrijednosti aktivacijske energije i predeksponencijalnog faktora, izračunatog pod pretpostavkom reakcije prvog reda, pokazuju kompenzaciju ovisnost. Vrijednosti omjera E/lnZ pokazuju da su djelotvorniji karboksilatni stabilizatori s većim udjelom Ca.

## MECHANISM OF CHEMICAL NICKEL PLATING IN TETRAHYDROBORATE SOLUTIONS

F3

**Mustafa BURGIĆ, Franc ANDREJAŠ & Gordan AVDIĆ**

JU Univerzitet u Tuzli, Muharema Fizovića 6, 75000 Tuzla, Bosna i Hercegovina

The mechanism of the Ni-plating process in the tetrahydroborate solution is complicated and unsatisfactory researched. In the literature there are data on mechanism of the chemical reduction of nickel in acid solution.

Research of the reactions mechanism has practical value, because the correct explanation of reaction mechanism makes correct approach to the problem of regulation, process control of Ni-plating, and control of the rate of depositing of Nickel. To be familiar with the reaction mechanism makes possible solution of some practical problems, like increasing rate of yield of tetrahydroborate and increasing of solution stability.

In this paper, the reaction mechanism has been discussed from the point of view of the electrochemical thermodynamics.

**Key words:** Electro-Chemical Thermodynamics, Chemical Nickel Plating, Oxidation, Reduction.

**F4**

**RAZGRADNJA DUŠIKOVOG MONOKSIDA U  
KATALITIČKOM MONOLITNOM REAKTORU  
DECOMPOSITION OF NITROGEN MONOXIDE IN A  
CATALYTIC MONOLITH REACTOR**

**Lidija ZRNČEVIĆ, Tina BRAJDIĆ & Vesna TOMAŠIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Primjena monolitnih katalizatora i reaktora ima značajnu ulogu pri rješavanju problema u zaštiti okoliša, posebice onih vezanih uz emisiju onečišćujućih tvari u atmosferu.

Svrha ovog rada bila je priprava monolitnog katalizatora s poroznim stijenkama, izučavanje aktivnosti tako pripremljenog katalizatora u reakciji neposredne razgradnje dušikovog monoksida te modeliranje i simulacija eksperimentalnog monolitnog reaktora.

Monolitni katalizatori pripremljeni su miješanjem kordijerita i Cu/ZSM-5 zeolita (1,99 % Cu, Si/Al= 54) u različitim omjerima uz dodatak Na-silikata kao veziva. Pripremljeni su monolitni katalizatori u obliku šupljeg valjka.

Reakcija neposredne razgradnje dušikovog monoksida provođena je pri različitim temperaturama (573-773 K), različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru te pri atmosferskom tlaku.

Simulacija monolitnog reaktora provedena je primjenom dvodimenzionskog (2D) heterogenog modela. Pri izvođenju modela uzete su u obzir sljedeće prepostavke: stacionarnost rada, izotermni uvjeti, laminarno strujanje reakcijske smjese te neznatan pad tlaka kroz kanal. Reaktorski model je izведен uz predodžbu konvektivnog prijenosa i radikalne difuzije u fluidu te uz predodžbu unutarfazne difuzije u katalitičkom sloju u aksijalnom i radikalnom smjeru. Reakcija neposredne katalitičke razgradnje dušikovog monoksida na monolitnom katalizatoru opisana je ranije predloženim Langmuir-Hinshelwoodovim kinetičkim modelom [1][2]. Obrada kinetičkih parametara provedena je izmijenjenom diferencijalnom metodom, a procjena parametara modela primjenom Nelder-Meadove metode nelinearne regresije.

Nađeno je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema 2D heterogenom modelu. Stoga je zaključeno da se predloženim matematičkim modelom, koji uključuje gotovo sve čimbenike navedene u literaturi kao potencijalno važne pri modeliranju monolitnih reaktora, može dobro opisati eksperimentalni reaktor za uklanjanje dušikovog monoksida iz ispušnih ili dimnih plinova.

[1] Tomašić, V., Gomzi, Z., Zrnčević, S., Appl. Catal. B: Environ., 18 (1998) 42.

[2] Tomašić, V., Gomzi, Z., Zrnčević, S., React. Kinet. Catal Lett., 64(1)(1998) 89.

**MODELIRANJE I SIMULACIJA MONOLITNOG  
REAKTORA**

**MODELLING AND SIMULATION OF THE MONOLITH  
REACTOR**

**F5**

**Vesna TOMAŠIĆ, Zoran GOMZI & Stanka ZRNČEVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, Zagreb, Hrvatska

Pri dimenzioniranju i projektiranju monolitnih reaktora koriste se matematički modeli, koji mogu biti različitog stupnja složenosti, što zavisi o predodžbama uzetim u obzir pri njihovom izvođenju.

U ovom radu prikazani su rezultati eksperimentalnog i teorijskog izučavanja neposredne katalitičke razgradnje dušikovog monoksida u monolitnom reaktoru. Detaljno je opisana priprava monolitnog katalizatora, koji se sastojao od inertne keramičke monolitne strukture (kordijerit), na čije stijenke je nanesen sloj katalitički aktivne komponente (zeolit Cu/ZSM-5; Si/Al= 40; 1,92 % Cu). Reakcija neposredne razgradnje NO izučavana je pri različitim temperaturama, različitim vremenioma zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru te uz različite debljine katalitičkog sloja.

Cilj rada bio je ispitati utjecaj kako međufaznog tako i unutarfaznog prijenosa tvari na ukupnu brzinu reakcije u eksperimentalnom monolitnom reaktoru. Iz tog razloga korišten je dvodimenzionalni (2D) heterogeni model. Primjenom predloženog modela kvantitativno je opisan utjecaj međufazne i unutarfazne difuzije na rad monolitnog reaktora izračunavanjem odgovarajućih značajki djelotvornosti. Također su izračunate vrijednosti lokalnih Sherwoodovih brojeva, koje opisuju promjenu koeficijenta prijenosa tvari međufaznom difuzijom u zavisnosti o dužini monolitnog reaktora.

Nađeno je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata s vrijednostima dobivenim prema 2D heterogenom modelu. Ustanovljeno je da u promatranom eksperimentalnom reaktoru najveći otpor predstavlja prijenos tvari međufaznom difuzijom, dok je otpor unutarfaznom prijenosu tvari kroz katalitički sloj zanemarivo malen što ujedno ukazuje da su brzina kemijske reakcije i brzina unutarfazne difuzije usporedive.

**F6**

## **CWPO FENOLA NA CuY-5 KATALIZATORU**

**CWPO OF PHENOL ON CuY-5 CATALYS**

**Zdravko BARJAKTAROVIĆ, Karolina MADUNA & Stanka ZRNČEVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Fenol i njegovi supstituirani derivati upotrebljavaju se u velikim količinama za proizvodnju cijelog niza tehnički važnih proizvoda (smole, lijekovi, poliuretani, pesticidi, eksplozivi, boje, antioksidansi, uljni i naftni aditivi), pa je zamjetno i njihovo prisustvo u otpadnim vodama tih procesa.

Za smanjenje koncentracije fenola i njihovih spojeva u otpadnim vodama primjenjuju se različiti fizikalni, biološki i kemijski postupci. Izbor odgovarajućeg postupka ovisi o samom izvoru fenola i fenolnih spojeva, o ukupnoj koncentraciji fenola u otpadnoj vodi, stupnju redukcije fenola koji se želi postići kao i o ekonomskim čimbenicima.

Da bi oksidacija fenola bila uspješna, tj. da konačni produkti reakcije budu što manje toksični, potrebno je proces provoditi pri visokim tlakovima i temperaturama. Uporabom katalizatora te vodikovog peroksida kao oksidansa moguće je proces provoditi pri znatno blažim uvjetima.

Stoga je u ovom radu proučavana oksidacija fenola s vodikovim peroksidom i kisikom na CuY-5 zeolitnom katalizatoru. Reakcija je provođena u suspenzijskom kotlastom reaktoru kod različitih koncentracija vodikovog perksida ( $0,009\text{-}0,254 \text{ mol dm}^{-3}$ ), brzina miješanja ( $200\text{-}800 \text{ min}^{-1}$ ), protoka kisika ( $0\text{-}130 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ ), masa katalizatora ( $0,05\text{-}0,4 \text{ g dm}^{-3}$ ) te temperaura ( $323\text{-}353 \text{ K}$ ).

Na osnovi dobivenih rezultata zaključeno je da na ukupnu brzinu reakcije ne utječu međufazni i unutarfazni otpori prijenosa tvari što je potvrđeno određivanjem Dammköhlerove i Thieleove značajke. Također je nađeno da brzina reakcije raste s porastom temperature te koncentracije katalizatora i koncentracije

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

vodikovog peroksida, dok protok kisika nema znatnijeg utjecaja na brzinu reakcije.

**NISKOTEMPERATURNA OKSIDACIJA CO NA Au/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>  
KATALIZATORU**

**F7**

**LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF CO ON Au/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>  
CATALYST**

**Goran ŠMIT**

Pedagoški fakultet, Osijek

Za zlato se dugo vremena smatralo da je loš katalizator i to posebice za reakcije oksidacije, jer popunjene d - orbitalne onemogućavaju kemisorpciju malih molekula. Međutim, ako je zlato dispergirano na nekom metalnom oksidu, primjerice željeznom oksidu te ako je promjer kristalita manji od 10 nm, tako pripremljeni katalizator pokazuje veliku aktivnost za oksidaciju ugljik monoksida.

Oksidacija ugljik monoksida pri niskim temperaturama ima cijeli niz važnih primjena (smanjenje emisije CO iz automobila pri hladnom startu i praznom hodu motora, selektivna detekcija CO u plinskim senzorima, proizvodnja dušika i kisika velike čistoće iz zraka, zaštitne maske za rudare i vatrogasce) stoga je u ovom radu ispitana aktivnost Au/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> katalizatora.

Nosač, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> je kalciniran 2 sata u struji O<sub>2</sub>/He pri 473, 673 i 873 K, a katalitički aktivna tvar, zlato naneseno je metodom depozicija-precipitacija. Fizičko kemijskim ispitivanjem katalizatora povezani su parametri procesa priprave s faznim sastavom i mikrostrukturom Au/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

Aktivnost katalizatora ispitana je u reakciji oksidacije CO koja je provođena u reaktoru s nepokretnim slojem katalizatora pri različitim temperaturama (298-523 K) i atmosferskom tlaku. Nađeno je da Au/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> te  $\gamma$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posjeduju veću katalitičku aktivnost od  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> za oksidaciju CO.

**F8**

## **UTJECAJ FCC SIROVINE NA SVOJSTVA KREKING BENZINA**

### **INFLUENCE OF FCC FEED ON THE CHARACTERISTICS OF CRACKING GASOLINE**

**Maja FABULIĆ-RUSZKOWSKI, Sanda TELEN, Štefica PODOLSKI**

**Iva BEER-ROMAC & Vlasta Srića**

INA d.d., Sektor strateškog razvoja, istraživanja i investicija, Lovinčićeva bb, Zagreb

Primarni cilj rada Europskih rafinerija tijekom zadnje tri dekade prošlog stoljeća bio je zadovoljiti količinu i kvalitetu motornog benzina. Iako dizelsko gorivo zadnjih godina postaje sve popularnije, motorni benzin i dalje je u središtu pažnje radi sve strožih zakonskih odredbi koje se primjenjuju prilikom njegove proizvodnje. Po sadašnjoj europskoj specifikaciji motorni benzini sadržavaju maksimalnu količinu sumpora od 150 ppm, 18 vol. % olefina, 45 vol. % aromata i 1,0 vol. % benzena. 2005 godine nastupa još stroža specifikacija gdje je sadržaj sumpora i aromata još više smanjen, dok sadržaj olefina i benzena ostaje isti.

Proces fluid katalitičkog kreiranja (FCC) glavni je sekundarni proces u proizvodnji benzina u modernim rafinerijama. Benzin dobiven procesom fluid katalitičkog kreiranja sudjeluje sa 40 vol. % u sastavu motornog benzina i pritom daje 98 % ukupne količine sumpora. Na kvalitetu benzina u samom FCC procesu može se utjecati izborom parametara procesa, izborom katalizatora i sirovina.

Za riješenje problema sumpora, ukupnih aromata i benzena u motornim benzинимa koristi se nekoliko opcija. Najčešće se koristi najefikasnija i najskuplja opcija hidroobrade FCC sirovine, zatim opcija hidroobrade produkata FCC procesa ili opcija promjene destilacijskih granica produkata FCC procesa

Promjena destilacijskih granica produkata FCC procesa podrazumijeva uključivanje dijela frakcije teškog FCC benzina u sastav lakog cikličkog ulja, budući da se u teškom FCC benzinu nalazi glavnina sumpornih spojeva iz sastava FCC benzina. To ima znatan utjecaj na ekonomičnost FCC procesa, jer se tim postupkom smanjuje prinos FCC benzina, a povećava prinos manje vrijednog lakog cikličkog ulja. Uz to, dolazi i do promjena u strukturalnom sastavu FCC benzina, što ima utjecaj i na njegova primjenska svojstva.

U radu je ispitana mogućnost smanjenja količine sumpora u sastavu FCC benzina promjenom destilacijskih granica. Uzorci benzina proizvedeni iz sirovina različitog sastava i porijekla laboratorijski su rasfrakcionirani u više frakcija prema završnoj točki destilacije. Početnim uzorcima FCC benzina, frakcijama te uzorcima s promjenjenim destilacijskim granicama određena su primjenska svojstva na osnovu kojih su doneseni zaključci o korelaciji sastav sirovine-sastav benzina-oktanski broj-količina sumpora.

**MODELIRANJE PROCESA HIDRODESULFURIZACIJE  
SMJESE PLINSKIH ULJA**

**F9**

**MODELING OF GAS OIL MIXTURE  
HYDRODESULFURIZATION PROCESS**

**Tomislav ŠARIĆ<sup>1</sup>, Zoran GOMZI<sup>2</sup> & Katica SERTIĆ-BIONDA<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> INA Sektor strateškog razvoja istraživanja i investicija, Lovinčićeva b.b., Zagreb

<sup>2</sup> Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Temeljni problemi proizvodnje motornih benzina i dizelskih goriva vezani su uz zahtjeve o njihovoj kakvoći, prvenstveno uz prekomerni sadržaj sumpora i aromatskih ugljikovodika, a proizlaze iz specifičnosti tehnoloških mogućnosti prerade, temeljene na procesima fluid katalitičkog krekinga (FCC) i katalitičkog reforminga. Tako će zahtjevi za dopuštenom količinom sumpora od 2000. godine (150 mas. ppm za motorne benzine i 350 mas. ppm za dizelska goriva) biti pomaknuti na dopuštenih 50 mas. ppm za oba motorna goriva iza 2005. godine. U ovom kontekstu proces hidrodesulfurizacije ima posebnu važnost s obzirom na njegovu moguću primjenu u smislu poboljšanja značajki kako sirovina, tako i produkata navedenih procesa prerade nafte. Ova poboljšanja temelje se na uklanjanju sumpora, dušika, aromata i drugih nepoželjnih spojeva reakcijama selektivne hidrogenacije u prisutnosti Co(Ni)Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora.

U ovom radu istražen je utjecaj niza reakcijskih čimbenika u procesu hidrodesulfurizacije provedenom u eksperimentalnom reaktoru "Andreas Hoffer". Kao sirovina za hidroobradu korištena je smjesa dva plinska ulja (atmosfersko plinsko ulje i lako cikličko ulje s FCC procesa), a ispitivanja su provedena u temperaturnom području od 300 do 340°C, uz promjenjivu prostornu brzinu od 1,0-2,5 h<sup>-1</sup> i tlak vodika od 40 i 65 bara te uz promjenjivi omjer vodik/sirovina od 100 do 500.

Na osnovi eksperimentalnih rezultata, odnosno određenih koncentracija sumpora, provjeren je predloženi kinetički model reakcije hidrodesulfurizacije. Koristeći te rezultate simuliran je reaktor i nađene su korelacije između mijenjanih parametara i količine uklonjenog sumpora. Pokazano je da povećanjem temperature, tlaka i omjera vodik/sirovina te smanjenjem prostorne brzine raste postotak uklonjenog sumpora iz ulazne smjese. Dobiveni rezultati omogućuju predviđanje rada industrijskog reaktora s obzirom na promjenu jednog ili više procesnih parametara te tipa korištenog katalizatora.

**F10**

## **DEVELOPMENT OF MICROCAPSULES WITH IMPROVED MECHANICAL STABILITY FOR MICROENCAPSULATION OF PHASE CHANGE MATERIALS**

**Bojana BOH<sup>1</sup> & Emil KNEZ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Chemical Education and  
Informatics, Vegova 4, p.p. 18/1, 1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>2</sup>AERO Chemical, Graphic and Paper Industry, Celje, Slovenia

Phase Change Materials (PCM) are a sub-group of Heat Storage Materials (HSM), where a dynamic heat exchange process takes place at the melting point temperature. When a PCM accepts heat, the substance melts from solid into liquid state. The process is reversed at heat release, when a substance turns into a solid. Typical PCMs are higher hydrocarbons (paraffins and their narrow fractions), as well as higher alcohols and higher fatty acids. To overcome practical the problems of solid-liquid phase transitions, PCMs can be microencapsulated and turned into solid formulations for applications in construction industries and textile products for extreme weather conditions. Microencapsulated PCMs have to remain protected within impermeable microcapsule walls for the whole product life. To improve the mechanical stability of microcapsules, the *in situ* polymerisation process for microencapsulation of paraffinic PCMs had to be substantially modified. Methylated trimethylolamine (TMM) and hexamethoxymethylolmelamine (HMMM) were studied as aminoaldehyde prepolymers for microcapsule wall formation, in combination with emulsifying/modifying agents based on styrene-malein anhydride copolymers, ethylene-malein anhydride copolymers, and polyacrylic acid. Hardening of the microcapsule walls was also studied in relation to partial neutralisation of carboxylic groups of a modifying agent with ammonia and sodium hydroxide. Microencapsulation process parameters were optimised to obtain microcapsules with improved mechanical and thermal stability. Higher hydrocarbon PCMs were microencapsulated with a low melting point (18°C), as well as PCMs with melting points from 25 to 56°C, preferably 28 to 40°C. The optimised laboratory procedure was transferred into a 10-litre pilot reactor. The process enables production of microencapsulated hydrocarbon PCMs with mechanically and thermally stable aminoaldehyde walls, narrow particle size distribution, and the possibility to change properties of microcapsule walls by regulating the ratio of entering raw materials, as well as to regulate the dry matter content, pH and viscosity of the final microcapsule suspensions.

**UTJECAJ KONCENTRACIJE INICIATORA NA  
BRZINU REAKCIJE OČVRŠĆIVANJA NEZASIĆENIH  
POLIESTERA U MODELNIM KALUPIMA**  
**INFLUENCE OF INITIATOR CONCENTRATION ON THE  
CURE REACTION RATE OF USATURATED POLYESTER  
IN THE MOULDS**

**Vanja KOSAR & Zoran GOMZI**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
Zagreb, Savska c. 16

U ovome radu provedena je analiza očvršćivanja i prijenosa topline nezasićenih poliestera u modelnim kalupima. Kinetika reakcije je određena u diferencijalnom pretražnom kalorimetru (DSC, Netzsch – Simultaneous Thermal Analyser DSC 200) pri izotermnim i dinamičkim uvjetima rada. Vodenje topline kroz modelne kalupe ispitivano je mjeranjem temperature u središtu valjkastog i pločastog kalupa tijekom reakcije očvršćivanja.

Matematički model procesa očvršćivanja sastoji se od bilance topline i bilance tvari koje predstavljaju sustav od dvije parcijalne diferencijalne jednadžbe povezane kinetičkim članom, brzinom reakcije:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{1}{r^s} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^s \frac{\partial T}{\partial r} \right) - r_A \Delta H \rho$$
$$r_A = \frac{\partial X_A}{\partial t}$$

Tijekom reakcije razvijaju se temperaturni gradijenti po presjeku kalupa što je prikazano ovisnostima temperature odnosno konverzije o vremenu reakcije po presjeku kalupa.

Na osnovi provedenih eksperimenata u kalupima i nezavisnih kinetičkih ispitivanja, te provedene numeričke analize može se dobiti potpunija slika procesa očvršćivanja u modelnim kalupima s time da se stečene spoznaje mogu primijeniti i pri modeliranju proizvodnih kalupa u industriji. Promjena temperature tijekom očvršćivanja po presjeku uzorka rezultat su istovremenog prijenosa topline i kemijske reakcije.

Pokazalo se simuliranjem da se naš matematički model dobro slaže sa eksperimentalno dobivenim vrijednostima promjene temperature s vremenom u središtu modelnih kalupa.

**F12**

**KINETIKA TOPLINSKE RAZGRADNJE  
POLIURETANSKIH ELASTOMERA**  
**KINETIC OF THERMAL DEGRADATION OF  
POLYURETHANE ELASTOMERS**

**Emi GOVORČIN BAJSIĆ & Vesna REK**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

U predhodnom radu [1] istraživali smo toplinsku razgradnju poliuretanskih (PU) elastomera u neizotermnim uvjetima metodom termogravimetrijske analize (TGA) uz brzinu zagrijavanja od  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . u struji dušika. Istraživanja su provedena na neozračenim i UV ozračenim pripravcima PUR elastomera. Toplinska razgradnja odvija se u dva stupnja, prvi stupanj vezan je za toplinsku razgradnju tvrdog segmenta, a u drugom stupnju se razgrađuje meki segment.

U nastavku istraživanja na ovom području, u ovom radu određeni su kinetički parametri za iste pripravke PUR elastomera. Mjerenje je provedeno TG i DTG analizom, kinetički parametri dobiveni su primjenom Freeman-Carroll-ove metode [2] odnosno jednadžbe  $\Delta [\ln (\text{d}\alpha/\text{dt}) / \Delta [\ln(1-\alpha)] = n - (E_a/RT)[\Delta (1/T) / \Delta \ln (1-\alpha)]$  koja se prikazuje pravcem u koordinantnom sustavu  $\Delta \ln (\text{d}\alpha/\text{dt}) / \Delta \ln (1-\alpha)$  nasuprot  $\Delta (1/T) / \Delta \ln (1-\alpha)$  iz nagiba pravca se izračuna energija aktivacije  $E_a$ , odnosno, iz odsječka na ordinati se očita red reakcije,  $n$ . U radu su korišteni PUR elastomeri na osnovi poliester poliola, poli(oksitetrametilen) glikol (PTMO), molekulne mase M 1000 i M 2000 i poliesterskog tipa poliola, poli(kaprolakton) glikol (PCL), uz aromatski 4,4'-difenilmetan diizocijanat (MDI) i cikloalifatski diizocijanat 4,4'-dicikloheksilmetan diizocijanat ( $H_{12}\text{MDI}$ ). Kao proizvođač lanca korišten je 1,4-butan diol (BD). Praćene su promjene kinetičkih parametara utjecajem vrste mekog i tvrdog segmenta, molekulne mase mekog segmenta i udjela tvrdog segmenta. Poliuretanski elastomeri na osnovi poliesterskog tipa poliola pokazuju veće vrijednosti  $E_a$  u oba stupnja razgradnje u odnosu na PUR elastomere na osnovi polieterskog mekog segmenta. Povećanjem molekulne mase mekog segmenta  $E_a$  se povećava u prvom stupnju razgradnje dok se u drugom stupnju razgradnje smanjuje. Energija aktivacije kod PUR elastomera na osnovi cikloalifatskog diizocijanata ima manje vrijednosti u odnosu na aromatski tip diizocijanata. Svi ozračeni PUR sustavi osim PUR elastomera na osnovi cikloalifatskog tipa diizocijanata imaju veću  $E_a$  u prvom stupnju razgradnje, kao posljedica heterogenog sastava i umreženja. Za drugi stupanj razgradnje  $E_a$  su uglavnom niže.

[1] Govorčin Bajsić E and V. Rek . 2001. J Appl Polym Sci , 79:864.

[2] Freeman ES and BJ.Carrol . 1958. J Phys Chem , 62:394.

**GRAFT POLIMERIZACIJA STIRENA NA  
POLIBUTADIEN U PRISUSTVU VINIL-ACETATA  
GRAFT POLYMERIZATION OF STYRENE ONTO  
POLYBUTADIENE IN PRESENCE OF VINYL-ACETATE**

**Damir MILETIĆ, Ljerka KRATOFL, Anita PTIČEK,**

**Zlata HRNJAK-MURGIĆ & Jasenka JELENČIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Istraživanje i priprema različitih polimernih mješavina i kopolimera utječe na izmjenu ili poboljšanje svojstava polimernih materijala. Tako dobivenim materijalima otvara se mogućnost šire primjene na različitim područjima i za različite namjene. U ovom je radu pripremljen cijeppljeni kopolimer cijeppljenjem stirena (St) na polibutadien (PB) u prisustvu vinil-acetata (VAc). Graft polimerizacija vođena je 8 sati u otopini ksilena uz inicijator dibenzoil - peroksid na temperaturi od 90°C. Sadržaj polimera u reakcijskoj smjesi je 15 mas % PB-a, a preostali udio čine monomeri stiren i vinil-acetat. Sadržaj stirena mijenja se ovisno o dodanom monomeru vinil-acetatu, čiji se udio kreće od 0 - 30 mas. %. Dobiveni cijeppljeni kopolimer izdvojen je iz reakcijske smjese taloženjem u metanolu. Iz rezultata konverzije cijeppljenog kopolimera (PB-g-(PS,PVAc)) određen je optimalni molarni udio vinil-acetata kod kojeg je postignuta njegova maksimalna konverzija.

Dobiveni cijeppljeni kopolimer PB-g-(PS,PVAc) homogeniziran je u Brabender - plastikorderu na temperaturi od 210°C pri 45 okr/min. Homogeniziranom kopolimeru

PB-g-(PS,PVAc), dodano je talk punilo Luzenac 20M0 u masenom udjelu od 0,1. Iz pripremljenog kopolimera izrezani su uzorci za fizičko-mehanička ispitivanja i određena je vlačna čvrstoća i lomno produljenje.

Rezultati pokazuju da povećani udio vinil-acetata u reakcijskoj smjesi utječe na povećanje žilavosti odnosno elastičnosti kopolimera.

**F14**

**ISTRAŽIVANJE REAKCIJE I PROCESA  
POLIMERIZACIJE METIL-METAKRILATA I  
DODECIL-METAKRILATA U OTOPINI IZOTERMNOM  
REAKCIJSKOM KALORIMETRIJOM**  
**STUDY OF POLYMERIZATION REACTION AND  
PROCESSES OF METHYL METHACRYLATE AND  
DODECYL METHACRYLATE IN SOLUTION BY  
ISOTHERMAL REACTION CALORIMETRY**

**Ljubica TOMAŠEK<sup>1</sup>, Karl-Heinz REICHERT<sup>2</sup> & Zvonimir JANOVIĆ<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, p.p. 177, Zagreb

<sup>2</sup> Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Straße des 17 Juni 135, Berlin

Većina reakcija polimerizacije su egzotermne pa se procesi izvode samo u reaktorima s potpunom izmjenom topline i pretežito u izotermnim uvjetima. Poznavanje kinetičkih i termodinamičkih parametara reakcije kao i prijenosa topline omogućuju optimiranje procesa i kakvoće proizvoda. Kalorimetrijska metoda je jedna od malobrojnih metoda kojima se brzo i točno određuju ti parametri, mjeranjem toplinskog toka reakcije neovisno o koeficijentu prijenosa topline kroz stijenu reaktora, koji se često mijenja uslijed povećanja viskoznosti reakcijskog medija [1].

U ovom radu opisane su reakcije i procesi homopolimerizacije i kopolimerizacije metil-metakrilata i dodecil-metakrilata u otopini ksilena uz klasični, monofunkcionalni inicijator benzoil peroksid kao i difunkcionalni 1,1-di(tert butil peroski)cikloheksan inicijator, ispitane izoternom reakcijskom kalorimetrijom. Utvrđen je utjecaj sastava početne reakcijske smjese na konverziju i brzinu konverzije, te utjecaj izabranog inicijatora. Molekulne mase i raspodjele molekulnih masa dobivenih homopolimera određene su metodom isključenja po volumenu. Visoke molekulne mase, velike brzine reakcije i uske raspodjele molekulnih masa istovremeno su postignute uz difunkcionalni inicijator [2]. Osim tih prednosti moguće je skratiti vrijeme procesa bez značajnijeg utjecaja na molekulnu masu, na što upućuju i mjerjenja reoloških svojstava i raspodjelu molekulnih masa, te bez promjene reaktorske opreme. Reološka svojstva otopina kopolimera nalaze se kao prosječne vrijednosti pojedinih sastojnica što ukazuje na termodinamičku mješljivost njihovih smjesa.

[1] Moritz, H.-U., in *Polymer Reaction Engineering*, Reichert, K.-H., Geiseler, W., Ed., VCH, Weinheim, 1989, 248-266.

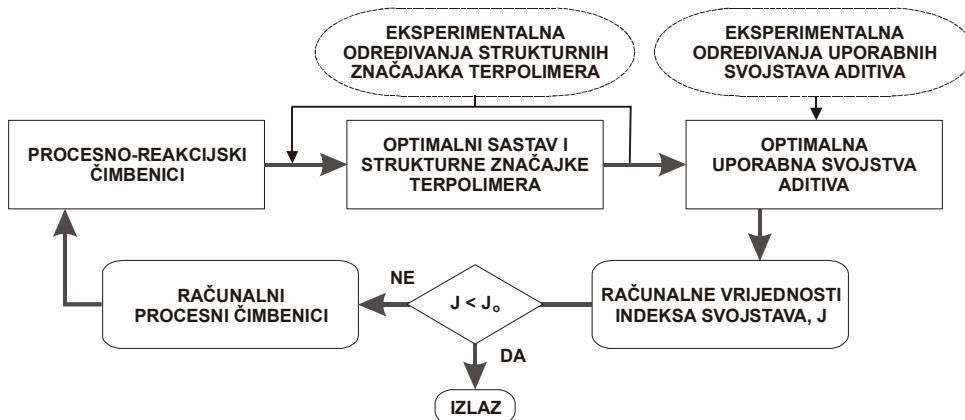
[2] Benbachir, M., Benjelloun, D., *Polymer* **42** (2001) 7727-7738.

## OPTIMIRANJE PROCESA TERPOLIMERIZACIJE ALKIL-METAKRILATA U OTOPINI OPTIMIZATION OF ALKYL METHACRYLATE TERPOLYMERIZATION PROCESS IN SOLUTION

Ante JUKIĆ & Zvonimir JANOVIĆ

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, p.p. 177, Zagreb

Opisan je postupak određivanja procesnih uvjeta za dobivanje aditiva, reoloških modifikatora mineralnih mazivih ulja na temelju terpolimera n-alkil-metakrilata optimalnih uporabnih svojstava, procesom radikalnih polimerizacija u otopini. Primijenjen je složeni kinetički model [1] reakcije terpolimerizacije mehanizmom slobodnih radikala uz mono- i bifunkcionalne peroksidne inicijatore. Proces optimiranja prikazan je sljedećom shemom:



Svojstva metakrilatnih aditiva osim o sastavu također ovise i o većem broju strukturnih čimbenika, posebice topljivosti, koncentraciji, molekulnim masama i njihovoj raspodjeli, konformacijskim promjenama, veličini, udjelu i rasporedu sekvencija bočnih alkilnih skupina kao i temperaturi, te vrsti i svojstvima baznog mineralnog ulja. Važnije značajke polimernih poboljšavala reoloških svojstava jesu: viskoznost, ovisnost viskoznosti o temperaturi, smična stabilnost i depresija stinjšta [2].

Dobiveni eksperimentalni podaci u zadovoljavajućem su suglasju s prikazanim modelom za aditive na temelju metil-metakrilata, dodecil-metakrilata i oktadecil-metakrilata, dobivene reakcijom terpolimerizacije u ksilenu, odnosno baznom mineralnom ulju.

- [1] Salaün, P., Houzelot, J-L., Villermaux, J., Marchal, S., Chem. Eng. J. **63** (1996) 19.  
[2] Janović, Z., Sarić, K., Sertić-Bionda, K., Chem. Biochem. Eng. Q. **12** (1998) 19.

**F16**

## **PRIRODNA KONVEKCIJA NA RAZLIČITIM GEOMETRIJAMA ELEKTRODE**

### **NATURAL CONVECTION ON DIFFERENT ELECTRODE GEOMETRY**

**Kristina MUMIĆ<sup>1</sup>, Nevena ŽIVKOVIĆ<sup>1</sup> Dubravko KELENC<sup>2</sup> &  
Antonija MEŠTROVIĆ MARKOVINOVIĆ<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju, Savska c. 16,  
Zagreb

<sup>2</sup>Brodarski institut, Av. V. Holjevca 20 Zagreb

Praćeno je razvijanje prirodne konvekcije i uspostavljanje stacionarnog stanja prirodne konvekcije, potencijalnom metodom graničnih struja na različitom geometrijama radne elektrode-katode: na ravnoj ploči, koso postavljenoj bakrenoj žici, na horizontalno i vertikalno postavljenim cilindrima i na gusto pakiranoj elektrodi sastavljenoj od 1 do 6 slojeva metalnih kuglica. Elektrolit je bio otopina CuSO<sub>4</sub>, tri različite koncentracije, u 1,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Paralelno s ukapčanjem aparature snimane su granična struja, Ig,– vrijeme, t, karakteristike do uspostavljanja stacionarnog stanja, tj. kada granična struja postaje neovisna o vremenu. Analiza snimljenih krivulja pokazuje da se stacionarno stanje uspostavlja za najviše 90 sekundi.

Istovremeno su strujnice prirodne konvekcije u otopini vizualizirane optičkom «Schlieren» metodom, i snimljene TV kamerom.. Digitalizacijom snimljenih zapisu i njihovom analizom izračunate su brzine strujanja prirodnom konvekcijom ovisno o koncentraciji elektrolita i broju slojeva gusto pakirane elektrode.

**STOASTIC MODEL OF CELL REACTION  
SYSTEMS**

**F17**

**Želimir KURTANJEK**

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb, HR.

Mathematical modelling of microbial cells can be developed by application of chemical engineering principles of mass and energy balances for chemical reactors. Cell as a reactor is viewed as a multiphase catalytic reactor with an expanding volume due to growth, with about  $50 \cdot 10^6$  molecules,  $10^5$  reactions, and with hierarchical organised and spatially distributed internal control systems. The robust approach to modelling is based on standard chemical engineering picture of a well mixed cup with deterministic kinetics. However, due to small number of individual molecules present in a cell, stochastic effects in molecular interactions become important. Application of Gillespie [1] algorithm for exact simulation of stochastic chemical reaction systems can be applied for computer cell simulation. Stochastic models are formulated by translation of deterministic mechanisms and kinetic parameters into evaluation of probabilities of individual molecular interactions. It is, like in chemical engineering, a "scale down procedure", where kinetic parameters are experimentally determined in large systems (deterministic, "in vitro" enzyme reactors), and than are extrapolated down to the molecular level (cells). Such stochastic modelling provides deterministic solutions as an asymptotic case of a stochastic model. However, this is an "ad hoc" procedure which may be hopefully resolved by computer simulation and experimental molecular biology. In this work are by computer simulation analysed stochastic interactions on Michaelis-Menten mechanism, oscillatory Lotka-Volterra reactions, and cell infection by hepatitis-C virus [2-3]. W.R. *Mathematica* software language and numerical procedure are applied. The analysis is focused on determination of bifurcation conditions between stochastic and deterministic behaviour, stochastic effects on critical stability, and development of chaos.

- [1] Gillespie, D.T., J. Phys. Chem., **81** (1977) 2340-2361.
- [2] Gend van, C., Kummer, U., Proceedings of the 2-nd International Conference on System Biology (Eds. Yi, Hucka, Morohaski, Kitomo), Omnipress, Madison, USA, 2001, 326-333.
- [3] Shimizu, T.S., Bray D., Computational Cell Biology - The Stochastic Approach, MIT Press, Boston, 2002, 22-56.

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.

# REOLOŠKA SVOJSTVA I MJEŠLJIVOST OTOPINA SMJESA POLIOLEFINA I POLI(ALKIL-METAKRILATA)

## RHEOLOGIC PROPERTIES AND MISCIBILITY OF POLYOLEFINE AND POLY(ALKYL METHACRYLATES) MIXTURES IN SOLUTIONS

Zvonimir JANOVIĆ, Ljubica TOMAŠEK, Ante JUKIĆ & Meri PICEK  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, p.p. 177, Zagreb

Reološka svojstva mineralnih mazivih ulja, posebice njihova viskoznost i temperaturna promjena viskoznosti, značajno se poboljšavaju dodatkom odgovarajućih polimernih aditiva već u malim koncentracijama. Najdjelotvorniji jesu i najviše se upotrebljavaju sljedeće skupine polimera: kopolimer etilen / propilen, hidrogenirani blok kopolimeri stiren / butadien kao i stiren / izopren, kopolimeri i terpolimeri dugolančanih estera metakrilne kiseline ( $C_1$ ,  $C_{10}$  ...  $C_{18}$ ), a u novije vrijeme također i njihove smjese i cijepljeni kopolimeri.

U radu je istraženo reološko ponašanje i mješljivost otopina smjesa etilen / propilen kopolimera (OCP) i poli(alkil-metakrilata) (PAMA) kao i njihovih cijepljenih kopolimera, u baznom mineralnom ulju, odnosno ksilenu. Ispitan je utjecaj koncentracije i sastava smjese na viskoznost, indeks viskoznosti, smičnu stabilnost i tečište. Utvrđeno je da se vrijednosti specifične viskoznosti otopina OCP-a smanjuju povećanjem temperature, dok je nađeno suprotno ponašanje za otopine PAMA. Dokazano je da smjese polimernih aditiva na temelju etilen / propilen kopolimera i poli(alkil-metakrilata) pokazuju komplementarni učin budući da OCP znatno doprinosi povećanju viskoznosti i smične stabilnosti, a PAMA povećanju indeksa viskoznosti i sniženju temperature tečenja. Smična stabilnost sustava u skladu je s teorijskom postavkom W. Kulickea [1]:

$$\gamma_{\text{deg}} = \left[ 1 + K_H c[\eta] + B_n (c[\eta])^{\frac{3.4}{a}-1} \right]^{-1/n} \lambda_{\circ}^{-1}$$

Rezultati istraživanja mješljivosti polimernih smjesa OCP-a i poli(metilmetakrilata) (PMMA), poli(dodecil-metakrilata) (PDDMA) ili poli(oktadecil-metakrilata) (PODMA) viskozimetrijskom metodom u ksilenu, ukazuju na nemješljivost ispitanih sustava, koja je manje izražena za cijepljene kopolimere. Mjerne vrijednosti slijede Krigbaum-Wall model idealnog ponašanja:

$$(\eta_{\text{sp}})_m = \{ [\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2 + (b_{11} w_1^2 + b_{22} w_2^2 + 2b_{12}^* w_1 w_2) \gamma_m \} \gamma_m$$

Negativne vrijednosti razlika viskozimetrijskih čimbenika molekulnih međudjelovanja, mjernih i izračunatih idealnih vrijednosti putem više modela, za sve tri smjese ukazuju na termodinamičku nemješljivost ispitanih sustava u poretku: PMMA >> PDDMA > PODMA.

**G2**

**REOLOŠKA SVOJSTVA VODENIH OTOPINA SMJESA  
POLI(AKRILNE KISELINE) I POLI(AKRILAMIDA)**  
**RHEOLOGICAL PROPERTIES OF**  
**POLY(ACRYLIC ACID)/POLY(ACRYLAMIDE)**  
**AQUEOUS SOLUTIONS**

**Ljiljana MARINIĆ PAJC<sup>1</sup> & Zvonimir JANOVIĆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>INA, SSRII, Lovinčićeva b.b., Zagreb

<sup>2</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Reološka svojstva kapljevina, posebice viskoznost i temperaturne promjene viskoznosti značajno se poboljšavaju dodatkom određenih polimera i u malim koncentracijama. Polimerne otopine s velikim termodinamičkim volumenom makromolekula pokazuju mnogostruko veću viskoznost u usporedbi s niskomolekularnim tvarima. Zato se ti polimeri primjenjuju u mnogim područjima tehnike i proizvodnje: za poboljšanje tečljivosti kapljevina, reološka svojstva mazivih ulja, a nadasve u proizvodnji nafta. Polimerni dodaci za povećanje viskoznosti vodenih otopina služe posebice za povećanje iscrpka u procesima proizvodnje nafta a najviše se upotrebljavaju polielektroliti, njihove smjese i njihove metalne soli. Prednost uporabe polimernih elektrolita osim velike topljivosti je i mogućnost nastajanja polimer/polimer kompleksa kada se značajno povećava viskoznost sustava. Međutim, ti kompleksi moraju biti dovoljno toplinski postojani kao i postojani pri povišenim sličnim naprezanjima.

U radu je istraženo viskozimetrijsko ponašanje razrijedjenih i polukoncentriranih vodenih otopina polielektrolita na temelju poli(akrilne kiseline) (PAA1) i njegovih soli s jednovalentnim i dvovalentnim metalnim kationima ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) kao i njegovih smjesa s poli(akrilamidom)(PAAm). Utvrđen je utjecaj koncentracije i molekulne mase polimera, stupnjeva neutralizacije poli(akrilne kiseline) te utjecaj dodatka elektrolita (NaCl) na viskozimetrijsko ponašanje smjesa PAA/PAAm. Viskoznost vodene otopine poli(akrilne kiseline) se značajno povećava neutralizacijom s jednovalentnim kationima do stupnja neutralizacije  $\alpha = 20\%$ , dok neutralizacijom s dvovalentnim kationom nema značajnog utjecaja. Razrijedene vodene otopine smjesa PAA/PAAm ponašaju se kao vodene otopine polielektrolita i u suglasju s Foussovom empirijskim izrazom za viskoznost polielektrolita, dok ponašanje njihovih polukoncentriranih otopina je u suglasju s Hugginsovom jednadžbom. Reducirane viskoznosti smjesa PAA/PAAm postupno se povećavaju s povećanjem udjela i s povećanjem stupnja neutralizacije PAA. Toplinska razgradnja poli(akrilne kiseline) se odvija u tri stupnja a njegovih natrijevitih soli u dva stupnja što je u suglasju s prihvaćenim reakcijskim mehanizmom (metoda TGA). Toplinska postojanost natrijevitih soli poli(akrilne kiseline) povećava se s povećanjem stupnja neutralizacije. Viskoznost otopina PAA, PAANa i PAAm smanjuje se povećanjem sličnog naprezanja s porastom temperature (metoda "Roler oven"), značajne u početnom stadiju a zatim poprima stalne vrijednosti.

**UTJECAJ KEMIJSKE STRUKTURE POLIMERNIH  
ADITIVA NA POBOLJŠANJE REOLOŠKIH SVOJSTAVA  
PLINSKOG KONDENZATA**  
**THE INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF  
POLYMER ADDITIVES ON THE RHEOLOGICAL  
PROPERTIES OF GAS CONDENSATE**

**G3**

**Ana ERCEG KUZMIĆ, Marko RADOŠEVIC, Jasmina JELIĆ-BALTA,  
Grozdana BOGDANIĆ & Radivoje VUKOVIĆ**  
INA-Industrija nafte d.d., Sektor strateškog razvoja, istraživanja i investicija,  
Larinčićeva b.b, 10002 Zagreb, PP 555

Osnovni problem kod proizvodnje, transporta, skladištenja i prerade plinskog kondenzata su nepovoljna reološka svojstva pri nižim temperaturama zbog visokog sadržaja *n*-parafina. Taj se problem u praksi rješava na različite načine, ali je najefikasnije dodavanje polimernih aditiva u koncentraciji od 100 do 1000 ppm. Uloga aditiva je mijenjanje kristalnog oblika parafina. Dodatkom aditiva plinski kondenzat poprima svojstva njutonskih tekućina. Kao mjera efikasnosti aditiva koristi se određivanje točke tečenja i viskoznosti u ovisnosti o smičnom naprezanju. Najbolji su aditivi čiji sastav odražava strukturu ugljikovodika kojih se svojstva žele modificirati.

U ovom radu prikazana je sinteza, karakterizacija i primjena polimernih aditiva na poboljšanje reoloških karakteristika plinskog kondenzata. Sintetizirani su polimerni aditivi na osnovi dugolančanih estera (met)akrilne kiseline, kopolimerizacijom sa stirenom i akrilnom kiselinom, te terpolimerizacijom tih monomera. Polimerizacija je provedena s azo i peroksidnim inicijatorima u aromatskim otapalima. Utvrđen je utjecaj kemijske strukture monomera, duljine alkilnog lanca dugolančanih estera, omjera otapalo-monomeri i molekulne mase sintetiziranih aditiva na sniženje točke tečenja plinskog kondenzata. Na poboljšanje reoloških svojstava plinskih kondenzata bitan utjecaj imaju i svojstva plinskog kondenzata. Optimalni rezultati su postignuti s aditivima na osnovi kopolimera s funkcionalnim monomerima (akrilna kiselina). Dodavanjem aditiva kondenzat poprima svojstva njutonske tekućine, što je utvrđeno iz odnosa viskoznosti i gradijenta brzine smicanja.

**G4**

**VISKOZNOST PLAZME KAO POKAZATELJ  
PATOLOŠKIH POJAVA NA KRVOŽILNOM SUSTAVU  
PLASMA VISCOSITY AS INDICATOR OF PATHOLOGICAL  
EXCHANGES ON CARDIOVASCULAR SYSTEM**

**Edita MITROVIĆ-KESSLER, Jadranka TOCILJ & Renato STIPIŠIĆ**

Zavod za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Sveučilišta u Splitu,  
Teslina 10, 21000 Split  
Klinička bolnica Split, Spinčićeva b.b., 21000 Split

Svrha istraživanja bila je procijeniti utjecaj lipoproteina plazme i fibrinogena na viskoznost plazme. Mjerenja su provedena kod 30 zdravih muškaraca nepušača i 90 muškaraca također nepušača s različitim tipovima primarne hiperlipoproteinmazole. Pored viskoznosti plazme (PV) kao ovisne varijable, mjerene su sljedeće neovisne varijable: ukupni kolesterol (Chol), kolesterol niske gustoće (LDL), kolesterol visoke gustoće (HDL), triglicerid (Tg) i fibrinogen (Fib).

Rezultati mjerenja podvrgnuti postupnoj regresijskoj analizi i prikazani grafički pokazuju da na viskoznost plazme najveći utjecaj ima kolesterol s korelacijskim faktorom  $R = 0.70$  i koeficijentom regresije  $b = 0.0205 \text{ mPas/gL}^{-1}$  te fibrinogen sa  $R = 0.64$  i  $b = 0.0968 \text{ mPas/gL}^{-1}$ . Manje uočljiv odnos je dobiven s trigliceridom gdje je  $R = 0.34$ ,  $b = 0.0113 \text{ mPas/gL}^{-1}$ . Kolesterol niske gustoće ima približno isti korelacijski faktor kao kolesterol  $R = 0.69$ , ali uzrokuje znatno veći porast viskoznosti plazme pa je  $b = 0.038 \text{ mPas/gL}^{-1}$ . Odnos viskoznosti s kolesterolom visoke gustoće je linearan ali neznačajan.

60% varijacije u viskoznosti plazme može se prikazati jednadžbom:

$$PV(\text{mPas}) = 1.352 + 0.0167 \text{Chol}(\text{mmol/L}) + 0.0285 \text{Fib}(\text{g/L}) + 0.0054 \text{Tg}(\text{mmol/L}) + 0.00318 \text{Hct}(\%) - 0.030 \text{HDL}(\text{mmol/L}) \\ R = 0.774, \quad \text{SEE} = 0.0479 \text{ mPas}$$

dok za standardne uzorke vrijedi:

$$PV(\text{mPas}) = 1.689 + 0.0431 \text{Chol}(SR) + 0.0141 \text{Fib}(SR) + 0.0124 \text{Tg}(SR) + 0.0105 \text{Hct}(SR) - 0.0097 \text{HDL}(SR)$$

Promjena reoloških svojstava krvi uzrokovana patološkim promjenama pojedinih njenih komponenata znatno utječe na stanje krvožilnog sustava. Dolazi do stvaranja inkrustracije na stijenkama sustava, promjene brzine strujanja odnosno protoka kroz krvožilni sustav odnosno do nedovoljnog hranjenja sa krvi pojedinih organa u ljudskom organizmu.

**KARAKTERISTIKA SUSPENDIRANJA U PODRUČJU  
KRITIČNOG OMJERA PROMJERA**  
**SUSPENSION CORRELATION IN THE RANGE OF  
CRITICAL DIAMETER RATIO**

**G5**

**Krunoslav ŽIŽEK & Marin HRASTE**

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Postoje dva granična režima koja opisuju miješanje suspenzija: "uzmješavanje" i "lebdjenje". Režimi suspendiranja su određeni odnosom između promjera čestice i promjera posude za miješanje. Između navedenih područja nalazi se "prijelazno" područje u kojem se u inženjerskoj praksi često zadani sustav i nalazi. No, upravo u tom području leži veliki broj problema, što onemogućava cijelokupno definiranje pravila uvećanja. Stoga je cilj ovoga rada bio, na poluindustrijskom uređaju za miješanje, odrediti korelaciju (karakteristiku suspendiranja) koja bi što točnije opisala zadani sustav u "prijelaznom" području.

U ispitivanjima su korištena tri uzorka polidisperznog kvarcnog pijeska definirane veličine čestica i vodovodna voda. Raspodjela i veličina čvrstih čestica polidisperznog sustava provedena je sitenom analizom prema DIN 4188. Stanje potpune suspenzije utvrđeno je "kriterijem 1s", a broj okretaja mješala određen principom fotoécelije.

Na osnovi dobivenih rezultata ispitivanja utvrđeno je da se Kneuleova korelacija može sa sigurnošću primijeniti za predviđanje stanja potpune suspenzije u posudi za miješanje u "prijelaznom" području.

Važno je napomenuti, da je u ovome radu proveden veliki broj mjerenja u širokom rasponu veličina i masenih udjela čvrstih čestica kako bi se dobila korelacija koja bi što točnije opisala zadani sustav. Pri mjerenu u uskim područjima masenih udjela za jednu određenu veličinu čestice, dolazi do znatnih pogrešaka, budući da je "kriterijem 1s" kao vizualnom metodom vrlo teško odrediti stanje potpune suspenzije u tako uskom području niskih koncentracija. Prema tome, nedostatak "kriterija 1s" kompenziran je velikim brojem mjerena.

**G6**

**UTJECAJ SUSPENDIRANIH PLUTAJUĆIH ČESTICA NA  
HOMOGENIZACIJU KAPLJEVITE FAZE U MIJEŠALICI  
S DVA TURBINSKA MJEŠALA**

**IMPACT OF FLOATING SUSPENDED SOLIDS ON THE  
HOMOGENISATION OF THE LIQUID PHASE IN A TANK  
STIRRED BY TWO IMPELLERS**

**Nenad KUZMANIĆ & Ratimir ŽANETIĆ**

Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska

Ispitivanja u ovom radu provedena su u svrhu određivanja optimalnih geometrijskih i hidrodinamičkih karakteristika sustava za provedbu postupka suspendiranja čvrstih plutajućih čestica u kapljevitoj fazi.

Pri postupku suspendiranja u miješalici korištena su dva turbinska mješala sa četiri ravne lopatice pod nagibom od  $45^\circ$  koja su se istovremeno nalazila na zajedničkoj osovini. Mješala su usmjeravala tok kapljevine aksijalno prema dnu posude (tzv. PTD tip mješala; eng. pitched blade turbine down-pumping). U radu je ispitivan utjecaj koncentracije plutajućih čestica na vrijeme homogenizacije sustava,  $t_m$ , na broj okretaja mješala potrebnog za postizanje stanja potpune suspenzije,  $N_{JS}$ , kao i na utrošenu snagu miješanja po jedinici mase suspenzije,  $(P/m)_{JS}$ . Također je sagledavana ovisnost navedenih veličina o promjeru primjenjenih mješala, njihovoj međusobnoj udaljenosti kao i udaljenosti mješala od dna posude. Vrijeme homogenizacije sustava određivano je konduktometrijskom metodom, dok se utrošena snaga miješanja određivala mjerenjem sile zakretnog momenta. Vrijednosti brojeva okretaja mješala potrebnih za postizanje stanja potpune suspenzije određivane su vizualnom Joostenovom metodom.

Na osnovi dobivenih rezultata zaključeno je da pridodavanje novog mješala na zajedničku osovINU u miješalici u kojoj se provodi suspendiranje plutajućih čestica ima pozitivan učinak na taj postupak. Učinak se odražava u smanjenju vrijednosti  $t_m$ ,  $N_{JS}$  i  $(P/m)_{JS}$ .

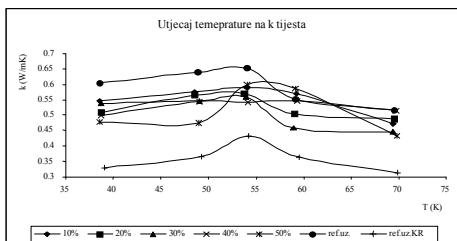
## **UTJECAJ TEMPERATURE I SASTAVA NA KOEFICIJENT TOPLINSKE PROVODLJIVOSTI KRUMPIROVOG TIJESTA**

### **INFLUENCE OF TEMPERATURE AND COMPOSITION OF POTATO DOUGH ON THERMAL CONDUCTIVITY**

**Bernarda ŠERUGA & Sandra BUDŽAKI**

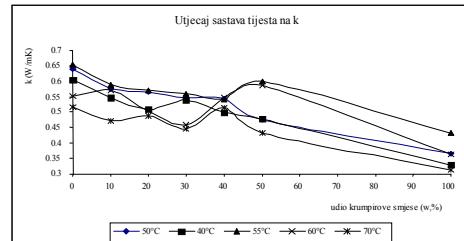
Prehrambeno tehnološki fakultet, Franje Kuhača 18, Osijek

U radu su prikazani rezultati određivanja koeficijenta toplinske provodljivosti ( $k$ ) krumpirovog tjesteta stacionarnom metodom laboratorijskim uređajem TC1 [1,2,3]. Proces je kontroliran računalom i na osnovi zabilježenih temperatura koeficijent toplinske provodljivosti određen iz Fourier-ovog zakona. Mjerenja su provedena za krumpirovo tjesto s udjelom krumpirove smjese od cjelovitog krumpira od 10% do 50% i za temperature od 40 do 70°C i vlažnosti od 44,04%. Rezultati pokazuju maksimalnu vrijednost za koeficijent toplinske provodljivosti na temperaturi 55°C bez obzira na udio krumpirove smjese u tjestetu (slika 1). Na slici 2 vidljivo je da najveće vrijednosti za koeficijent toplinske provodljivosti ima uzorka sastava bez krumpirove smjese, a najmanji čista krumpirova smjesa bez obzira na temperaturu. Koeficijent toplinske provodljivosti krumpirovog tjesteta smanjuje se s povećanjem krumpirove smjese u sastavu. Minimalna vrijednost zabilježena je za krumpirovu smjesu na 70°C i iznosi  $0,3136 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , a



maksimalna vrijednost za čisto pšenično tjesto na 55°C i iznosi  $0,6513 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Sl.1. Utjecaj temperature na k



Sl. 2. Utjecaj sastava tjesteta na k

- [1] Šeruga, B., Budžaki, S., Proceedings of International Congress Flour-Bread'01 3<sup>rd</sup> Croatian Congress of Cereal Technologists. (2001) 129-134.
- [2] Gupta, T.R., J. Food Process Eng. 16 (1993) 227-325.
- [3] Baik, O. D., Marcotte, M., Sablani, S. S., Castaigne, F., Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 41 (2001) 321-352.

**G8**

## **ODREĐIVANJE TERMOFIZIKALNIH SVOJSTAVA MESA I RIBE**

### **DETERMINATION OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF MEAT AND FISH**

**Dragan KOVAČEVIĆ, Jasna KORDIĆ, Ivana NEMET &  
Krešimir MASTANJEVIĆ**

Prehrambeno tehnološki fakultet Osijeka, F. Kuhača 18, 31000 Osijek

U ovom radu pomoću kvantitativne diferencijalne termičke analize (DTA) i diferencijalne motridbene kalorimetrije (DSC) određene su početne temperature zamrzavanja  $T_i$  i prividne entalpije ( $H$ ) različitih uzoraka mesa i ribe (piletina, govedina, ovčetina, puretina, svinjetina, surimi i srdela). Za određivanje ( $H$ ) pomoću DTA korišten je model entalpije koji se temelji na primjeni ortogonalne kolokacije za numeričku aproksimaciju parcijalne diferencijalne jednadžbe prijenosa topline. Standardnim AOAC-metodama određen je osnovni kemijski sastav uzoraka mesa i ribe. Maseni udio vode u srdeli je iznosio 74,16%, u ovčetini 75,65%, u svinjetini 76,13%, u puretini 75,38%, u surimiju 80,09%, u govedini 76,59% i u piletini 74,56%. Najveće krioskopsko sniženje početne temperature zamrzavanja pokazali su uzorci: a) srdele (-1,173 °C), b) ovčetine (-1,106 °C), c) govedine (-1,04 °C), d) svinjetine (-1,036 °C), e) puretine (-1,008 °C), f) piletine (-0,90 °C) i g) surimija (-0,34°C). Funkcionalne ovisnosti prividnih entalpija uzoraka izmjerena u temperaturnom području između -25 °C i  $T_i$  prikazane su u obliku kontinuiranih krivulja. Eksperimentalne vrijednosti početne temperature zamrzavanja ( $T_i$ ) i prividne entalpije ( $H$ ) izmjerene pomoću DTA uspoređene su s rezultatima dobivenim pomoću DSC i rezultatima literaturnih korelacijskih modela za  $T_i$  i  $H$  koji se temelje na kalorimetrijskim mjeranjima.

- [1] Pham Q.T., J. Food Eng. 30 (1996) 95.
- [2] Kovačević D., Kurtanek Ž., Acta Alimentaria, 30 (2001) 381.
- [3] Tocci A.M., Mascheroni R.H., Lewbensm.-Wiss. u.-Technol. 31 (1998) 418.

**LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM CALCULATIONS FOR  
POLYMER SOLUTIONS USING GC-FLORY EQUATION  
OF STATE**

**G9**

**Grozdana BOGDANIĆ<sup>1</sup> & Georgios M.KONTOGEOORGIS<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> INA-Industrija naftne d.d., Strategic Development, Research and Investment Sector,  
Lovičićeva bb., POB 555, 10002 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup> IVC-SEP Research Engineering Center, Department of Chemical Engineering, Technical  
University of Denmark, Building 229, DK-2800, Lyngby, Denmark

During the last years, the GC-Flory EOS has been used to calculate activity coefficients in polymer-solvent mixture [1,2,3]<sup>3</sup>. The GC-Flory EOS using parameters based on vapor-liquid equilibrium (VLE) was also applied to the prediction of the miscibility/immiscibility phenomena of monodisperse polymer-solvent systems [4], but it was shown that the model was capable to predict only qualitatively the phase diagrams typical of LLE of polymer solutions. In principle, LLE compositions may be calculated using any model for Gibbs energy, but models relying on a group contribution approach, such as the UNIFAC model, but they require a special set of parameters [5].

In this work, the model parameters have been estimated from the experimental LLE data. The prediction of LLE phase behavior of polymer solutions with the new LLE parameter tables is significantly improved over the ones obtained using the VLE parameter tables. The comparison of the accuracy of the prediction was carried out, and it was shown that the model was capable quantitatively to predict the most relevant types of phase diagrams typical of LLE of polymer solutions (i.e. phase diagrams of the UCST, LCST, combined UCST and LCST, and "hourglass" types).

- [1] F.Chen, Aa.Fredenslund, P.Rasmussen, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **29**, 875 (1990).
- [2] G.Bogdanić, Aa.Fredenslund, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **33**, 1331 (1994).
- [3] G.Bogdanić, Aa.Fredenslund, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **34**, 324 (1995).
- [4] A.Saraiva, G.Bogdanić, Aa.Fredenslund, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **34**, 1835 (1995).
- [5] T.Magnussen, P.Rasmussen, Aa.Fredenslund, *Ind.Eng.Chem., Proc.Des.Dev.*, **20**, 331 (1981).

**G10**

**RAVNOTEŽA KAPLJEVINA-KAPLJEVINA U  
TROKOMPONENTNOM DVOFAZNOM SUSTAVU  
VODA-POLIETILENGLIKOL-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA OF THE THREE-  
COMPONENT TWO-PHASE SYSTEM WATER-  
POLYETHYLENE GLYCOL-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

**Darko VERNIK\*, Petar GRŠKOVIĆ\*, Marko ROGOŠIĆ\* &  
Stjepan BOGDAN\*\***

\*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

\*\*Istraživački institut, Pliva, Zagreb

Istraživana je ravnoteža kapljevina-kapljevina u sustavu voda(1)-polietilenglikol(2)-amonijev sulfat(3). To je voden i dvo fazni sustav (engl. aqueous two-phase system, ATPS) značajan za procese ekstraktivnog razdvajanja nestabilnih biomolekula. Za kvantitativnu analizu tog sustava odabrana je metoda kapljevinske kromatografije visokog učinka te su priredeni kalibracijski dijagrami za određivanje polietilenglikola, odnosno amonijevog sulfata u vodenim otopinama. Na osnovi eksperimentalno određenih veznih linija pri atmosferskom tlaku i temperaturi od 20°C, konstruiran je fazni dijagram ravnoteže kapljevina-kapljevina razmatranog sustava. Za opis faznog dijagrama primijenjen je modificirani NRTL model. Numeričkom obradom odgovarajućih eksperimentalnih podataka dobiveni su NRTL-parametri približni literurnim vrijednostima, no pokazalo se da mogu tek kvalitativno opisati ponašanje razmatranog sustava.

## **LEWISOV FAKTOR ZA VLAŽNI ZRAK** **LEWIS' FACTOR FOR HUMID AIR**

**G11**

**Muhamed BIJEDIĆ & Husejin DURAKOVIĆ**  
Tehnološki fakultet, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, BiH

Vlažnost zraka obično se određuje na osnovi pokazivanja suhog i mokrog termometra. Ti podaci se dobiju upotrebom psihrometra. Ako zrak nije zasićen vlagom, nešto vode ishlapljuje sa mokrog termometra i difundira u okolini zrak. Uslijed procesa ishlapljivanja doći će do pada temperature vode. Međutim, čim temperatura vode opadne toplina se prenosi na vodu sa zraka i sa termometra. Konačno će se dostići stacionarno stanje koje je određeno količinama prenesene topline i mase. Općenito su neophodne brzine kretanja zraka veće od 3 m/s da bi toplina prenesena konvekcijom bila velika u poređenju sa toplinom prenesenom zračenjem.

Razliku između temperature mokrog termometra i temperature adijabatskog zasićenja treba pažljivo razmotriti. Na temperaturu mokrog termometra utječu količine prenesene topline i mase, dok temperatura adijabatskog zasićenja predstavlja samo ravnotežu između ulaznog zraka i vode pri temperaturi adijabatskog zasićenja. Međutim, događa se da su temperatura mokrog termometra i temperatura adijabatskog zasićenja približno jednake za zrak na temperaturi i tlaku atmosfere. To ne mora biti slučaj pri temperaturama i tlakovima koji znatno odstupaju od uobičajenih atmosferskih uvjeta, ili za druge plinsko-parne smjese.

Kada su temperatura mokrog termometra i temperatura adijabatskog zasićenja jednake onda se stanje vlažnog zraka u  $h-x$  koordinatama nalazi u presjecisu maglene izoterme mokrog termometra i izoterme suhog termometra. Međutim, u realnim uvjetima, zbog utjecaja različitih faktora, te se dvije temperature razlikuju, pa bi se takvim očitavanjem dijagrama dobila pogrešna vrijednost za vlažnost zraka. Veličina kojom se definira odstupanje temperature mokrog termometra od temperature adijabatskog zasićenja naziva se Lewisovim faktorom. Kod vlažnog zraka Lewisov faktor ovisi o koeficijentu difuzije vodene pare kroz zrak, zatim o toplinskem kapacitetu zraka i konačno o koeficijentu prijenosa topline konvekcijom između vode i zraka. Kako su jednadžbe koje opisuju fenomene prijenosa topline i mase prilično kompleksne nije moguće Lewisov faktor izraziti eksplisitno, već se on rješava numerički upotrebom računala.

U ovom radu dat je algoritam proračuna Lewisovog faktora za vlažni zrak. Definirane su dvije različite funkcije cilja za numeričko računanje Lewisovog faktora. Dobivene su vrijednosti Lewisovog faktora između 1,00 i 1,08 za vlažni zrak pri tlaku 101,325 kPa i temperaturi 0-90 °C, pri oblikovanom turbulentnom i neoblikovanom laminarnom strujanju. Pri fiksnoj temperaturi suhog termometra Lewisov faktor raste sa porastom temperature mokrog termometra. Također raste i odstupanje stvarne vlažnosti zraka od one kada se prepostavi adijabatsko zasićenje. Trend porasta Lewisovog faktora skoro je isti za različite temperature suhog termometra, dok je trend porasta odstupanja vlažnosti zraka izraženiji pri višim temperaturama suhog termometra.

**G12**

## **STUDIJA PRIJENOSA TOPLINE I MASE U PROCESU SUŠENJA PAPIRA**

### **STUDY OF HEAT AND MASS TRANSFER IN THE PROCESS OF PAPER DRYING**

**Husejin DURAKOVIĆ & Muhamed BIJEDIĆ**

Tehnološki fakultet, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, BiH

Sprovedena su teorijska i eksperimentalna istraživanja procesa sušenja papira i mehanizma prijenosa topline i mase pri kontaktnom sušenju papira. Istraživanja su sprovedena na papirnom stroju PS-1 u tvornici "Natron" d.d. Maglaj, BiH, sa tri vrste različitih pakirnih papira: testlajner, šrenc i fluting.

U teorijskom dijelu date su osnovne postavke mehanizma prijenosa topline i mase u procesu sušenja papira. U eksperimentalnom dijelu vršena su laboratorijska mjerena vlage (ISO-287) i gramature (ISO-536) tri navedene vrste papira, kao i industrijska mjerena temperature sušnih cilindara, papirne trake i zraka.

Raspodjela temperature i vlage data je grafički i tabelarno za sve tri vrste papira. Obradeni su ključni pokazatelji ekonomičnosti rada sušnice za kontaktno sušenje. Data je materijalna i toplinska bilanca procesa sušenja papira. Na osnovi te bilance računati su lokalni koeficijenti prijenosa topline i mase.

Mjerenjem je utvrđeno da su vrijednosti apsolutne vlažnosti zraka na pojedinim mjestima vrlo visoke. Na tim je mjestima visok parcijalni pritisak vlage, što za rezultat ima lokalno smanjenje isparavanja i prijenosa topline. Također je utvrđeno da je i relativna vlažnost zraka na pojedinim mjestima visoka, a što je posljedica loše ventilacije stroja.

Temperatura površine sušnih cilindara kreće se od 60-115 °C kod testlajner papira, 60-116 °C kod šrenc papira i 65-110 °C kod fluting papira. Vlažni omjer je 1,7-0,07 kg<sub>w</sub>/kg<sub>s.p.</sub> kod testlajner papira, 1,55-0,07 kg<sub>w</sub>/kg<sub>s.p.</sub> kod šrenc papira i 1,7-0,07 kg<sub>w</sub>/kg<sub>s.p.</sub> kod fluting papira. Suhoča papirne trake na ulazu u sušnicu je 36 %, a na izlazu iz sušnice 93 %. Apsolutna vlažnost zraka u sušnim džepovima kreće se od 0,037-0,490 kg<sub>w</sub>/kg<sub>s.z.</sub> kod testlajner papira, 0,049-0,215 kg<sub>w</sub>/kg<sub>s.z.</sub> kod šrenc papira i 0,027-0,680 kg<sub>w</sub>/kg<sub>s.z.</sub> kod fluting papira. Relativna vlažnost zraka je 21-98 % kod testlajner papira, 19-70 % kod šrenc papira i 22-92 % kod fluting papira.

Toplinskom bilancom je utvrđeno da se za sušenje 1 tone papira troši 7000 MJ topline, odnosno 3 tone pare. Rekuperacijom topline iz otpadnog zraka u proces se vraća 440 kW topline, što čini oko 47 % topline koju sa sobom iznosi otpadni zrak.

Utrošak pare po 1 kg isparene vode je 1,78 kg kod testlajner papira, 1,64 kg kod šrenc papira i 1,76 kg kod fluting papira. Srednja brzina isparavanja vlage je 20,89 kg<sub>w</sub>/(m<sup>2</sup>h) kod testlajner papira, 22,63 kg<sub>w</sub>/(m<sup>2</sup>h) kod šrenc papira i 21,05 kg<sub>w</sub>/(m<sup>2</sup>h) kod fluting papira.

Također je utvrđeno da je koeficijent prijenosa topline sa ogrijevne pare na sušni cilindar 1900 W/(m<sup>2</sup>K), a sa sušnog cilindra na papir 480 W/(m<sup>2</sup>K), pa je ukupni koeficijent prijenosa topline sa ogrijevne pare na papir 330 W/(m<sup>2</sup>K). Dobivene su vrijednosti koeficijenta prijenosa mase u gasnoj fazi  $1,3 \times 10^{-7}$  kg/(m<sup>2</sup> s Pa).

**UTJECAJ PARAMETARA SUŠENJA NA KINETIKU  
SUŠENJA MRKVE I EFEKTIVNI DIFUZIJSKI  
KOEFICIJENT**

**G13**

**INFLUENCE OF DRYING PARAMETERS ON DRYING  
KINETICS OF CARROT AND EFFECTIVE DIFFUSION  
COEFFICIENT**

**Mirela PLANINIĆ, Srećko TOMAS, Darko VELIĆ, Mate BILIĆ &  
Ana BUCIĆ**

Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek, F. Kuhača 18, 31000 Osijek

Provedeno je laboratorijsko infracrveno sušenje mrkve radi utvrđivanja utjecaja temperature sušenja i debljine uzorka na kinetiku sušenja i efektivni difuzijski koeficijent.

Sušenje je provođeno na uzorcima mrkve različite debljine (3, 6, 8, 10 mm) u temperaturnom intervalu od 50 °C do 100 °C. Pri izvođenju eksperimentalnih mjerena korištena je termogravimetrijska metoda uz kontinuirano mjerjenje temperature uzorka. Standardnom laboratorijskom metodom, osušenim uzorcima mrkve određen je rehidratacijski omjer. Za opisivanje kinetike sušenja korišten je eksponencijalni model [1] koji je pokazao dobra slaganja s eksperimentalnim rezultatima, a efektivni difuzijski koeficijent izračunat je prema Fick-ovom zakonu difuzije [2] [3].

Iz dobivenih krivulja sušenja vidljivo je da nema jasno izraženog perioda konstantne brzine sušenja uz postojanje dva perioda opadajuće brzine sušenja. Brzina sušenja raste s povećanjem temperature sušenja i smanjenjem debljine uzorka, dok se vrijednost efektivnog difuzijskog koeficijenta ( $8,78 \cdot 10^{-10}$  –  $2,09 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ) povećava s povišenjem temperature i povećanjem debljine uzorka, uz 2-3 puta veće vrijednosti u drugom periodu opadajuće brzine sušenja.

[1] Tomas, S., Skansi, D. & Sokele, M., J. Chem. Eng. Jpn., 29 (1996) 367-370.

[2] Sander, A., Tomas, S. & Skansi, D., Dry Tech. 16(7) (1998) 1487-1499.

[3] Lopez, A., Virseda, P. & Abril, J., Dry Tech. 18(4&5) (1995) 2181-2190.

**G14**

## **INFLUENCE OF AIR FLOW VELOCITY ON KINETICS OF CONVECTION APPLE DRYING**

**Darko VELIĆ, Srećko TOMAS, Mirela PLANINIĆ, Mate BILIĆ &  
Ana BUCIĆ**

Faculty of Food Technology, University J. J. Strossmayer of Osijek,  
Department of Process Engineering, F. Kuhaca 18, 31000 Osijek, Croatia

The aim of this experiment was to investigate airflow velocity influence (0.64, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 and 2.75 m/s) on kinetics of convection drying of *Jonagold* apple. Drying was conducted in a convection tunnel drier "Tray Drier" at drying temperature of 60 °C using the rectangle-shaped (20x20x5 mm) apple samples. During the drying process temperature changes of dried samples were examined as well as relative humidity and temperature of drying air. Rehydratation was used as a parameter for the examination of dried samples quality. Kinetics was estimated by using exponential mathematical model. The results of estimation show correspondence with experimental results. It was concluded that with an increase of the air flow velocity there was an increase of heat transfer coefficient and with this to a higher warming of dried samples temperature, which brings to increase of drying rate.

**PROCJENA KARAKTERISTIČNIH VELIČINA U  
PROCESU SUŠENJA**

**ESTIMATION OF THE CHARACTERISTIC DRYING  
PROCESS PARAMETERS**

**G15**

**Aleksandra SANDER & Antun GLASNOVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20, Zagreb

U današnje vrijeme postoji cijeli niz matematičkih modela koji se koriste za opisivanje kinetike sušenja, od najjednostavnijih jednoparametarskih jednadžbi tankog sloja do znatno kompleksnijih modela koji obuhvaćaju simultani prijenos količine gibanja, tvari i topline. Osnovni nedostatak većine modela jest da parametri tih modela nemaju fizikalno značenje, pa je to danas jedan od važnijih zadataka analize kinetike sušenja. U ovom se radu, zbog toga, pokušala istražiti mogućnost povezivanja parametara modela s mjerodavnim fizikalnim veličinama koje definiraju proces sušenja.

Kao test materijal korišten je prašasti farmaceutski materijal, hidroklorotijazid, različitih veličinskih frakcija definirane raspodjele veličina čestica i specifične površine. Mjerenja promjene mase vlažnog materijala provedena su u mikrovalnom sušioniku pri različitom intenzitetu zagrijavanja.

Za opisivanje kinetike sušenja korišten je dvoparametarski eksponencijalni model za koji se pokazalo da uspješno opisuje kinetiku sušenja različitih materijala neovisno o načinu zagrijavanja, odnosno sušenja (mikrovalno, vakuum, konvekcijsko).

$$\frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = e^{-k \cdot t^n}$$

Analizom parametara tog matematičkog modela, utvrđeno je da se iz parametra  $k$  može procijeniti vrijeme trajanja perioda konstantne brzine sušenja, odnosno kritični sadržaj vlage. S druge strane, parametar  $n$  ovisi o načinu dovođenja topline vlažnom uzorku, što je ranijim istraživanjima utvrđeno.

Rezultati pokazuju da povećanjem brzine sušenja raste vrijednost parametra  $k$ , što ukazuje na kraće vrijeme trajanja perioda konstantne brzine sušenja. To direktno proizlazi iz utjecaja procesnih parametara (intenzitet mikrovalnog grijanja, relativna vlažnost okolišnog zraka) i geometrijskih karakteristika uzorka na kinetiku sušenja. Utvrđeno je da kinetika sušenja u visokofrekventnom polju ne ovisi o načinu pakovanja čestica.

**G16**

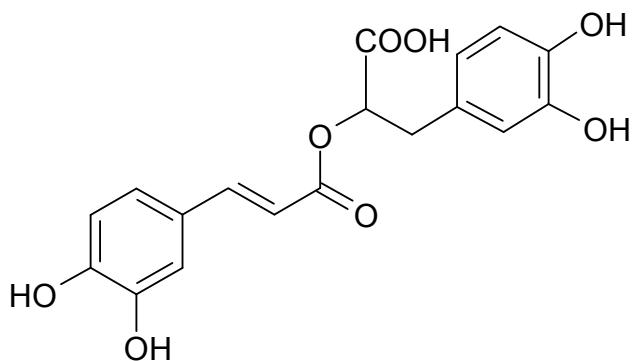
## CONCENTRATION OF ROSMARINIC ACID WITH SUPERCRITICAL FLUIDS

**Majda HADOLIN<sup>1</sup>, Željko KNEZ<sup>2</sup> & Davorin BAUMAN<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> TKI Pinus d.d., Grajski trg 21, SI-2325 Rače, Slovenia

<sup>2</sup> University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Smetanova 17, SI-2000 Maribor, Slovenia

Rosmarinic acid is a common constituent of the *Labitae*. It has been found in many medicinal species of this family, such as rosemary, sage, thyme, balm, marjoram and oregano and have been shown to posses antioxidant, antiviral, antibacterial and anti-inflammatory properties.



**Figure 1:** Structure of rosmarinic acid.

In present work, the concentration of rosmarinic acid with supercritical fluids is presented. Carbon dioxide and dimethyl ether were used as a solvent. The crude extract was prepared from rosemary with conventional extraction process. The supercritical CO<sub>2</sub> extraction of crude extracts was performed at pressures from 100-300 bar and temperatures of 30-60°C. Extraction with dimethyl ether was made at pressures from 100-200 bar and temperatures 30-60°C.

Effects of temperature, amount of solvent, addition of an entrainer and temperature on the concentration of rosmarinic acid in the extracts and extraction residues were studied. Content of rosmarinic acid in the samples was identified by high performance liquid chromatography.

**KOMPARACIJA SVOJSTAVA ESENCIJALNIH ULJA  
DOBIJENIH EKSTRAKCIJOM SA OTAPALOM I  
EKSTRAKCIJOM SA TEKUĆIM CO<sub>2</sub>**  
**COMPARISION CHARACTERISTICS OF ESSENTIAL OILS  
FROM SOLVENT EXTRACTION AND EXTRACTION WITH  
LIQUID CO<sub>2</sub>**

**J. SADADINOVIĆ, S. MIČEVIĆ & N. ĐONLAGIĆ**  
Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, univerzitetska 8, Tuzla

Ekstrakcija sa tekućim CO<sub>2</sub> kao otapalom je relativno nov proces primjenjen na ekstrakciju esencijalnih ulja iz biljaka. Esencijalna ulja dobijena ovim postupkom našla su značajnu primjenu u kozmetici i farmaciji. Ovisno o načinu provođenja ekstrakcije nastaju različite vrste ekstrakta. Ekstrakcija provedena na relativno niskom pritisku CO<sub>2</sub>, daje ekstrakciona ulja koja sadrže samoisparljive u CO<sub>2</sub> topive komponente, čiji je sastav sličan klasičnim ekstratima dobijenim destilacijom sa parom, ali prednost im je otpornost na temperaturne degradacije.

Ekstrakti nazvani "total-sveukupni" nastaju na višem pritisku CO<sub>2</sub>, a sadrže u CO<sub>2</sub> topive komponente, uključujući i voskove, smole, boje lično kao ekstrakti dobijeni sa heksanom, ali bez ostataka otapala. Jednostavnije rečeno ovi ekstrakti su veoma odnosno skoro potpuno slični samim biljkama iz kojih su dobijeni.

Prednosti procesa ekstrakcije sa tekućim CO<sub>2</sub> su i u slijedećem: niska cijena koštanja, rad bez toksičnih i fiziolških opasnosti, nema dodatnog postrojenja za ekstrakciju otapala.

Ekstrakti dobijeni sa otapalom sadrže:

- otapalo, čija količina izražena u ppm ovisi o tipu primjenjenog otapala,
- teške metale, čija količina ovisi od tipa otapala, metode njegovog recikliranja, polazne sirovine, kao i materijale za konstrukciju uređaja,
- odredene količine neorganskih soli,
- polarne supstance, iz same biljke koje utiču između ostalog na boju ekstrakta, naime ekstrakti su tamni

Za razliku od ovih ekstrakata, ekstrakti dobijeni sa tekućim CO<sub>2</sub> kao otapalom su slobodni od:

- ostataka otapala
- teških metala
- neorganskih supstanci
- polarnih supstanci
- mogućnosti dekompozicije ili hidrolize otapala.

Sem toga odlikuju se visokom čistoćom, transparentnošću i sadrže sve nepolarne supstance prisutne u polaznoj biljci. Sadržaj vlage može se reducirati metodama fizičke separacije.

**G18**

**SEPARACIJA KOBALTA(II) I NIKLA(II) S  
ORGANOFOFORNIM EKSTRAKTANTIMA  
COBALT(II) AND NICKEL(II) SEPARATION WITH  
ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANTS**

**Zdenka LENHARD & Darko MALJKOVIĆ**

Metalurški fakultet Sisak, Sveučilište u Zagrebu

U okviru istraživanja separacije kobalta i nikla komercijalnim organofosfornim ekstraktantima, ispitivan je uz Cyanex 272 [bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinska kiselina] i MOOP [mono-(2-etylheksil) fosfonska kiselina – (2-ethylheksil) ester] i ekstraktant Cyanex 302 [bis(2,4,4-trimetilpentil) monotiofosfinska kiselina].

Istraživanja su provedena na pripravljenim uzorcima, čije su koncentracije kobalta i nikla odgovarale onima dobivenim pri izluživanju lateritnih ruda ili otpada tvrdog metala sulfatnom kiselinom ( $C_{Co}=0,14\text{--}0,17 \text{ g/dm}^3$ ,  $C_{Ni}=2,3\text{--}18 \text{ g/dm}^3$ ). Ispitivan je utjecaj početne koncentracije ekstraktanta (2,5–20%) i početnog omjera kobalta prema niklu (1:15 i 1:130) na separaciju kobalta od nikla. Ostali početni uvjeti: omjer volumen : faza organske prema vodenoj ( $r^i = 1$  i  $r^i = 0,5$ ), temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ) i pH (8), izabrani su na osnovi prethodnih ispitivanja s ostalim organofosfornim ekstraktantima, kod kojih su dobiveni optimalni rezultati [1,2]. Dobiveni separacijski faktori za početni omjer volumena faza 0,5, ukazuju na bolju separaciju kobalta od nikla kod omjera kobalt-nikal 1:130. Za početni omjer volumena faza 1, veći separacijski faktori dobivaju se za veći omjer kobalta prema niklu za početne koncentracije Cyanexa 302 2,5, 5 i 10%, dok se kod početnih koncentracija ekstraktanta 15 i 20%, veći separacijski faktori dobivaju kod nižeg omjera kobalta prema niklu.

Dobiveni rezultati ukazuju da je separacija kobalta i nikla s Cyanexom 302, kod ispitivanih uvjeta jako dobra i da je u skladu s literurnim podacima za eksperimente provedene pod drugačijim eksperimentalnim uvjetima.

Može se zaključiti da je visoki stupanj separacije kobalta i nikla moguće postići iz lugova s vrlo visokim sadržajem nikla. U usporedbi s rezultatima ispitivanja s ostalim organofosfornim ekstraktantima, Cyanexom 272 i MOOP-om, Cyanex 302 se je pokazao u danim eksperimentalnim uvjetima najpovoljnijim.

- [1] Maljković, Da., Lenhard, Z., Balen, M., Non-ferrous Metallurgy – Present and Future, Elsevier Appl. Sci., London, 1991, str. 175-181.
- [2] Maljković, Da., Lenhard, Z., Maljković, Du., Solvent Extraction for the 21st Century, Soc. of Chem. Ind., Barcelona, 2000, str. 1177-1182.

**UKLANJANJE MUTNOĆE I PRIRODNIH ORGANSKIH  
TVARI IZ VODE RIJEKE KUPE**

**REMOVAL OF TURBIDITY AND NATURAL OCCURRING  
ORGANIC MATTER FROM RIVER KUPA**

**G19**

**Iva NOVAK, Marinko MARKIĆ & Laszlo SIPOS**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Zavod za opću i anorgansku kemiju

Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

Najčešće primjenjivani proces pročišćavanja površinskih voda sastoji se od koagulacije, flokulacije, sedimentacije i filtracije. Primarni cilj tih postupaka je uklanjanje mutnoće i prirodnih organskih tvari, s naglaskom na pronaalaženju uvjeta u kojima će se postići maksimalni učinak pročišćavanja. Željeni učinak često se postiže nepotrebno visokim dozama koagulanata ( $>5$  mg/L Al) stoga je prvenstveno s ekonomskog aspekta važno ispitati primjenjivost niskih doza koagulanata.

Svrha ovog rada je ispitivanje učinka niskih doza koagulanata (1-2 mg/L Al) na uspješnost procesa pročišćavanja površinske vode rijeke Kupe u uvjetima ekstremno niskih temperatura. Ispitivani koagulanti su aluminijev sulfat i polialuminijev klorid (*Aquafllok 100, Aqua*).

Izvedeni su pokusi obrade površinske vode na pilot postrojenju primjenom niskih doza koagulanata uz istovremeno praćenje temperature, pH, mutnoće, permanganatnog broja, UV apsorbancije na 254 nm i otopljenog organskog ugljika.

Dobivena voda na izlazu iz pilot postrojenja zadovoljava MDK vrijednosti za pitke vode za sve navedene parametre. Primjene niske doze koagulanata (1-2 mg/L Al) osiguravaju proizvodnju vode za piće unutar zakonskih MDK vrijednosti. Obzirom na učinkovitost uklanjanja prirodnih organskih tvari i mutnoće oba koagulanta imaju približno istu učinkovitost.

**G20**

**IZOLACIJA POLIFENOLA I KOFEINA IZ ZELENOG  
ČAJA**

**ISOLATION OF POLYPHENOLS AND CAFFEINE FROM  
GREEN TEA**

**Amra PERVA-UZUNALIĆ, Špela STANGLER-HERODEŽ,  
Mojca ŠKERGET & Željko KNEZ**

University of Maribor, Faculty of chemistry and chemical engineering, Smetanova 17, 2000  
Maribor, Slovenia

Green tea is a valuable natural material due to the high content of polyphenols, which constitute 25 to 35 % of dry weight of tea. The aim of our study was to isolate polyphenols and caffeine from green tea variety China Fanning Belas using different brewing conditions. The effect of several subsequent extractions of raw material on the content of polyphenols and caffeine in extract and extraction yield was investigated at previously determined optimal conditions of temperature and extraction time. Polyphenols, which were quantified in obtained green tea extracts primarily consist of flavonols, catechins and proanthocyanidins. The quality of green tea extract was evaluated as the amount of total phenols present in the extract.

**NADZOR PROCESA SEPARACIJE ŽIVE IZ  
PRIRODNOG PLINA**  
**THE PROCESS CONTROL OF MERCURY REMOVAL  
FROM NATURAL GAS**

**G21**

**Zdravko ŠPIRIĆ\*, Marin HRASTE & Stanka ZRNČEVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjrstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb; \*INA-Naftaplin,  
Šubićeva 29, Zagreb

Za istraživanje i potvrdu djelotvornosti procesa za uklanjanja žive iz prirodnog plina aktivnim ugljenom, svjetska je praksa, kao uobičajenu, usvojila metodu kojom se prvenstveno mjeri koncentracija žive na izlazu iz separacijske jedinice.

Iako ovakav pristup značajno pojednostavljuje i smanjuje troškove nadzora, zanemaruje utjecaj koncentracije žive u plinu na ulazu u adsorber. Utjecaj niskih ulaznih koncentracija žive na djelotvornost i na ukupni vijek trajanja adsorbenta je ponekad doista neznatan. No kod promjenjivog sastava procesnih struje i/ili naročito onih koje sadrže visoke koncentracije žive, veoma je važno da se na ključnim mjestima u procesu često obavlja kontrola kako ulaznih tako i izlaznih koncentracija žive. Pored toga, za pouzdano upravljanje procesom separacije, potrebno je znati sastav i termodynamičke značajke plina kao i specifikaciju i raspodjelu žive u istraživanom sustavu, te razvoj i napredovanje adsorpcijske zone u sloju adsorbera.

Zbog velike važnosti kako radi zaštite zdravlja i okoliša, tako i radi zaštite tehnoloških postrojenja, proces uklanjanja žive iz prirodnog plina aktivnim ugljenom impregniranim sumporom zahtijeva visoku razinu djelotvornosti, ali i stalni nadzor kao i poboljšanje i unaprjeđenje provedbe procesa.

Za potrebe provedenih istraživanja, razvijeni su postupci koji omogućavaju pouzdani nadzor, tj. kvalitativni i kvantitativni uvid u stvarnu sliku stanja i zbivanja u adsorberu tijekom provedbe procesa separacije. Mjerenja su provedena i potvrđena na procesnoj jedinici za uklanjanje žive u realnim uvjetima primjene, a na osnovi eksperimentalnih rezultata usvojen je program nadzora i kontrole žive tijekom proizvodnje i obrade prirodnog plina. Razvijenom metodologijom motrenja i strategijom nadzora žive u istraživanom sustavu, ostvaren je veliki napredak u pouzdanoći upravljanja procesom, povećanju djelotvornosti i sigurnosti provedbe procesa te smanjenju troškova, a stvorene su pretpostavke i za njegovo daljnje optimiranje (poboljšanje i unaprjeđenje) kako u ekološkom tako i u ekonomskom pogledu.

**PRIMJENA DETEKTORA POTENCIJALA STRUJANJA  
(DPS) U PRERADBI VODE**  
**APPLICATION OF STREAMING POTENTIAL DETECTOR  
(SPD) IN WATER TREATMENT**

**Irena BRATELJ, Marinko MARKIĆ & Laszlo SIPOS**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu  
Zavod za opću i anorgansku kemiju  
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, HR

Pročišćavanje prirodnih i otpadnih voda kemijskim postupcima temelji se na separaciji neželjenih tvari iz složenih koloidnih sustava postupcima koagulacije/flokulacije te taloženja. Pri optimiranju tih procesa s ciljem pravilnog doziranja kemikalija *detektor potencijala/struje strujanja (DPS/DSS)* ima nezamjenjivu ulogu. DPS-om je moguće mjeriti potencijal koji nastaje trenutačnom adsorpcijom nabijenih čestica na stjenke njegova osjetila te optimirati uvjete procesa[1,2].

Osnovni cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost primjene detektora potencijala strujanja (DPS), konstruiranog i izrađenog u laboratoriju Zavoda za opću i anorgansku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, u on-line praćenju doziranja koagulanata, ponajprije u laboratorijskim uvjetima, a zatim u rješavanju problematike iznenadnog zamućenja vode izazvane vremenskim neprilikama na području Istre. Uredaj se razlikuje od klasičnih izvedbi viđenih u ranijoj literaturi[3] i prilagođen je jednostavnijoj uporabi u laboratorijskim i terenskim ispitivanjima koagulacije. Ispitivanja su provedena u laboratoriju (jar-testovi) na modelnoj suspenziji (kaolina) te zamućenim uzorcima vode uzetih s područja Istre. Koncentracije aluminijeva sulfata kao koagulantu te pH vrijednosti bile su promjenjive veličine čiji se utjecaj na potencijal strujanja i rezidualnu mutnoću određivao. Kvaliteta prerađene vode pratila se određivanjem rezidualnog aluminija, mutnoće te koncentracije organske tvari (TOC). Istovremeno, izgraden je model u MATLAB-u kojim je predviđen utjecaj koncentracije aluminijevog koagulantu te drugih parametara (pH vrijednosti, početnoj koncentraciji čestica i dr.) na efikasnost koagulacije. Parametri modela određeni su posebnim eksperimentima ili su preuzeti iz literature.

Na temelju eksperimentalnih te modelom predviđenih podataka potvrđena je primjenjivost modificiranog detektora potencijala strujanja (DPS), u rješavanju problematike kontrole koagulacije(pravilnog doziranja koagulanata) u postrojenjima za preradbu vode, posebno važnoj prilikom iznenadnih zamućenja, no i drugih procesa u kojima količina naboja na površini čestica ima odlučujuću ulogu[4].

[1] Dentel, S.K, Thomas, A.V, Kingery, K. M., *Water Res.*, **23**, (1989) 413-421.

[2] Dentel, S.K, Thomas, A.V, Kingery, K. M., *Water Res.*, **23**, (1989) 423-430 .

[3] Walker, C. A, Kirby, J. T, Dentel, S. K., *J. Colloid Interface Sci.*, **182**, (1996) 71-81.

[4] Dentel, S. K, Abu-Orf, M. M, Walker C. A., *Chem. Eng. Sci.*, **80**, (2000) 65-72.

## H2

## EFFECTS OF QUANTITY OF ADSORPTIONAL AND REDUCTIONAL AGENTS ON COLLOIDAL STABILITY OF BEER

**Zorica HODŽIĆ, Adisa AHMIĆ & Božo BANJANIN**

Medicinski fakultet, JU Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska 1, 35 000 Tuzla

The basic requirement for good beer is sufficient biological and colloidal stability in addition to corresponding color, sparkling, taste and bitterness. The aim of this research was to investigate affects of certain adsorptional and reductional means on the colloidal stability of beer. Colloidal stability with adding 40 and 200 g/hl of Stabifix, 40 and 200 g/hl Deglutan, as well as with adding the combination of these stabilizers with 10 g/hl ascorbic acid was investigated. In addition to this, measurements of pasteurized and non-pasteurized beer were done, in order to get clear conclusions on the affects of the added stabilizers.

Degree of muddiness was measured by nephelometric method till 130 Coleman's units

The measurements were performed in time intervals of 7 days within three months. The pH - value of the tested beer was investigated parallelly.

On the basis of these results, a great difference in nephelometric values of pasteurized and non-pasteurized beer was found. Critical value of non-pasteurized beer was found after 14 days, and in pasteurized beer after 40 days. The critical nephelometric value in beer stabilized by 40 g/hl of Stabifix, as well as in the beer stabilized by 40 g/hl Deglutan, was found after 17 days.

The results show that beer retained stable three months after the addition of 200 g/hl Stabifix with or without ascorbic acid, as well as after the additon of 200 g/hl Deglutan with or without ascorbic acid.

The highest stability was found in the beer stabilized by 200 g/hl Deglutan & 10 g/hl ascorbic acid. It was also established that pH value was decreasing with increase of nephelometric value, so it can be taken as indicator for beer stability.

## **THE ROLE OF CALIBRATION IN THE TEXTILE TESTING PROCESS**

**H3**

**Blanka PAŠAGIĆ<sup>1</sup>, Aleksandar PAŠAGIĆ<sup>1</sup>, Zdenko DIMIĆ<sup>2</sup>&  
Grozdana BOGDANIĆ<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> University of Zagreb, Faculty of Textile Technology, Pierottijeva 6,  
HR-10000 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>RHINE-TEC, Gesellschaft fuer virtuelle Instrumentierung mbH, Broicher Strasse 13,  
41179 Moenchengladbach, Germany

<sup>3</sup>INA -Industrija naftne d.d., Strategic Development, Research and Investment Sector,  
Lavinčićeva bb., POB 555, 10002 Zagreb, Croatia

The quality of the product in the textile industry largely depends upon the control of physical quantities such as length, force, humidity, temperature and others. It is therefore important to supervise the production process through the calibration of the instruments. Calibration is an integral part in the textile testing process. Calibration has to be carried out on the basis of results obtained from calibration check with prescribed procedures and methods to get accurate results. Calibration should be carried out by calibration laboratories which have proven their competence with a certificate according to HRN EN ISO/IEC 17025:2000 (previously 45001) because they ensure the traceability of physical quantities. This paper deals with various calibration methods for the needs of the textile industry. It also provides an overview of certified calibration laboratories in Croatia.

**H4**

## **ISPITIVANJE MEDENE ROSE NA PAMUKU** **DETERMINATION OF HONEYDEW ON COTTON**

**Emira PEZELJ, Ružica ČUNKO, Sanja ERCEGOVIĆ & Slavica JUKIĆ**

Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Prisutnost medene rose na pamučnim vlaknima predstavlja znatan problem u procesima prerade, a naročito u predionicama. Medena rosa je izlučevina insekata, koji žive kao nametnici na pamučnim biljkama. To je viskozna tvar koja se sastoji od vode, reducirajućih i nereducirajućih šećera, manjih količina slobodnih aminokiselina, lipida, organskih kiselina i vitamina. Pamučna vlakna na kojima se nalazi određena količina medene rose, imaju izrazitu sklonost ljepljenju na strojne dijelove i to naročito u nepovoljnim klimatskim uvjetima povećane vlažnosti i temperature zraka, kada medena rosa postaje ljepljiva i u obliku malih kapljica prijanja na valjke i vodilice strojeva, što uzrokuje zastoje i poskupljuje proizvodnju. Da bi se takvi problemi izbjegli, potrebno je prije uvođenja nove sirovine u proizvodnju ispitati prisutnost medene rose na pamučnim vlaknima.

*Benedictova metoda* je koloristička metoda koja ne zahtijeva skupu opremu pa je pogodna za primjenu u tehnološkim laboratorijima. Obradom pamuka s Benedictovim reagensom, u prisutnosti reducirajućih šećera iz medene rose, dolazi do lako uočljive promjene boje, koja se ovisno o količini šećera mijenja iz plave preko zelene i žute do crvene. [1].

*Bremenski test* je metoda novijeg datuma koja se bazira se na dokazivanju prisutnosti ukupnih šećera, tj. reducirajućih i nereducirajućih, koji s reagensom stvaraju obojeni kompleks. Osim kvalitativnog registriranja prisutnosti šećera, može se količina medene rose odrediti i fotometrijski mjerjenjem intenziteta obojenja. Osjetljivost metode je takva da se može dokazati koncentracija šećera u rasponu od 0,05 do 0,3 mg/ml ekstrakta, što je zadovoljavajuće, budući da su koncentracije šećera na pamuku od 0,05 do 5%. Naknadna obrada se provodi na uzorcima pamučnih vlakana radi utvrđivanja razdiobe medene rose. Neka su istraživanja pokazala da glavni uzrok ljepljivosti pamuka nije toliko ukupna količina medene rose, koliko njezina razdioba na vlaknima [2].

*Formazan metoda* je spektrofotometrijska metoda primjenljiva za kvalitativno i kvantitativno određivanje reducirajućih šećera u medenoj rosi. Za ispitivanje se kao reagens koristi alkalna otopina trifeniltetrazolklorida (TTC) u metanolu. Mjerjenje apsorbancije provodi se spektrofotometrijskim mjerjenjem na fiksnoj valnoj duljini  $\lambda = 483$  nm [2].

Na temelju rezultata ispitivanja i jednostavnosti pri izvođenju, najprihvatljivijom se pokazala Formazan metoda koja osim kvalitativnih i kvantitativnih informacija dodatno daje uvid u raspodjelu medene rose na pamuku.

[1] Beronja, J., Bešenski, S., Čunko, R., Tekstil **42** (1993) 151

[2] Sisman, S., Schenek, A., Melland Textilberichte, **65** (1984) 642

**UTJECAJ NAČINA IZAPIRANJA NA SVOJSTVA  
MAGNEZIJEVA OKSIDA DOBIVENOG IZ MORSKE  
VODE**

**H5**

**THE EFFECT OF THE RINSING METHOD ON THE  
PROPERTIES OF MAGNESIUM OXIDE OBTAINED FROM  
SEAWATER**

**Vanja MARTINAC, Miroslav LABOR & Nedjeljka PETRIC**  
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10/V, 21000 Split

Ispitivan je utjecaj načina izapiranja taloga magnezijeva hidroksida dobivenog iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja s ciljem da se sadržaj bora ( $B_2O_3$ ) u konačnom proizvodu, tj. kalciniranom magnezijevom oksidu, smanji na najmanju moguću mjeru. Dodatak dolomitnog vapna, kao taložnog reagensa, iznosio je 80% od stehiometrijski potrebne količine.

Sredstvo za izapiranje je destilirana voda pH vrijednosti 6.26 i zalužena destilirana voda pH vrijednosti 12.50.

Bor se u morskoj vodi ( $4.6 \text{ mg/dm}^3$ ) nalazi u obliku nedisocirane ortoboratne kiseline ( $H_3BO_3$ ), a djelomično i u obliku boratnih iona (prvenstveno  $H_2BO_3^-$ , a u znatno manjoj mjeri  $HBO_3^{2-}$  i  $BO_3^{3-}$ ) te se tijekom reakcijskog taloženja adsorbira na talog magnezijeva hidroksida uzrokujući onečišćenje konačnog proizvoda, tj. magnezijeva oksida s  $B_2O_3$ . Sadržaj  $B_2O_3$  negativno utječe na kvalitet vatrostalnog materijala proizведенog na osnovi sinteriranog magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode budući da na visokim temperaturama mehanička otpornost i modul elastičnosti takvih vatrostalnih materijala značajno opada s porastom  $B_2O_3$ .

Rezultati ispitivanja ukazuju da se kombiniranim načinom izapiranja taloga magnezijeva hidroksida navedenim sredstvima za izapiranje (izapiranje dekantacijom obavljeno 4 puta destiliranom vodom i 1 put zaluženom destiliranom vodom) udjel  $B_2O_3$  u uzorcima  $MgO$ (80%-tno taloženje) iznosi 0.1886 mas.% što je za cca 30% manje u odnosu na sadržaj  $B_2O_3$  u uzorcima pripravljenim bez jednokratnog izapiranja magnezijeva hidroksida zaluženom destiliranom vodom.

**H6**

## **APPLICATION OF FTIR SPECTROSCOPY AND MOLECULAR MODELING IN STUDYING OF CHEMICAL CHANGES DURING THE PROCESS OF EXTRUSION**

**Damir KOVAČEK, Ivana MILJEVIĆ, Antonela NINČEVIĆ &  
Branko TRIPALO**

Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb,  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Food extrusion has been practiced for over 50 years and extension of its applications occurred followed requirements: processing of relatively dry viscous materials, improved textural and flavour characteristics of food, control of the thermal changes of food constituents and use of unconventional ingredients.

The food extruder is a high temperature short time bioreactor that transforms a variety of raw ingredients into modified intermediate and finished products.

Several investigations have shown that high temperature and pressure may cause physical and chemical changes in the structure of biopolymers.

The consequences of these modifications are the changes in nutritional value and functionality (viscosity, solubility) of food ingredients.

Thus, our investigations were considered on the chemical changes after the process of extrusion. To follow these changes, we were using theoretical quantum mechanical methods (*ab initio*; HF/6-31-G\* and semiempirical, AM1) applying Spartan and Gaussian 94 computer programs. In the same time we were analysed real samples by FTIR spectroscopy, which has proven useful in study of chemical changes, comparing with the theoretical calculations.

NONDISULFIDE COVALENT CROSS-LINKING OF AMINO  
ACIDS: FORMATION OF LACTONE RING

**H7**

D. KOVAČEK, A. NINČEVIĆ & M. SIPINA

Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6,  
10000 Zagreb

Extrusion cooking is used to process a variety of foods for human and animals. Many studies have shown that natural compounds in foodstuff may be reduced by manipulation of extrusion operating condition such as heat, pressure and shear.

This research was focused on structural changes on proteins with formations of lactone ring as one type of covalent cross-linking reactions.

In calculations of molecular properties of analysed amino acids, we were using methods of quantum mechanical calculations (semiempirical AM1 and *ab initio*), which help us to simulate reactions of formations of theirs rings.

**H8**

## **MOLECULAR MODELING IN PREDICTIONS OF FORMATIONS NONDISULFIDE BONDS – IMIDES AND AMIDES TYPES**

**D. KOVAČEK<sup>A</sup>, A. NINČEVIĆ<sup>A</sup>, U. MÜLLER<sup>B</sup> & I. STANIŠIĆ<sup>A</sup>**

<sup>a</sup>Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb, Pierottijeva 6,  
10000 Zagreb

<sup>b</sup>University of Applied Science, Käthen, Germany

This research is directly relates on chemical and structural changes in wheat proteins during the extrusion cooking that may affect on the texture of wheat based products.

The disruption of proteins structures under extreme conditions of temperature and pressure in extruder, may influence on formation of nondisulfide covalent bonds between amino acids.

One possibility for texture promoting cross linking reactions are the imides and amides linkages which we were studied, applying methods of quantum mechanical calculations (semiempirical AM1 and *ab initio*, HF and DFT methods).

The results has shown that applying moleculars models can be used successfully in interpretations of properties of analysed aminoacids and dipeptides which are formed by reactions of nondisulfide covalent cross-linking during extrusion cooking.

**Molecular modeling in studying of esters, diesters and  
tioesters linkages between amino acids in wheat proteins**

**D. KOVAČEK, A. NINČEVIĆ, D. ROŽANKOVIĆ, M. ZUPČIĆ &  
L. JASTREVSKI**

Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb,  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

The proteins of wheat flour have biological activities that can affect human health and physiology when wheat-based foods are consumed.

The modifications of wheat proteins by processing conditions during the extrusion cooking may results in formations of covalent bonds that cross-links proteins.

In this research we were studied nondisulfide bonds – esters, diesters and tioesters linkages as a potential kinds of covalents cross-linking of wheat proteins.

The results which are obtain by methods of molecular modeling (semiempirical and *ab initio* methods), may help to explain variations between functionality and nutritional quality of extruded foods products which are possibly coneting with esters, diesters and tioesters chemicals linkages.

**H10**

**DEVELOPMENT OF THEORETICAL MODELS FOR  
PREDICTIONS OF FORMATIONS CHEMICAL  
LINKAGE BETWEEN PROLINE AND GLUTAMINE  
DURING THE EXTRUSION COOKING**

**D. KOVAČEK, A. NINČEVIĆ & V. POSARIĆ**

Faculty of Food Technology and Biotechnology, University of Zagreb,  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Extrusion of wheat flour, effects of extrusion conditions on chemical changes of proteins and development of theoretical models which can predict properties of analysed systems we were studied in this research.

It is well known that combinations of processing parameters (temperatures, pressure, screw speeds) in twin-screw extruder may results in structural changes of proteins macromolecules.

The disruption of protein bodies by extreme conditions may influence in contents of proteins in final extruded products, which could be attributed to the formation of nondisulfide covalent cross-linking.

So, the object that we were investigated is concern on chemical linkage between main components of wheat proteins. Here, we were using semiempirical AM1 and *ab initio* quantum chemical calculations in predictions of chemical properties of these kind of covalent cross-linking.

**PRIMJENA NEIZRASITE LOGIKE U ODREĐIVANJU  
NUTRITIVNIH POTREBA**

**FUZZY APPROACH IN DETERMINATION OF NUTRIENT  
REQUIREMENTS**

**H11**

**Jasenka GAJDOŠ KLJUSURIĆ & Želimir KURTANJEK**

Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Kemijski i biokemijski sastav obroka, te odnos makro i mikro nutrijenata vrlo je važan u planiranju prehrane, osobito za djecu i mladež. Planiranjem prehrane nastoji se uravnotežiti ponudu sukladno potrebama i ekonomskim mogućnostima.

Optimiranjem biokemijskog sastava mogu se zadovoljiti preporuke te ispraviti postojeće nepravilnosti i prehranu promijeniti sukladno preporukama ovisno o spolu i životnoj dobi. Primjenom neizrazite (“fuzzy”) logike može se optimirati ponuda jelovnika, za pojedinca ili skupinu optimirajući ponudu za obrok, dnevni ili višednevni. Na taj način moguće je poboljšati postojeće jelovnike, ali se time ne moraju nužno u potpunosti zadovoljiti preporuke. Međutim, takav način planiranja prehrane omogućuje realniju primjenu u svakodnevnom životu od planiranja prehrane koja u većoj mjeri mijenja postojeći jelovnik (“non fuzzy”).

Vrlo čest problem kod optimiranja obroka i jelovnika je preferencija pojedinca ili skupine prema određenim namirnicama. Upravo primjenom neizrazite logike moguće je učinkovito uključiti preferencije i u planiranje prehrane.

Navedena metodologija primijenjena je u optimiranju obroka učeničkih domova u kojima su smještene djevojke i mladići u dobi od 14 do 18 godina. Analizom je utvrđeno da postoji u svim domovima odstupanje ponude od RDA preporuka, što zahtijeva preinake postojećih jelovnika obzirom da su učenici u dobi kada prehrana znatno utječe na intenzivan rast i razvoj.

Rješenja dobivena primjenom neizrazitog (“fuzzy”) modeliranja i optimiranja pokazuje da je postignuta “Pareto-vu djelotvornost optimiranja. U neizrazitom skupu ocjene nutritivnih potreba postignuto je istovremeno optimalno zadovoljavanje nutritivnog unosa, preferencija prema jelovniku i ekonomski učinak za organiziranu prehranu.

[1] K. Gedrich, A. Hensel, I. Binder and G. Karg, *Eur. J. Clin. Nutrition* **53** (1999) 309.

[2] J. Gajdoš Kljusurić Doktorski rad, Prehrambeno-biotehnološki fakultet u Zagrebu, 2002.

**H12**

**UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA NA PRINOS,  
KVALITETU I VLAGU KOLAČA TMTD-a. ANALIZA  
PRODUKTA POMOĆU HPLC KROMATOGRAFIJE.  
INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS ON YIELD,  
QUALITY AND CAKE MOISTURE OF TMTD. PRODUCT  
ANALYSIS USING HPLC CHROMATOGRAPHY.**

**Irena KRIZMANIĆ, Silvija RIMAJ & Mirjana BALEN**

Herbos d.d., Obrtnička 17, 44000 Sisak

TMTD (tetrametiltiuram-disulfid, tiram) je fugicid koji se koristi kod tretiranja sjemenja te travnjaka, voća i povrća. Komercijalno se upotrebljava formuliran u prašiva, močiva prašiva i tekuće suspenzije kao i u kombinaciji s drugim pesticidima. Također se koristi kao katalizator i agens za vulkanizaciju u proizvodnji gume.

Sintesa TMTD-a provodi se u dva stupnja – reakcijom između *N,N*-dimetilamina i ugljikovog disulfida uz dodatak lužine nastaje sol *N,N*-dimetiditiokarbaminske kiseline, a zatim oksidacijom pomoću smjese  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  taloži konačni produkt. U laboratorijskoj sintezi TMTD-a naišli smo na problem filtrabilnosti i vlage u kolaču te probleme kod oksidacije uslijed pada pH vrijednosti, a time i raspada produkta te slabijeg prinosa. Razrjeđivanjem oksidacijske smjese [1], ali istovremeno gotovo dvostrukim koncentriranjem suspenzije te upotrebom amonijačne vode kao baze kod neutralizacije ditiokarbaminske kiseline kao međuproducta u sintezi TMTD-a, postigli smo manju vlagu u kolaču što neće stvarati probleme kod prijenosa kolača s filtera u sušaru kao i veću kvalitetu proizvoda zbog bolje topljivosti amonijevog sulfata u odnosu na natrijev sulfat kod ispiranja kolača relativno malom količinom vode.

Ispitali smo različite HPLC metode za analizu TMTD-a; među njima smo pronašli najoptimalnije uvjete i usporedili dobivene rezultate sa klasičnom metodom za analizu ditiokarbamata kojom se određuje ukupni  $\text{CS}_2$  razvijen razgradnjom ditiokarbamata [2,3].

[1] UCB SA, GB Patent 1,429,425, 24 March 1976.

[2] CIPAC Handbook, Vol. 1, Analysis of Technical and formulated pesticides, G. R. Raw (Ed.), Collaborative International Pesticides Analytical Council Limited, Hertfortshire, 1979, str. 672.

[3] CIPAC Handbook, Vol. 1, Analysis of Technical and formulated pesticides, A. Martijn, W. Dobrat (Ed.), Collaborative International Pesticides Analytical Council Limited, Hertfortshire, 1988, str. 169.

**SINTEZA PROCESNIH STRUKTURA ZA  
KONCENTRIRANJE I KRISTALIZACIJU  
LIMUNSKE KISELINE**  
**SYNTHESIS PROCESS STRUCTURES FOR  
CONCENTRATION AND CRYSTALLIZATION OF  
CITRIC ACID**

**H13**

**Midhat SULJKANOVIĆ, Elvis AHMETOVIĆ & Mirela BURGIĆ**  
Tehnološki fakultet u Tuzli, Katedra za kemijsko i prehrambeno inženjerstvo,  
Univerzitetska br. 8. 7500 Tuzla, Bosna i Hercegovina.

Limunska kiselina se, u industrijskim količinama, producira u procesu fermentacije i energetski najintenzivniju stadiju procesa predstavlja izdvajanje vode, iz razrijedjene otopine, i kristalizacija kiseline.

Varijacije struktura procesnog podsustava, koncentriranja i kristalizacije, određene su kristalnom formom limunske kiseline, kao ciljnog produkta (monohidrat i/ili anhidrirana kiselina) i kreirani procesni simulator materijalnog i energetskog bilansa, sintetizirane superstrukture, verificira fizičku provedivost svake partikularne strukture.

Razvoj procesne strukture je izведен kroz nekoliko elementarnih koraka: utvrđivanje elemenata strukture (struktura je ciklička sa procesnim jedinicama izotermni isparivač/ kristalizator, vakuum kristalizator, kristalizator hlađen preko kontaktne površine, talionik kristalohidrata i centrifuga); razvoj matematičkim modela procesnih jedinica i razvoj algoritama za formiranje/određivanje fizički provedive procesne strukture. Svaki od elementarnih koraka, u razvoju simulatora, propraćen je test primjerima.

**Ključne riječi:** procesna sinteza, simulacija, procesni simulator, limunska kiselina, kristalizacija.

**H14**

**PROCESNI SIMULATOR ISPARIVAČA MLIJEKA SA  
REKOMPRESIJOM SEKUNDARNE PARE**  
**PROCESS SIMULATOR OF MILK EVAPORATOR WITH  
SECONDARY VAPOR RECOMPRESSION**

**Midhat SULJKANOVIĆ, Meho BAŠIĆ & Elvis AHMETOVIĆ**

Tehnološki fakultet u Tuzli, Katedra za kemijsko i prehrambeno inženjerstvo,  
Univerzitetska br. 8. 7500 Tuzla, Bosna i Hercegovina.

Ekonomija energije, u procesnim sistemima koncentriranja mlijeka, pored izvođenja procesa u više stupanjskim isparivačkim postrojenjima ostvaruje se i u isparivačima sa rekompresijom sekundarne pare.

Zbog malog povišenja vrelišta koncentriranog mlijeka, pored procesnih struktura sa jednostupanjskim kompresionim isparivačem interesantne su procesne strukture u kojima se kombinira efekt mehaničke rekompresije sekundarne pare i višestupanjskog isparavanja. Kreirani procesni simulator daje elemente bilansa jedno i dvostupanjske procesne strukture za različite varijante skupa sustavnih parametara.

Pored navedenog, za dvostupanjski isparivački sistem, procesni simulator određuje interval promjene vrijednosti režimskih parametara za koje fizički egzistira procesna struktura.

Mogućnosti procesnog simulatora su prezentirane na nizu test primjera.

**Ključne riječi:** isparivač mlijeka, rekompresija sekundarne pare, procesni simulator.

**DETEKTIRANJE DEFEKTA PREDIONIČKE PUMPE U  
PROCESU PROIZVODNJE POLIAMIDNIH VLAKANA  
DETERMINATION OF DEFECT OF THE SPINNING  
PUMP IN THE SPINNING PROCESS POLYAMIDE  
FIBERS**

**Sandra PEZELJ & Vesna ILIĆ**

Aquaoro, M. Prpića 114, Oroslavje  
Julon, Letališka 15, Ljubljana, Slovenija

Proizvodnja sintetičkih vlakana je kontinuirani tehnološki proces pa je zbog toga onemogućena direktna kontrola pojedinih strojnih segmenta proizvodne linije.

Kontrola kvalitete gotovog proizvoda, koja je mjerilo ujednačenosti procesnih parametara provodi se ispitivanjem mehaničkih i upotrebnih svojstava ispredenog filamenta.

Ispitivanja i mjerjenja su provedena u pogonima i laboratoriju tvornice Julon u Ljubljani, gdje se proizvodi poliamidni filament. Redovitom analizom u tekstilnom laboratoriju uočena je nejednolika finoća vlakana proizvedenih na istom sistemu proizvodne linije. Ovakav rezultat upućuje na mehanički problem na proizvodnoj liniji, a budući da je proces predanja kontinuiran i ne smije se zaustaviti, za identifikaciju mjesta i uzroka defekta bilo je potrebno koristiti indirektne metode.

Jedna od takvih metoda je određivanje jednoličnosti distribucije mase filamenta metodom po Usteru [1,2]. Za redovnu rutinsku kontrolu proizvođač instrumenta za ispitivanje preporučuje uzorak filamenta duljine 1000 metara, koja nije dovoljna da registrira dugoperiodične greške koje su karakteristične za predioničku pumpu, koja polimernom talinom opskrbljuje 8 pozicija ispredanja [3]. Produženim vremenom mjerjenja, odnosno snimanjem 2000 metara filamenta uspjelo se detektirati da je uzrok nejednolične finoće filamenta defekt predioničke pumpe. U pogonskim uvjetima izvršena je intervencija na pumpi, povećan je broj okretaja čime je povećana izlazna količina polimerne taline iz pumpe. Analizom 8 pozicija ispredanja uočena je nejednoličnost proizvedenog filamenta između 4 periferne i 4 unutrašnje pozicije. Na temelju poznavanja konstrukcije pumpe zaključeno je da je jedan od njenih zupčanika oštećen, što je i potvrđeno pregledom demontirane pumpe. Oštećenost zupčanika rezultirala je slabijim doziranjem polimerne taline na 4 unutrašnje pozicije, što je utvrđeno mjerjenjem jednoličnosti distribucije mase filamenta metodom po Usteru.

Provedena ispitivanja su pokazala da je u praksi ponekad potrebno modificirati rutinske metode i postupke ispitivanja koje preporučuje proizvođač opreme za ispitivanje pa se to može iskoristiti ne samo za otkrivanje posljedica već i uzroka filamenta loše kvalitete.

[1] xxx: Fehlerlexikon, Gleichmassigkeitprüfung für Filamentgarne, Zellweger Uster AG, 1981

[2] Anwendungshandbuch, Gleichmassigkeitsprüfung Zellweger Uster AG, 1986

[3] Prospekti za predioničku pumpu tt. BARMAG

**H16**

**POBOLJŠANJE KVALITETE MOTORNIH BENZINA  
MODELIRANJEM PROCESA IZOMERIZACIJE**  
**GASOLINE QUALITY IMPROVEMENT USING  
ISOMERIZATION PROCESS MODELING**

**Ivana LUKEC<sup>1</sup>, Katica SERTIĆ BIONDA<sup>2</sup> & Darko LUKEC<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> MODEL d.o.o., Pazinska 36, Zagreb

<sup>2</sup> Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Izomerizacija je važan proces u preradi nafte, a uloga mu je u poboljšanju primjenskih svojstava lakog benzina pregradnjom molekula. Procesom dolazi do konverzije n-spojeva (butan, pentan, heksan) u izo-spojeve, posljedica čega je povećanje oktanskog broja proizvoda.

Ovim se radom nastojalo ukazati na mogućnosti unapređenja procesa modeliranjem. Primjenom odgovarajućih programskih sustava (Lingo i ChemCad), moguće je postaviti simulacijski model procesa. Jednom kada je postavljen, model omogućava detaljnu analizu i sintezu procesa. Maksimalno iskorištenje sirovine, planiranje unapređenja, postizanje željenih vrijednosti pojedinih svojstava proizvoda, samo su neke od mogućnosti na kojima se temelje važnost i prednosti matematičkog modeliranja.

Pri postavljanju modela ovog procesa, istražen je reakcijski proces sa stajališta reakcijskog mehanizma, kinetike reakcija izomerizacije, te parametara kemijske ravnoteže. Simulacijski model reaktora izведен je prema postavljenim materijalnim bilancama, a modelom su opisani i procesi izmjene topline, te procesi izmjene tvari postupcima separacije.

Postavljeni simulacijski model omogućio je istraživanje i proučavanje optimalnih radnih uvjeta postojećeg procesa, te je predloženo unapređenje procesa uvođenjem novih procesnih jedinica: kolone deizopentanizera, molekulskih sita i kolone deizoheksanizera. Simuliranjem industrijskog procesa izomerizacije postignuta su dobra slaganja s realnim procesom. Rezultati dobiveni simuliranjem procesa unapređenog dodatkom kolone za deizopentanizaciju pokazali su povećanje iscrpka izomerizata za čak 45% u usporedbi s procesom bez unapređenja, dok je izvedba procesa s molekulskim sitima rezultirala značajnim povećanjem istraživačkog oktanskog broja proizvoda od 9 jedinica. Uvođenjem kolone deizoheksanizera postiže se povećanje oktanskog broja za 4 jedinice, što je za ovaj model procesa i korištenu sirovinu ujedno i najlošije rješenje.

- [1] Meyers, A.M.: Handbook of petroleum refining processes, McGraw-Hill, Boston, 1996, poglavlje 9.1-9.3

**POVIŠENJE ENERGETSKE UČINKOVITOSTI  
U PROIZVODNJI OPEKA**  
**ENERGY EFFICIENCY IMPROVEMENT IN BRICK  
PRODUCTION**

**H17**

**Igor SUTLOVIĆ<sup>1)</sup>, Rajka BUDIN<sup>1)</sup>, Alka MIHELIĆ-BOGDANIĆ<sup>2)</sup> &  
Veljko FILIPANI<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Savska c. 16, Zagreb

<sup>2)</sup>Tekstilno tehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Savska c. 16, Zagreb

Proizvodnja opeka sastoji se od niza tehničkih operacija koje za svoje nesmetano odvijanje zahtijevaju značajne količine toplinske i električne energije. Energetski najintenzivnije faze proizvodnje opeka su sušenje i pečenje. Toplinska energija za pečenje opeka osigurava se izgaranjem prirodnog plina u samoj peći.

Zbog velike potrebe opisanog procesa za toplinskom energijom, iznalaženje prikladnih metoda za povišenje njegove energetske učinkovitosti u skladu je sa suvremenim pristupom u gospodarenju energijom.

Provedena analiza procesa ukazala je na značajan energetski potencijal otpadne topline zraka koji struji kroz peć za vrijeme pečenja opeka te se tako zagrijava, a nakon toga napušta peć.

Istražena je mogućnost povrata ugrijanog zraka u proces izgaranja čime bi se smanjila količina toplinske energije potrebna za predgrijavanje zraka za izgaranje.

Analiza predloženog poboljšanja procesa ukazala je na smanjenje potrebne količine toplinske energije za 23% što rezultira i sniženjem specifične potrošnje prirodnog plina sa  $0,0257 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{PROIZVODA}}$  prije ostvarenog poboljšanja na  $0,0198 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{PROIZVODA}}$  nakon ostvarenog poboljšanja.

**H18**

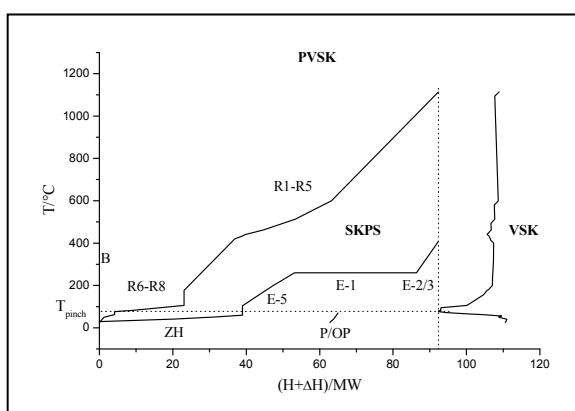
## "PINCH" ANALIZA ENERGETSKI INTEGRIRANOG PROCESA

### PINCH ANALYSIS OF ENERGY INTEGRATED PROCESS

**Tomislav MAREČIĆ & Ljubica MATIJAŠEVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Veliki porast cijena energetskih krajem sedamdesetih godina, utjecao je na razvoj metoda kojima se mogu, na jednostavan način, pronaći mesta gubitaka energije na procesima. Jedna od metoda je *pinch* analiza, termodinamički orijentirana metoda koja nam omogućuje potpunu toplinsku analizu proizvodnog procesa kojom se može utvrditi nužna potrošnja energije. Ovim radom pokazana je metodologija pronađenja *pinch* područja, po kojem je sama analiza dobila ime, odnosno područja temperatura unutar kojih se može maksimalno iskoristiti energija. Jednostavnim grafičkim prikazom (T-H krivulja), može se vidjeti smještaj svih energetski aktivnih jedinica unutar procesa s obzirom na područje *pincha*, a samim time i utjecati na njihov pravilniji smještaj.



Metoda omogućuje optimalnu potrošnju energije i pomoćnih sredstava povezivanjem svih energetski aktivnih jedinica unutar procesa kao što su reaktori, separacijske jedinice, pumpe, kompresori, kolone za sušenje, pranje i sl.

Metodologija *pinch* analize provedena je na energetski bogatom procesu proizvodnje sumporne kiseline u Petrokemiji, Kutina.

**POTROŠNJA ENERGIJE I EMISIJA NH<sub>3</sub> PRI  
PROIZVODNJI NPK GNOJIVA - STUDIJA  
IZVODLJIVOSTI**

**ENERGY CONSUMPTION AND NH<sub>3</sub> EMISSION IN NPK  
FERTILIZER PRODUCTION- FEASIBILITY STUDY**

**Ljubica MATIJAŠEVIĆ, Eduard BEER,  
Marijan MAREN\* & Vladimir FRESL\***

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

\*Petrokemija d.d., Aleja Vukovar 4, Kutina

Tvornica gnojiva "Petrokemija" d.d. iz Kutine proizvodi različite formulacije složenih, NPK gnojiva topivih u vodi. Tehnologija postrojenja NPK1 koja datira od 1968 godine ne zadovoljava osnovne kriterije održivog razvoja te se javila potreba za rekonstrukcijom postrojenja. Potrošnja energije i emisije plinova posebno amonijaka su visoke. Da bi smanjili potrošnju energije, minimizirali negativni utjecaj na okoliš, a samim time povećali učinkovitost procesa napravljena je studija izvodljivosti za izradu projekta procesa prilagodbe reaktorske linije i sustava za pranje otpadnih plinova.

Proizvodni proces sastoji se od kemijskih reakcija i namješavanja nekoliko sirovina (fosfatna ruda, nitratna kiselina, amonijak, fosforna kiselina, monoammonijev fosfat, ugljični dioksid, otopina amonijeva nitrata, kalijev klorid/sulfat, punilo) da se dobije konačan proizvod koji sadrži tri osnovna hranjiva elementa: dušik (N), fosfor (P) i kalij (K) u različitim koncentracijama.

Zamjenom 21 postojećeg reaktora sa 4 nova reaktora te modifikacijom sustava za pranje plinova postiže se smanjenje stupnja onečišćenja okoliša i smanjenje utroška električne energije uz zadovoljavajuću kvalitetu gnojiva. Financijska isplativost projekta u ovoj fazi projektiranja može se iskazati uštedom na električnoj energiji, uštedom na potrošnji amonijaka, troškovima održavanja i troškovima obrade otpadnih voda na reaktorskoj sekciji. Na ostalim energentima u raktorskoj sekciji ne očekuju se znatne uštede, jer su vezani uz materijalne inpute proizvodnje.

Ovom studijom pokazana je tehnička i financijska izvodljivost postavljenih ciljeva. Vrijeme povrata sredstava ne treba gledati u cijelini, jer ono što za sada nije novčano mjerljivo je zaštita okoliša koja ne ovisi o vremenu povrata investicije.

Ovom studijom je pokazano da se koncentracija amonijaka može smanjiti do 20 puta, a da se uštedom na električnoj energiji smanjuje emisija topline od 3,5 GJ / godišnje samo na jednoj liniji kapaciteta 1100 t/d.

**H20**

## **PLANIRANJE PROIZVODNJE VINILKLORIDA PROCESS DESIGN OF VINYLCHLORIDE**

**Gorazd SOBOČAN & Peter GLAVIČ**

Fakultet za kemiju i kemijsku tehnologiju, Univerzitet u Mariboru,  
Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija

Kompjuterski alati, odnosno tzv. alati CAPE (Computer Aided Process Engineering), su suvremena pomagala za planiranje, vođenje i optimiranje procesa u kemijskoj i procesnoj industriji. Njihov razvoj ide posljednjih godina u smjeru izrade ljubaznog simulatora, koji će korisnika tokom rada usmjeravati i pomagati kod planiranja procesa, pogona i opreme.

Procesna se simulacija odnosi na aktivnosti, kojima pokušavamo matematičkim modelima, s matematičkim jednadžbama prikazivati djelovanje kemijskih pogona i procesa. Za simulacije kemijskih pogona i procesa koristimo različite vrste simulatora. Suvremeni simulatori omogućuju grafičko predstavljanje sheme pogona/procesa, sa svim fizičkim karakteristikama tokova, parametrima pogona procesnih jedinica, prijenos između programa itd. Prednost grafičkih simulatora u odnosu na klasične je istovremeno crtanje procesne sheme i bolji nadzor nad procesom.

Upotreba simulacije u suvremenoj procesnoj tehnici je od velikog značenja. Njena je prednost u tome, da možemo predvidjeti ponašanje sistema još prije njegovog postavljanja. Suvremeni su simulatori građeni tako, da kod rada sa njima imamo osjećaj kao da sjedimo za kontrolnim stolom pogona ili cijelog procesa. U istraživanju je korišten procesni simulator Hysys. Taj je simulator već na samom početku bio razvijen u grafičkoj verziji. Njegova grafika je jako dobra i vrlo vjerno predstavlja pojedine procesne jedinice, što je za iskusnog i manje iskusnog korisnika vrlo prigodno. Hysys važi za jednog od najbolje raširenih grafičkih simuatora u procesnim industrijama i istraživačkim organizacijama u razvijenim državama Zapadne Europe.

Demonstrirana je komparacija planiranja procesa kod upotrebe jednostavnih i složenih modela za destilacijske kolone, njihove prednosti i slabosti, te rezultati dobijeni nakon njihovog uvođenja u cjelokupni proces. Prikaz je izведен na oglednom primjeru proizvodnje vinilklorida. Usporedivali smo, kako se upotreba različitih modela odražava na toplinsku integraciju, te planiranje i ekonomičnost promatranog procesa,

Osnovni proces uzet je iz literature. U njegovom su posljednjem dijelu napravljene modifikacije četiri različita načina separacije troje produkata. Osnovni podaci su dobijeni iz jednostavnih modela, a za preciznu termodynamičku i ekonomsku analizu su korišteni složeni modeli destilacijskih kolona. Ustanovljeno je, da imaju različiti podaci za neke osnovne komponente značajan utjecaj na parametre procesa. Razlike najviše nastaju kod procesnih jedinica, kod kojih dolazi do temperaturnih promjena i time do različitih temperatura i vrijednosti entalpije pojedinih toplih i hladnih tokova. Poslijedice toga su različiti mrežni dijagrami. Zbog toga procesi su različito toplinsko integrirani i ekonomsko isplativi.

Kao najbolje rješenje se pokazao tzv. direktni niz kod kojeg se pojedinačno odvajaju najlakše komponente. U usporedbi sa ostale tri mogućnosti, ovo rješenje daje najmanje 20 % niže ukupne ljetne troškove. U to su uključeni troškovi pogonskih sredstava i amortizacija opreme.

**AUTOMATSKO VOĐENJE ŠARŽNOG PROCESA U  
KEMIJSKOJ INDUSTRIJI**  
**AUTOMATIC MANAGING OF BATCH PROCESS IN  
CHEMICAL INDUSTRY**

**H21**

**Ante RADIĆ & Andreja SCHMITZ**

Pliva d.d., pogon Azitromicin VNS, Prudnička c. 98, Prigorje Brdovečko

Upravljanje proizvodnjom u kemijskim industrijskim postrojenjima s šaržnim procesima realizira se prema standardu ISA-S88.01 Batch Control Models and Terminology.

Jedan od načina upravljanja procesom proizvodnje u kemijskoj industriji je upravljanje pomoću distribuiranog upravljačkog sustava (**Distributed Control System**). Struktura upravljačkog software-a napravljena je tako da slijedi strukturu proizvodnog procesa. Upravljanje procesom proizvodnje realizirano je na modularan način što omogućava relativno jednostavan prijelaz s jednonamjenske proizvodnje na višenamjensku.

Proces proizvodnje može se sastojati iz jedne ili više faza. Upravljanje pojedinim fazama izvodi se putem recepta. Svaki recept sastoji se od jednog ili više podrecepata koji uključuje jednu ili više kontrolnih operacija. Kontrolna operacija se sastoji od jedne ili više funkcija koje upravljaju izvršnim članovima, a rad zasnivaju na vrijednostima procesnih veličina dobivenih preko mjernih članova.

Ovakav način upravljanja procesom primjenjuje se u pogonu **Azitromicin VNS**.



**H22**

MODELIRANJE DVOSTUPNJEVITOG PROCESA IZMJENE  
TOPLINE POMOĆU ŽIVČEVNE MREŽE  
**TWO-STAGE HEAT EXCHANGE PROCESS  
MODELLING BY MEANS OF NEURAL NETWORK**

**Nenad BOLF & Juraj BOŽIČEVIĆ**

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za mjerenja i automatsko vođenje procesa,  
Savska c.16/5a, 10 000 Zagreb

Prikazano je vođenje procesa pomoću živčevne mreže u dvostupnjevitom izmjenjivaču topline što služi za predgrijavanje i održavanje temperature pojne kapljevine destilacijske kolone u strogim granicama. Stroga stabilizacija temperature kapljevine ostvaruje se i pri promjenama tlaka u destilacijskoj koloni koji utječe na materijalnu i toplinsku bilancu izmjenjivača. Prikazano je vođenje temeljeno na matematičkom modelu procesa u usporedbi sa živčevnom mrežom kao modelom.

Za vođenja istraživanog procesa, potrebno je razviti model u obliku  $T(t) = f [p(t)]$ . Kao model procesa služi unaprijedna živčevna mreža sa strukturom gibajućeg prozora. Dobro strukturirana i prikladno dimenzionirana živčevna mreža može uspješno poslužiti pri rješavanju zadataka gotovo svih razina složenosti. Pri unaprijednom vođenju procesa živčevna mreža služi kao model procesa uz pomoć kojeg se zaključuje o mogućim posljedicama poremećaja na proces. Rad donosi detaljnu analizu razvijene živčevne mreže u usporedbi s matematičkim modelom.

**H23**

DALJINSKO POUČAVANJE UZ POMOĆ  
LABORATORIJSKOG EKSPERIMENTA  
**DISTANCE TEACHING SUPPORTED BY  
LABORATORY EXPERIMENT**

**Nenad BOLF, Alojz CAHARIJA, Mladen DUGAČKI, Goran GALINEC &  
Denis S. VEDRINA**

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za mjerena i automatsko vođenje procesa, Savska c. 16/5A, Zagreb

Prikazan je rad na razvoju inteligentnog, mrežno orijentiranog tutorskog sustava Laboratory Tutoring Expert System, LabTEx-Sys. Autorska ljudska već razvijenog distribuiranog sustava DTEx-Sys [1, 2] nadograđena je bazama znanja o tradicionalnim i suvremenim metodama vođenja procesa i o postupcima kako voditi i eksperimentirati na udaljenom procesu. U tu je svrhu zamišljen dvostupnjeviti toplinski proces i izgrađen je demonstracijski uređaj. Proces se vodi koordinirano, suvremenom jedinicom za vođenje. Ostvarena je lokalna komunikacija između ove jedinice i serverskog računala, te komunikacija s korisnicima preko intraneta i interneta.

- [1] Stankov S.; Božicević J.: TEx-Sys - An Authoring Tool for an Intelligent Tutoring System with Hypermedia, The 1997 IEEE International Conference on Systems, Man, and Cybernetics, Hyatt Orlando, Orlando, Florida, USA, October 12-15, 1997. Proceedings Volume 3 of 5, October, 1997, pp 2363-2368.
- [2] Stankov, S., Izomorfni model sustava kao osnova računalom poduprijetog podučavanja načela vođenja, Doktorska disertacija (mentor: Juraj Božicević), Fakultet elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje, Split, 1997.

**H24**

**EKSPERTNI SUSTAV KAO POTPORA POUČAVANJU  
MODELIRANJA I VOĐENJA PROCESA**  
**EXPERT SYSTEM AS A SUPPORT FOR TEACHING IN  
MODELING AND PROCESS CONTROL**

**Slavomir STANKOV\* & Goran GALINEC\*\***

\*Fakultet prirodoslovno-matematičkih znanosti i odgojnih područja Sveučilišta u Splitu  
Zavod za informatiku, N. Tesle 12, Split

\*\*Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za mjerjenja i automatsko vođenje procesa, Savska c. 16/5A, Zagreb

Informacijska i komunikacijska tehnologija generira novu obrazovnu paradigmu i omogućava novi način promišljanja o učenju i poučavanju. Redefiniranjem statusa učitelja koji od "sveznalice" postaje vodič i suradnik u nastavi za izabrano područno znanje, ostvaruju se značajne promjene u procesu učenja i poučavanja. U takvom okruženju inteligentni tutorski sustavi omogućavaju poučavanje u po volji odabranom područnom znanju u suglasju s individualnim značajkama učenika koji se poučava. Inteligentni tutorski sustavi raspolažu sa: *ekspertnim modulom* kao nosiocem područnog znanja što je predmet poučavanja; *modulom učenika* s prikazom aktualnog znanja učenika; *modulom za vođenje procesa stjecanja znanja i vještina* učenika i *komunikacijskim modulom* što ostvaruje interakciju učenika, učitelja i područnog znanja. Prikazana je primjena intelligentne hipermedijske autorske ljudske Tutor – Expert System (TEx-Sys) [3], jednako kao i njegova distribuirana verzija Distributed Tutor – Expert System (DTEEx-Sys) [2] pri poučavanju modeliranja i vođenja procesa. U tu svrhu razvijena je baza znanja koja pokriva nastavne sadržaje kolegija *Modeliranje procesa i Merenja i automatsko vođenje procesa* [1] na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Baza znanja je formalizirana uz pomoć semantičke mreže s okvirima. Semantička struktura objekata baze znanja poboljšava se uz pomoć multimedije i hiperteksta čime se ispunjavaju uvjeti za angažiranje više osjetila studenata tijekom učenja i poučavanja. Polazište je pojам sustava i opća načela sustavskog mišljenja da bi se na primjerima procesa protjecanja i zagrijavanja loživog ulja, održavanja stalne razine ulja u kotlu i izmjene topline u dvostupnjevitom izmjenjivaču topline prikazali: razvoj dinamičkog i statickog matematičkog modela procesa, simuliranje i načela vodenja. Istraživanje je provedeno sa studentima četvrte godine smjera kemijsko inženjerstvo, što su im mentori suradnici Zavoda, koji su dali svoje mišljenje o paradigmi učenja i poučavanja pomoću intelligentnog tutorskog sustava izgrađenog uz hipermedijsku podršku sustava TEx-Sys, kao i vrednovanja znanja s preporukom za daljnji rad ostvarenog sa sustavom DTEEx-Sys.

**UPRAVLJIVI PLOŠNI IZVOR TOPLINE  
CONTROLLED PLANAR HEAT SOURCE**

**H25**

**Denis S. VEDRINA & Juraj BOŽIČEVIĆ**

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za mjerenja i automatsko vođenje procesa,  
Savska c. 16/5A, Zagreb

Zamišljen je, projektiran i izgrađen plošni izvor topline: ravna ploča s jednostrano distribuiranim grijalima upravljive snage i konvektivnim hlađenjem u zraku. Upravljanje snagama ove pravokutne mreže grijala omogućuje smišljeno programiranje raspodjele temperature segmenata ploče, pa tako i generiranje željenih obrazaca temperature površine.

Opisan je teorijski pristup ovom zadatku i prikazana je upotreba upravljivog plošnog izvora topline kao korisne referencije za termografska mjerenja.

XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.

**BOROHIDRIDNA JEDINJENJA – REDUCIRAJUĆI  
AGENSI**  
**COMPOUNDS OF BORON HYDRINES - REDUCTION  
AGENTS**

**Aida CRNKIĆ<sup>1</sup>, Ivan PETRIC<sup>2</sup> & Vahida SELIMBAŠIĆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Medicinski fakultet Tuzla, Univerzitetska 1, Tuzla, Bosna i Hercegovina

<sup>2</sup>Tehnološki fakultet Tuzla, Univerzitetska 8, Tuzla, Bosna i Hercegovina

Hemija borohidrida i njihovih derivata je oblast hemije koja se zbog nedovoljne istraženosti brzo razvija. Doskora su mnogi hidridi metala i nemetala, kao i organska jedinjenja bora koja sadrže nitrogen, bili rijetki laboratorijski preparati.

Tetrahidridoborati alkalnih metala, zahvaljujući dobroj rastvorljivosti u vodi i mnogim organskim rastvaračima, kao i visokom redupcionom potencijalu, našli su široku primjenu u organskoj i neorganskoj sintezi-selektivnoj redukciji organskih jedinjenja [1], u kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi dokazivanja metala, aldehida, ketona, šećera, itd.

U nizu bor-nitrogen jedinjenja je posebno interesantan dimetilamin-boran, jer ima izraženu redupcionu sposobnost i karakteriše ga velika brzina reakcije sa ionima metala i mnogim organskim jedinjenjima–koristi se kao redukcioni agens za reduktivnu alkilaciju proteina [2].

Natrijumtetrahidridoborat i dimetilamin-boran nalaze sve širu primjenu kao reducirajući agensi u elektronskoj industriji i industriji medicinskih instrumenata za dobivanje prevlaka plemenitih metala. Dimetilamin-boran se koristi za dobivanje prevlaka srebra i zlata, a natrijumtetrahidridoborat za dobivanje prevlaka srebra i rodijuma.

U radu su istraživani utjecaji: pH-vrijednosti, koncentracije reducirajućih agensa, brzina promjene potencijala, obrade elektrode i temperature na mehanizam oksidacije reducirajućih agensa, dimetilamin-borana i natrijumtetrahidridoborata. Korištene su metode voltametrije sa linearnom promjenom potencijala, ciklične voltametrije i hronokulometrije. Na osnovu eksperimentalnih podataka određeni su optimalni uslovi izvođenja procesa oksidacije dimetilamin-borana i natrijumtetrahidridoborata na katalitički aktivnoj platinskoj elektrodi.

[1] Nung Min, Y., Appl. Chem. 4 (1996) 843-848.

[2] Cabacungan, J., Ahmed, I., Analyt. Biochem. 124 (1982) 272-278.

**12**

## **AEROBNO KOMPOSTIRANJE OTPADAKA VOĆA** **AEROBIC COMPOSTING OF FRUIT WASTE**

**Andrea HUBLIN & Felicita BRIŠKI**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, Zagreb

Kompostiranje, kao aerobni proces biorazgradnje organskih otpadnih tvari, je bitan proces u zbrinjavanju i iskorištavanju krutog organskog otpada. Veliki udio u ukupnom volumenu industrijskog otpada zauzima otpad organskog porijekla. Uspješnost aerobne biorazgradnje otpadnog materijala ovisi o kontroli i smanjenju neugodnih mirisa i štetnih plinova koji opterećuju atmosferu te dobivanju stabilnog i kvalitetnog proizvoda – komposta i iskorištavanju ostalih produkata kompostiranja – toplina,  $\text{CO}_2$ .<sup>1,2</sup>

Proces biorazgradnje otpadaka voća proveden je u laboratorijskom kotlastom bioreaktoru. Kao materijal za kompostiranje korišten je supstrat dobiven miješanjem otpadaka jabuka i piljevine, koja služi kao dodatak za podešavanje C/N omjera i početne vlage. Proces aerobnog kompostiranja provodio se uz kontinuiranu aeraciju, C/N omjer u rasponu od 33 do 42 i sadržaj vlage od 66% do 72%. Kontinuiranim praćenjem izlaznih parametara, temperature i  $\text{CO}_2$ , dobiven je uvid u tijek procesa kompostiranja.

Praćenje procesa aerobnog kompostiranja provedeno je uz različite brzine aeracije. U radu je ispitivan i utjecaj pH te različitog omjera supstrata i piljevine na brzinu kompostiranja.

Dobiveni rezultati pokazuju da protok zraka kroz reaktor znatno utječe na tijek procesa aerobnog kompostiranja. Najbolji rezultati postignuti su uz protok zraka  $0,17 \text{ dm}^3\text{min}^{-1}\text{kg}^{-1}$  suhe tvari, početnu vlagu 69%, C/N = 39 i pH = 7,4.

- [1] VanderGheynst, J. S., Gossett, J. M., Walker, L. P., Process Biochemistry **32** (1997) 361-375.
- [2] He, Y., Inamori, Y., Mizuochi, M., Kong, H., Iwami, N., Sun, T., The Science of the Total Environment **254** (2000) 65-74.

**IMPROVEMENT OF CLASSICAL PYRUVATE  
PRODUCTION BY NOVEL *Escherichia coli* PROCESS**

**I3**

**Bruno ZELIĆ<sup>1</sup>, Đurđa VASIĆ-RAČKI<sup>1</sup>, Christian WANDREY<sup>2</sup> &  
Ralf TAKORS<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Savska c. 16,  
HR-10000 Zagreb, Croatia

<sup>2</sup>Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Biotechnology 2, D-52425 Jülich, Germany

The commercial demand for pyruvic acid has increased greatly in past decades owing to its various applications, e. g. as an effective starting material for the synthesis of many drugs, agrochemicals and nowadays in food industry as a fat burner. In the recent work of our group, the fed-batch production of pyruvate using a recombinant *Escherichia coli* YYC202 *ldhA::Kan* strain was investigated [1,2]. This strain is completely blocked in its ability to convert pyruvate into acetyl-CoA or acetate, therefore the strain requires acetate for growth on glucose minimal medium.

Glucose closed-loop control was established and acetate open-loop control was developed. Series of fed-batch processes were performed. At optimal process conditions final pyruvate titer higher than 700 mmol/L (62 g/L), integral molar yields of 1.11 mol pyruvate/mol glucose and a STY of 42 g/L/d were achieved. Evidence was obtained that high extra-cellular pyruvate concentration inhibits the process.

To face this problem with process engineering means, repetitive fed-batch experiments with cell retention were performed. Molar yield pyruvate/glucose was improved up to 1.7 mol/mol. STY was increased more than 300 % and has reached 145 g/L/d. Continuous process with cell retention was developed to simplify complex set-up used for repetitive fed-batch process. At optimal process conditions molar yield of 1.24 mol pyruvate/mol glucose and STY higher than 110 g/L/d were achieved.

To separate pyruvate from fermentation broth fully integrated continuous process has been developed. In this process electro-dialysis was used as a separation unit. Under optimum conditions final (calculated) pyruvate titers higher than 900 mmol/L (79 g/L) were achieved.

[1] Bott, M., Gerharz, T., Takors, R., Zelić, B., German Patent 10129714.4, 2001.

[2] Gerharz, T., Zelić, B., Takors, R., Bott, M., German Patent 10220234.6, 2002.

**I4**

**MODELIRANJE KONTINUIRANE ENZIMSKE OKSIDO-  
REDUKCIJE U ULTRAFILTRACIJSKOM  
MEMBRANSKOM REAKTORU**  
**MODELLING OF CONTINUOUS ENZYMATIC OXIDO-  
REDUCTION IN ULTRAFILTRATION MEMBRANE  
REACTOR**

**Zvjezdana FINDRIK, Mirela POLJANAC & Đurđa VASIĆ-RAČKI**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Savsk a c. 16, 10 000 Zagreb, HRVATSKA

Primjena enzima u industriji je "čistija tehnologija". Enzimske reakcije se provode u vodenom mediju pri sobnoj temperaturi i neutralnom pH, bez visokih tlakova i ekstremnih uvjeta. Na taj način štedi se procesna energija. Visoko kemo-, regio- i stereoselektivne biotransformacije pojednostavljaju proizvodne procese, te ih čine ekonomski opravdanima i prihvatljivima za okoliš. Brojni su primjeri primjene oksido-reducijskih biotransformacija u industrijskoj proizvodnji među kojima su proizvodnja indiga, katehola, 1,2-dihidroksikatehola, 2-hidroksi-4-fenilbutirik kiseline (2-HPBA), 6-amino-L-sorboze itd<sup>1</sup>.

U ovom radu je određena kinetika alkohol dehidrogenaze kvasca (ADH) i formijat dehidrogenaze iz *Candida boidinii* (FDH) u kivet i u ultrafiltracijskom membranskom reaktoru.

Kinetika je opisana Michaelis-Mentenovim kinetičkim modelom uz kompetitivnu inhibiciju produkтом. Parametri modela procijenjeni su nelinearnom regresijom uz pomoć programa pisanih u paketu SCIENTIST.

Razvijen je model enzimske redukcije acetaldehida uz regeneraciju koenzima u ultrafiltracijskom membranskom reaktoru. Na temelju optimiranih kinetičkih parametara procijenjeni su procesni parametri (početna koncentracija supstrata, optimalni odnos dvaju enzima, početna koncentracija NAD<sup>+</sup>), te je izračunata i za te vrijednosti očekivana konverzija.

Reakcija je provedena pri sljedećim reakcijskim uvjetima:  $c_{For} = 0,5 \text{ moldm}^{-3}$ ,  $c_{Acet} = 5 \text{ mmoldm}^{-3}$ ,  $c_{NAD^+} = 0,805 \text{ mmoldm}^{-3}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $pH=7,5$  uz vrijeme zadržavanja  $\tau=24 \text{ h}$ .

Konverzija ostvarena u reaktoru nakon 24 h iznosila je 36,8 %, a modelom proračunata 32,0 %.

[1] Liese A., Seelbach K., Wandrey C.: Industrial biotransformations, Wiley VCH GmbH, D-69469 Weinheim, 2000.

**MODELIRANJE BIOSINTEZE ALKOHOL  
DEHIDROGENAZE U PEKARSKOM KVASCU**  
**MODELLING OF THE BIOSYNTHESIS OF ALCOHOL  
DEHYDROGENASE IN BAKER'S YEAST**

**Ana VRSALOVIĆ & Đurđa VASIĆ-RAČKI**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Savsko c. 16, 10 000 Zagreb, CROATIA

Pri različitim uvjetima uzgoja pekarski kvasac (*Saccharomyces cerevisiae*) proizvodi različite metabolite, među kojima su od posebnog značaja enzimi<sup>1</sup>. Oni se mogu upotrijebiti kao biokatalizatori u cijelim stanicama kvasca, ili se izolacijom dobivaju kao pročišćeni biorazgradljivi katalizatori. Oksidoreduksijski enzim alkohol dehidrogenaza, posebno značajan zbog analitičke primjene, se u pekarskom kvazu biosintetizira pri posebnim uvjetima koji su optimirani u ovom radu.

Uzgoj pekarskog kvasca proveden je u biorektoru volumena 5 L. Određena je volumna aktivnost enzima ADH pri različitim početnim koncentracijama glukoze u mediju. Pokusi su provedeni pri temperaturi 30 °C i pH = 5. Uvjeti aeracije su podešeni tako da je tijekom pokusa koncentracija otopljenog kisika održavana stalnom na vrijednosti 10-20 % koncentracije zasićenja. Praćena je vremenska promjena koncentracije biomase, glukoze, etanola, ukupnih proteina i volumne aktivnosti enzima alkohol dehidrogenaze.

Za opis kinetike rasta i potrošnje supstrata primjenjeni su nestrukturni modeli. Uočena je linearna ovisnost brzine rasta pekarskog kvasca i brzine nastajanja enzima alkohol dehidrogenaze. Parametri modela su procijenjeni nelinearnom regresijom uz uporabu Nelder-Meadovog algoritma za optimiranje.

Ocjena valjanosti modela pokazala je da predloženi modeli dobro opisuju proces nastajanja enzima u pekarskom kvazu pri danim uvjetima.

[1] Roberts, S.M. (1999): Biocatalyst for fine Chemical Synthesis, Wiley & Sons, England, 37-51.

**16**

## **CHOICE OF MEMBRANES FOR HIGH-PRESSURE CONTINUOUS FLAT-SHAPE MEMBRANE BIOREACTOR**

**Mateja PRIMOŽIČ, Maja HABULIN & Željko KNEZ\***

University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering,  
Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia

Using enzymes in high-pressure batch system may cause changes in biocatalysts activity due to pressurization/depressurization influence. To overcome such disadvantages, a high-pressure continuous flat-shape membrane reactor was designed. Flat-shape membranes must be stable in supercritical fluids. Therefore, membranes from different materials were tested on their high-pressure stability. Membranes were tested with 3 different methods. Each membrane was placed in the continuous flat-shape membrane reactor and exposed to SC CO<sub>2</sub> for 24 hours at 32°C and 100 bar. After incubation, characteristics of the membrane were determined and compared with those of the original membrane. In the second series of tests, each membrane was fixed in the reactor between two sintered plates and SC CO<sub>2</sub> was pumped through at 32°C and 100 bar for 5 hours. Then the membrane was incubated at the same conditions in SC CO<sub>2</sub> for another 24 hours. After that the whole procedure was repeated and membrane characteristics were determined. In the third series of tests SC CO<sub>2</sub> was pumped through the membrane together with phosphate buffer (pH = 7) at 100 bar and 35°C. Otherwise was the whole procedure the same as in the second test. After SC CO<sub>2</sub> treatment and slow depressurization, hydrodynamic resistance of the membranes and MWCO of the membranes were determined. The results were compared with original membrane properties.

On the basis of the obtained results polysulfone and nylon membranes were used in the high-pressure continuous flat-shape membrane bioreactor to perform the lipase-catalyzed hydrolysis of sunflower oil. Reaction was performed at different flow rates of substrates at 50°C and 200 bar. The polysulfone and nylon membranes were several times successfully used as a separation unit.

**UHODAVANJE BIOLOŠKOG FILTRA ZA UKLANJANJE  
ŽELJEZA, MANGANA I AMONIJAKA IZ PODZEMNIH  
VODA**

**17**

**START-UP OF BIOLOGICAL FILTER FOR IRON,  
MANGANESE AND AMMONIUM REMOVAL**

**Tamara ŠTEMBAL, Marinko MARKIĆ & Laszlo SIPOS**  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu  
Zavod za opću i anorgansku kemiju  
Marulićev trg 19, Zagreb

Povećane koncentracije željeza, mangana i amonijaka u podzemnim vodama su nepoželjne jer utječu na organoleptička svojstva vode i/ili djeluju štetno na zdravlje ljudi. Posljednjih 10-15 godina je došlo do razvoja bioloških sustava za uklanjanje željeza, mangana i amonijaka iz vode. Takve metode imaju niz prednosti: manji troškovi, velike brzine filtracije, lakše tretiranje mulja nakon ispiranja, nema dodataka kemikalija te se sustav dodatno ne optereće. Eventualni nedostatak je vrijeme uhodavanja filtra, koje prema literaturnim podacima može potrajati 2-3 mjeseca [1][2]. U ovom radu istraživana je mogućnost brzog uhodavanja biološkog filtra cijepljenjem biomasom iz uhodanog postrojenja.

Pokusi uhodavanja provedeni su na postrojenju za preradbu vode tvornice "Sirela" u Bjelovaru. Postrojenje, projektirano za kemijsku obradbu vode, nije proizvodilo vodu zadovoljavajuće kakvoće te se pokušalo postojeci sustav prilagoditi za biološku obradbu.

Do kemijske oksidacije  $Fe^{2+}$  kisikom iz zraka dolazi već pri pH vrijednostima vode većima od 6.0, te je teško utvrditi utjecaj mikroorganizama na njegovu oksidaciju. Koncentracija mangana u izlaznom toku se smanjila ispod zakonom dopuštenih vrijednosti 18 dana nakon nacjepljivanja filtra što je znatno brže u odnosu na literaturne podatke. Privremeni porast koncentracije nitrita u izlaznom toku te zatim njihovo smanjivanje, a povećanje koncentracije nitrata pokazuje kinetiku razvoja nitrifikacijskih bakterija. Osamnaesti dan nakon pokretanja uređaja izlazni tok nije sadržavao niti amonijak niti nitrite.

Praćenje start-up perioda ovog uređaja pokazalo je da je moguće pokretanje uređaja u relativno kratkom vremenu ako se nacijepi mikrobnom biomasom iz već uhodanog postrojenja.

- [1] Frischhertz H., Zibuschka F., Jung H. and Zerobin W., Wat. Suppl. **3** (1985) 125-136  
[2] Mouchet P., J. AWWA **84** (1992) 158-166

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

## CHARGING/ DISCHARGING CURRENT CHARACTERISTICS OF DRUG LOADED HYDROGELS

J1

Kristina FERDERBER & Želimir JELČIĆ

Pliva d.d., Research and Development, Pharmaceutical Technology, Prilaz baruna  
Filipovića 25, HR1000 Zagreb, Croatia

The charging and discharging current time ( $J-t$ ) characteristics of drug loaded hydrogel films are studied by analyzing charging/discharging current characteristics. Possible electrical conduction mechanism is proposed to interpret the leakage current characteristics of the thin drug-loaded gel films. Discharging current-time ( $J_D-t$ ) characteristics were investigated in order to interpret the true leakage current-voltage ( $J_L-V$ ) characteristics of drug loaded hydrogel thin films such as Carbopol/drug loaded hydrogels. Charging current-voltage ( $J_C-V$ ) curves were measured by step-pulse modes. The leakage polarization current of hydrogel thin film capacitors was observed. A “reverse zero step-pulse” technique was applied to eliminate leakage effect, which determines both  $J_C-V$  and  $J_D-V$  at various times. Isothermal charging, discharging and transport currents in polymer gel films are measured on room temperature at electric fields up to 6 kV/m. The currents are measured as a function of time elapsed after the application of steady state voltages in the range of 1 to 1000 s. Charging currents increase with time, depending upon the electric field. Discharging currents decrease monotonically with time and the discharge current-time characteristics are dissimilar to charging current-time characteristics. Transport currents which are derived by subtracting the charging currents from discharging currents are shown to be assisted by the electric field. At longer time intervals, it is suggested that the electric field at the cathode increases due to heterocharges and gives rise to currents increasing with time. Low frequency dielectric loss factors are evaluated from the discharging current measurements.

Based on the above observation,  $J_L-V$  curves were determined and modeled on the assumption that leakage current of hydrogel thin film capacitors is controlled by space charge limited current.

**J2**

**UPOTREBA PROIZVODA I NUS-PRODUKATA  
PRERADE ULJANE REPICE DO BIODIZELA**  
**USAGE OF PRODUCTS AND BY PRODUCTS OF REPE-  
SEED PROCESSING TO BIODIESEL**

**J. SADADINOVIĆ, M. ĐONLAGIĆ & N. ĐONLAGIĆ**

Univerzitet Tuzla, Tehnološki fakultet, Mašinski fakultet Tuzla, Univerzitetsak 8, Tuzla

Jedna od industrijskih biljaka koja u zadnje vrijeme doživljava ekspanziju, posebno u Zapadnoj Evropi (Austrija, Njemačka, Francuska i dr.) je uljana repica. To je biljka koja sadrži visok procenat ulja cca 40%. Razvoj novih kultura uljane repice omogućava proizvodnju repičina ulja sa veoma niskim sadržajem eruka kiselina i glukozinata, sa velikim sadržajem mononezasićenih masti, te omega-3-masnih kiselina, tako da je ovo ulje našlo značajnu primjenu u ishrani, industriji margarina, kao i drugim oblastima prehrambene industrije. Zahvaljujući svom kemijskom sastavu koji omogućava relativno lako modificiranje, u cilju poboljšanja stabilnosti, repičino ulje se u velikoj mjeri upotrebljava za proizvodnju tzv. biljnih maziva. Ova maziva se odlikuju svojstvom manjeg variranja viskoznosti sa promjenom temperature, manjom hlapivošću, znatno bržom biorazgradljivošću i manjom toksičnosti u odnosu na okoliš. To je uslovilo njihovu proizvodnju u većim količinama (Mobil, Texaco). Repičina ulja upotrebljavaju se i u proizvodnji: sapuna, plastičnih masa, kozmetičkih preparata, tinte, sirovina za polimere (polioli za poliuretane) i dr. Iz repičinog ulja mogu se dobiti poliglicerolni esteri, koji se upotrebljavaju kao maziva, zatim kao zamjena za etoksilirane emulgatore namjenjene za formulacije vretenskih ulja ili fluida za obradu metala. Kao sirovina u proizvodnji ovih proizvoda upotrebljava se glicerol, koji je jedan od nus-prodakata nastalih pri preradi repičinog ulja do biodizela. Ipak jedna od najznačajnijih upotreba repičinog ulja je u proizvodnji biodizela (metilni ili etilni ester repičinog ulja). U procesu prerade uljane repice kao nus produkt izdvaja se stabilika uljane repice, koja s obzirom na značajnu energetsku vrijednost, spajnjanjem daje energiju za zagrijavanje. Ovisno o odabranom postupku proizvodnje repičinog ulja (presovanje ili ekstrakcija) nastaje uljana pogača sa 12-17% zaostalog ulja ili uljana sačma sa 1% zaostalog ulja. Sadržaj proteina od 20-35%, omogućava njihovu upotrebu kao visoko vrijedne stočne hrane (zamjena za sojinu sačmu) ili kao dodatak do 10% stočnoj hrani. Iz uljane pogače se ekstrakcijom mogu izdvojiti amino-kiselinski biopolimeri, koji imaju svojstva formiranja stabilnih disperzija, te se mogu upotrebiti u proizvodnji određenih vrsta adheziva i premaza, biorazgradljivih polimera (folije za pakovanje) i dr. Kod proizvodnje biodizela nus produkt je glicerol, koji nastaje u količini cca 10% na ukupnu proizvodnju. Glicerol ima veoma široku upotrebu kao što je proizvodnja površinski aktivnih tvari (sapuni, deterdženti, emulgatori i sl.), industrija kozmetike, farmacija, proizvodnja eksploziva, polieter-poliola i niz drugih značajnih proizvoda.

**MODIFIKACIJA SVOJSTAVA CELULOZNIH VLAKANA  
ULTRAZVUKOM**

**MODIFICATION OF CELLULOSE FIBER PROPERTIES BY  
ULTRASOUND TREATMENT**

**J3**

**Ružica ČUNKO, Antoneta TOMLJENOVIĆ, Emira PEZELJ &  
Đurđa PARAC-OSTERMAN**

Tekstilno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu  
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Pozitivni učinci ultrazvučnih obradbi na pojedina svojstva poliamidnih i aramidnih vlakana, posebice na smanjenje njihove sklonosti starenju djelovanjem svjetla i UV-zračenja [1] [2], ponukali su istraživanja mogućeg djelovanja ultrazvuka (UZV) i na druge vrste vlakana. Sagledavanje mogućih promjena u vlaknima djelovanjem ultrazvuka važno je, kako radi ciljane modifikacije svojstava primjenom ekološki čistih i prihvativih intervencija, tako i zbog utvrđivanja eventualno negativnih efekata koji bi se mogli javiti pri raznim procesima mokrih obradbi u oplemenjivanju, u kojima se ultrazvuk često koristi u pripremi kvalitetnih otopina i emulzija te radi poboljšanja učinkovitosti procesa. Pritom se uopće ne vodi računa o mogućem utjecaju ultrazvuka na vlakna odnosno o mogućim (dobrim ili lošim) efektima koje bi takva obradba mogla imati glede promjena svojstava tekstilnog materijala.

U ovom će se radu prikazati promjene koje ultrazvučna obradba izaziva na prirodnim i umjetnim celuloznim vlaknima, s naglaskom na njihovim apsorpcijskim svojstvima – sposobnosti upijanja vlage, sposobnosti upijanja i zadržavanja vode (KZV) i propanola (KZP), za čije su utvrđivanje primjenjene normirane i u literaturi citirane metode ispitivanja. Primjenom apsorpcijske i remijske spektroskopije, ispitivan je i utjecaj ultrazvučne predobradbe na sposobnost primanja i vezanja bojila, utvrđivanjem količine iscrpljenog i količine na celulozu vezanog bojila.

Ustanovljeno je da UZV obradba povećava pristupačnost aktivnim skupinama u celulozi, što se odražava na nedvojbenom povećanju sposobnosti upijanja vlage, popraćenom bubrenjem. Zaposjedanje aktivnih skupina celuloze molekulama vode kao i s bubrenjem povezane promjene u mikrokapilarnosti vlakna, dovode i do izvjesnog smanjenja pristupačnosti aktivnih skupina za druge agense. U ovom ispitivanju to potvrđuje nešto manja količina iscrpljenog i vezanog bojila nakon ultrazvučne obrade. Za istaknuti je da pojedine vrste celuloznih vlakana pritom pokazuju specifičnosti koje se mogu povezati sa suptilnim razlikama u njihovoj mikrostrukturi i morfologiji.

- [1] Čunko, R., E. Pezelj, M. Andrassy: Utjecaj ultrazvučne predobrade na starenje poliamidnih vlakana, *Tekstil* **46** (1997) str. 677 – 683
- [2] Andrassy, M., E. Pezelj , R. Čunko: Reduction of Aging Tendency in p-Aramid Fibers Using Ultrasound, *J. of Appl. Polym. Sci.* **77** (2000) str. 2340 - 2345

**J4**

**PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA NANOKOMPOZITA  
NA TEMELJU EPOKSIDA I MONTMORILONITA  
SYNTHESIS AND CARACTERIZATION OF EPOXY-  
MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE**

**Ivan BRNARDIĆ, Marica IVANKOVIĆ & Hrvoje IVANKOVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Organsko-anorganski kompoziti u pravilu posjeduju mehanička svojstva superiorna svojstvima čistih komponenata. Da bi optimirali uporabna svojstva tih materijala poželjno je anorgansku komponentu raspršiti u organskoj matrici na nanometarskoj razini. Bentonitne gline i drugi slojevitni (filo) silikati, posebice minerali smektitne skupine, mogu se u polimernoj matrici *in situ* delaminirati do slojeva nanometarskih dimenzija. Pritom nastaju nanokompoziti posebnih svojstava [1,2].

U ovom radu pripravljeni su organsko-anorganski nanokompoziti na temelju organski aktiviranog  $\text{Na}^+$ -montmorilonita i epoksidne smole. Istraživan je utjecaj parametara aktivacije (temperatura, pH, vrijeme) i očvršćivanja duromerne smole (temperatura, vrijeme) na svojstva kompozita. Karakterizacija pripravljenih kompozita provedena je metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije, DSC, termogravimetrijske analize, TGA, i rentgenske difrakcijske analize, XRD. Optička prozirnost dobivenog materijala i rezultati XRD analize ukazuju da je došlo do raslojavanja čestica montmorilonita unutar epoksidne matrice.

- [1] B.K.G. Theng, *Formation and properties of clay-polymercomplexes*, Elsevier, Amsterdam, p 133 (1979).
- [2] A.Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, Nylon 6-clay hybrid, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **171**, 45-50 (1990).

**ACTIVATION ENERGY OF THE CRYSTAL GROWTH  
OF ZEOLITE A NANOCRYSTALS**

**J5**

**Ana MUŽIĆ, Josip BRONIĆ & Boris SUBOTIĆ**

Division of Materials Chemistry,

“Ruđer Bošković” Institute, Bijenička 54, 10 000 Zagreb

Pure nanosized crystals of zeolite NaA (zeolite 4a) were hydrothermally synthesized from clear aluminosilicate solutions having oxide composition:  
 $10\text{Na}_2\text{O} \ 0.3\text{Al}_2\text{O}_3 \ \text{SiO}_2 \ 120\text{H}_2\text{O}$ .

Hydrothermal syntheses were performed at 40, 50, and 60°C under static conditions using HDPE reactors heated in air convection oven. Solid phase separated from the reaction mixture at different stages of crystallization were characterized by powder X-ray diffraction (phase analysis), scanning electron microscopy, optical microscopy and dynamic light scattering (morphology, size and size distribution). Concentrations of silicon and aluminum in the liquid phase were measured by atomic absorption spectroscopy. Activation energy of the crystal growth was calculated using Arrhenius equation applying the constants of crystal growth at elevated temperatures measured and calculated by Senderov-Zhdanov method.

**J6**

**HIDRATACIJA PC45B UZ SOLIDIFIKACIJU I  
STABILIZACIJU ZEOLITA ZASIĆENOOG  $Zn^{2+}$ -IONIMA**  
**HYDRATION PC45B BY SOLIDIFICATION AND  
STABILIZATION ZEOLITES SATURATED WITH  $Zn^{2+}$ -IONS**

**Ana BUBIĆ, Petar KROLO & Pero DABIĆ**

Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10, Split

Zeolit zasićen  $Zn^{2+}$ -ionima može se solidificirati i stabilizirati u kompozitima hidratiziranog cementa [1]. U radu je prikazan utjecaj zeolita zasićenog  $Zn^{2+}$ -ionima na hidratacijske procese te procese stabilizacije i solidifikacije u reakcijskom sustavu PC45B + voda + aditiv plastifikator (Aquarex-direct) + zeolit zasićen  $Zn^{2+}$ -ionima. V/C = 0.5, udjel aditiva  $w_{a/c} = 0.3\%$  te udjel zeolita  $w_{z/c}=50\%$ .

Proces hidratacije praćen je diferencijalnom mikrokalorimetrijom kroz relativni stupanj proreagiranosti i razvoj topline tijekom 48 sati hidratacije[2]. Učinci dodanog zeolita na "leaching"  $Zn^{2+}$ -iona praćeni su spektrofotometrijski na eluatima hidratiziranih uzoraka (1, 3, 7 i 28 dana) ispiranih vodom te 0.5M HAc, 1,2 i 24 sata [3]. Učinci zeolita na solidificirane cementne uzorke za 3,7, 28 te 90 dana praćeni su određivanjem čvrstoće i vodoupojnosti.

Na osnovu dobivenih rezultata, uočava se utjecaj dodanog zeolita na dinamiku i kinetiku hidratacijskih procesa. Koncentracija  $Zn^{2+}$ -iona u eluatima, s vremenom hidratacije i solidifikacije, opada za isto vrijeme ispiranja [ $cZn^{2+}(1h) < cZn^{2+}(2h) < cZn^{2+}(24h)$ ]. Fizikalno-mehaničke karakteristike potvrđuju da dodatak zeolita utječe na čvrstoće. Rezultati vodoupojnosti za pripremljene betone s tako visokim udjelom zeolita također pokazuju da se isti može okvalificirati kao dobar beton.

- [1] Poon, C.S.; Lam, L.; Kou,S.C.; Lin, Z.S.; A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes, Constr. And Build. Mat. 13 (1999) 427
- [2] Shi, C.; Stegemann, J.; Caldwell, R., An examination of interference in waste solidification through measurement of heat signature, W.Managem., 17 (1997) 249-255
- [3] Cioffi, R.; Pansini, M.; Caputo, D.; Collela, Evaluation of mechanical and leaching properties of cement-based solidified materials encapsulating Cd-exchanged natural zeolites, Environm. Technol. 17 (1996) 1215

**PRIPRAVA TANKIH KERAMIČKIH  $ZrO_2$  PREVLAKA  
SOL-GEL PROCESOM**

**J7**

**PREPARATION OF THIN CERAMIC ZIRCONIA COATINGS  
B SOL-GEL PROCESS**

**Hrvoje IVANKOVIĆ & Jelena MACAN**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

Tanke keramičke prevlake na metalnim supstratima mogu višestruko poboljšati njihovu mehaničku i kemijsku otpornost [1]. Djelomično stabilizirana  $ZrO_2$  keramika (smjesa kubične i tetragonske ili monoklinske modifikacije  $ZrO_2$ ) atraktivn je materijal za izradu takvih prevlaka zbog svoje tvrdoće, žilavosti i otpornosti na koroziju [2]. Klasične tehnike nanošenja keramičkih prevlaka međutim ne omogućuju postizanje ciljane mikrostrukture prevlake, a time i željenih svojstava. Stoga se u posljednje vrijeme sve veća pažnja posvećuje sol-gel postupku, kojim se mogu pripraviti solovi kontrolirane viskoznosti i postojanosti za tehnike nanošenja prevlaka uranjanjem, rotacijom ili naštrcavanjem. Velika prednost sol-gel prevlaka je i u niskoj procesnoj temperaturi, te visokoj čistoći i homogenosti pripravljenih prevlaka.

U ovom radu sol-gel postupkom pripravljeni su stabilni  $ZrO_2$  solovi, prikladni za nanošenje tankih prevlaka na supstrate uranjanjem. Kao polazna tvar korišten je  $Zr-n$ -butoksid, stabiliziran kompleksiranjem s acetilacetonom (2,4-pentandionom), uz dodatak itrijevog acetata kao stabilizatora kristalne faze. Proučavan je utjecaj parametara sinteze na stabilnost  $ZrO_2$  solova, vrijeme geliranja i kristalizacijsko ponašanje. Napredovanje hidrolize i kondenzacije sola praćeno je Högplerovim viskozimetrom. Pokazano je da stabilnost pripravljenih solova znatno ovisi o djelovanju acetilacetona, vode i dušične kiseline. Brzina hidrolize i kondenzacije  $Zr-n$ -butoksiда znatno se usporava s povećanjem molarnog omjera acetilacetona prema  $Zr-n$ -butoksidu. Za molarni omjer 0-0,4 dolazi do trenutnog taloženja bijelog precipitata, kod 0,5 trenutno nastaje prozirni žuti gel, dok porastom omjera s 0,6 na 0,8 vrijeme geliranja raste s nekoliko sati na više mjeseci. Dušična kiselina pokazuje izrazito katalitičko djelovanje na brzinu hidrolize  $Zr-n$ -butoksiда, višestruko skraćujući vrijeme geliranja. Kristalizacijsko ponašanje prašaka dobivenih sušenjem gelova na 105°C praćeno je simultanom diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i termogravimetrijskom analizom (DSC-TGA). Mineralni sastav uzorka nakon toplinske obrade određen je rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD). Pokazano je da na 400°C kristalizira samo tetragonski  $ZrO_2$ , koji ostaje stabilan do 900°C.

Iz priređenih stabilnih solova na čelične supstrate uranjanjem su nanošene probne prevlake. Praćena je kvaliteta prevlaka u ovisnosti o brzini izvlačenja supstrata iz sola, udjelu  $ZrO_2$  u solu i viskoznosti sola.

[1] Atik M., Aegerter M.A., J. Non-Cryst. Solids **147&148** (1992) 813.

[2] Fischer T.E., Anderson M.P., Jahanmir S, J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 252.

**J8**

## **SOL-GEL SINTEZA I KRISTALIZACIJA KALCIJ- ALUMINATA**

### **SOL-GEL SYNTHESIS AND CRYSTALLIZATION OF CALCIUM ALUMINATE**

**Stanislav KURAJICA, Tomislav MATUSINOVIĆ & Juraj ŠIPUŠIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,  
Marulićev trg 19, Zagreb

Kalcij aluminatna stakla karakterizira jedinstvena kombinacija optičkih, mehaničkih i termičkih svojstava. Moguća područja primjene ovih stakala su proizvodnja optičkih vlakana, foto osjetila i uređaja za pohranu informacija. Aluminatna stakla sklona su rastakljivanju pa je priprava ovih stakala konvencionalnim metodama, pored toga što zahtijeva visoke temperature ( $>1400^{\circ}\text{C}$ ), povezana s brojnim poteškoćama. Sol-gel postupak rješenje je kojemu se često pribjegava kada je potrebno provesti sintezu čistih, homogenih prašaka. Međutim, istraživanja potencijala sol-gel postupka pri sintezi kalcij aluminatnih stakala malobrojna su.

Cilj ovog rada bio je provesti sintezu kalcij-aluminatnog stakla ciljanog sastava koji odgovara kalcij aluminatu ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ), relativno jednostavnim postupkom i bez kontrole procesne atmosfere. Također je karakterizirano i kristalizacijsko ponašanje pripravljenog gela.

Kao aluminijski prekursor uporabljen je aluminij-sec butoksid ( $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ), ASB, kao kalcijski prekursor rabljen je  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  a kao otapalo izo-propanol. Budući da ASB izložen vlazi iz zraka vrlo brzo hidrolizira kompleksiran je dodatkom etil-acetoacetata ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ ).

Rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđena je potpuna amorfnost sušenog gela te praška dobivenog kalciniranjem gela na  $700^{\circ}\text{C}$  u trajanju od 2h. DTA i TGA analiza uporabljene su za proučavanje ponašanja gela pri zagrijavanju i za dobivanje početnih informacija o tijeku kristalizacije gela. U području nižih temperatura u gelu dolazi do različitih procesa raspada i izgaranja organske faze praćenih velikim gubitkom mase. DTA krivulja kalciniranog gela karakterizirana je jednim egzotermnim efektom u temperaturnom području  $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ , prema obliku efekta vidljivo je da je nastao superpozicijom dvaju maksimuma. Rendgenskom difrakcijskom analizom utvrđeno je da su maksimumi posljedica procesa kristalizacije  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  i  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ . Glavna kristalna faza je kalcij-aluminat čiji su difrakcijski maksimumi znatno intenzivniji već na difraktogramu uzorka termički obrađenog na temperaturi od  $1000^{\circ}\text{C}$ . Termičkom obradom na višim temperaturama odnos difrakcijskih maksimuma  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  i  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  pomicće se još i više u korist kalcij aluminata.

U cilju dobivanja monofaznog kalcij-aluminatnog praška istraživanje je potrebno nastaviti uvođenjem manjih modifikacija opisanog postupka sinteze, u prvom redu procesnih parametara te stehiometrijskih odnosa reaktanata.

**PRIPRAVA I ISTRAŽIVANJE MINERALNIH FAZA  
ALUMINATNOG CEMENTA**  
**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF MINERAL PHASES  
OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT**

**J9**

**Juraj ŠIPUŠIĆ, Stanislav KURAJICA & Tomislav MATUSINOVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 20/I, 10000 Zagreb, Croatia

Mineralni sastojci aluminatnog cementa, monokalcij-aluminat,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (CA), majenit,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_{7}$ ) i gelenit,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  ( $\text{C}_2\text{AS}$ ), u komercijalnom se proizvodu ne javljaju u čistom obliku, već kao čvrste otopine s određenim udjelom iona željeza. Posljedica je to uporabe prirodnih sirovina koje u manjoj ili većoj mjeri sadrže spojeve željeza. Zbog toga bi bilo preciznije govoriti o fazama  $\text{CaAl}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14(1-x)}\text{Fe}_{14x}\text{O}_{33}$  i  $\text{Ca}_2\text{Al}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{SiO}_7$ . Količina iona željeza u čvrstoj otopini utječe na svojstva pojedine faze odnosno na primjenska svojstva samog aluminatnog cementa. Pored sastava početne smjese sirovina na količinu iona željeza u čvrstoj otopini presudno utječe i temperaturni režim vodenja procesa. Istraživana je ugradnja  $\text{Fe}^{3+}$  u strukture monokalcij-aluminata, majenita i gelenita. Rendgenskom difrakcijskom analizom pripravljenih praškastih uzoraka odredena je promjena parametara elementarne čelije minerala:  $\text{CaAl}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14(1-x)}\text{Fe}_{14x}\text{O}_{33}$  i  $\text{Ca}_2\text{Al}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{SiO}_7$  u ovisnosti o sastavu čvrste otopine te granica najveće moguće ugradnje pri  $1300^\circ\text{C}$ . Rezultati omogućavaju procjenu sastava čvrstih otopina minerala aluminatnog cementa što daje bolji uvid u kristalizacijsko ponašanje taline i visokotemperaturne procese pri proizvodnji aluminantnog cementa te točnije izračunavanje potencijalnog faznog sastava aluminatnog cementa na osnovi kemijske analize.

**J10**

**RAZVOJ ČVRSTOĆA U SUSTAVIMA  
PORTLAND CEMENT- VAPNENAC-SILICA FUME  
STRENGTHS DEVELOPMENT IN THE PORTLAND  
CEMENT-LIMESTONE -SILICA FUME SYSTEMS**

**Jelica ZELIĆ**

Kemijsko-tehnološki fakultet, Sveučilišta u Splitu, Teslina 10/5, 21000 Split

Eksperimentalnu osnovu ovog rada predstavlja problem zbrinjavanja otpadne filterske prašine iz proizvodnje ferosilicija (tzv.“silica fume”), i prašine koja nastaje tijekom mljevenja vapnenca, kao hidraulički aktivnih dodataka cementu/betonu.

U istraživanim sustavima cement-voda, 8 i 15 mas. % cementa zamijenjeno je s istim masenim udjelima ili “silica fume”, ili prašine vapnenca, te s mješavinama prašine vapnenca i “silica fume” u omjeru 1:1. Mjerjenjem topline hidratacije pomoću diferencijalnog mikrokalorimetra, te mjerjenjem tlačnih i savojnih čvrstoća, prema hrvatskoj normi HRN.B.C8.022, praćen je utjecaj zamjenskih dodataka na proces rane hidratacije i na razvoj mehaničkih osobina industrijskog portland cementa, oznake PC 30z 45s.

Rezultati ukazuju da “silica fume” i vapnenac, tijekom procesa hidratacije cementa, mogu djelovati kao inertna punila i kao aktivni dodaci. Odnos njihovog djelovanja se mijenja ovisno o njihovom udjelu i vremenu hidratacije. Vapnenac je, u odnosu na “silica fume”, aktivniji dodatak i ubrzava ranu hidrataciju cementa, ali nema većeg učinka na povećanje čvrstoća. Cementni mortovi koji istovremeno sadrže “silica fume” i vapnenac (u omjeru 1:1) razvijaju niže čvrstoće nego mortovi s dodatkom 8 i 15 mas.% ili “silica fume” ili vapnenca. Najveću čvrstoću razvija uzorak cementnog morta s 8 mas.% dodatka “silica fume”.

## HYDROMETALLURGICAL PREPARATION OF MICROAMORPHOUS SILICA POWDER

J11

Damir HRŠAK, Jadranka MALINA & \*Gabriel SUČIK

Faculty of Metallurgy, University of Zagreb, Aleja narodnih heroja 3, Sisak, Croatia

\*Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, Letna 9, Košice, Slovakia

Microamorphous silica, which include sols, gels, powders, and porous glasses generally consist of ultimate particles less than a micron in size or have a specific surface area greater than  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  [1]. In the environment microamorphous silicas have either been condensed from the vapor phase ejected in volcanic eruptions or deposited from supersaturated solutions in natural waters and in living organisms.

In this work microamorphous silica powder was prepared by leaching the serpentinite ore. Serpentinite occurs in a large amount on the earth's surface, however, serpentinite has been rarely noted as a raw material for silica production. Great contribution in this field was given by K. Kosuge [2-3].

Leaching was done with sulphuric acid at the temperature of  $107 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Serpentinite with high content of antigorite was milled to particles under  $200 \mu\text{m}$  in size and then thermally treated in order to destroy the crystal structure of antigorite. By leaching process the powder of microamorphous silica with 97.36 wt %  $\text{SiO}_2$  having 71.10 % of particles under  $9 \mu\text{m}$  in size, was prepared. Specific surface area determined by BET was  $162 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Recently, microamorphous silica powders have different fields of application, with a few overlapping areas. As modern technology develops new uses are constantly replacing the traditional applications.

- [1] Iler, R. K., The Chemistry of Silica, J. Wiley & Sons, New York, 1979, p. 21.
- [2] Kosuge, K., Simada, K., Tsunashima, A., Otsuka, R., J. Mining. Mater. Process. Inst Japan **108** (1992) 443.
- [3] Kosuge, K., Simada, K., Tsunashima, A., Chem. Mater. **7** (1995) 2241.

**J12**

***IN VITRO KOROZIJSKO PONAŠANJE ZUBARSKIH  
Co-Cr LEGURA***

**Jadranka MALINA, Anita BEGIĆ, Tanja MATKOVIĆ  
& Prosper MATKOVIĆ**

University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, Sisak, Croatia

The oral environment significantly affects the corrosion of dental alloys. The fluctuations in temperature, the presence of electrolyte, changes in pH because of diet, variations in oxygen pressure and the decomposition of food all contribute to this process.

Corrosion of dental alloys may result in biological, functional and aesthetic effects. In addition, the corrosion process releases metal ions which may then come in contact with cells and tissues in the immediate environment, or be distributed throughout the body, mainly to intestinal canal. If these ions are not biocompatible, and if they are absorbed in sufficient quantity, the organism may be injured (toxicity and risk of sensitisation).

For the construction of dental prosthetic devices, cobalt based alloys have become widely used substitutes for the more expensive precious metal alloys. They possess good strength and a high elasticity modulus, but the usage in dental prosthesis strongly depends on their corrosion resistance.

In this study two experimental Co-Cr-X (X = Mo, Ni) alloys have been tested in a "simulated" oral environment (Ringer's solution). These cobalt based alloys are compared to conventional dental materials (Wironit, Permite) and to pure titanium whose alloys are increasingly attracting attention for use as biomaterials.

Polarization curves and relevant parameters obtained ( $j_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ,  $E_{pit}$ ,  $E_{rep}$ ) allow a clear differentiation between the metals. It was shown that passivating ability of Mo-containing alloys is more pronounced than that of Ni – containing alloys. Furthermore, titanium has shown the dominating pitting resistance while filler alloy Ag-amalgam (Permite) displayed higher anodic activity.

**ISPITIVANJE DJELOTVORNOSTI INHIBITORA  
KOROZIJE BAKRA NA ROTIRAJUĆOJ  
DISK ELEKTRODI**

**INVESTIGATION OF COPPER CORROSION INHIBITORS  
EFFICIENCY ON ROTATING DISC ELECTRODE**

**Ana MILOJEVIĆ, Helena OTMAČIĆ & Ema STUPNIŠEK-LISAC**  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Savska 16, Zagreb

Inhibitori korozije važno su sredstvo u zaštiti metala od korozije. Za zaštitu bakra najčešće se koriste spojevi azolnog tipa među kojima je najpoznatiji benzotriazol (BTA) koji pruža djelotvornu zaštitu u različitim korozivnim sredinama. Nedostatak ovog inhibitora je njegova toksičnost pa se danas nastoji pronaći inhibitore koji bi bili jednako djelotvorni u zaštiti bakra od korozije ali ekološki prihvativiji. U tu svrhu ispitivana su inhibitorska svojstva 4-metil-1-fenilimidazola.

Mjerenja su provedena u 0.5 M klorovodičnoj kiselini uz dodatak 0.2 M benzotriazola ili 0.06 M 4-metil-1-fenilimidazola pri temperaturama 25°C, 45°C i 55°C i brzinama rotacije bakrene disk elektrode 300 o/min, 1000 o/min, 1500 o/min, 2000 o/min. Ispitivanja su provedena elektrokemijskim metodama linearne polarizacije, anodne polarizacije te metodom Tafelove ekstrapolacije.

Elektrokemijska ispitivanja su pokazala da je dodatkom ispitivanih inhibitora u 0.5 M HCl postignuto smanjenje gustoće korozijske struje bakra, u odnosu na čistu kiselinu, pri svim brzinama rotacije elektrode i pri svim temperaturama. Djelotvornost 4-metil-1-fenilimidazola znatno opada pri velikim brzinama rotacije i pri višim temperaturama (55°C) dok je djelotvornost benzotriazola neovisna o brzini rotacije i smanjuje se samo sa povećanjem temperature. U ispitivanim uvjetima djelotvornost benotriazola je veća nego djelotvornost 4-metil-1-fenilimidazola.

**J14**

**POLI(*ORTO*-ETOKSIANILIN) U ZAŠTITI OD KOROZIJE  
CORROSION PROTECTION BY POLY(*ORTHO*-  
ETHOXYANILINE)**

<sup>a</sup>Marijana KRALJIĆ, <sup>b</sup>Krešimir KVASTEK,

<sup>b</sup>Višnja HORVAT-RADOŠEVIĆ, <sup>a</sup>Zoran MANDIĆ & <sup>a</sup>Ljerka DUIĆ

a-Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

b-Institut Ruder Bošković, Bijenička 54, Zagreb

Polianilin i njegovi derivati pojavljuju se u tri oksidacijska oblika (leukoemeraldin, emeraldin i pernigranilin), od kojih je najstabilniji emeraldinski oblik. Područje potencijala, emeraldinskog oblika, preklapa se s područjem pasivacije čelika, pa odатle i potječe njegova sposobnost zaštite. Za polianilin se može reći da djeluje kao "kemijski potencijostat" [1].

U ovom radu provedena su elektrokemijska ispitivanja poli(*ortho*-etoksianilina) (POEA), derivata polianilina. POEA je sintetiziran metodom cikličke voltametrije iz otopina 0,5 mol dm<sup>-3</sup> *ortho*-etoksianilina u 1,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ili u 3 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> na uzorku nerđajućeg čelika (13 % Cr). Svojstva sintetiziranog sloja ispitivana su u 1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ili u 3 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ovisno o kiselini u kojoj je i sintetiziran.

Praćenjem potencijala otvorenog kruga ( $E_{ok}$ ) u vremenu, utvrđeno je da POEA, kad se nalazi u protoniranom emeraldinskom obliku, održava potencijal nerđajućeg čelika u pasivnom području, tj. stabilizira oksid koji je formiran tokom sinteze. Pokazalo se da u slučaju kad je metal pasiviran, a nije zaštićen POEA slojem, dolazi brzo do oštećenja oksidnog sloja i pada potencijala u korozionsko područje. Kod slojeva formiranih u fosfornoj kiselini ne dolazi do pada  $E_{ok}$  u korozionsko područje tokom provođenja eksperimenta, dok kod POEA slojeva formiranih u sulfatnoj kiselom mediju nakon nekog vremena  $E_{ok}$  pada u korozionsko područje. Vrijeme zadržavanja metala u području potencijala pasivacije ovisi o debljini polimernog sloja. Smanjenjem debljine smanjuje se i vrijeme zaštite. Slični rezultati su dobiveni i kad je metal bio zaštićen PANI slojem [2]. Poznato je da kvaliteta zaštite polimernim slojem, osim što ovisi o debljini sloja, ovisi i o kvaliteti podloge [1, 2, 3], tako da se bolja zaštita u fosfornoj kiselom mediju pripisuje boljim svojstvima nastalog oksida [2].

POEA sloj na čeliku ispitana je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom radi dodatne karakterizacije oksidacijskog stanja polimera, međufaze između polimernog sloja i metala, kao i stanja površine metala. Ispitivanje je provedeno za četiri različite debljine POEA. Povećanjem debljine sloja smanjuje se ukupna impedancija formiranog sloja. Registrirane promjene mogu se povezati s promjenom udjela LE oblika, i/ili s promjenom udjela površine metala koja nije prekrivena POEA. Kapacitivno ponašanje, registrirano kod niskih frekvencija, karakteristično je za emeraldinski oblik sintetiziranog polimera. Kapacitativna komponenta se smanjuje sa smanjenjem debljine, što je u skladu s očekivanjem [4].

[1] Bernard, M.C., Joiret, S., Hugot-Le Goff, A., Phong, P.V., J. Electrochem. Soc. **148** (2001) B12.

[2] Kraljić, M., Mandić, Z., Duić Lj., Corros. Sci. **45** (2003) 181.

[3] DeBerry, D. W., J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 1022.

[4] Dinh, H. N., Vanysek, P., Birss, V. I., J. Electrochem. Soc. **146** (9) (1999) 3324.

**PREVLAKE POLIANILINA I MODIFICIRANOG  
POLIANILINA U ZAŠTITI OD KOROZIJE**  
**CORROSION PROTECTION BY POLYANILINE AND  
MODIFIED POLYANILINE COATINGS**

**J15**

**Mark ŽIC, Marijana KRALJIĆ & Ljerka DUIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Poznato je da prevlaka vodljivog polimera nanesena na površinu željeza [1], mekog čelika [2] ili nerđajućeg čelika [3, 4] stabilizira potencijal metala u pasivacijskom području.

U ovom radu provedeno je ispitivanje za polianilinske (PANI) slojeve sintetizirane na nerđajućem čeliku u  $3 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $3 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Osim PANI sloja u sumpornoj kiselini sintetiziran je i modificirani PANI sloj kod kojeg je u otopinu za sintezu uz anilin dodan i *ortho*-fenilendiamin (OPDA). Uočene su razlike u sintezi ova dva sloja. Brzina rasta modificiranog PANI sloja je sporija, a povećanjem koncentracije dodatka OPDA efekt usporenog rasta postaje sve izraženiji. Sporiji rast se pripisuje izmijenjenom mehanizmu polimerizacije uslijed dodatka OPDA. Prisutnost OPDA može utjecati na nastajanje djelomično ljestvičaste strukture polimera, na grananje lanca putem amino skupine u *ortho*- položaju, te dovesti do ranije terminacije lanca. Promjena mehanizma polimerizacije dovodi i do razlika u morfologiji sloja.

Praćenjem potencijala otvorenog kruga ( $E_{ok}$ ) u vremenu, pokazano je da PANI sloj sintetiziran u  $3 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  održava potencijal nerđajućeg čelika u području potencijala pasivacije. Modificirani PANI slojevi pokazali su bolju zaštitu u odnosu na PANI sloj tj. vrijeme održavanja  $E_{ok}$  u području pasivacije je produženo. S povećanjem koncentracije dodatka OPDA djelotvornost zaštite raste. Povećana djelotvornost zaštite posljedica je zgasnutije morfologije sloja.

U dosadašnjem istraživanju pokazalo se da PANI sloj formiran u fosforo kiselom mediju pruža puno bolju zaštitu u odnosu na PANI formiran u sulfatno kiselom mediju [4]. U ovom radu su ispitane razne debljine PANI slojeva sintetiziranih u fosforo kiselom mediju. Ispitivane debljine sloja su bile tanje u odnosu na slojeve u prethodnom radu [4]. Za sve ispitane debljine  $E_{ok}$  se tijekom mjerjenja (150-250 sati) zadržao u području potencijala pasivacije. Ovi slojevi su ispitani i u fosforo kiselini uz prisutnost klorida. Pokazalo se da sloj ne pruža zaštitu jer u kratkom vremenu (od nekoliko minuta) dolazi do pada  $E_{ok}$  u područje korozije.

[1] Bernard, M.C., Joiret, S., Hugot-Le Goff, A., Long, P. D., J. Electrochem. Soc. **148** (2001) B299.

[2] Camalet, J. L., Lacroix, J.C., Aeiyach, S., Lacaze, P.C., J. Electroanal. Chem. **445** (1998) 117.

[3] DeBerry, D. W., J. Electrochem. Soc. **132** (1985) 1022.

[4] Kraljić, M., Mandić, Z., Duić Lj., Corros. Sci. **45** (2003) 181.

**J16**

**KARAKTERIZACIJA BIORAZGRADLJIVOOG  
POLIESTERA POLY(TETRAMETILEN ADIPATA-KO-  
TEREFTALATA)**  
**CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE POLYESTER  
POLY(TETRAMETHYLENE ADIPATE-CO-  
TEREPHTHALATE)**

**Branka ANDRIČIĆ, Tonka KOVAČIĆ & Ivka KLARIĆ**

Zavod za organsku kemijsku tehnologiju, Kemijsko tehnološki fakultet, Teslina

Poly(tetrametilen adipat-ko-tereftalat) (PTMAT) je novi biorazgradljivi kopoliester (Eastman) dobiven polimerizacijom 1,4-butandiola, adipinske kiseline i tereftalne kiseline, specifične težine  $1,2 \text{ gcm}^{-3}$  ( $25^\circ\text{C}$ ). Osnovno svojstvo tog poliestera je biorazgradljivost. Može se upotrijebiti bez dodataka ili miješati s materijalima dobivenim iz obnovljivih izvora (škrob, celuloza) za različite filmove, pakovanje hrane, vrećice za organski otpad, predmete za jednokratnu upotrebu i sl. Prema dostupnim podacima proizvođača toplinska svojstva PTMAT-a i njegovo ponašanje u okolišu još nisu istraženi. Poznato je, međutim, da se biorazgradljivi polimeri mogu miješati sa sintetskim bio-nerazgradljivim polimerima kako bi se potaknula njihova razgradnja u okolišu i time smanjila količina nerazgradljivog polimernog otpada [1-4].

U ovom radu istražena je topljivost PTMAT-a u različitim organskim i anorganskim otapalima te neka toplinska svojstva. Ispitane su mogućnosti priprave mješavina PTMAT-a i poli(vinil-klorida) (PVC) te napravljeni filmovi mješavina u 1,2-dikloretanu.

Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom utvrđeno je da je PTMAT djelomično kristalast polimer s talištem kristalne faze oko  $108^\circ\text{C}$  pri brzini zagrijavanja  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . Toplina taljenja je  $10 \text{ Jg}^{-1}$ . Pri procesu hlađenja brzinom  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$  dolazi do kristalizacije pri  $57^\circ\text{C}$  uz toplinu kristalizacije  $-10 \text{ Jg}^{-1}$ . Staklište amorfne faze je oko  $-33^\circ\text{C}$ .

Termooksidacijska razgradnja provedena je termogravimetrijski u neizotermnim uvjetima. DTG krivulje pokazuju da se pri brzini  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$  i protoku zraka  $30 \text{ mLmin}^{-1}$  poliester u potpunosti razgradi do  $550^\circ\text{C}$  u dva temeljna razgradna stupnja. Početak razgradnje je pri  $340^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{ons}}$ ) što je oko  $60^\circ\text{C}$  više od početka razgradnje PVC-a. Termooksidacijska razgradnja mješavina PVC/PTMAT dešava se između ove dvije temperature, što znači da mješavina ima poboljšanu toplinsku postojanost u odnosu na PVC, uz očekivano poboljšanje razgradljivosti na odlagalištima otpada zbog dodatka biorazgradljivog poliestera.

- [1] Heyde, M., Polym. Degrad. Stab. **59** (1998) 3
- [2] Shin, T.K., Kim, J., Choi, H.J., Jhon, M.S., J. Appl. Polym. Sci. **77** (2000) 1348
- [3] Hirotsu, T., Ketelaars, A.A.J., Nakayama, K., Polym. Degrad. Stab. **68** (2000) 311
- [4] Kim, J., Kim, J.H., Shin, T.K., Choi, H.J., Jhon, M.S., Eur. Polym. J. **37** (2001) 2131

**UTJECAJ SVOJSTAVA OTAPALA NA STRUKTURNE  
PRIJELAZE U NEZASIĆENOJ POLIESTERSKOJ SMOLI**

**THE EFFECT OF SOLVENT CARACTERISTICS ON  
STRUCTURAL TRANSITIONS IN UNSATURATED  
POLYESTER RESIN**

**J17**

**Irina PUCIĆ & Franjo RANOGLAEC**  
Institut "Ruđer Bošković", Zagreb

Brojnim metodama (električnom vodljivošću, viskozimetrijom, spektrofotometrijom u bliskom infracrvenom području, NMR-om i DSC-om) dokazali smo postojanje prijelaza tekuće-tekuće, nižeg  $T_{\parallel}$  i višeg  $T_{\perp}$ , u nezasićenim poliesterskim smolama [1]. Pokazali smo da je cijepanje međumolekularnih odnosno unutarmolekularnih vodikovih veza najvažnija promjena sekundarnih valentnih interakcija na temperaturama tih prijelaza [2]. Time nestaje lokalna sređenost kratkog dosega koja u amorfnim polimerima postoji i na temperaturama iznad staklišta. Mogućnost stvaranja vodikovih veza povećava stabilnost lokalne sređenosti. U postupku utvrđivanja o kojem se od spomenutih tekućih prijelaza radi važno je ponašanje polimera nakon dodatka otapala. Smatra se da niži tekući prijelaz slabi i nestaje s dodatkom otapala dok se za viši očekuje da na njega dodatak otapala nema utjecaja [3].

U ovim istraživanjima praćene su promjene električne vodljivosti pri dodatku različitih otapala, onih koja mogu stvarati vodikove veze i koja to ne mogu. Odredene su promjene prividne aktivacijske energije električne vodljivosti i temperatura prijelaza tekuće-tekuće. Kod prijelaza  $T_{\parallel}$  utvrđena su dva različita načina ponašanja s dodatkom otapala: ako otapala mogu stvarati vodikove veze na takav način da dođe do povezivanja poliesterskih lanaca dolazi do porasta temperature i intenziteta prijelaza, a ako otapala ne mogu tako «premoštavati» lance temperatura i intenzitet  $T_{\parallel}$  se smanjuju.  $T_{\perp}$  prijelaz je nešto manje osjetljiv na dodatak otapala te njegova temperatura neznatno raste kod dodatka otapala koja stvaraju vodikove veze zbog otežane rotacije solvatiziranog kraja poliesterske molekule dok njegov intenzitet nešto izraženije raste s porastom koncentracije takvih otapala.

1. Pucić I., Ranogajec F., Upper Liquid-Liquid Transition In Unsaturated Polyesters, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 39:129-145, 2001.
2. Pucić I., Ranogajec F. Investigation Of Upper Liquid-Liquid Transition In Unsaturated Polyesters By Near-Infrared Spectroscopy, *Macromol. Chem. Phys.* 202: 1844-1854, 2001
3. Boyer, R.F. Order in the Amorphous "State" of Polymers, Keinath, S.E.; Miller, R.L.; Rieke, J.K. Eds. Plenum Press, New York & London, 135-185, 1987.

**J18**

**STRUKTURA I SVOJSTVA  
POLI(VINIL ACETAT)/CaCO<sub>3</sub> NANOKOMPOZITA  
PRIPRAVLJENIH *IN SITU* POLIMERIZACIJOM**  
**STRUCTURE AND PROPERTIES OF  
POLY(VINYL ACETATE)/CaCO<sub>3</sub> NANOCOMPOSITES  
PREPARED BY *IN SITU* POLYMERIZATION**

**Mirela LESKOVAC, Vera KOVAČEVIĆ, Sanja LUČIĆ BLAGOJEVIĆ,  
Domagoj VRSALJKO & Davorin SKARPA\***

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Marulićev trg 19

\*Karbon Nova d.d., Zagreb

Istražen je utjecaj dodatka CaCO<sub>3</sub> nanopunila na raspodjeljenost u poli(vinil acetatnoj) matrici, međupovršinsku adheziju i mehanička svojstva, obzirom na način priprave nanokompozita.

Sniženje veličine čestica na nano dimenzije značajno utječe na stupanj agregacije punila. Agregati čestica punila u kompozitu predstavljaju dodatna mjesta koncentracije naprezanja, odnosno slaba mjesta u strukturi i stoga značajno utječu na svojstva nanokompozita. Priprava nanokompozita *in situ* polimerizacijom predstavlja jedan od načina postizanja bolje raspodjele nanopunila u polimernoj matrici.

Nanokompoziti poli(vinil acetat)/CaCO<sub>3</sub> pripravljeni su postupkom: a) *in situ* emulzijske polimerizacije dodatkom različitih koncentracija CaCO<sub>3</sub> nanopunila i b) mehaničkog umješavanja nanopunila u PVAc disperziju.

Karakterizacija nanokompozitnih sustava provedena je primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM), širokokutne rendgenske difrakcije (WAXD), dinamičko mehaničko termičke analize (DMTA) i rasteznog ispitivanja.

Izvedena je usporedba strukture i svojstava nanokompozitnih sustava obzirom na način priprave. Rezultati su pokazali da je u kompozitnim sustavima pripravljenim *in situ* polimerizacijom, CaCO<sub>3</sub> nanopunilo jednoličnije raspodjeljeno u PVAc matrici, u odnosu na nanokompozite pripravljene mehaničkim umješavanjem. Razlike u strukturi obzirom na način priprave odrazile su se i na svojstva nanokompozita.

**PROMJENA SVOJSTAVA POLI(VINIL ACETATA)  
DODATKOM MODIFICIRANOG  
 $\text{CaCO}_3$  NANOPUNILA  
CHANGING THE PROPERTIES OF  
POLY(VINYLACETATE) BY ADDITION OF MODIFIED  
 $\text{CaCO}_3$  NANOFILLER**

**J19**

**Sanja LUČIĆ BLAGOJEVIĆ, Vera KOVAČEVIĆ,**

**Mirela LESKOVAC & Domagoj VRSALJKO**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

U ovom radu istraživana su svojstva poli(vinil acetatnih) (PVAc) kompozita dodatkom modificiranih kalcij karbonatnih ( $\text{CaCO}_3$ ) nanopunila.  $\text{CaCO}_3$  nanopunilo modificirano je postupkom polimerizacije vinil acetata  $\gamma$ -<sup>60</sup>Co zrakama bez inicijatora i uz inicijatore amonij persulfat ili dibenzoil peroksid. Modifikacija površine mjenja površinsku energiju punila, što utječe na stupanj aglomeracije nanopunila kao i na raspodjelu punila u polimernoj matrici [1].

Fourierova transformacijska infracrvena spektrometrijska metoda (FTIR) prije i nakon ekstrakcije modificiranih punila acetonom korištena je za analizu udjela homopolimera i polimera graftiranog na površinu punila.

Istražene su promjene mehaničkih i morfoloških svojstava, kao i mehanizam popuštanja poli(vinil acetatnih) kompozitnih filmova dodatkom nemodificiranih i modificiranih nanopunila.

Modifikacija površine nanopunila utječe na svojstva nanokompozita na nekoliko načina. Jedan od kriterija optimalne adhezije na međupovršini u kompozitnim sustavima je sličnost slobodne energije površine komponenata kompozitnog sustava. U takvim sustavima slobodna energija međupovršine teži k nuli, a kao rezultat očekuje se poboljšana mješljivost komponenata sustava. Dodatno, interakcije polimer/punilo mogu se poboljšati ispreplitanjem lanaca matrice i polimernih lanaca nastalih tijekom radijacijske polimerizacije vinil acetata u postupku modifikacije punila [1].

Izvedeni su zaključci o promjenama na površini punila nakon modifikacije, o utjecaju na međupovršinu polimer/punilo i utjecaj dodatka nannopunila na svojstva kompozita.

[1] M.Z.Rong, M.Q. Zhang, Y.X.Zheng, H.M.Zeng, R.Walter, K.Fredrich, *Polymer*, **42**, 167-183, 2001.

**J20**

**POSTRADIJACIJSKE PROMJENE KOD POSTUPNOG  
UMREŽAVANJE NEZASIĆENE POLIESTERSKE  
SMOLE**

**POSTIRRADIATION EFFECTS AFTER STEPWISE  
CROSSLINKING OF UNSATURATED POLYESTER RESIN**

**Tanja JURKIN & Irina PUCIĆ**  
Institut "Ruđer Bošković", Zagreb

Ionizirajuće zračenje stvara slobodne radikale koji u nezasićenim poliesterskim smolama iniciraju reakciju umrežavanja. Smatra se da prekidom zračenja u djelomično umreženoj smoli prestaje reakcija, no može se očekivati da zaostali radikali uzrokuju nastavak umrežavanja zbog čega će se konverzija donekle povećavati kroz neko vrijeme nakon prekida zračenja. Mogućnost uočavanja postradijacijskih promjena jako ovisi o eksperimentalnoj metodi.

U ovom radu primjenjene su tri metode kako bi se ispitala njihova djelotvornost u određivanju postradijacijskih promjena u uzorcima nezasićene poliesterske smole ozračene različitim dozama: diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), FTIR te određivanje sadržaja gela i stirena nakon ekstrakcije u aparaturi po Soxhletu. Uzorci su ispitivani na dan kad su bili ozračeni te u odabrane dane nakon zračenja, u međuvremenu su stajali na sobnoj temperaturi. Iako se FTIR smatra vrlo osjetljivom metodom, promjene uočene u infracrvenim spektrima nije se moglo povezati s porastom konverzije. Osjetljivost ekstrakcije je bila nešto bolja, sadržaj gela se malo povećavao a količina stirena smanjivala s porastom vremena od prestanka zračenja. Najveće promjene uočene su u smanjenju zaostale reaktivnosti određene pomoću DSC-a. U temogramima ispitivane smole uočavala su se dva maksimuma, niskotemperaturni koji se pripisuje reakciji između stirenskih i poliesterskih dvostrukih veza i visokotemperaturni kojeg uzrokuje homopolimerizacija poliestera. Niskotemperaturni maksimum znatnije se smanjivao s prolaskom vremena nakon zračenja što se može objasniti manjom stabilnosti stirenskih radikalima a 15. dan nakon ozračivanja ukupna zaostala reaktivnost je postajala zanemariva.

**UTJECAJ DODATAKA FENILENDIAMINA NA  
KATALITIČKI EFEKT POLIANILINA**  
**THE INFLUENCE OF PHENYLENEDIAMINES ADDITIONS  
ON THE CATALYTIC EFFECT OF POLYANILINE**

**Sanja GRIGIĆ, Marijana KRALJIĆ & Ljerka DUIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

Polianilin (PANI), kao vodljivi polimer, je materijal čija fizikalna i kemijska svojstva ovise o načinu pripreme, uključujući metodu sinteze, potencijal sinteze, pH otopine, protu-ion koji se ugrađuje u emeraldinsku sol iz otopine elektrolita, itd. [1-4]

Svrha ovog rada je istraživanje utjecaja dodataka derivata anilina: orto-, meta- i para-fenilendiamina (OPDA, MPDA, PPDA) na katalitički efekt polianilina u solno-kiselim mediju. Elektrokemijska sinteza PANI provedena je metodom cikličke voltametrije na Pt-disk elektrodi iz otopina anilina,  $c_{\text{anilin}} = 0,1 \text{ M}$  u 1 M HCl i dodatak od 1mM i 5mM OPDA, MPDA ili PPDA.

Rezultati sinteze PANI uz dodatke fenilendiamina ukazuju na specifični utjecaj položaja amino-skupina na potencijal oksidacije anilina i brzinu polimerizacije. Uočeno je da dodatak PPDA utječe na povećanje brzine polimerizacije anilina, dok dodaci OPDA i MPDA utječu na smanjenje brzine polimerizacije (PANI-PPDA > PANI > PANI-OPDA > PANI-MPDA). SEM snimke dobivenih polimernih slojeva na elektrodama pokazuju znatne razlike ovisno o dodatku određenog fenilendiamina.

Katalitički utjecaj tako priređenih kopolimera ispitivan je za kvazireverzibilnu redoks reakciju hidrokinon/kinon ( $\text{H}_2\text{Q}/\text{Q}$ ) metodama cikličke voltametrije i voltametrije na rotirajućoj disk elektrodi (RDE). Rezultati cikličke voltametrije pokazuju da sva tri kopolimera PANI kataliziraju reakciju  $\text{H}_2\text{Q}/\text{Q}$  u odnosu na čistu Pt-elektrodu, tj. dobivena je manja razlika potencijala strujnih vrhova,  $\Delta E_p$ , za reakciju  $\text{H}_2\text{Q}/\text{Q}$  na modificiranim PANI elektrodama u odnosu na Pt elektrodu. Budući da su dobiveni viši strujni vrhovi,  $I_p$ , što znači i veći naboj oksidacije hidrokinona na modificiranim PANI elektrodama u odnosu na Pt elektrodu, očito je da se na PANI elektrodi oksidira veća količina hidrokinona u odnosu na Pt elektrodu. S obzirom na to da porastom brzine promjene potencijala ovisnost  $I_p$  vs.  $v^{0,5}$  na PANI elektrodama odstupa od linearnosti i rezultira u vrijednostima većim od procesa pod difuzijskom kontrolom, može se zaključiti da se proces oksidacije hidrokinona na PANI elektrodama odvija pod miješanom kontrolom difuzije i adsorpcije. Rezultati RDE također ukazuju na katalitički efekt PANI elektroda u odnosu na Pt elektrodu, što se vidi iz nižeg potencijala oksidacije hidrokinona na PANI elektrodama, a ujedno su dobivene i više granične struje na PANI elektrodama u odnosu na čistu Pt elektrodu. Budući da dodaci fenilendiamina uvjetuju razlike u morfologiji polianilina, razlike u količini oksidiranog hidrokinona na PANI elektrodama mogu se pripisati većoj ili manjoj dostupnosti katalitički aktivnih centara za reakciju hidrokinona. Dodatak PPDA uzrokuje razvedeniju morfologiju PANI i doprinosi većoj brzini  $\text{H}_2\text{Q}/\text{Q}$  reakcije, a dodaci OPDA i MPDA usporavaju istu reakciju.

- [1] Tang, H., Kitani, A. and Shiotani, M., *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1561.
- [2] Duić, Lj. and Mandić, Z., *J. Electroanal. Chem.* 335 (1992) 207.
- [3] Inzelt, G., Horányi, G., *Electrochim. Acta* 35 (1990) 27.
- [4] Duić, Lj., Grigić, S., *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2795.

**J22**

**KATALITIČKA SVOJSTVA ELEKTROKEMIJSKI  
SINTETIZIRANOG POLI(*ortho*-ETOKSIANILINA)  
THE CATALYTIC ACTIVITY OF ELECTROCHEMICALLY  
SYNTHESISED POLY(*ortho*-ETHOXYANILINE)**

**Sanja GRIGIĆ, Saša LJUBANIĆ & Ljerka DUIĆ**  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb

U ovom radu su ispitivana katalitička svojstva elektrokemijski sintetiziranih slojeva polianilina (PANI) i poli(*ortho*-etoksianilina) (POEA).

Elektrokemijska sinteza provedena je metodom cikličke voltametrije na Pt-disk elektrodi iz  $c = 0,5$  M otopina anilina ili *ortho*-etoksianilina u 1 M sumpornoj kiselini. Ustanovljeno je da: oksidacija *ortho*-etoksianilina započinje na nižim potencijalima u odnosu na anilin [1] zbog etoksi grupe koja povećava elektronsku gustoću molekule anilina; redukcija poli(*ortho*-etoksianilina) je pomaknuta prema pozitivnijim potencijalima u odnosu na polianilin; kod sinteze tanjih slojeva polimera i nižih konačnih potencijala sinteze ( $E_{kon} \leq 800$  mV) brže raste POEA sloj, dok je kod sinteze debljih slojeva i viših konačnih potencijala situacija obrnuta.

Katalitička svojstva PANI [2] i POEA slojeva ispitivana su metodama cikličke voltametrije i voltametrije na rotirajućoj disk-elektrodi (RDE) za redoks sustav hidrokinon/kinon ( $H_2Q/Q$ ). Nađeno je da polimerni slojevi kataliziraju redoks reakciju  $H_2Q/Q$ , tj. dolazi do smanjenja razlike potencijala strujnih vrhova u cikličkoj voltametriji,  $\Delta E_p$ , kao i do sniženja potencijala oksidacije hidrokinona,  $E_{oks}$ , u voltametriji na rotirajućoj disk-elektrodi u odnosu na čistu Pt elektrodu. Uočeno je slabije katalitičko djelovanje POEA slojeva u usporedbi s PANI slojevima. U slučaju PANI slojeva, s obzirom na to da porastom brzine promjene potencijala ovisnost  $I_{p,a}$  vs.  $v^{0,5}$  odstupa od linearnosti i rezultira u većim visinama strujnih vrhova od procesa pod difuzijskom kontrolom, može se zaključiti da se proces oksidacije hidrokinona na PANI elektrodama odvija pod miješanom kontrolom difuzije i adsorpcije. Na isti zaključak upućuje i voltametrija na RDE, gdje su dobiveni negativni odsječci za Koutecky-Levich ovisnost. U slučaju POEA slojeva, s porastom brzine promjene potencijala također dolazi do odstupanja od linearnosti za ovisnost  $I_{p,a}$  vs.  $v^{0,5}$ , ali u manjoj mjeri u odnosu na PANI. Koutecky-Levich ovisnost, zbog pozitivnih odsječaka, ukazuje na spori kinetički stupanj. Slabije katalitičko djelovanje POEA elektroda u odnosu na PANI elektrode je zbog niže vodljivosti POEA kao i umreženje strukture, koja je ujedno i razlog slabijeg utjecaja adsorpcije. Morfologija PANI elektroda pokazuje spužvastu strukturu tipičnu za PANI sintetiziran i sumporno-kiselog medija [3]. Takva struktura je poroznija u odnosu na strukturu POEA elektroda. Među slojevima POEA postoje razlike u morfologiji koje su usko vezane s razlikom u katalitičkim svojstvima. Najbolja katalitička svojstva pokazuje sloj POEA1 sintetiziran kod  $E_{kon}=1000$  mV, jer je njegova struktura najrazvedenija čime je i dostupnost katalitički aktivnih centara veća.

- [1] Mello, S.V., Mattoso, L.H.C., Santos, J.R., Goncalves, D., Faria, R.M., Oliveira, O.N., *Electrochim. Acta* **40** (1995) 1851.  
[2] Duić, Lj., Grigić, S., *Electrochim. Acta* **46** (2001) 2795.  
[3] Duić, Lj. and Grigić, S., *Polimeri* **18** (3-4) (1997) 171.

**MOLEKULSKA DINAMIKA I HETEROGENOST  
DJELOMICE INTERPENETRIRANIH POLIMERNIH  
MREŽA NA TEMELJU POLIURETANA I  
POLIMETAKRILATA**  
**MOLECULAR DYNAMICS AND HETEROGENEITY OF  
SEMI-INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS  
BASED ON POLYURETHANE AND  
POLYMETHACRYLATE**

**Jelena ČULIN,<sup>1</sup> Zorica VEKSLI,<sup>1\*</sup> Alojz ANŽLOVAR<sup>2</sup> & Majda ŽIGON<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Institut "Ruđer Bošković", Bijenička c. 54, HR-10000 Zagreb, Hrvatska

<sup>2</sup>Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

Molekulska dinamika i heterogenost djelomice interpenetriranih polimernih mreža (SIPN) na temelju poliuretana (PU) s ugrađenim karboksilnim skupinama i polimetakrilata (PM) s ugrađenim tercijarnim amino skupinama ispitivane su primjenom elektronske spinske rezonancije-metode spinske probe. Koncentracije funkcionalnih grupa u komponentama mreže kreću se u rasponu od 0-0,45 mmol g<sup>-1</sup>. Analizom temperaturno ovisnih ESR spektara pokazano je da međudjelovanja komponenata određuju raspodjelu slobodnog volumena i gibljivost polimernih lanaca. Slobodni volumen raste s porastom koncentracije funkcionalnih skupina i najveći je kod SIPN s 0,25 mmol g<sup>-1</sup>. Dalnjim porastom koncentracije funkcionalnih skupina slobodni volumen se smanjuje. Rezultati mjerenja objašnjavaju se kao posljedica dva efekta: povećanja gibljivosti uslijed plastifikacijskog učinka PU lanaca i smanjenja gibljivosti uslijed fizikalnog umreženja.

**J24**

## **INFLUENCE OF CURING ON THE FRACTAL PROPERTIES OF GLASS BEADS FILLED ACRYLIC POLYMER**

**Aleksandra DUMIĆIĆ & Želimir JELČIĆ**

Pliva d.d., Research and Development, Pharmaceutical Technology, Prilaz baruna Filipovića 25, HR1000 Zagreb, Croatia

The objective of the current study was to investigate the relationship between polymer-glas beads formed tablets and post-granulating thermal treatment. Glass beads (GB) were granulated with an aqueous dispersion of poly(ethyl-acrylate: methyl-methacrylate) 2:1 (poly(EA-MMA); Eudragit NE, Röhm GmbH) in ratio GB:poly(EA-MMA)=15:1. Wet granules were regranulated through a 0.8 mm sieve and dried under various conditions meaning drying overnight at 4 °C and vacuum drying at room temperature for approximately 20 min up to the constant water content. Half of the dried granules were cured at 50 °C for 1 h. Uncured and cured granules were used for tablet production. Half of all tablets were cured at 50 °C for 1 hour. Disintegration tests of all tablets were performed in phosphate buffer pH 6.8 at 37 °C. Tablet pieces or whole tablets remained after disintegration tests were dried overnight at room temperature and used for scanning electron microscope (SEM) analyses (at two magnifications). Image analysis has been used for the characterization of the texture of uncured/cured tablets. Fractal index method was used for analysis of polymer/GB specimens for the determination of number of particulates in digital SEM image. Fractals can quantify objects in SEM images based upon their irregularity. Characteristic properties of fractal aggregates (scaling invariance, self-similarity, scaling dependence of the average particle density) have been discussed many times. The harmonic and fractal analysis of the image belongs to the basic methods for the image analysis. Various software equipments, which are commonly available can perform this analysis. From the SEM images, three fractal characteristic features have been calculated: black-white(BW), black-black- white (BBW, corresponding to the classical fractal index) and white-black-white (WBW). Morphological operations, such as thining, are used to understand the structure, or form, of the image. This usually means identifying objects or boundaries within an image. Thinning of 2D images consist of thinning the objects of a 2D field to 1 pixel width preserving topology according to the Zhang-Suen algorithm. Fractal indicies have been also determined from the thined images. The hardness of tablets was determined according to the standards DIN 53505:1973 and ISO 868: 1985. The tablets have durometer Shore hardneses in the range from 25 up to 50 scale A.

Post-granulating thermal treatment, or curing, was found to significantly influence the hardness and fractal indicies of the tablets.

**INFLUENCE OF DIFFERENT RAW MATERIALS ON  
THE QUALITY OF EXPANDED PERLITE STONE**

**J25**

**Emir HODŽIĆ\*, Tomislav BARTAKOVIĆ & Juraj ŠIPUŠIĆ**

Faculty of Chemical Engineering and Technology, Department of Inorganic Chemical  
Technology and Nonmetals, Marulićev trg 20/I, 10000 Zagreb, Croatia

The research has been carried out in order to contribute to the better understanding of the factors influencing the properties of the expanded perlite stone. Results of differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction analysis (XRD) enable determination of the properties of the raw material and type of the minor phases present. The quantity of chemically bounded water and particle size distribution of the raw material are most influencing on the quality of the final product/expanded perlite stone.

**J26**

**MOLEKULARNO TISKANI UMREŽENI KOPOLIMERI  
N-AKRIL-DICIKLOHEKSIL UREE I N-METAKRIL-  
DICIKLOHEKSILUREE S VIŠEFUNKCIONALNIM  
MONOMERIMA**

**MOLEKULARLY IMPRINTED CROSSLINKED  
COPOLYMERS OF N-ACRYL-DICYCLOHEXILUREA AND  
N-METHACRYL-DICYCLOHEXYLUREA WITH  
MULTYFUNCTIONAL MONOMERS**

**Ana ERCEG KUZMIĆ, Radivoje VUKOVIĆ, Grozdana BOGDANIĆ &  
Dragutin FLEŠ**

INA-Industrija nafte d.d., Sektor strateškog razvoja, istraživanja i investicija,  
Lovinčićeva b.b, 10002 Zagreb, PP 555

U ovom radu je prikazana sinteza i termička razgradnja N-akril-N-N'-dicikloheksil uree odnosno N-metakril-N-N'-dicikloheksiluree s etilen glikol dimetakrilatom i divinil benzenom. Cilj istraživanja je dobivanje molekularno tiskanih polimera koji sadrže šupljine kontrolirane geometrije u polimernoj matrici. Ti su polimeri poznati pod nazivom "imprinted polymers".

Polimerizacijom u butanonu s benzoil peroksidom dobiveni su umreženi kopolimeri različitog sastava netopljivi u standardnim organskim otapalima, npr. benzen, DMF, DMSO, dioksan,  $\text{CHCl}_3$ .

Ispitivanje termičkih svojstava kopolimera termogravimetrijskom analizom pokazala su da se razgrađuju dvostupnjevitim mehanizmom pri temperaturi  $180\text{-}450^\circ\text{C}$ . Gubitak mase pri temperaturi  $180\text{-}220^\circ\text{C}$  posljedica je izdvajanja cikloheksilizocijanata, što je dokazano spektrometrijskim metodama i elementarnom analizom. Stabilni ostatak nakon izdvajanja hlapljivog produkta su polimeri poli[(cikloheksil akril amid)-ko-(etilen glikol dimetakrilat)], odnosno poli[(cikloheksil metakriakril amid)-ko-(etilen glikol dimetakrilat)], te odgovarajući kopolimeri s divinil benzenom. Ti su kopolimeri stabilni pri temperaturi od  $300^\circ\text{C}$ , iznad koje se razgrađuju jednostupnjevitim mehanizmom do  $450^\circ\text{C}$ . Dobiveni netopljivi kopolimeri sadrže molekularne šupljine cikloheksilizocijanata. Imajući u vidu mogućnost promjene sastava kopolimera i N,N'-disupstituirane uree, ovi kopolimeri mogu biti od interesa za različite primjene, posebno u kromatografskoj analizi.

**OPTIMIZACIJA UVJETA KLASIRANJA NA  
HIDROCIKLONIMA OTPADNOG KALCIJEVOG  
KARBONATA TRETIRANJEM UZORKA  
U UVEĆANOM OBIMU**  
**OPTIMISATION OF WASTE CALCIUM CARBONATE  
CLASSIFICATION ON HYDROCYCLONS, BY THE  
TREATMENT OF MID-SCALE QUANTITIES OF SAMPLES**

**Mustafa BURGIĆ, Franc ANDREJAŠ & Gordan AVDIĆ**

JU Univerzitet u Tuzli, Muharema Fizovića 6, 75000 Tuzla, Bosna i Hercegovina

Otpadni kalcijev karbonat koji u Fabrici sede Lukavac nastaje kao nus proizvod tehnološkog procesa proizvodnje kaustične sode – NaOH – krečnim postupkom, sadrži 96% CaCO<sub>3</sub> računato na suhu materiju. Ostale nečistoće čine primjese Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>. Dnevne količine ovog taloga iznose 100 – 140 tona.

Na hidrociklonima je ispitana mogućnost dobijanja homogenih pasta (kakve se koriste za premaze u papirnoj industriji), mada kvalitet samog polaznog materijala ne zadovoljava. Dobijeni rezultati su pokazali da prisutne nečistoće predstavljaju smetnju i da je nemoguće na ovaj način dobiti pastu potrebnih fizičkih osobina.

Tretiranjem u visokogradijentnom mokro-magnetnom separatoru dobijeni su rezultati koji pokazuju da ovakav tretman daje pozitivne efekte, jer se ovakvim tretmanom dobija proizvod bjeline iznad 85, što se uklapa u zahtjeve papirne industrije.

**Ključne riječi:** separacija, hidrocikloniranje, taloženje, klasiranje.

**J28**

**ČAĐA – METALI U TRAGOVIMA  
CARBON BLACK – METAL TRACES**

**Mira LEGIN-KOLAR & Ankica RAĐENOVIĆ**

Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak

Sirovine za dobivanje čađe, koje mogu biti porijeklom iz ugljena ili iz nafte, sadrže različite nečistoće koje tijekom proizvodnje prelaze u čađu i tako ju onečišćuju. Sadržaj popela u čađi iznosi oko 0,6% a osim iz sirovine potječe i iz vode koja se rabi za prekid proizvodnog procesa i gotovo je zanemariv postotak. No, prisutni metali u tragovima mogu značajno utjecati na mikro i makro strukturu i tako odrediti uporabnu vrijednost čađe [1].

U radu su prikazani rezultati ispitivanja nekih metala u tragovima koji se nalaze u čađama proizvedenima iz rezidualnog ulja, nafte, a koji se toplinskom obradbi mogu ukloniti ili transformirati u topljive oblike i vodom ukloniti.

Ispitan je gubitak mase, sadržaj pepela i metala (željeza, natrija i kalcija) u uzorcima čađe prije i nakon toplinske obradbe do 2000°C. Najveće vrijednosti ispitanih svojstava dobivene su za uzorak čađe N220 (čađa za gumu). Toplinskom obradbi gubitak mase raste dok se sadržaj pepela a time i sadržaj svih metala smanjuje što ukazuje na djelomičnu demetalizaciju ispitivanih uzoraka. Oblici spojeva u kojima se ovi metali pojavljaju i kako se oni mijenjaju toplinskom obradbi, predmet su našeg dalnjeg istraživanja.

[1] J. B. Donnet, A. Voet "Carbon Black", Marcel Dekker, New York, 1976, p.126.

**UTJECAJ RADA UZGAJALIŠTA TUNA NA FIZIKALNO-KEMIJSKE KARAKTERISTIKE SEDIMENTA I PRIDNENOG SLOJA VODENOGLUŠNIKA  
TUNA BREEDING INFLUENCE ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SEDIMENT AND BOTTOM WATER**

**Slavica MATIJEVIĆ, Danijela BOGNER, Grozdan KUŠPILIĆ & Ante BARIĆ**

Institut za oceanografiju i ribarstvo, Šetalište I. Međstrovića 63, 21000 Split

Na 5 užgajališta tuna sa različitih lokacija područja Srednje Dalmacije provedena su jednokratna ispitivanja utjecaja rada užgajališta na fizikalno-kemijske karakteristike sedimenta i vodenog stupca. Ispitivani parametri u sedimentu su redoks-potencijal, sadržaj fosfora u sedimentu, sadržaj organske tvari te granulometrijski sastav sedimenta. U pridnenom sloju vodenog stupca određeno je zasićenje kisikom te koncentracije hranjivih soli (nitrati, nitriti, amonijak, fosfati i silikati).

Redoks potencijal sedimenta je mјeren direktno iz jezgre sedimenta uzorkovane gravitacijskim korerom ("in situ") modificiranim metodom prema Kušpilić [1], dok su za određivanje sadržaja fosfora, organskog ugljika i ukupnog dušika, organske tvari i granulometrijskog sastava jezgre sedimenta posebno uzorkovane i zamrznute do analize u laboratoriju. Analiza fosfora u sedimentu je izvršena metodom prema Aspila [2]. Sadržaj organske tvari određen je gravimetrijski nakon oksidacije sa 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a tip sedimenta prema Shepard [3]. Zasićenje pridnenog sloja kisikom je određeno Winklerovom metodom, a koncentracije hranjivih soli prema Grasshoff [4].

Na većini su užgajališta zapažene negativne promjene u odnosu na uobičajeno stanje sedimenta i vodenog stupca. Najznačajnije ustanovljene promjene u pridnenom sloju vodenog stupca su sniženje zasićenosti kisikom, a kod jednog užgajališta određena je izuzetno visoka koncentracija anorganskog fosfata (veća od 3 mmol m<sup>-3</sup> što je oko 15 puta više od vrijednosti karakterističnih za područja visokog stupnja eutrofizacije). Izmjereni redoks potencijali u sedimentu ispod užgajališta upućuju na anoksične uvjete i prisustvo sumporovodika. Zabilježen je i povišeni sadržaj anorganskog fosfora u sedimentu sa vrijednostima koje odgovaraju visoko eutrofnim područjima Srednjega Jadrana (većim od 37.4 mmol P kg<sup>-1</sup> sedimenta).

[1] Kušpilić, G. Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2001, 91 p.

[2] Aspila, K. I., H. Agerman & A. S. Y. Chau, Analyst, 101 (1976) 187-197.

[3] Shepard F. P., J. Sediment. Petrol. 24 (1954) 151-158.

[4] Grasshoff K. (1976) Methods of Seawater Analysis, Verlag Chemie, Weinheim, 307 p.

**K2**

**UTJECAJ UZGAJALIŠTA RIBA NA SADRŽAJ UDJELA  
ORGANSKOG UGLJIKA, UKUPNOG DUŠIKA I  
FOSFORA U MORSKOM SEDIMENTU**  
**FISH FARMING INFLUENCE ON ORGANIC CARBON,  
TOTAL NITROGEN AND PHOSPHORUS SEDIMENT  
CONTENT**

**Danijela BOGNER, Slavica MATIJEVIĆ, Grozdan KUŠPILIĆ  
& Ante BARIĆ**

Institut za oceanografiju i ribarstvo, Šetalište I. Međstrovića 63, Split

Dotok organskog ugljika, dušika i fosfora na morsko dno sastoji se od autohtone (taloženje odumrle organske tvari) i alohtone (taloženje tvari terigenog porijekla) frakcije. Na njihovu akumulaciju utječu prvenstveno antropogeni utjecaj i specifični hidrografska uvjeti. Razvojem kaveznog uzgoja ribe u priobalju srednjeg Jadrana dotok organskog ugljika, dušika i fosfora poremetio je ove odnose u područjima uzgoja te je zabilježeno povećanje pojedinih elemenata. Promjene udjela organskog ugljika, dušika i fosfora u sedimentu ispitane su na primjeru jednog uzgajališta u području srednjeg Jadrana.

Sadržaj organskog ugljika (C-org.) i ukupnog dušika (N) u sedimentu određen je na CHNS-O elementarnom analizatoru (CE Instruments). Sadržaj anorganskog fosfora (AP) i organskog fosfora (OP) u sedimentu određeni su na fotoelektričnom kolorimetru Technicon AutoAnalyzer II.

Ustanovljeno je da je udio dušika i organskog ugljika te sadržaj anorganskog i organskog fosfora u površinskom dijelu sedimenta tijekom svibnja 2002. bio značajno niži u odnosu na prosinac 2001. godine. Takav nalaz je neobično važan jer ukazuje da se procesima dijageneze u sedimentu organski ugljik, dušik i fosfor uspješno razgrađuju u jednostavne anorganske komponente ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) koje se onda protokom vraćaju u vodenim stupcima i sprječavaju akumulaciju ovih elemenata u sedimentu.

**VREMENSKA I PROSTORNA RASPODJELA  
KLORIRANIH UGLJIKOVODIKA U AKVATORIJU  
KAŠTELANSKOG ZALJEVA**  
**TEMPORAL AND SPATIAL DISTRIBUTION OF  
CHLORINATED HYDROCARBONS IN THE KAŠTELA BAY**

**Vesna MILUN, Tomislav ZVONARIĆ & Ante BARIĆ**

Institut za oceanografiju i ribarstvo, Šetalište I.Meštirovića 63, 21000 Split

Područje Kaštelanskog zaljeva je jedno od najzagađenijih područja na istočnoj obali Jadrana. Posljedica je to specifičnih osobina zaljeva i dosadašnjih ispuštanja nepročišćenih gradskih i industrijskih otpadnih voda u more.

Da bi se procijenio stupanj zagađenosti Kaštelanskog zaljeva organskim štetnim tvarima, praćena je vremenska i prostorna raspodjela kloriranih ugljikovodika u dagnjama (*Mytilus galloprovincialis*). U tu svrhu odabранe su dagnje duljine oko 5 cm s nezagđenog područja Malostonskog zaljeva i premještene na 4 postaje u području Kaštelanskog zaljeva. Uzorci ovih školjaka uzimani su za analizu svaka dva mjeseca.

Klorirani ugljikovodici određeni su kapilarnom plinskom kromatografijom uz detektor zahvata elektrona.

Rezultati analize pokazali su izvjestan porast koncentracije kloriranih ugljikovodika u usporedbi s koncentracijom uzorka dagnji iz Malostonskog zaljeva. Također, uočene su i razlike u razinama koncentracija među postajama u Kaštelanskom zaljevu.

**K4**

## **ULOGA PRIRODNIH ORGANSKIH MATERIJA U SPECIJACIJI TEŠKIH METALA U PRIRODNIM VODAMA**

**THE ROLE OF NATURAL ORGANIC MATTER IN THE  
SPECIATION OF HEAVY METALS IN NATURAL WATERS**

**Nusreta ĐONLAGIĆ & Amra ODOBAŠIĆ**

Tehnološki fakultet Tuzla, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla

Prisustvo organskih i neorganskih kontaminanata u okolini potiče od mnogih uzroka. Teški metali predstavljaju veliki problem i rizik posebno u područjima uz industrijska postrojenja, u vodotokovima uz poljoprivredno zemljište i u područjima nesaniranih odlagališta otpada.

Ispitivanja su pokazala da je mobilnost metala određena različitim interakcijama između čvrste faze i tečne faze, ali uslijed interakcija sa organskim ligandima, kao što su prirodne organske materije (NOM). Prirodne organske materije učestvuju u gotovo svakoj reakciji u prirodnoj sredini i igraju ključnu ulogu u procesu kruženja i biodostupnosti tragova metala.

U radu je dat pregled i geochemijska podjela organskih materija. Akvatičke humske supstance (fulvinske i humske kiseline) igraju važnu ulogu u prenosu polutanata i u regulaciji aciditeta prirodnih voda.

Ovi mehanizmi nisu upotpunosti objašnjeni i primjenjuju se suvremene tehnike u objašnjavanju ovih interakcija. Faktori koji utiču na ravnotežu nastajanja kompleksa metala i organskih materija : pH, jonska jačina, priroda humskog materijala. Proces asocijacije metala zavisi od osnovnih karakteristika metala: kovalentnog indeksa i jonskog indeksa, na osnovu čega se procijenjuje toksičnost metala i njihovo hidrološko ponašanje.

Postoji veliki broj metoda određivanja specijacije, a danas se najčešće primjenjuju kombinirane metode . Dat je primjer metode po Florence-Batley-u, koja omogućava odvajanje labilne od inertne frakcije metala. Organske materije tvore stabilne komplekse sa metalima i mogu se adsorbovati na površini elektrode, te se primjenjuju dodatni tretmani, kao UV-zračenje i digestija kiselinom u cilju razaranja organskog materijala.

[1] W.Stumm, J.Morgan; Aquatic Chemistry; J.Wiley&Sons, 1995.

[2] SEJ BuikY et al. Intern.J.Environ.Anal.Chem.77; 75-93

[3] J.Buffle et al. Environ.Sci.Technol.32, 2887-2899; 1998.

[4] G E Batley, TM Florence; Mar.Che.4(1976)347

**ODREĐIVANJE  $^{55}\text{Fe}$  IZ UZORKA VODE**  
 **$^{55}\text{Fe}$  DETERMINATION FROM WATER SAMPLES**

**K5**

**Stipe LULIĆ, Luka MIKELIĆ & Martina ROŽMARIĆ-MAČEFAT**  
Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, Zagreb, Hrvatska

Radom nuklearnih postrojenja nastaje niz radioizotopa bilo fisijskog ili aktivacijskog porijekla. Među tim izotopima je i  $^{55}\text{Fe}$  koji je aktivacijski produkt reakcije  $^{54}\text{Fe}(\text{n},\gamma)^{55}\text{Fe}$ . Taj izotop (izotop s niskom energijom) spada u treću skupinu radiotoksičnosti, a ako uđe u većim količinama u organizam može postati štetan za zdravlje (sastavni dio portoporfirinskog prstena u hemoglobinu). Stoga se  $^{55}\text{Fe}$  određuje pri redovnom nadzoru rada nuklearnih elektrana.

$^{55}\text{Fe}$  se raspada elektronskim zahvatom iz K ljske s maksimalnom energijom prijelaza 5.89 keV. Niska energija i tip raspada odgovorni su za problem točnog, brzog i jednostavnog određivanja. Naime, određivanje  $^{55}\text{Fe}$  zahtjeva izolaciju iz uzorka i odjeljivanje od svih  $\alpha$  i  $\beta$  emitera. U ovom radu će se pokazati kako se kombinacijom ekstrakcijske i ionskoizmjenjivačke kromatografije te liquid scintillation counting tehnike može dobiti jednostavna i pouzdana metoda za određivanje  $^{55}\text{Fe}$  u tekućim uzorcima Waste Monitor Tank-a NE KRŠKO. Posebno će biti pokazano kako se novi tip transuranske specifične smole može koristiti za izolaciju  $^{55}\text{Fe}$  iz tekućih uzoraka.

**K6**

**UŠTEDE PRI OBRADI RASHLADNIH VODA  
UVODENJEM MEMBRANSKE SEPARACIJE**  
**COST REDUCTION BY INTRODUCING MEMBRANE  
SEPARATION PROCESS TO COOLING WATER  
TREATMENT**

**Erle MATOŠEVIĆ\*, Ivan MIJATOVIĆ\*\*, Vesna ŽMAK\* &  
Slavko BENČIĆ\***

\*Sipro d.d., Ungarija 40a, 52470 Umag, HR

\*\* Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb, HR.

Primjenom organizacijskih mjera »Čistije proizvodnje«, uz modifikaciju procesa obrade rashladnih voda za dva rashladna tornja u tvornici »SIPRO« d.d. Umag, postignuto je smanjenje negativnih utjecaja na okoliš (emisije u vodu i zrak) uz veće ekonomske uštede. Ovo je druga implementacija projekta ČP u Tvornici.

Do sredine 2000. godine rashladna voda tretirana je udarnim dozama biocida kako bi se eliminirali mikroorganizmi koji su zagađivali vodu i sprječavali kvalitetan prijelaz topline. Ugradnjom uređaja za nanofiltraciju mikroorganizmi se fizički uklanjuju iz rashladne vode.

U 2001. godini eliminirana je upotreba biocida (4.587.kg/god.) pri tretiranju rashladnih voda, time i emisija u vode i zrak nusprodukta i nerazgrađenih kemikalija. Uslijed porasta efikasnosti postrojenja (prijelaz topline) smanjena je potrošnja vode za 2.711 m<sup>3</sup> kao i emisije u zrak heksana i toluena. Ti su efekti postignuti bez proizvodnih zastoja i utjecaja na kvalitetu proizvoda, uz finansijsko ulaganje od 335 tisuća Kn.

Direktni finansijski učinak tih poboljšanja iznosi 110 tisuća Kn godišnje što daje povrat investicije za tri godine.

**Ključne riječi:** rashladni toranj, nanofiltracija i samoljepljive trake, čistija proizvodnja, Sipro

**ISPITIVANJE ADSORPCIJSKIH SVOJSTAVA  
KOLOIDNE FRAKCIJE OTOPLJENE ORGANSKE  
TVARI U MORU DOBIVENE ULTRAFILTRACIJOM  
INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF  
DISSOLVED ORGANIC MATTER IN THE SEA OBTAINED  
BY ULTRAFILTRATION**

**Elvira BURA NAKIĆ, Vjeročka VOJVODIĆ & Božena ČOSOVIĆ**

Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Zagreb, Hrvatska

Otopljena organska tvar kao najveći rezervoar organskog ugljika u moru sastoji se od visokomolekularnih organskih spojeva koloidnih svojstava (5 %-35 %) veličine od 1nm-1 $\mu$ m i niskomolekularnih spojeva (65 %-75 %) veličine manje od 1 nm. Koloidi u morskoj vodi pretežno su organske prirode i njihova reaktivnost i kemijski sastav još nisu dobro poznati (1,2).

Zbog izuzetne reaktivnosti makromolekularni koloidni materijal može imati značajnu ulogu u biogeokemiskom ciklusu organske tvari u moru pa je u novije vrijeme porastao je interes za određivanje i karakterizaciju koloida uz primjenu metode ultrafiltracije (3).

Površinski aktivne tvari čine 70 % od ukupno prisutne otopljene organske tvari. One imaju važnu ulogu u ciklusu ugljika, koncentriraju se adsorpcijskim procesima na granici faza vode s atmosferom, sedimentom te dispergiranim partikularnim tvarima. Zbog toga utječu na procese prijenosa tvari i energije kroz njih. Adsorpcijsko ponašanje površinski aktivnih tvari određuje se elektromkemijskom tehnikom voltametrije izmjeničnom strujom (4).

Cilj ovog rada bio je odjeljivanje otopljene organske tvari u morskoj vodi metodom ultrafiltracije na više frakcija različitih molekulske masa (<1kD, >10 kD, >1kD<10kD), te ispitivanje površinski aktivnih svojstava pojedinih frakcija. Ispitivane su također modelne tvari poznatih molekulske masa i adsorpcijskih svojstava.

- (1) Benner, R., Pakulski, J.D., McCarthy, M., Hedges, J.I., and Hatcher, P.G., 1992. Science, 255; 1561-1564.
- (2) Guo, L., Coleman, C.H., and Santschi, P.H., 1994. Marine Chemistry, 45: 105-119.
- (3) Laodong Guo, Liang-Saw Wen, Degui Tang, Peter H. Santschi, 2000. Marine Chemistry, 69: 75-90.
- (4) Čosović, B., and Vojvodić, V., 1982. Limnology and Oceanography, 27:361-369.

**K8**

**KINETIKA MINERALIZACIJE REAKTIVNIH BOJILA U  
VODENOJ OTOPINI ODABRANIM NAPREDNIM  
OKSIDACIJSKIM PROCESIMA**

**KINETICS OF MINERALIZATION OF REACTIVE DYES IN  
AQUEOUS SOLUTION BY ADVANCED OXIDATION  
PROCESSES**

**Sanja PAPIĆ, Natalija KOPRIVANAC, Dinko VUJEVIĆ,  
Ana LONČARIĆ BOŽIĆ & Marija JOZIĆ**

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb

Reaktivna bojila čine veliku skupinu organskih bojila posebno za pamuk i vunu. To su bojila koja kod bojenja sa supstratom stvaraju kovalentnu vezu pa se nazivaju i eko-bojilima. Svjetska prizvodnja bilježi stalni porast tih bojila te se procjenjuje da će do 2006. g. iznositi 230000 t godišnje. Njihov gubitak, u procesima proizvodnje, a naročito primjene je znatan, i do 30%, zbog hidrolize u kupelji za bojenje, što rezultira intenzivno obojenim otpadnim vodama visoke koncentracije bojila, čak do 1 g dm<sup>-3</sup>. U cilju zaštite okoliša, a u skladu s načelima čistije proizvodnje i održivog razvijatka, uklanjanje bojila iz otpadnih voda je problem od velike važnosti. Suvremena znanost razvija moderne metode obrade voda, među kojima su i napredni oksidacijski procesi (AOPs), te ih nudi kao alternativu tradicionalnim metodama, bilo da se primjenjuju samostalno ili kao dio integralnog procesa obrade, ovisno o karakteristikama otpadne vode [1-3].

Za razgradnju komercijalno važnih monoklortriazinskih reaktivnih bojila u vodenoj otopini odabrani su AOPs: Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>. Istraživan je utjecaj procesnih parametara na stupanj i brzinu razgradnje bojila. Tijek spomenutih procesa obezbojavaju praćen je spektrofotometrijski (UV/VIS) i na temelju promjene koncentracije ukupnog organskog ugljika (TOC). Izračunate su konstante brzine reakcije iz eksperimentalnih kinetičkih krivulja za ispitivana bojila. Učinkovitost procesa ocijenjena je stupnjem mineralizacije organskog ugljika kao i smanjenjem koncentracije organski vezanog klorida (AOX).

[1] Arslan, I., Akmeht Balcioğlu, I., Dyes and Pigments **43** (1999) 95.

[2] Ferrero, F., JSDC **116** (2000) 148.

[3] Fung, P.C., Sin K.M., Tsui S.M., JSDC **116** (2000) 170.

**SMANJENJE *p*-KLORFENOLA KAO INTERMEDIJARA  
U INDUSTRIJSKOJ OTPADNOJ VODI**  
*p*-CHLOROPHENOL INTERMEDIATE MINIMIZATION IN  
INDUSTRIAL WASTEWATER

**K9**

**Natalija KOPRIVANAC, Azra METEŠ, Bruno ZELIĆ, Dinko VUJEVIĆ &  
Vladimir ĐURANIĆ**

Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb

Klorirani ugljikovodici su štetne i toksične tvari po okoliš te se danas primjenjuju mnoge metode za smanjenje i razgradnju tih spojeva. Klorfenoli, kao skupina kloriranih aromatskih spojeva, primjenjuju se kao intermedijari kod proizvodnje herbicida, fungicida, bojila, u papirnoj industriji te se pojavljuju kao zagadivala u otpadnim vodama [1]. Sve stroža zakonska regulativa nameće potrebu za iznalaženjem optimalnih metoda smanjenja, tj. zbrinjavanja takvih spojeva.

Istraživana je primjena odabranih naprednih oksidacijskih tehnika (AOTs) na modelnim otpadnim vodama *p*-klorfenola i to s Fentonovim reagensom [2] bez i uz primjenu odabranih zeolita te oksidacijom s O<sub>3</sub> i O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Kinetika oksidativne razgradnje *p*-klorfenola praćena je određivanjem adsorbiranih organskih halogenida (AOX). Razgradni produkti nastali tijekom obrade praćeni su visokotlačnom kapljevinskom kromatografijom (HPLC). Na temelju određenih AOX vrijednosti uspostavljen je kinetički model i određena dobrost slaganja eksperimentalnih podataka s vrijednostima dobivenim prema modelu [3]. Određeni su i sljedeći ekološki parametri: AOX, ukupni ugljik (TC) i ukupni organski ugljik (TOC).

[1] Lipczynska-Kochany, E., Bolton, J.R, Environ. Sci. Technol. **26** (1992) 259.

[2] Kwon, G.K., Lee, D.S., Kang N., Yoon J., Wat. Res. **33** (1999) 2110.

[3] Gomzi, Z., Kemijski reaktori, Hinus, Zagreb, 1998, str. 98-108.

**K10**

**JEDNAKONOŠCI SU POKAZATELJI ZAGAĐENJA  
OKOLIŠA TEŠKIM METALIMA**

**ISOPODA WOODLICE ARE INDICATORS OF HEAVY  
METAL ENVIRONMENTAL POLLUTION.**

**Maja BLANUŠA<sup>1</sup>, Romana MRKOVIĆ-MILIĆ<sup>2</sup> & Paula DURBEŠIĆ<sup>3</sup>**

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb<sup>2</sup>, Gradski ured za zdravstvo, rad i socijalnu skrb, Sanitarna inspekcijska Zagreb<sup>1</sup>; Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu<sup>3</sup>

Isopoda-jednakonošci su organizmi (člankonošci) koji žive na površini tla i hrane se organskim raspadnim produktima (detritus). Svrha rada bila je ustanoviti povezanost koncentracije olova i kadmija u tlu i u jednakonošcima. Odabранe su dvije lokacije za sakupljanje uzoraka u Hrvatskom Zagorju, jedna u šumi i druga na livadi kraj prometne ceste. Određeni su pH, organska tvar, olovo, kadmij, mangan, željezo, bakar i cink u tlu, te olovo i kadmij u jednakonošcima. Uzorci tla su ekstrahirani s 20%  $\text{HNO}_3$  nakon čega su metali određeni metodom atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) plamena uz  $\text{D}_2$  korekciju pozadine. Uzorci jednakonožaca su suho spaljeni na 450 °C i otopljeni u 4%  $\text{HNO}_3$ . Olovo i kadmij u jednakonošcima analizirani su elektrotermalnom AAS metodom. Rezulat su pokazali da postoji značajna razlika u masenim udjelima olova između dviju odabranih lokacija. Više olova nađeno je na livadi uz prometnicu nego u šumi ( $43,3 \pm 2,34$  prema  $34,6 \pm 0,97 \text{ mg/kg}$  suhe tvari; aritmetička sredina±standardna pogreška). Maseni udjeli olova u jednakonošcima bili su također značajno viši na lokaciji uz prometnicu nego u šumi ( $4,22 \pm 0,370$  prema  $2,40 \pm 0,192$ ). Maseni udjeli kadmija u tlu i jednakonošcima bili su, obrnuto, značajno niži uz prometnicu ( $0,180 \pm 0,011$  prema  $0,417 \pm 0,011$  u tlu i  $0,411 \pm 0,032$  prema  $0,757 \pm 0,080$  u jednakonošcima). Nađeno je da postoji pozitivna i značajna korelacija između masenih udjela olova ( $0,669$ ;  $P < 0,05$ ) i kadmija ( $0,438$ ;  $P < 0,01$ ) u tlu i jednakonošcima. Stoga je zaključeno da bi isopoda-jednakonošci mogli poslužiti kao dobri pokazatelji zagađenosti okoliša otrovnim metalima, olovom i kadmijem [1].

[1] Blanuša, M., Mrković-Milić, R., Durbešić P., Ecotoxicol. Environ. Safety **52** (2002) 198.

**UTICAJ SASTAVA ĐUBRIVA NA UNOS TEŠKIH  
METALA U POLJOPRIVREDNE KULTURE**  
**INFLUENCE OF FERTILIZER COMPOSITION ON INTAKE  
OF HEAVY METALS INTO AGRICULTURAL CROPS**

**Nusreta ĐONLAGIĆ<sup>1</sup>, Jasmina SADADINOVIĆ<sup>1</sup> & Snježana MIČEVIĆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet Tuzla, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla

<sup>2</sup>RGGF Tuzla, Univerzitetska 2, 75000 Tuzla

Ispitivanja bilansa teških metala predstavljaju regularnu praksu i spadaju u mjeru održivog ekološkog razvoja poljoprivrede. Praćenje sadržaja esencijalnih i ne-esencijalnih teških metala je bitno, jer intenzivan unos ovih metala (Cu,Zn,Cd, Pb i dr) u zemljište intenzivira mobilnost i prenos ovih metala putem lanaca ishrane do živih organizama. Praćen je unos teških metala (Cu,zn,Cd i Pb) u tlu sa primjenom đubriva sa različitim omjerom N,P,K. Analiziran je sadržaj metala u tlu prije agrotehničkog tretmana, nakon agrotehničkog tretmana i u kulturama : krompir i paradajz. Uzorci su analizirani primjenom AAS tehnike.

Sa porastom koncentracije đubriva, posebno fosfatnog, ustanovljen je povećan sadržaj metala, posebno Cd. Povećan sadržaj Cd u tlu je uvjetovao unos Cd u obje poljoprivredne kulture. Ustanovljene su relativno visoke vrijednosti koeficijenata prenosa ( $T_f$ ) za Cd i Pb. Dobiveni rezultati su pokazali da u uslovima primjene đubriva sa različitim omjerom N,P,K i pored povećanih sadržaja teških metala u tlu nakon primjene đubriva, kulture paradajza se ne mogu smatrati akumulatorima metala, dok su kultura krompira ukazale na značajan unos Cd i Pb. Bio-unos metala se može opisati slijedom : Zn>Cu>Pb>Cd.

Rezultati su pokazali da sastav tla i njegove karakteristike određuju mobilnost metala, te da je neophodan regularan monitoring teških metala u uslovima primjene različitih nutrienata, posebno kod kultura koje pokazuju tendenciju akumuliranja teških metala.

Dat je pregled uticaja humskih supstanci na mobilnost teških metala, kao i mogućnost primjene đubriva na ovoj osnovi u zamjenu za đubriva koja stimuliraju bio-unos teških metala.

[1] Alloway; Heavy metals in soils; Blackie;John Wiley&Sons, 1990.

[2] Chumbley, Unwin, Environmental Pollution, 1982,pp231

[3] Tyler, McBride; Plant Soil,64,1982,pp.259

[4] Ward,N.I; Environmental Analytical Chemistry; Blackie Academic Press, 1995.

**K12**

## **SANACIJA TLA I ZRAKA U TERMOENERGETSKOM POSTROJENJU TUZLA**

**SANATION OF AIR AND SOIL IN POWER PLANT TUZLA**

**Mirsad ĐONLAGIĆ<sup>1</sup>, MERIĆ Jusuf<sup>2</sup> & Nusreta ĐONLAGIĆ<sup>3</sup>**

1.Univerzitet u Tuzli, M.Fizovića br.6 ,75000 Tuzla, B&H

2.Termoelektrana Tuzla, 75000 Tuzla, B&H

3.Tehnološki fakultet Tuzla,Univerzitetska 8,75000 Tuzla, B&H

Termoelektrana Tuzla je najveći proizvodni kapacitet ove vrste u BiH. Nalazi se u neposrednoj blizini grada Tuzle. Pored postojeće industrije, danas je ovo najveći i najznačajniji industrijski kapacitet. Razvoj cjelokupne industrije na ovom prostoru nije bio praćen i adekvatnim mjerama ekološke zaštite. Dugogodišnje zagadivanje dovelo je i do određenih poremećaja ali je i konačno prisililo, rukovodeće ljudi ovog termoenergetskog postrojenja da poduzmu i adekvatne mjere u cilju smanjenja zagađenja okoline. Ono što je međunarodna zajednica zahtjevala kroz implice poštivanje ekoloških standarda potaknuto je i ugrađeno u strateške dokumente Termoelektrane Tuzla. Uporno i strpljivo je činjen svaki korak pa tako danas imamo sasvim podnošljivu i u traženim okvirima situaciju za razliku od katastrofalne situacije u 1990.godini. Ugradnjom zračnih filtera, kontrolom vodenih tokova u procesu proizvodnje i nizom drugih mjera, došlo je do drastične promjene u sastavu emisije polutanata, upoređujući 1999.godinu i 2000.godinu, što se i vidi u slijedećoj tabeli,

Tabela 1: Emisija polutanata u Termoelektrani Tuzla

Emisija	1990	2000	Odnos 1990/2000
SO <sub>2</sub>	73589 t/g	27974 t/g	38 %
NO <sub>x</sub>	12200 t/g	7260 t/g	60 %
CO	4591 t/g	1092 t/g	24 %
Čvrste čestice	17812 t/g	3864 t/g	21 %

Podaci se odnose na produkte koji su dobiveni spaljivanjem 4.809.772 tone uglja za godnu dana.

Postignuti rezultati su zadovoljavajući, te su omogućili da se u neposrednoj blizini, praktično uz proizvodni krug, uz suradnju sa Svjetskim Luteranskim savezom, izgrade i plastenici za uzgoj agrikultura. Prije početka proizvodnje i uz stalnu kontrolu kvaliteta zemljišta i konsultacije sa Poljoprivrednim fakultetom iz Sarajeva uklonjen je gornji sloj zemljišta i potom se pristupilo uzgoju određenih kultura.

[1] Energija i okolina; M.Đonlagić, N.Đonlagić, 1999.g, Univerzitet u Tuzli

[2] Program ekološke sanacije TE Tuzla, 2000.g.

[3] Projekt: Identifikacija uticaja na okolinu, Univerzitet u Tuzli 2000.g.

**RAZINE PCB U ZEMLJIŠTU UNUTAR TRAFOSTANICE  
110/35 KV U ZADRU**

**PCB LEVELS IN SOIL INSIDE ELECTROTRANSFORMER  
STATION 110/35 KV IN ZADAR**

**K13**

**Mladen PICER, Nena PICER & Ana ŠKRLIN**

Institut " Ruđer Bošković", Bijenička cesta 54, 10000 Zagreb

Područje krša Hrvatske obzirom na ugroženost tehnološkim, a naručito opasnim otpadom, zaslužuje posebnu pozornost zbog velike ekološke osjetljivosti. Na osnovi dosadašnjih istraživanja postoje konkretni dokazi da su tokom ratnih razaranja stradala elektropostrojenja u trafostanici 110/35 KV "Zadar", te su u okoliš prodri poliklorirani bifenili (PCB). PCB su skupina sintetskih aromatskih spojeva niske dielektrične konstante i visokog toplinskog kapaciteta, zbog čega se upotrebljavaju u zatvorenim sustavima kao dielektrik u transformatorima i kao impregnator za kondenzatore. [1]

Da bi se odredila koncentracija PCB, koji su nakon oštećenja kondenzatora prodri u tlo, u više navrata uzorkovano je i analizirano zemljište unutar trafostanice u Zadru. Uzorci su sakupljeni u tri navrata na različitim pozicijama s obzirom na udaljenost od pretpostavljenog izvora zagađenja. Uzimani su uzorci s površine t.j. od 0 do 5 cm dok je na određenom broju lokacija uziman i sloj s dubine 20-25 cm. Prvi uzorci tla sakupljeni su tijekom ljeta 1996. godine i pokazali su raspon razina PCB od od 0,173 – 204,8 mg kg<sup>-1</sup> (ppm) [2]. Daljnja istraživanja provedena su u srpnju 2001. (5 uzorka), i u svibnju 2002. (22 uzorka), te tijekom rujna 2002. godine (4 uzorka).

Budući da je na području trafostanice opaženo znatno onečišćenje polikloriranim bifenilima, u toku su opsežna istraživanja identifikacije kritičnog područja zagađenog PCB. U okviru međunarodnog projekta potporom Europske Komisije, u pripremi su opsežna hidrogeološka istraživanja kao i pokušna istraživanja bioremedijacije tla. [2,3].

- [1] Picer, M. (koordinator), Barišić, D., Drevencar, V., Fröbe, Z., Sekulić, B. i Soldo, M. Studija ugroženosti voda i pristup optimalnom rješavanju ratnih otpada na krškom području, Zagreb, IRB-ZIMO.(1996) 135.
- [2] Picer, M. i Picer N. Ratna razaranja i ugrožavanje vode na krškom području Hrvatske, *Hrvatska vodoprivreda*, 73, (1998) str. 10-15.
- [3] "Assessment of the Selected POPs (PCBs, PCDDs/F, OCPs) in the Atmosphere and Water Ecosystems from the Waste Materials Generated by Warfare in Area of Former Yugoslavia " (AOPSBAL) of European Commission" The fifth framework Programme (Call Identifier ICFP501A2PR02), Contract PLICA2 - CT2002-10007

**K14**

**UTJECAJ PEDOLOŠKIH SVOJSTAVA NA  
DJELOTVORNOST ULTRAZVUČNE EKSTRAKCIJE  
TRIAZINSKIH SPOJEVA IZ TLA**  
**INFLUENCE OF PEDOLOGICAL CHARACTERISTICS ON  
ULTRASONIC EXTRACTION EFFICIENCY OF TRIAZINE  
COMPOUNDS FROM SOILS**

**Sanja STIPIČEVIĆ<sup>1</sup>, Sanja FINGERL<sup>1</sup>, Mario SRAKA<sup>2</sup> &  
Vlasta DREVENKAR<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada , Ksaverska c. 2, Zagreb

<sup>2</sup>Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Svetosimunska c. 25, Zagreb.

Ultrazvučna ekstrakcija smjesom otapala aceton/n-heksan 2/1 predložena je kao djelotvoran postupak akumuiranja triazinskih herbicida i produkata njihove razgradnje iz tla [1]. Utjecaj pedoloških svojstava na djelotvornost ovog postupka ispitana je određivanjem klor-, metiltio- i metoksitriazinskih spojeva dodanih u osam poljoprivrednih površinskih tala (0-25 cm) i sedimenata (25-50 cm) različitih sadržaja organske tvari (1,59-4,11%), granulometrijskog i mineralnog sastava, pH vrijednosti (pH=4,70-7,74), sadržaja željezova i aluminijeva oksida i kapaciteta izmjene kationa (10,01-22,27 mmol/100 g). Ekstrakti tla/sedimenta analizirani su kapilarnom plinskom kromatografijom uz detektor selektivan za organske spojeve fosfora i dušika. Određivani spojevi bili su atrazin, didealkil-, deetil- i deizopropilatrazin, simazin, propazin, terbutilazin, cianazin, ametrin, prometrin, atraton i deizopropilatraton.

Pri masenim udjelima pojedinih spojeva od 100 do 200 ng g<sup>-1</sup> analitički povrati metoksitriazina deizopropilatrona i atratona (<1-49% i 32-78%, ovisno o tlu/sedimentu) bili su niži od povrata klor- (68-100%) i metiltiotriazina (65-103%). Za sve je spojeve djelotvornost akumuiranja bila najniža iz tla i sedimenta s najvišim sadržajem gline (61,8 i 53,0%) i visokim sadržajem organske tvari (2,72 i 4,11%). Linearnom regresijom analitičkog povrata spojeva i pedoloških svojstava uočena je značajna negativna korelacija između sadržaja organske tvari i povrata simazina, kao i između sadržaja gline i povrata didealkiliranog atrazina, deetilatrazina, atrazina, propazina i terbutilazina. Povrat ametrina i deizopropilatrona značajno je ovisio o pH vrijednosti tla/sedimenta, a slična je pozitivna korelacija, iako ne statistički značajna, uočena i za atraton. Značajna negativna korelacija  $pK_a$  vrijednosti i analitičkog povrata spojeva dobivena je samo u kiselim tlu i sedimentu pH vrijednosti 4,70 i 4,95. U takvim uvjetima ametrin, prometrin i atraton ( $pK_a=4,1-4,2$ ) mogu biti dijelom u kationskom obliku što, ovisno o kapacitetu izmjene kationa, može utjecati na njihovu sklonost sorpciji u tlu/sedimentu, a time i na djelotvornost ekstrakcije.

[1] Stipićević, S., Fingler S., Zupančić-Kralj, L., Drevenkar, V., 7th International Symposium Advances in Analytical Separation Science, Chromatography and Electrophoresis, Pörtschach/Wörthersee (Austria) 2002, Book of Abstracts, str. 129.

**UTJECAJ SVJETLOSNOG ONEČIŠĆENJA NA  
PROIZVODNJU KLOROFILA U BILJAKA  
LIGHT POLLUTION EFFECT ON CLOROPHYL  
PRODUCTION IN PLANTS**

**K15**

**Ivica CRLJENICA & Mate BEDALOV**

PMF – Fizički odsjek, Bijenička 32, Zagreb;  
Biskupijska klasična gimnazija "Don Frane Bulić", Split

U posljednje vrijeme se u svijetu sve više pažnje obraća na problem svjetlosnog onečišćenja. Da bi u potpunosti sagledali taj problem moramo spoznati sve posljedice koje uzrokuje. Jedan od značajnijih utjecaja je onaj na živi svijet, biljke u ovom slučaju. Budući da je tematika tek nedavno postala zanimljiva za istraživanja još uvijek nema preciznih podataka, dobivenih pokusom, koji kvantiziraju pojавu, već samo teorijskih nagađanja.

Cilj ovog pokusa je kvantizirati utjecaj svjetlosnog onečišćenja na biljke, a posebice na količinu klorofila u biljaka. Biljke koje su se koristile u pokusu su genetski jednake jedinke viseće pelargonije (*Pelargonium peltatum*). Kao pokazatelj stanja biljaka praćena je količina klorofila u listovima. Biljke su bile izložene utjecaju tri vrste osvjetljenja – živinoj žarulji, natrijevoj niskotlačnoj žarulji i žarulji s žarnom niti – koja su slična svjetlosnom onečišćenju koje nalazimo u prirodi. Biljke su bile izložene osvjetljenju kroz duži vremenski period. Osvjetljenje je vršeno u režimu koji simulira uvjete u prirodi, i u konstantnom režimu koji naglašava posljedice izlaganja biljaka umjetnom i stalnom osvjetljenju. Tokom perioda osvjetljavanja biljaka u pravilnim vremenskim intervalima su uzimani uzorci listova s biljaka. Na tim uzorcima vršena je kromatografija da bi se odredila relativna koncentracija klorofila u listovima. Podaci dobiveni kromatografijom digitalno su obradivani radi dobivanja što preciznijih rezultata.

Naši rezultati ukazuju na posljedice izlaganja biljaka svjetlosnom onečišćenju, kako kroz vremensku skalu, tako i kroz različite tipove svjetlosnog onečišćenja.

**K16**

**PRIZEMNI OZON U OSIJEKU**  
**BOUNDARY LAYER OZONE IN OSIJEK**

**Elvira KOVAČ<sup>1</sup>, Nenad KEZELE<sup>2</sup> & Tomislav CVITAŠ<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup>Pedagoški fakultet, Osijek, <sup>2</sup>Institut Ruder Bošković, Zagreb i

<sup>3</sup>Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

Prikazani su rezultati prvih mjerjenja volumnog udjela ozona u prizemnom sloju atmosfere na području Istočne Slavonije. Mjerilo se automatskim Dasibi (AH 1008) monitorom, koji radi na temelju apsorpcije UV zračenja, na sjevernom rubnom području grada Osijeka 50 metara iznad tla od travnja do listopada 2002. godine. Dobiveni podaci o satnim prosjecima udjela ozona analizirani [1] su uzimajući u obzir meteorološke podatke: prvenstveno smjer i brzinu vjetra. Najniže vrijednosti ispod 10 ppb izmjerene su u ranim jutarnjim satima (od 3 do 6 sati), a najviše do 65 ppb u poslijepodnevним satima (od 14 do 17 sati). Izmjerene vrijednosti tako ne prelaze graničnu vrijednost koncentracije ozona, niže su nego u Zagrebu [2,3] i zasad nije za očekivati da bi fotokemijsko onečišćenje zraka moglo uzrokovati probleme na području Osijeka.

- [1] T. Cvitaš, J. Jeftić, Analysis of Ozone Monitoring Data, *J. Math. Chem.* **8** (1991) 283-289.
- [2] T. Cvitaš, N. Kezele, L. Klasinc, I. Lisac, Tropospheric Ozone Measurements in Croatia, *Pure Appl. Chem.* **67** (1995) 1450-1453.
- [3] T. Cvitaš, N. Kezele, L. Klasinc, Boundary Layer Ozone in Croatia, *J. Atmos. Chem.* **28** (1997) 125-134.

**SPEKTRALNA ANALIZA DUGOROČNIH PODATAKA O  
PRIZEMNOM OZONU DOBIVENIH IZ MREŽE  
POSTAJA TOR-2**

**SPECTRAL ANALYSIS OF LONG-TERM BOUNDARY  
LAYER OZONE DATA FROM THE TOR-2 NETWORK**

**K17**

**Tomislav CVITAŠ, Nenad KEZELE & Leo KLASINC**

Institut Ruđer Bošković, P.O.Box 108, Bijenička 54, HR-10002 Zagreb

Metoda Fourierove transformacije (FT) primijenjena je pri analizi višegodišnjih podataka o prizemnom ozonu u atmosferi. Podaci o prizemnom ozonu u atmosferi dobiveni su višegodišnjim kontinuiranim mjeranjem ozona na postajama u okviru EUROTAC-TOR (Tropospheric Ozone Research) projekta. Upotrebljeni su podaci iz 12 evropskih postaja i načinjene su Fourierove transformacije (ukupnih podataka i za svaku godinu posebno), autokorelacijske funkcije i FT autokorelacijskih funkcija za svaku postaju. Kao što se moglo očekivati, jaki frekvencijski signali opaženi su pri periodama od jedne godine i od jednog dana. Pokazano je da je relativni intenzitet signala na periodi od jednog dana u korelaciji s intenzitetom lokalnog fotokemijskog onečišćenja zraka pri čemu je lokalno fotokemijsko onečišćenje kvantitativno je opisano tzv. "indeksom fotokemijskog onečišćenja".

Napravljen je i zajednički FT spektar za 7 postaja i na taj način je potvrđeno prisustvo zajedničkih "pseudo-perioda" u koncentracijama ozona. Ove pseudo periode nalaze se u području između 15 i 40 dana i najvjerojatnije su povezane s varijacijama u nekim meteorološkim parametrima.

**K18**

**ZRAČENJE BAZNIH POSTAJA I POKRETNIH  
TELEFONA**

**THE RADIATION OF RADIO BASE STATIONS AND  
MOBILE PHONES**

**Gorana LIPNJAK**

Ericsson Nikola Tesla d.d., 10000 Zagreb, Krapinska 45

Obzirom da se pokretni telefoni nose tik uz tijelo i koriste uz glavu, donose veliku zabrinutost za potencijalnu opasnost po zdravlje korisnika. Mnoga pitanja od strane korisnika postavljaju se proizvođačima pokretnе telefonije a i nezavisnim stručnim i znanstvenim organizacijama. Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) te međunarodna komisija za zaštitu od neionizirajućih zračenja (ICNIRP) dale su preporuke i standarde graničnih vrijednosti neionizirajućeg zračenja pokretnе telefonije. Kad je riječ o pokretnim telefonima, vrijednosti su dane u tzv. SAR vrijednosti u  $\text{W/kg}^2$  a kad se radi o baznim postajama, vrijednosti se izražavaju u gustoći snage tj u  $\text{W/m}^2$ . Te vrijednosti postavljene su široko kako bi se pučanstvo u potpunosti zaštito od bilo kakovog negativnog efekta na ljudsko zdravlje. Stručnjaci u korporaciji Ericsson desetljećima se bave proučavanjem radijskih valova i njihovim utjecajem na zdravlje čovjeka. Svi Ericssonovi proizvodi moraju u potpunosti zadovoljavati postavljene zahtjeve. Ispitivanja zračenja baznih postaja, postavljenih u kompaniji Ericsson Nikola Tesla pokazale su da je razina zračenja daleko ispod dozvoljenih granica preporučenih od WHO i ICNIRP.

**UTJECAJ ONEČIŠĆENJA ZRAKA NA SLIKE ČUVANE U  
DEPOIMA MODERNE GALERIJE U RIJECI**

**AIR POLLUTION EFFECTS ON THE PAINTINGS KEPT  
WITHIN MODERN GALLERY DEPOTS IN RIJEKA**

**K19**

**Ana ALEBIĆ-JURETIĆ & Duška SEKULIĆ\***

Zavod za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije, Krešimirova 52a, 51000 Rijeka

\*Moderne Galerija Rijeka-Muzej moderne i suvremene umjetnosti, Dolac 1, 51000 Rijeka

Utjecaj mikroklima izložbenih prostora muzeja na umjetnine koje se u njima čuvaju tek je nedavno postala tema sustavnih istraživanja. Među elementima mikroklima najveći značaj imaju temperatura, relativna vlaga te onečišćenje zraka u prostorijama koje je često povezano s onečišćenjem vanjske atmosfere. Plinoviti polutanti, poput dušikova dioksida, sumporova dioksida i vodikova sulfida mogu ubrzati koroziju i oštećenje boja i pigmenata. Ponašanje tih plinova odraz je njihove reaktivnosti:  $\text{SO}_2$  se lako gubi u reakcijama s unutarnjim površinama muzeja, dok je kod  $\text{NO}_x$  ta reakcija mnogo sporija. U odnosu na ova dva polutanta vodikov sulfid je najmanje reaktivn. Dodatni problem predstavljaju čvrste čestice, koje onečišćuju objekte, ali ima i nekih naznaka da promoviraju koroziju [1]. Da bi se utvrdio mogući utjecaj onečišćenja zraka na umjetnine koje se čuvaju u depoima Moderne galerije u Rijeci, izvršena je analiza vodene frakcije sloja «prljavštine» skinute sa 4 slike iz fundusa Galerije. Dvije su slike čuvane su u depou u sklopu Galerije u strogom centru grada od sredine sedamdesetih, odnosno početka osamdesetih (ali nam ranija povijest čuvanja nije poznata), dok su druge dvije bile u pomoćnom depou na lokaciji u širem centru grada od vremena nastanka, početkom devedesetih. Zajednička karakteristika svih analiza je dominacija kalcija i sulfata u odnosu na druge komponente. To je u skladu sa saznanjem da upravo kalcij i sulfat dominiraju u sastavu aerosola nađenih u unutarnjoj atmosferi muzeja, a potječe od trusenja zidova i ili reakcije sumporova dioksida s vapnencem. Ova se potonja reakcija dovodi u vezu s onečišćenjem vanjske i ili unutarnje atmosfere. Tome u prilog govori i suvišak sulfata u odnosu na kalcij nađen kod slika koje su u depou od sredine sedamdesetih ili početka osamdesetih kada je i onečišćenje vanjske atmosfere sumporovim dioksidom bilo maksimalno. Kod umjetnina koje su u pomoćnom depou čuvane od početka devedesetih, kad je i onečišćenje zraka sumporovim dioksidom znatno smanjeno, tog suviška nema, odnosno tu dominira kalcij (vjerovatno od vapnenačke građe same zgrade).

[1] Camuffo, D., Van Grieken, R., Busse, H-J., Sturaro, G., Valentino, A., Bernardi, A., Blades, N., Shooter. D., Gysels, K., Deutsch, F., Wieser, M., Kim, O., Ulrych, U., Atmos Environ, **35** (2001) S127-140.

**K20**

**UTVRĐIVANJE EKSPLOZIVNIH KARAKTERISTIKA  
PRAŠINE ŽITARICA**  
**DETERMINATION OF CEREAL CROPS DUST EXPLOSIVE  
CHARACTERISTICS**

**Snežana MIČEVIĆ, Jasminka SADADINOVIĆ & Jelena MARKOVIĆ**

Univerzitet u Tuzli, RGGF i TF, Ul. Univerzitetska 2 i 6, 75000 Tuzla

Prašina žitarica u određenim uslovima ima eksplozivna svojstva, koja najvećim dijelom zavise od granulometrijskog sastava i sadržaja inertnih komponenti u prašini. Cilj ovog rada je utvrđivanje eksplozivnih karakteristika smješe prašine kukuruza i uljane repice, koja se izdvaja pri transportu i skladištenju u silosima.

Utvrdavanje eksplozivnosti ove vrste prašine najčešće se vrši prema metodi pali-ne pali ili empirijskim metodama. Za egzaktno određivanje eksplozivnih karakteristika ove vrste prašine najpouzdanija je metoda "bombe", prema kojoj se utvrđuju svi parametri koji definisu jednu eksploziju. Utvrđivanje eksplozivnih karakteristika prašine žitarica vrši se u sferičnoj komori ili tzv. "bombi" zapremine 8 dm<sup>3</sup>.

Na bazi provedenih ispitivanja eksplozivnih karakteristika prašine nastale pri transportu i skladištenju kukuruza i uljane repice u silose u ovom radu, dobiveni su slijedeći rezultati:

- donja granica eksplozivnosti prašine ( $c_d$ ): 45 g m<sup>-3</sup>
- stohiometrijska koncentracija prašine ( $c_s$ ): 1000 g m<sup>-3</sup>
- maksimalni pritisak eksplozije ( $p_{\text{emax}}$ ): 8,55 bar
- maksimalna brzina širenja pritiska u jedinici vremena ( $(dp/dt)_{\text{max}}$ ): 217 bar s<sup>-1</sup>

Prema rezultatima istraživanja utvrđeno je da smješa prašine kukuruza i uljane repice, nastala u tehnološkom procesu skladištenja ovih žitarica u silose, pripada grupi jako eksplozivnih prašina. Ocijena je donesena na bazi normi prema kojima su prašine svrstane u pet kategorija, kako slijedi:

- |                       |   |
|-----------------------|---|
| - nije eksplozivna    | $(dp/dt)_{\text{max}} = 0 \text{ bar s}^{-1}$       |
| - slabo eksplozivna   | $(dp/dt)_{\text{max}} = 0,5 - 50 \text{ bars}^{-1}$ |
| - srednje eksplozivna | $(dp/dt)_{\text{max}} = 51 - 200 \text{ bars}^{-1}$ |
| - jako eksplozivna    | $(dp/dt)_{\text{max}} = > 200 \text{ bars}^{-1}$    |

**ODABIR PROCESA ZA UKLANJANJE ŽIVE  
IZ PRIRODNOG PLINA**

**THE MERCURY REMOVAL PROCESESS EVALUATION**

**K21**

**Zdravko ŠPIRIĆ\*, Marin HRASTE & Stanka ZRNČEVIĆ**

Fakultet kemijskog inženjrstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb; \*INA-Naftaplin,  
Šubićeva 29, Zagreb

Za uklanjanje žive iz ispusnih plinova energetskih i industrijskih postrojenja kao i iz prirodnog plina, dostupno je nekoliko (komercijalnih) procesnih rješenja. Ona se temelje na različitim postupcima: od uklanjanja žive podhlađivanjem i kondenzacijom, preko cijelog niza procesa separacije koji koriste selektivni adsorbent kao sredstvo pomoću kojega se uklanja živa te kemijskih procesa uklanjanja žive.

Mnogobrojni čimbenici izravno utiču na izlaznu koncentraciju žive iz procesne jedinice, tj. na djelotvornost procesa i kapacitet uklanjanja žive iz prirodnog plina (koncentracija žive u struji plina, prisustvo tekućih ugljikovodika, vode i drugih "nečistoća", npr.), pa time i na vijek i sigurnost rada separacijske jedinice.

Izbor separacijskog procesa «komplicira» činjenica što u prirodnom plinu dolazi do interakcije među pojedinim komponentama (onečišćenjima) što značajno otežava predviđanje učinkovitosti odvijanja procesa. Sve su to vrlo značajni elementi koji se moraju uvažavati i prosudjivati i pri odabiru procesa za učinkovito uklanjanje žive iz prirodnog plina prije njegove uporabe. Konačni odabir optimalnog postupka (procesa/adsorbenta) stoga se prvenstveno temelji na kritičkoj analizi značajki procesne sheme i procesnih uvjeta provedbe procesa, te zahtjeva koji osiguravaju učinkovitu primjenu u svakom konkretnom slučaju. Dakako da nije zanemariva niti troškovna komponenta, tj. troškovi ugradnje i provedbe procesa (upravljanja i nadzora), te održavanja, pri čemu se posebice ističu način i troškovi zbrinjavanja (regeneracije) zasićenog materijala koji sadrži živu. Štoviše, sve prihvaćeniji koncept održivog razvoja u kojem je gospodarenje otpadom dominirajuća značajka, ukazuje da troškovi odlaganja/obrade presudno utječu na odabir postupka za uklanjanje žive i treba ih kritički procijeniti u ranoj fazi projektiranja.

**K22**

**UTJECAJ TEMPERATURE I VREMENA TRAJANJA  
GLIKOLIZE PUR-PJENA NA SVOJSTVA GLIKOLIZATA**  
**EFFECT OF TEMPERATURE AND PUR-FOAM  
GLYCOLYSE REACTION TIME ON GLYCOLYSATE  
CHARACTERISTICS**

**Jasminka SADADINOVIĆ & Zoran ILIČKOVIĆ**

JU Univerzitet u Tuzli, Tehnološki fakultet, Univerzitetska ulica br.8, 75000 Tuzla

Poliuretanske (PUR) pjene se široko koriste u mnogim granama industrije. Zbog činjenice da tokom njihove proizvodnje, prerade a isto tako nakon upotrebe, nastaje velika količina poliuretanskog otpada nameće se potreba za njegovim zbrinjavanjem odnosno recikliranjem, kako zbog ekonomskih tako i zbog ekoloških i socioloških razloga. Danas su poznati različiti metodi recikliranja poliuretana, od tzv. fizičkih metoda, preko kemijskih, do spaljivanja i tzv. alternativnih metoda u koje spadaju piroliza i hidrogenacija.

Proces glikolize ovisi o različitim faktorima kao što su; temperatura, maseni omjer PUR/dekompozer, koncentracija i vrsta katalizatora, tip dekompozera, vrijeme trajanja, tip i sastav sirovine itd. U ovom radu je izučavan utjecaj temperature i vremena trajanja na proces glikolize i svojstva dobijenih glikolizata. Provodeni su eksperimenti na različitim temperaturama i to: 180, 190, 200, 210 i 220 °C, a zatim je vršena karakterizacija dobijenih glikolizata. Eksperimenti su izvođeni pri omjeru PUR/DEG od 1:1, te uz količinu dodatog katalizatora (NaOH) od 1% u odnosu na PUR. Ukupno vrijeme trajanja glikolize, pri svim provedenim eksperimentima je 4 sata. Do temperature od 180 °C pjena se jako teško otapa što je posljedica činjenice da je na tim temperaturama aktivnost katalizatora znatno smanjena. Na temperaturi od 180 °C se dobije nehomogen glikolizat, koji se razdjeljuje u dva sloja;(gornji-fleksibilni poliol i donji-aromatski poliol). Na temperaturama od 190–220 °C PUR- pjena se dobro otapa. Na kraju glikolize se dobije homogeni produkt, tamno smeđe boje, i koji ne pokazuje tendenciju razdjeljivanja. Vrijednosti OH-broja variraju u rasponu od najniže, na temperaturi od 200 °C koja iznosi 479.73 mg KOH/g, pa do najviše za temperaturu od 210 °C koja iznosi 499.59 mg KOH/g. Treba istaći da se sve vrijednosti OH-brojeva kreću oko vrijednosti standardnog poliola za tvrde pjene HP-7240 koji se proizvodio u Polihem-u Tuzla i koja iznosi 440±40 mg KOH/g.

Veća odstupanja postoje jedino kod glikolizata dobijenog na temperaturi od 180 °C. Vrijednosti viskoziteta dobijenih glikolizata pokazuju određene razlike s obzirom na temperature izvođenja glikolize. Najniža vrijednost viskoziteta glikolizata, se dobije kada se glikoliza izvodi na temperaturi od 200 °C i iznosi 238 cP. Rad na drugim temperaturama dovodi do dobijanja glikolizata sa povećanim viskozitetom. Vrijednosti viskoziteta aromatskog i fleksibilnog poliola koji se dobiju izvođenjem glikolize na 180 °C se značajnije razlikuju od navedenih vrijednosti. Kiselinski broj glikolizata ne ovisi o temperaturi izvođenja glikolize, bar kada su u pitanju temperature od 190 – 220 °C, i iznosi 0.0883 mg KOH/g, dok se razlikuje kod glikolizata dobijenog na temperaturi od 180 °C. Vrijeme trajanja glikolize ima značajan utjecaj na vrijednost OH-broja glikolizata, tako da produženje trajanja glikolize dovodi do smanjenja OH-broja, dok je viskozitet glikolizata sve veći što je duže vrijeme trajanja glikolize.

Iz dobijenih rezultata se kao najoptimalnija temperatura za izvođenje glikolize može uzeti temperatura od 200 °C, dok je najoptimalnije vrijeme trajanja 4 sata.

**KOMPOSTIRANJE DUHANSKOG  
OTPADA – MODELIRANJE PROCESA**  
**COMPOSTING OF TOBACCO WASTE – MODELING THE  
PROCESS**

**Nina HORGAS, Felicita BRIŠKI & Zorislav ĐAKOVIĆ\***

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

\* Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottieva 6, 10000 Zagreb

Procesom primarne obrade duhana zaostaju velike količine otpadnog materijala praškaste strukture koji sadrži visoku koncentraciju nikotina. Slično tome, u procesu prerade duhana, nastali otpadni materijal čine čestice duhanskog lista dodatno obogaćenog aromatima. Eluat tako nastalog duhanskog otpada sadrži vrijednosti koncentracije ukupnog organskog ugljika (TOC) koje uvelike premašuju maksimalno dopuštenu vrijednost od 200 mg/L, pa se duhanski otpad kategorizira kao tehnološki otpad i nije ga moguće odlagati na odlagališta bez prethodne obrade. S druge strane dobro je poznata i toksičnost nikotina, što ovu vrstu otpadnog materijala čini ujedno i opasnim otpadom [1].

U radu je istražen proces kompostiranja otpadaka duhana u laboratorijskim uvjetima. Proses je proveden u kolonskom reaktoru pri adijabatskim uvjetima. Cilj rada bio je smanjiti toksičnost duhanskog otpada, te utvrditi slaganje eksperimentalnih podataka s pretpostavljenim kinetičkim modelom navedenog procesa.

Određivanjem sadržaja nikotina prije i nakon procesa, utvrđeno je da je procesom aerobnog kompostiranja otpadaka duhana uklonjeno oko 80% nikotina.

[1] Civilini, M., Domenis, C., Sebastianutto, N., de Bertoldi, M., Waste Man .& Res. **15** (1997) 349 - 358.

**K24**

## **KOMPOSTIRANJE OTPADAKA HRANE U ŠARŽNOM REAKTORU**

### **COMPOSTING OF FOOD WASTE IN BATCH REACTOR**

**Ksenija PAPA, Felicita BRIŠKI & Zrinka ŠTULIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za industrijsku ekologiju, Sveučilište u Zagrebu, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

Aerobno kompostiranje je ubrzani proces biološke razgradnje organske frakcije čvrstog otpada djelovanjem mješovite kulture mikroorganizama, pri čemu se biorazgradljiva tvar prevodi u stabilni produkt sličan kompostu [1]. Za ispravno vođenje procesa kompostiranja potrebno je osigurati odgovarajući protok zraka, sadržaj vlage u supstratu i pravilan omjer ugljika i dušika [2].

Cilj ovog rada bio je provesti aerobno kompostiranje otpadaka hrane u šaržnim uvjetima u kolonskom reaktoru pri različitim protocima zraka ( $5, 7,5$  i  $10 \text{ dm}^3\text{h}^{-1}$ ), početnoj pH-vrijednosti 7,27 i temperaturi zraka na ulazu između 22 i 23 °C tijekom 14 dana. Rezultati istraživanja pokazali su da su najbolji rezultati postignuti pri protoku zraka od  $7,5 \text{ dm}^3\text{h}^{-1}$ . Najveća količina CO<sub>2</sub> se oslobođila tijekom prva četiri dana kompostiranja zbog intenzivne biokemijske aktivnosti mikroorganizama. Izmjeren je znatno smanjenje mase i volumena organskog otpada što upućuje da je kompostiranje prihvatljiv način zbrinjavanja biološki razgradljivog čvrstog otpada. Prednost reaktorskog sustava kompostiranja je u tome što se može spriječiti emisija štetnih plinova na izlazu iz reaktora, npr. uklanjanje CO<sub>2</sub> apsorpcijom ili adsorpcijom.

Rossov CTMI model je odabran za opis razgradnje organske frakcije prisutne u otpadu. Ovaj model pretpostavlja ovisnost nastajanja produkta CO<sub>2</sub> o optimalnoj temperaturi unutar reaktora. Na osnovi dobivenih vrijednosti ustanovljeno je da odabrani matematički model dobro opisuje proces kompostiranja u laboratorijskim uvjetima rada.

[1] White, P., Franke, M., Hindle, P., Integrated Solid Waste Management, Blackie Academic & Professional, London 1994, 200-229.

[2] Bari, Q.H., Koenig, A., Guihe, T., Waste Manage. Res. **18** (2000) 303.

**PROCESNA TEHNOLOGIJA U PLIVINOM POGONU  
AZITROMICIN VNS**

**PROCESS TECHNOLOGY IN PLIVA's AZITHROMYCIN  
MPS PLANT**

**K25**

**Andreja SCHMITZ & Ante RADIĆ**

Pliva d.d., pogon Azitromicin VNS, Prudnička c. 98, Prigorje Brdovečko

Azitromicin je makrolidni antibiotik namijenjen za proizvodnju lijekova.

Proizvodnja se temelji na Plivinom vlastitom proizvodnom postupku. Sadašnja proizvodnja azitromicina odvija se u pet faza.

Primjenom suvremenih tehničko-tehnoloških rješenja i organizacijom procesa u skladu s dobrom proizvođačkom praksom (GMP) u višenamjenskom postrojenju za proizvodnju Azitromicina u S.Marofu osigurana je maksimalna ekološka podobnost i usklađenost sa svim ekološkim zahtjevima i zahtjevima vezanim uz sigurnost i zaštitu na radu.

Kompletne tehnološke linije su zatvoreni sustavi, ručno se obavlja samo šaržiranje krutih sirovina i uzimanje uzorka pomoću uzorkivača. Vođenje i monitoring svih tehnoloških postupaka obavlja se automatski preko centralnog nadzornog sustava (DCS-a) koji uz to omogućuje i pohranu podataka o relevantnim procesnim parametrima. Tijekom procesa uzimaju se uzorci i obavlja kontrola zadanih parametara.

Pogon posjeduje sigurnosne nadzorne sustave: sustav plinodetekcije, vatrodojave, sustav kontrole pristupa, interni video nadzor, sustav interne mobilne komunikacije i sustave vatrozaštite.

U pogonu Azitromicin VNS napravljene su tehnološke linije za obradu matičnih lugova iz svih faza proizvodnje Azitromicina, koje se sastoje od postrojenja za regeneraciju otapala i postrojenja za obradu otpadnih voda. Regenerirana otapala se ponovo koriste u procesu proizvodnje.

Za slučaj ekscesa i iznenadnog zagađenja u Pogonu Azitromicin napravljene su zaštitne tankvane i ekscesni bazen za prihvrat opasnih kemikalija čime se spriječava mogućnost zagađenja okoliša u akcidentnim situacijama.

Oduši svih procesnih aparatura spojeni su na centralni uređaj za ispiranje plinova "scrubber" gdje se plinovi koji nastaju u procesu ispiru sa vodom prije ispuštanja u okolnu atmosferu. Obrada otpadnih plinova vodi se automatski.

Napravljena je klasifikacija krutog otpada. Kruti otpad se sortira kao sekundarna sirovina, papir, komunalni otpad i tehnološki opasni otpad.

Proizvodni postupci, postupci regeneracije otapala, obrade otpadnih voda, tretiranja procesnih plinova i zbrinjavanja krutog otpada konstantno se usavršavaju, čemu je cilj dodatno poboljšati kvalitetu rada pogona.

**K26**

**NOVE EKOLOŠKE OBRADE VISOKOG  
OPLEMENJIVANJA TEKSTILIIA PRIMJENOM  
MIKROVALOVA**  
**NEW ECOLOGICALLY ACCEPTED DP FINISHING  
METHODS WITH THE IMPEMENTATION OF  
MICROWAVES**

**Sandra BISCHOF VUKUŠIĆ, Drago KATOVIĆ & Ivo SOLJAČIĆ**  
Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilišta u Zagrebu, Pierottijeva 6, Zagreb

Noviji pristup primjene sredstva za obradu protiv gužvanja koja ne sadrže klasična sredstva na bazi formaldehida temelji se na primjeni ekološki povoljnih polikarboksilnih kiselina. Slijedeći alternativni pristup je primjena mikrovalne energije kojom se ubrzava proces esterifikacije, odnosno umrežavanja sredstva za obradu protiv gužvanja i celuloznog materijala. Za kvantitativnu analizu količine PCA vezane za tekstilni materijal, prethodno termički obrađenog klasično ili mikrovalovima, primjenjena je isokratska HPLC metoda. Utjecaj pojedinih apretura, kao i način termičke obrade na efekte obrade praćen je na obojadisanim tekstilnim materijalima i u tu svrhu su primjenjena slijedeća bifunkcionalna reaktivna bojila: C.I. Reactive Yellow 145, C.I. Reactive Red 195, C.I. Reactive Blue 221. Promjene obojenja na ispitanim uzorcima su pokazale da mikrovalni način termičke obrade ima veći utjecaj na dE vrijednost nego klasični način. Svi ostali efekti obrade dobiveni mikrovalnom kondenzacijom, prvenstveno kutevi oporavka, dali su bolje rezultate od klasične termičke obrade.

**UVODENJE STRATEGIJE ČISTIJE PROIZVODNJE U  
“PETROKEMIJA d.d.” TVORNICI GNOJIVA, KUTINA**

**IMPLEMENTATION OF CLEANER PRODUCTION  
STRATEGY IN “PETROKEMIJA d.d.” FERTILIZER  
COMPANY, KUTINA**

**Vladimir FRESL<sup>a</sup>, Goran ZOVKO<sup>a</sup> & Goran ROMAC<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Petrokemija d.d., Aleja Vukovar 4, Kutina

<sup>b</sup>Hrvatski centar za čistiju proizvodnju, Savska cesta 41/IV, Zagreb

Petrokemija d.d. Kutina je tvrtka koja proizvodi mineralna gnojiva i intermedijere potrebne za proizvodnju gnojiva. Petrokemija d.d. ima godišnju proizvodnju oko 1.200.000 tona gnojiva i jedini je proizvođač gnojiva u Hrvatskoj, a i jedan od najvećih u ovom dijelu Europe. Nažalost, nezaobilazni dio pri proizvodnji gnojiva je i utjecaj na okoliš tj. dolazi do emisija štetnih tvari u okoliš. Povodeći se težnjom da Petrokemija d.d. postane “Okolišno zdrava tvrtka” njeni zaposlenici čine sve napore da taj cilj i postignu. Tako se pored uvođenja standarda ISO 14001 (*Sustava upravljanja okolišem*), čiju predcertifikaciju “Petrokemija d.d.” uskoro očekuje, u svakodnevnu primjenu želi uvesti i metodologiju “Čistije proizvodnje” iz razloga što je ona u potpunosti kompatibilna sa standardom ISO 14001. Strategija “Čistije proizvodnje” razvijena je tijekom 90-tih kao potpuno novi pristup gospodarenju i zaštiti okoliša, a predstavlja sustavnu primjenu sprečavanja onečišćenja na izvoru. “Čistija proizvodnja” je stalna primjena sveobuhvatne preventivne strategije zaštite okoliša na procese, proizvode i usluge s ciljem povećanja efikasnosti i smanjenja rizika za ljude i okoliš. Za proizvodni proces, “Čistija proizvodnja” uključuje efikasnije korištenje sirovina i energije, uklanjanje otrovnih i opasnih tvari te smanjenje (redukciju) emisija i otpada na mjestu nastanka (izvoru) [1]. Primjenjujući metode i postupke “Čistije proizvodnje” u našoj tvrtki je generirano veći broj mjeru koje su obuhvatile smanjenje potrošnje energenata (prirodni plin, električna energija, ...) i smanjenje ispuštanja štetnih tvari u okoliš (emisije NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, F<sup>-</sup>, NO<sub>x</sub>, otpadne vode). Daljnjom analizom i vrednovanjem generiranih mjeru po kriterijima “Čistije proizvodnje” predložene mjere su podjeljene u tri kategorije. Tako smo dobili mjeru koje su se provere odmah bez potrebe za dodatnim ulaganjima, zatim mjeru koje zahtjevaju manja ulaganja i brzi povrat uloženih sredstava i mjeru koje zahtjevaju velika ulaganja sa dužim periodom povrata uloženih sredstava. Implementacijom odabranih mjer ostvarene su znatne uštede u utrošku energenata i sirovina, te time smanjena razina onečišćenja okoliša. Dobiveni ohrabrujući rezultati dovode do zaključka da je uvođenje strategije “Čistije proizvodnje” potreba današnjice kako bi se ostvarila obostrana korist za tvrtku i okoliš. “Čistija proizvodnja” donosi direktnu ekonomsku korist i smanjuje štetni utjecaj na okoliš postojećih tehnologija, što je u potpunosti na tragu ideje “održivog razvoja” za kojom se povodi i naša tvrtka.

[1] UNEP-ova definicija čistije proizvodnje: Priručnik iz čistije proizvodnje, HCČP, Zagreb, 2002., str. 10.

**K28**

**IPPC DIREKTIVA – NOVI PRISTUP REGULIRANJU  
ODNOSA INDUSTRIJE I ZAŠTITE OKOLIŠA**  
**IPPC DIRECTIVE – NEW APPROACH ON REGULATION  
BETWEEN INDUSTRY AND ENVIRONMENTAL  
PROTECTION**

**Goran ROMAC**

Hrvatski centar za čistiju proizvodnju, Savska cesta 41/IV, Zagreb

Svrha ovog rada je pregled najnovijih trendova u legislativi Europske zajednice iz područja odnosa industrije i zaštite okoliša, s ciljem sagledavanja obveza koje čekaju Republiku Hrvatsku nakon integracije u EZ.

IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) Direktiva Europske zajednice donesena 1996 godine (96/61/EC), određuje zahtjeve ili mјere koje se postavljaju pred industriju zemalja članica kako bi se spriječio ili umanjio opseg onečišćenja zraka, vode ili tla. Najvažniji cilj Direktive je postizanje visokog stupnja zaštite okoliša što je jedan od izvornih principa politike zaštite okoliša EZ.

U svojoj biti IPPC Direktiva se bavi minimiziranjem onečišćenja kroz integrativni pristup mјera prevencije i end of pipe rješenja. Trend porasta europske industrijske proizvodnje i potrošnje pokazuje sve znakove neodrživosti, što je najvažniji razlog zbog kojega je EZ krenula u donošenje ove Direktive. Direktiva sadrži osnovna pravila za izdavanje jedne integrirane dozvole, koja regulira cjelokupni utjecaj industrijskog postrojenja na okoliš (emisije u zrak, vodu, tlo, proizvodnju otpada, korištenje sirovina, energetsku efikasnost, buku, prevenciju ekoloških incidenta,...).

Pravila po kojima se izdaju integrirane dozvole bazirana su na konceptu primjene BAT (Best Available Techniques), koje su propisane za gotovo svaki industrijski sektor.

BAT podrazumijeva primjenu nazućinkovitije tehnike raspoložive u pojedinom sektoru sa ciljem postizanja visokog stupnja zaštite okoliša. Koristi se izraz tehnike umjesto tehnologije zbog šireg značenja jer u sebi sadrži i tehnologije i načine na koji se koriste. Definicija raspoloživosti u sebi sadrži ekonomsku i tehničku isplativost koja sagledava i troškove i prednosti primijenjenih tehnika.

U većini slučajeva primjena BAT podrazumijeva znatna poboljšanja u zaštiti okoliša, što je vrlo često skupo za tvrtke koje planiraju prilagoditi svoja postrojenja prema zahtjevima BAT.

Republika Hrvatska je zemlja kojoj je namjera i strateški cilj pridruživanje EZ. Shodno tome trebala bi pravovremeno započeti sa pripremama za usklađivanje relevantne nacionalne legislative sukladno zahtjevima IPPC Direktive. U tom procesu bilo bi vrlo korisno upoznati i industriju sa zahtjevima Direktive i BAT, kako bi tvrtke proaktivno djelovale i spremno dočekale buduće integriranje u EZ.

**SMANJENJE KONCENTRACIJE P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> U OBRAĐENOJ  
OTPADNOJ VODI PRIJE ISPUŠTANJA U RIJEKU  
ILOVU**

**K29**

**THE REDUCTION OF P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CONCENTRATION IN THE  
TREATED WASTE WATER BEFORE DRAIN INTO THE  
“ILOVA” RIVER**

**Igor LISAC**

Petrokemija d.d., Aleja Vukovar 4, Kutina

Na postrojenju *Fosforna kiselina* vrši se neutralizacija otpadnih voda i kiselina koje nastaju u procesu proizvodnje:

- silikofluorovodične kiseline (20-25 % mas.) koja nastaje kao nusprodukt u proizvodnji jake fosforne kiseline
- rashladne vode (cca 2000 mg/L F<sup>-</sup>) koja se koristi u proizvodnji jake fosforne kiseline
- kisele procesne vode (cca 5000 mg/L P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i 2000 mg/L F<sup>-</sup>) koja nastaje sedimentacijom suspenzije fosfogipsa (fosfogips nastaje kao nusprodukt u proizvodnji slabe fosforne kiseline, te se hidrulički transportira na odlagaliste)

Neutralizacija gore navedenih tvari vrši se 5-10 %-tnom otopinom hidratiziranog vapna pri pH=6 prema reakciji:



Talog nastao neutralizacijom taloži se u kazeti, a izbistrena voda se uz kontrolu specifičnih parametara (pH, F<sup>-</sup> i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ispušta u rijeku Ilovu (kontrolu vrše “Hrvatske vode” kao nadležna institucija).

Koncentracija fluorida i pH obradene (izneutralizirane) otpadne vode kreću se unutar dozvoljenih granica prema trenutno važećem dozvolbenom nalogu, dok koncentracija P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

ponekad prekoračava dozvoljene granice.

Stoga, su sa aspekta zaštite okoliša, tj. smanjenja opterećenosti rijeke Ilove sa P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a što je u skladu sa normom ISO 14001 (čiju predprosudbu Petrokemija d.d. uskoro očekuje), razmatrane dvije varijante:

- 1) vođenje neutralizacije s većom količinom vapna (pri pH=8,5)
- 2) taloženje P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u izneutraliziranoj otpadnoj vodi sa FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O kao taložnim reagensom

**K30**

**KONCENTRACIJA MANGANA U VODI AKUMULACIJE  
JEZERA BADOVCI**

**CONCENTRATION MANGAN IN THE WATER OF  
ACCUMULATIVE LAKE BADOVCI**

**Nexhat Daci, Selim Jusufi, Tahir Arbneshi & Agim Hasani**

Prirodoslovno Matematički Fakultet, Majke Tereze b.b., Priština

Ovaj rad ima za cilj određivanje koncentracije mangana u vodi akumulacijskog jezera Badovci, s kojeg se stanovništvo grada Prištine i okoline snabdjeva vodom. Na osnovi dosadašnjih istraživanja postoje dokazi da područje oko akumulacije sadrži minerale polimetalnog sastava u kojima određeni udio zauzimaju i minerali mangana. Iz ovoga proizlazi da i voda akumulacijskog sistema Badovci sadrži određenu količinu mangana u obliku ttopljivih soli  $Mn^{2+}$ .

Da bi se odredila koncentracija mangana, koji prirodnim dotokom dospjeva u vodu akumulacijskog jezera Badovci, u više navrata je uzorkovana i analizirana voda. Uzorkovano je po tri puta za svako godišnje doba u dva glavna dotoka (dotok iz pravca Gjilana i dotok iz pravca Mramora) i na deset mesta u samoj akumulaciji. Uzorci u samoj akumulaciji uzimani su na površini i na dubini od 5 – 25 metara.

Dobiveni rezultati pokazuju da koncentracija mangana u vodi akumulacijskog jezera je u rasponu od 0.0035 mg/L do 0.22 mg/L. Veće koncentracije mangana su opažene na dotoku iz Mramora (0.015 – 0.027 mg/L), a niske koncentracije na dotoku iz Gjilana (0.0035 – 0.005 mg/L), što odgovara konfiguraciji terena. Mjerenja uzoraka s različitim dubinama pokazala su porast koncentracija mangana s porastom dubine, tako da na 25 metara dubine ona iznosi 0.22 mg/L.

Budući da oksidacija  $Mn^{2+}$  iona s kisikom iz zraka teče relativno sporo, određena količina mangana ostaje u pitkoj vodi i nakon pripreme. Redukcijski uvjeti u podzemnim i površinskim vodama kao i u rezervoarima utječu na porast koncentracije mangana ovisno o pH vrijednosti. S obzirom na ove činjenice potrebno je odrediti koncentraciju mangana i nakon prerade vode za piće jer po preporuci EPA najveća dozvoljena koncentracija mangana z pitke vode iznosi 0.005 mg/L.

**UPRAVLJANJE ZAŠTITOM VODA U  
INA-INDUSTRIJI NAFTE, D.D.  
WATER PROTECTION MANAGEMENT IN INA-  
INDUSTRY NAFTE**

**K31**

**Dubravka BARNJAK, Tatjana TAFRA & Svea ŠVEL-CEROVEČKI**

INA-Sektor strateškog razvoja, istraživanja i investicija

Služba zaštite okoliša, zaštite zdravlja i sigurnosti

Korištenje voda u Republici Hrvatskoj dozvoljeno je pod uvjetima i u granicama određenim Zakonom o vodama. Svaki korisnik vode dužan je koristiti vodu na način i u količinama kojima se voda čuva od rasipanja i štetnih promjena njezinih svojstava.

Svojim aktivnostima u procesima pridobivanja, prerade i trgovine naftom i naftnim derivatima INA može utjecati na kakvoću voda. Stoga je u INI još 70-tih godina dvadesetog stoljeća u rafinerijskoj preradi izgrađen uređaj za obradu tehnoloških otpadnih voda, prvi u ovom dijelu Europe.

Osnova za pravilno i sustavno upravljanje zaštitom voda u INA-Industriji nafte, d.d. su katastar emisija onečišćujućih tvari u vodu i praćenje troškova vodopravnih naknada.

Katastar emisija onečišćujućih tvari u vodu uspostavljen je 1997. godine, a sadrži podatke o vrsti otpadnih voda, ocjenu kakvoće i toplinsko opterećenje otpadne vode te vrstu i količinu emisije onečišćujućih tvari u vode.

U INI se naplaćuju tri vrste vodopravnih naknada: naknada za korištenje voda, naknada za zaštitu voda i slivna vodna naknada.

U ovom radu biti će prikazani rezultati obrade prikupljenih podataka o emisiji onečišćujućih tvari u vode i troškovima vodopravnih naknada u INI za razdoblje od 1996-2001. godine.

XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.

## ELEKTRONEGATIVNOST ELECTRONEGATIVITY

**Petar VRKLJAN**

\*XVIII gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb

U nastavi kemije elektronegativnost se povezuje s imenom Linusa Paulinga. Međutim, on u svom klasičnom radu nije definirao elektronegativnost, i to s pravom, jer je elektronegativnost dio kemijske misli još od vremena Berzeliusa.<sup>1</sup> Pauling je predložio termokemijsku metodu, pomoću koje je mogao pripisati nemetalima vrijednosti elektronegativnosti. Zbog računanja iz energije veza njegova skala elektronegativnosti nema vrijednosti za plemenite plinove.

Robert Mullikan je postavio dvije stvari: a) definiciju  $(E_A + I_A)/2$ , gdje su  $I_A$  i  $E_A$  energija ionizacije od A i  $A^-$  i b) da je elektronegativnost atomski parametar.<sup>2</sup>

Elektronegativnost je prosječna energija ionizacije valentnih elektrona.<sup>3</sup> Učenici je mogu izračunati iz energija ionizacije valentnih elektrona (danih u MJ mol<sup>-1</sup>) dobivenih fotoelektronskom spektroskopijom prema sljedećim jednadžbama:

1) Za atome s i p bloka:  $\chi = (m \varepsilon_s + n \varepsilon_p) / (m + n)$

2) za elemente d bloka:  $\chi = (m \varepsilon_s + n \varepsilon_p) / (m + n)$

gdje su m i n brojevi elektrona, a ε energije ionizacije s, p i d elektrona.

Dobivene vrijednosti pomnožene s 1,82 daju dobro slaganje s Paulingovom skalom.

Na temelju rednog broja i elektronegativnosti (učenici mogu) moguće je načiniti periodni sustav elemenata. Ukoliko je to učinjeno dosljedno, tako da prvi član u skupini ima najveću elektronegativnost tablica neće izgledati kako smo navikli.

Elektronegativnost je nepotreban pojam. Za kvalitativno razmatranje dovoljan je efektivni naboj, a za kvantitativno energija ionizacije i/ili veličina atoma (atomski radijusi).<sup>4</sup>

1) Pauling L., *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3570–3582.

2) Mullikan R. S., *J. Chem. Phys.* **2** (1934) 782–793.

3) Allen L. C., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9003–9014.

4) Sanderson R. T., *J. Chem. Educ.* **65** (1988) 112 – 118.

**L2**

## **IZRAČUNAVANJE VALNE DULJINE RENTGENSKOG ZRAČENJA**

### **X-RAY WAVELENGTH ESTIMATION**

**Petar VRKLJAN<sup>1</sup> & Maja DEVČIĆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>XVIII gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb

<sup>2</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, HR-10000 Zagreb

Iskoristili smo jednu priču za kreiranje malog projekta. Opisani miniprojekt pogodan je za vrednovanje znanja i sposobnosti.

Priča počinje u Uppsalu u laboratoriju K. M. Siegbahna, koji je dobio Nobelovu nagradu za određivanje valih duljina X-zraka. Siegbahn je predložio E. Bäcklinu da izmjeri valne duljine Comptonovom metodom i usporedi ih s njegovim [1]. Bäcklinovi rezultati nisu se slagali sa Siegbahnovim. Tražeći pogrešku Bäcklin je morao provjeriti radeove petorice nobelovaca. Pogrešku je pronašao u glasovitom Millikanovu pokusu s kapljicom ulja.

Učenici su pomno pripremani za zadatok, jednako u znanju kao i u odgoju za taj pristup. U ovom miniprojektu učenici rabe rezultate svojih pokusa i literaturne podatke. Sami izvode Braggovu jednadžbu.

Miniprojekt slijedi Bäcklinovo provjeravanje rada nobelovaca.

1. Siegbahn je izračunao  $d(2\ 0\ 0)$  za NaCl iz gustoće NaCl i pretpostavke W. Barlowa o strukturi NaCl.
2. W. L. Bragg izveo je jednadžbu odnosa  $d, \lambda, \theta$  koju će izvesti i učenici.
3. Avogadrova konstanta izračunavala se iz rezultata elektrodepozicije i jediničnog električnog naboja.
4. U zadatku se rabi samo rezultat Millikanovog pokusa.

Učenici rješavaju sljedeće zadatke:

1. Koji je broj jedinki NaCl u elementarnoj čeliji?
2. Izračunati  $d(2\ 0\ 0)$  iz volumena čelije.
3. Izračunati masu čelije.
4. Izračunati Avogadrovu konstantu iz prirasta mase katode, jakosti struje, vremena i jediničnog naboja.
5. Izvod Braggove jednadžbe.
6. Izračunati valnu duljinu iz rezultata prethodnih zadataka i kuta sjaja odčitanog iz spektra.

Za izradu svakog zadatka određeno je vrijeme. Nakon isteka vremena rad se prekida, učenici dobivaju rješenja, uspoređuju ih i upisuju predviđene bodove i potrebna točna rješenja za nastavak rada. Na kraju zbrajaju bodove i sami se ocjenjuju prema pripremljenom obrascu.

[1] Bassow, H., Journal of Chemical Education **68** (1991)273-274.

**ISTRAŽIVAČKI MINIPROJEKT I EVALUACIJA  
ZNANJA I SPOSOBNOSTI**  
**RESEARCH MINIPROJECT AND EVALUATION OF  
KNOWLEDGE AND ABILITIES**

**L3**

**Petar VRKLJAN\*, Nenad JUDAŠ# & Helena PETER\***

\*XVIII gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb

#Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemski odjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, 10 000, Zagreb, RH

Ovaj miniprojekt kreiran je s ciljem određivanja znanja te sposobnosti i vještina učenika. Može biti izведен kao grupni ili individualni rad u redovnoj nastavi, no u praksi je dosad izведен samo kao grupni.

Sam miniprojekt kreiran je kao niz međusobno nadopunjajućih zadataka i pokusa. U prvom koraku potrebno je odrediti empirijsku i molekulsku formulu nepoznatog spoja. Potom, na temelju molekulske formule, treba pretpostaviti moguće pripadajuće vrste spojeva. Slijedi pokus čiji rezultat ograničava izbor samo na aldehide i ketone. Nakon pokusa valja nacrtati strukturne formule svih odgovarajućih aldehida i ketona. Slijedi drugi pokus čiji rezultat eliminira aldehide i sužava izbor na tri ketona. Treći pokus eliminira jedan od ketona. Konačno rješenje daje usporedba molekulskih struktura preostalih ketona s <sup>1</sup>H-NMR spektrom nepoznatog spoja.

Učenici nakon svakog koraka miniprojekta provjeravaju svoj učinak i bilježe ostvarene bodove. Na kraju na temelju ostvarenih bodova utvrđuju svoju ocjenu. Profesor bez provjere upisuje ocjenu u imenik. Praksa je pokazala da učenici ne varaju. Tome je jedan od glavnih razloga njihova motivacija. Sami određuju svoj uspjeh – doslovno i preneseno.

Za ovu provjeru znanja učenici su pomno pripremani. Sama priprema je vrlo složena. S jedne strane učenici su upućeni u traženje podataka, a težište je postavljeno na operativno znanje. S druge strane odgajani su poštено prikazivati rezultate istraživanja (etička načela su u samom temelju znanosti).

Za razumijevanje kemije bitno je makro promjenu tumačiti na molekulskoj razini i istovremeno ju, na istoj razini, opisati odgovarajućim simboličkim jezikom. Stoga su u miniprojektu uključeni i pokus i pismeni rad.

**L4**

## **CU<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>, ČVRSTI ELEKTROLIT CU<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>, A SOLID ELECTROLYTE**

**Petra PRGOMET<sup>&</sup> & Petar VRKLJAN<sup>\*</sup>**

<sup>&</sup>V. gimnazija, Kliačeva 1, 10 000 Zagreb, RH, e-mail: jelencic-prgomet@zg.tel.hr

<sup>\*</sup>XVIII gimnazija, Mesićeva 35, Zagreb

Cilj ovog miniprojekta je sinteza bakrovog(I) tetrajodomerkurata(II) i istraživanje ovisnosti električne provodljivosti njegove čvrste faze o temperaturi. Ovaj istraživački miniprojekt izведен je u okviru vannastavnih aktivnosti.

**POKUS:**

U staklenu cjevčicu, između dvije bakrene elektrode, umentut je prah Cu<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>. Otpornost uzorka mjerena je ommetrom (do 10 MΩ). Pri sobnoj temperaturi otpornost iznosi približno 9 MΩ. Zagrijavanjem uzorak mijenja boju. Iznad 67 °C otpor uzorka iznosi približno 0,5 MΩ.

Bakrov(I) tetrajodomerkurat(II) je termokromatski spoj koji reverzibilno mijenja boju promjenom temperature. Temperatura pri kojoj dolazi do promjene boje određena je hlađenjem uzorka na vodenoj kupelji.

**SINTEZA Cu<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>:**

1. U čašu od 150 mL uliveno je 60 mL destilirane vode i dodano 5 mL 0,5 M vodene otopine CuSO<sub>4</sub>, 6 mL 1 M vodene otopine KI i nekoliko kapi 6 M octene kiseline. Nastao je talog bakrovog(I) jodida.
2. Odmjereno je 0,2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> i otopljeno u 10 mL destilirane vode. Otopine je, uz miješanje, dodana matičnoj otopini i talogu CuI.
3. U čašu od 250 mL uliveno je 25 mL 0,05 M vodene otopine Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3 mL 1 M vodene otopine KI i 10 mL destilirane vode. Tome je dodana otopina priređena pod 2. Nastaje crveni talog Cu<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>.
4. Nastala smjesa zagrijavana je i miješana 20 minuta magnetskom miješalicom pri temperaturi malo nižoj od vrelišta. Nastao je smeđi talog Cu<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>.
5. Talog je otfiltriran, ispran acetonom i osušen u eksikatoru.

Promjenu boje i provodljivosti moguće je objasniti promjenom kristalne strukture. Iznad temperature faznog prijelaza Cu<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub> pokazuje ionsku vodljivost. Mali kationi putuju od jedne do druge tetraedarske šupljine kroz oktaedarske šupljine.

**G. ROSSINI, W. TELL I H. LANDOLT**  
G. ROSSINI, W. TELL & H. LANDOLT

**L5**

**Marko ČRNELČ\***, Petar VRKLJAN\* & Nenad JUDAŠ<sup>#</sup>

\*XVIII. gimnazija, Mesićeva 35, 10000 Zagreb

<sup>#</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemski odjel, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, 10 000, Zagreb, RH

Satne (*eng. clock*) reakcije popraćene su naglom promjenom boje. Vrijeme promjene boje ovisno je o počenim koncentracijama otopina. Za ovu vrstu reakcija predlažemo naziv *reakcije budilice*, namjesto naziva *kemijski sat*.

Cilj ovog miniprojekta bio je uskladiti kinetiku Landoltove reakcije budilice s javljanjem zvuka roga u uvertiri Rossinijeve opere „Wilhelm Tell”. Prvi dio zadatka bio je istražiti ovisnost brzine Landoltove reakcije budilice o koncentracijama kalijevog jodata i natrijevog hidrogensulfita. Početne koncentracije otopina  $\text{KIO}_3(\text{aq})$  i  $\text{NaHSO}_3(\text{aq})$  odabrane su nasumično. Drugi dio zadatka bio je odrediti vremenske periode javljanja roga u uvertiri. U konačnici je trebalo prirediti seriju otopina odgovarajućih koncentracija tako da nakon njihovog miješanja do promjene boje dolazi sukladno s javljanjem roga. Da bi uspješno riješio zadatak učenik je odlučio ispitati kako red reakcije ovisi o koncentracijama jodata, hidrogensulfita i kiseline. Osim ovih parametara, važnih za rješenje zadatka, odredio je i energiju aktivacije. Tijekom rada učenik je jednu vrstu podataka pretvarao u drugu (tablično → grafičko → algebarsko). Za konačni uspjeh pokusa izrazito je važno vrlo precizno odrediti koncentracije potrebnih otopina, a također i vrlo precizno prirediti same otopine. Za pokus su potrebne: vodena otopina kalijevog jodata,  $c(\text{KIO}_3) = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  i kisela vodena otopina natrijevog hidrogensulfita,  $c(\text{NaHSO}_3) = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ . Kisela vodena otopina hidrogensulfita priređena je na sljedeći način: 2,000 g škroba otopljeno je u 500,0 mL vruće destilirane vode, u hladnoj škroboj otopini otopljeno je 0,3650 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , dodano je 5,00 mL sumporne kiseline,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 6,000 \text{ mol L}^{-1}$  i destilirana voda do konačnog volumena 1,000 L. Volumeni izvornih otopina koje valja pomiješati dani su u tablici.

Otopina	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$V_7$	$V_8$	$V_9$	$V_{10}$
$\text{KIO}_3$	50	47	45	42	39	36	34	32	29	27
$\text{NaHSO}_3$	50	47	45	42	39	36	34	32	29	27

Ukupni volumeni svih sustava nakon miješanja iznose 100,0 mL. Stoga izvornim otopinama valja dodati odgovarajući volumen destilirane vode. Za pokus je potrebno odabrati pomoćnike, koji će poslušati odabrani dio uvertire (10-tak sekundi prije javljanja roga) i s njima dogоворити trenutak kada treba pomiješati otopine. Pokus je uspješno izведен nekoliko puta pred većim auditorijima (Županijski susret iz kemije, Sekcija za obrazovanje HKD-a i Otvoreni dani škole).

**L6**

**ISTRAŽIVAČKI MINIPROJEKT U REDOVNOJ  
NASTAVI**  
**RESEARCH MINIPROJECT IN THE CLASSROOM**

**Petar VRKLJAN\* & Nenad JUDAŠ<sup>#</sup>**

\*XVIII gimnazija, Mesiceva 35, Zagreb

<sup>#</sup>Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, 10 000, Zagreb, RH

Učeničke istraživačke miniprojekte<sup>1</sup> moguće je izvoditi u vannastavnoj aktivnosti, izbornoj ili redovnoj nastavi. To mogu biti učenički radovi u okviru Susreta i natjecanja PZM, maturalni radovi i zadaci za provjeru znanja, sposobnosti i vještina.

Miniprojekte u redovnoj nastavi moguće je uspješno izvesti u *blok* satovima (90'). Ovo vrijeme omogućuje učenicima izvesti kvalitativne i kvantitativne pokuse, obraditi rezultate mjerenja i na temelju njih zaključivati. Uvođenje miniprojekta u redovnu nastavu podiže njenu kvalitetu, a iskustvo pokazuje da tome još dodatno doprinosi samobodovanje i samoocjenjivanje učenika. Svaki nastavnik može kreirati vlastiti miniprojekt na temelju svojeg iskustva i ideja, ili na temelju već objavljenog. Miniprojekt je moguće razviti iz običnog pokusa.

**Primjer:** *Mjerenje debljine Al-folije* – miniprojekt kreiran na temelju reakcije HCl i Al.

Cilj ovog miniprojekta je, između ostalog, primjena stehiometrije, koju bi ionako trebalo učiti na temelju pokusa. **Opis:** U epruvetu staviti malo aluminija i uliti nekoliko mililitara 20 % vodene otopine HCl. **Opažanje:** Nastaju mjehurići. **Pitanja:** Što znače mjehurići? Koji je to plin? Koliko je nastalo vodika? Je li moguće izmjeriti volumen nastalog vodika? Je li moguće povezati volumen nastalog vodika i masu izreagiralog aluminija? O čemu ovisi volumen nastalog vodika? Kako algebarski izraziti odnos volumena, tlaka i temperature plina? Koja je veza između mase aluminija i njegovog volumena? Koji je odnos volumena i debljine aluminijске folije? **Problemski zadatak:** Kako odrediti debljinu aluminijске folije bez uporabe mikrovijaka i sličnih stvarčica? Učenici predlažu rješenje. Postavljaju aparatuру. Promatraju reakciju, mjere volumen vodika, očitavaju tlak i temperaturu. Ispisuju definicijske jednadžbe i jednadžbu kemijske reakcije. U konačnici obrađuju rezultate mjerenja i izračunavaju rješenje problemskog zadatka.

Pri kreiranju miniprojekta bitno je osmisliti problemski zadatak, koji uključuje postavljanje hipoteze, eksperimentalni dio i obradu rezultata mjerenja. Za izvođenje miniprojekta u redovnoj nastavi potrebna je temeljita priprema učenika. U toj pripremi veliku pomoć mogu pružiti edukacijski Internet sadržaji poput projekta HPD-a *E-škola*<sup>2</sup> koji dodatno angažira učenika i predstavlja koristan način provođenja slobodnog vremena.

1) Ljubić I., Weihnacht Z. i Vrkljan P., Istraživački miniprojekt u učenju kemije, XIV. Skup hrvatskih kemičara, Knjiga sažetaka, Zagreb, RH, 1995, str. 414.

2) Meštrović E. i Judaš N., *School Model for New Millennium – Croatian Project of E-School*, 16<sup>th</sup> International Conference on Chemical Education, Budapest, (2000).

**IZRADA PROJEKTA - MULTIDISCIPLINARNI  
PRISTUPU NASTAVI KEMIJE**  
**TO MAKE A PROJECT - MULTIDISCIPLINARY  
APPROACH TO CHEMICAL EDUCATION**

**L7**

**Maša MATIJAŠ & Ivo BORČIĆ**

Veleučilište u Splitu - Odjel kemijske tehnologije, Livanjska 5 / III, HR - 21000 Split

Svrha ovog projekta je da naučimo studente kako učiti, da se nauče komunicirati, da se znaju informirati i primijeniti dobivene informacije, da se nauče pismeno i oralno izražavati, te da nauče kreativno razmišljati.

Cilj ovog projekta je dobivanje etanola iz rogača. Mi smo zbog lakšeg praćenja nastave, projekt podijelili u tri podprojekta:

- dobivanje šećernog sirupa iz rogača i identifikacija šećera u tom sirupu
- dobivanje fermentabilnih šećera i njihovo odvajanje radi pripreme osnovnog sirupa za fermentaciju
- fermentacija šećera i dobivanje etanola

Metoda nastave bazira se na dijalogu, tj. aktivnom sudjelovanju studenata u projektu. Tijekom predavanja postavljaju se pitanja o svim problemima, te se odmah pokušavaju dati odgovori na način da se uključe svi studenti. Kod ovog dijaloga, uz moderatora koji koordinira projektom, sudjeluju i nastavnici iz odgovarajućih predmeta, da sa svojim znanjem pomognu studentima da uspješno dođu do zajedničkog rješenja.

Organizacija nastave sastoji se od:

1. stvaranje timova i odabir voditelja tima - prvi korak u svakom uspješnom projektu je odabir i organizacija tima. Timovi se odabiru ili metodom slučajnog odabira ili u dogovoru sa studentima. Studenti među sobom odabiru voditelja tima.
2. upoznavanje sa informacijama - studenti se upoznaju sa pojmom informacija, sa izvorima informacija, te zašto su one potrebne
3. dizajn procesa, tj. plansko osmišljavanje neke ideje da bi se ona pretočila u određeni događaj, tj. cilj. Pri tome imamo pet osnovnih koraka:
  - definiranje problema - njega ćemo definirati tako da postavljamo pitanja, a to dovodi do gore spomenutog dijaloga
  - planirana potraga za rješenjem
  - analiza, modeliranje i sinteza
  - procjena
  - primjena

Ovakav vid nastave su studenti vrlo dobro prihvatili, već su došli do prvih rezultata, a njihove konačne rezultate, kao i njihova razmišljanja dobit ćemo na kraju projekta.

## L8

# SINTEZA BAKROVIH KOMPLEKSA IZ METALNOG BAKRA

## SYNTHESIS OF COPPER COMPLEXES FROM ELEMENTAL COPPER

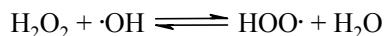
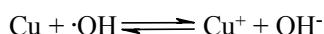
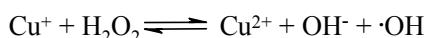
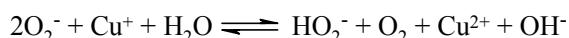
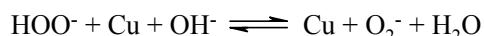
**Antun KUČAK & Petar BALOG**

Rudarska i kemijska škola, Hallerova aleja 3, 42 000 Varaždin

Predstavljen je laboratorijski pokus koji učenicima ukazuje na mogućnost izravne sinteze metalnih kompleksa iz bakrene žice. Izravna sinteza  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  i  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  kompleksa u vodenoj otopini iz bakrene žice ilustrira oksidacijska svojstva alkalne otopine vodikovog peroksida. Pokus pokazuje i razlaganje vodikovog peroksida uslijed katalitičkog djelovanja bakrovih kompleksa. Naposljetku, učenici mogu naučiti da je direktna oksidacija metalnog bakra u alkalnoj otopini vodikovog peroksida učinkovit i relativno nov pristup sintezi ovih i drugih bakrovih kompleksa.

Direktna sinteza koordinacijskih spojeva posjeduje mnoge prednosti pred standardnim reakcijama zamjene liganada. Koriste se metali kao izvor kationa, isključeni su svi neželjeni ioni u otopini, dobiveni je produkt visoke čistoće, koristi se metal koji je po cijeni koštanja znatno jeftiniji od soli tog metala.

Većina direktnih sinteza zahtijeva posebne uvjete reakcije jer je brzina otapanja metala vrlo niska. Brzina otapanja ovisna je o strukturi metala, temperaturi, otapalu, kao i o prisutnosti kisika ili drugih oksidansa u otopini. Bakar se u vodenoj otopini amonijevog hidroksida oksidira vrlo sporo. U ovom pokusu alkalna otopina  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalizira oksidaciju bakra. Nije razjašnjen precizan mehanizam oksidacije, no pretpostavlja se da hidroperoksilni ion napada površinu metala.



**ZANIMLJIVI KEMIJSKI POKUSI**  
SOME INTERESTING CHEMICAL EXPERIMENTS

**L9**

**Mara HUSAIN, Josip RAZUM & Zlatko STIĆ**

Kemijska i geološka tehnička škola, Ulica grada Vukovara 269, Zagreb

Psihologija nas uči da je vlastita aktivnost najvažniji čimbenik učenja. Želimo li učenike aktivirati i omogućiti im logično i racionalno učenje kemije, trebamo kod njih izazvati zanimanje. Nudimo vam nekoliko pokusa koji su svojom dinamikom i promjenama boja izazvali zanimanje naših učenika.

Ove pokuse smo skupljali tijekom više godina, a neki su nastali spontano u našim laboratorijima. Neke od njih izvodimo učenicima na početku školovanja u našoj školi, a onda ih oni sami izvode na raznim priredbama u našoj školi da bi fascinirali uzvanike.

Među pokusima su neki dobro poznati: Lula mira, Crna zmija, Kako pretvoriti vodu u vino. No ima i novih: Liberalna boca, Kemijski barometar, Kup KGTŠ...

**L10**

**ZLATNO ZRNO KUKURUZA  
GOLDEN CORN SEED**

**Zlatko STIĆ, Sonja RUPČIĆ-PETELINC & Zorica POPOVIĆ**

Kemijska i geološka tehnička škola, Ulica grada Vukovara 269, Zagreb

Na svinjogojskoj farmi tvornice Gavrilović, osamdesetih godina dvadesetog stoljeća, ugibali su praščići. Ustanovljeno je da su hranjeni kukuruzom koji nije bio dobro skladišten; pokisnuo je i prokljao.

Ova priča je dala ideju za istraživanje zrna kukuruza. Tijekom vremena, poput mreže, povezao je ovaj istraživački projekt više generacija naših učenika.

Počelo je 1997. godine analizom kukuruzova ulja i određivanja jodnog broja. Zatim je određivan jedni broj kukuruza koji je klijao od jedan do pet dana. Tada se rodila ideja da se istraži, u kojoj se vegetacijskoj fazi, počinje stvarati ulje u kukuruznom zrnu. To nije bilo baš jednostavno jer se proces događa ljeti, kad škola ne radi. Ipak, pomoglo je duboko zamrzavanje. Klipovi su brani svakih četrnaest dana sve do zrenja.

Dobiveni su zanimljivi podaci, a istraživački projekt zahtjevao je različite instrumente i metode. Korišten je Soxhletov aparat, UV-spektrofotometar, mikroskop i kamera. Pri određivanju jodnog broja korištene su volumetrijske metode. Surfalo se i Internetom u potrazi za sličnim analizama. Povezana je nastava biokemije i fizikalne kemije, a maturalni radovi su mali istraživački projekti na kojima radi više učenika; svaki svoj dio.

**KEMIČARI MOGU POKUŠATI DEMISTIFICIRATI  
DROGE – POSTERI**  
**THE CHEMISTS CAN DEMYSTIFY THE DRUGS – FLYERS**

**L11**

**Vlatka GVOZDIĆ & Božica ŠUVELJAK**

Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Pedagoški fakultet, L. Jagera 9, Osijek

Droge imaju razorno djelovanje na ljudski organizam.

Nažalost, svake godine zamjetno je povećanje konzumenata opojnih sredstava u osnovnim i srednjim školama. U svrhu prevencije zlouporabe droga od izuzetnog je značaja njihova demistifikacija, upoznavanje sastava, djelovanja i posljedica koje ostavljaju.

Iz dosadašnjih iskustava na Katedri kemije, uočili smo da su najveći interes među učenicima, nastavnicima i roditeljima pobudili posteri o drogama.

Posteri o drogama mogu biti stručni, a istovremeno zanimljivi.

Na različite načine može se prikazati djelovanje droga, njihov kemijski sastav, ono što im je zajedničko u kemijskom smislu, komercijalni nazivi, oznake i još mnogo toga.

Osim toga, posteri su lako prenosivi, vizualno atraktivni, jeftine izrade, lako shvatljivi.

Posteri o drogama koji uglavnom sadrže kemijsko-biološke podatke i oznake, mogu se po potrebi lako proširivati i koristiti u drugim nastavnim programima: fizika, anatomija, fiziologija, psihologija, pedagogija.

[1] M. Sikirica, B. Korpar-Čolig, Organska kemija, Uџbenik kemije za IV razred gimnazije, Školska knjiga, Zagreb(1996), 141-148

[2] D. Ziegler, Botanika, morfologija i fiziologija, Školska knjiga, Zagreb(1991) 74, 401-402

**L12**

## SUBMIKROSKOPSKA PREZENTACIJA KEMIJSKIH KONCEPTA SUBMICROREPRESENTATIONS OF CHEMICAL CONCEPTS

**Saša A. GLAŽAR, Iztok DEVETAK & Matej URBANČIČ**

University of Ljubljana, Faculty of Education, Slovenia

All three levels of chemistry teaching: (1) the submicroscopic (particulate) level; (2) the macroscopic (sensory) level and (3) the symbolic level, should be linked in a whole when chemical concepts are presented. Many chemistry courses concentrate only on the symbolic level of chemistry teaching, neglecting the other two. Teachers should for that reason use submicrorepresentations for teaching and evaluating students' basic science knowledge.

This raises the question of whether the submicroscopic representations are understandable for students and whether they do help them in understanding chemical processes at the submicroscopic level, which is the foundation for proper chemical knowledge and might eliminate a lot of chemical misconceptions.

The purpose of the research was to find out the ability of secondary pupils and first year university students to understand basic principles in solution and acid-base chemistry using submicrorepresentations.

The research data were collected from 200 secondary pupils (average age 18) and 214 first year university students (average age 20). The students had to solve two tasks: (1) to present different concentrations of aqueous solutions by drawing the number of solvent particles (2) to determine the strength of the base using submicrorepresentations regarding aqueous solutions of different sodium salts.

The students' drawings reveal that 52 % of secondary pupils and 53 % of university students have difficulties in drawing solvent particles in proper proportions regarding the given concentrations in the task. It can be determined that students do not have developed proportional reasoning. They also do not understand the particulate nature of the solution. The results from both groups of students showed that 52 % of secondary pupils and only 39 % of university students understand that the number of OH<sup>-</sup> particles in the aqueous solution determines the strength of the base and its pH.

The successful applications of submicrorepresentations in the chemistry teaching process might increase comprehension and retention by allowing students to visualise the chemistry.

**DIDAKTIČKI FORMALIZAM U NASTAVI KEMIJE**  
**DIDACTICAL FORMALISM IN TEACHING IN**  
**CHEMISTRY**

**L13**

**Srećko VALIĆ**

Zavod za kemiju i biokemiju, Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci, Braće Branchetta 20,  
51000 Rijeka; Institut “Ruđer Bošković”, POB 180, 10002 Zagreb

Didaktički formalizam je sve češća pojava u nastavi kemije u srednjim školama u Hrvatskoj u posljednjih nekoliko godina. Pod tim pojmom podrazumijeva se učenje činjenica i pojmove napamet, “štrebanje”, bez razumijevanja definicija i bez mogućnosti njihove primjene u rješavanju konkretnih problema u kemiji. Tu se još može ubrojiti učenje svih kemijskih formula napamet, “šablonsko” rješavanje zadataka itd.

Pojava didaktičkog formalizma u nastavi kemije povezuje se, između ostalog, s dubinom i širinom nastavnih sadržaja predviđenih nastavnim planovima i programima koji nisu prilagođeni uzrastu učenika te s tim u svezi i neprimjerenim obimom učbenika kao temeljnih izvora znanja u nastavi [1].

Posljedice didaktičkog formalizma u nastavi kemije redovito su negativne i dalekosežne, a o tom se problemu, na žalost, nod nas rijetko vode javne rasprave. On zahvaća generacije i generacije učenika koji, mahom, ne svojom krivnjom, izlaze iz srednjih škola bez sistematiziranog znanja i temeljnih spoznaja u kemiji, kao baze za nastavak dalnjeg obrazovanja.

[1] Valić, S., Kem.Ind. **50** (2001) 35.

**L14**

## **EXCEL KAO EDUKACIJSKI SOFTWARE U KEMIJSKOM INŽENJERSTVU** **EXCEL AS EDUCATIONAL SOFTWARE IN THE CHEMICAL ENGINEERING**

**Esad ŽUNIĆ & Ivan PETRIC**

Tehnološki fakultet Tuzla, Univerzitetska 8, Tuzla, Bosna i Hercegovina

U zadnjih nekoliko godina, matematički softverski paketi dobivaju sve veću ulogu u raznim segmentima kemijskog inženjerstva [1]. U ovom radu je prikazana opravdanost izbora EXCEL-a kao alata za edukaciju studenata.

Matematički model kemijsko-tehnoloških sistema predstavlja skup (ne)linearnih algebarskih i diferencijalnih jednadžbi materijalnog i energetskog bilansa, kao i jednadžbi funkcionalne veze i specijalnih (kriterijalnih) izraza.

Za rješavanje matematičkih modela, EXCEL nudi niz korisnih funkcija i rutina: MINVERSE i MMULT (rješavanje sistema linearnih jednadžbi), GOAL SEEK i SOLVER (rješavanje sistema nelinearnih jednadžbi), MACRO/VISUAL BASIC EDITOR (rutine za numeričko integriranje diferencijalnih jednadžbi).

Edukacija putem EXCEL-a za studente kemijskog inženjerstva demonstrirana je na primjeru višestepene isparne stanice sa kristalizacijom  $NaCl$  u sistemu  $NaCl-Na_2SO_4-H_2O$ . Matematički model ovog sistema sastoji se od 80 nelinearnih algebarskih jednadžbi sa 16 iterativnih promjenljivih. U radu su prikazane sve jednadžbe modela sa prethodno izvršenom strukturnom analizom, opisan je postupak rada u EXCEL-u (opcije TOOLS/SOLVER), te su dati i rezultati sa grafičkim prikazom. Problemi se mogu analizirati u više varijanti uz konstruktivnu diskusiju rješenja. Uz ovakav netradicionalan pristup u edukaciji, studenti brzo i svršishodno rješavaju probleme iz kemijskog inženjerstva sa razvijanjem osjećaja intuicije te na taj način podstiču svoju kreativnost u rješavanju problema.

- [1] Rosen, E. M., Taylor, R., Nuttall, H. E., Hwalek, J. J., Brule, J., Widmann, J., Han, T., Finlayson, B., Cutlip, M. B., Shacham, M., «The Use of Mathematical Software Packages in Chemical Engineering», Presented at the ASEE Chemical Engineering Summer School at Snowbird Utah, Session 12 (1997)

## **CHALLENGES OF NEW EDUCATIONAL MEDIA FOR TEACHING/LEARNING CHEMISTRY**

**L15**

**Margareta VRTAČNIK<sup>1</sup> & Saša A. GLAŽAR<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>University of Ljubljana, Department of Chemical Education and Informatics , Vegova 4,  
1000 Ljubljana

<sup>2</sup>University of Ljubljana, Faculty of Education, Krdeljeva ploščad 14, 1000 Ljubljana

Many researchers have found that the advantages of using multimedia for learning and teaching chemistry are many fold; they especially mention the following: increased student interest, better retention of the subject matter, and the availability of the multimedia presentations to the students outside the classroom. Students often found the multimedia lessons enjoyable, and they seem to increase student morale concerning topics perceived to be difficult. But are these findings universal? Could multimedia and Internet diminish or replace the teacher's role in the classroom, and if so to what extent and under what conditions?

We have conducted three independent studies in which we try to address some of these questions. In the first study we investigated the effects of using an interactive tutorial multimedia unit which integrates macroscopic, microscopic and symbolic presentation of selected concepts of the interaction of light with matter on grammar school students' (17-18 yrs. old) perception of these concepts and the effects on their understanding of selected chemical concepts.

In the second study we tested the impact of the multimedia teaching unit "Metals in the Periodic Table" on the quality of chemistry knowledge of students (16-17 yrs. old) from different secondary level programmes: professional, vocational schools and grammar school programmes.

In the third study we evaluated the multimedia presentation of two experiments in comparison with the wet laboratory experiments and teacher demonstration of the same experiments. The experiments selected were: the decomposition of ammonium dichromate and the reaction between ammonium chloride and barium hydroxide. This research included pupils aged 13-14 years and students aged 15-16 years from grammar school. We found that the impact of multimedia presentation depends on the level of schooling. Primary school pupils are not mature enough to be able to follow individually or in pairs multimedia presentation of the experiments. They need teacher guidance and support. While post-test results of secondary school students showed that multimedia has positive impacts on motivation for work and knowledge; however, the students (regardless of the grades in chemistry) still need teacher support in explanation of difficult concepts.

## L16

## INFORMATIONAL VALUE OF DIFFERENT KINDS OF MOLECULAR STRUCTURE REPRESENTATIONS

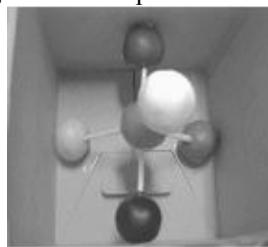
Vesna FERK & Margareta VRTAČNIK

University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering,  
Department of Chemical Education and Informatics, Vegova 4, 1000 Ljubljana, Slovenia

The aims of the research were to study: (1) the informational value of different kinds of molecular structure representations; (2) the importance of different kinds of molecular structure representations in the processes of perception, rotation, and reflection; (3) the correlation between the testees' spatial and perceptual ability and the results of the "Chemistry Visualization Test" (CVT), or particular task sections of CVT, depending on the testees' educational level and gender.

The CVT was developed and applied. The testees' spatial and perceptual abilities were measured by the tests "Rotations" and "Patterns". An interview was conducted to collect information about the use of models in chemistry teaching. The significance of the differences in CVT results, according to the testees' educational level (primary and secondary school pupils, and university students), gender, spatial, and perceptual ability, was evaluated using statistical methods.

**Figure 1:** Examples of models used in CVT Test



3-D molecular  
model in a box

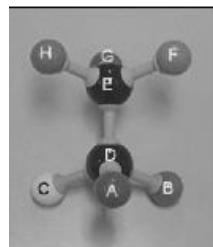
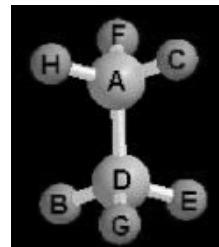


Photo of the  
3-D molecular model



Computer generated  
molecular model

The research indicates that different kinds of molecular structure representations have different informational values. The best results were achieved with the use of photos of three-dimensional and computer generated models. A correlation between the results on the CVT and the educational level, spatial ability, and perceptual ability was statistically proven. It was also ascertained that the testees' gender does not have a statistically significant impact on the results of the CVT.

The research has opened up several problems that need to be studied further, and indicates possibilities for future studies.

**DIFFERENT POSSIBILITIES FOR MOLECULAR  
STRUCTURE REPRESENTATION AND THEIR VALUE  
FOR STUDENTS**

**L17**

**Vesna FERK & Margareta VRTAČNIK**

University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering,  
Department of Chemical Education and Informatics, Vegova 4, 1000 Ljubljana, Slovenia

The aims of the research were to study: (1) the informational value of different kinds of molecular structure representations; (2) the importance of different kinds of molecular structure representations in the processes of perception, rotation, and reflection; (3) the correlation between the testees' spatial and perceptual ability and the results of the "Chemistry Visualization Test" (CVT), or particular task sections of CVT, depending on the testees' educational level and gender.

The CVT was developed and applied. The testees' spatial and perceptual abilities were measured by the tests "Rotations" and "Patterns". An interview was conducted to collect information about the use of models in chemistry teaching. The significance of the differences in CVT results, according to the testees' educational level (primary and secondary school pupils, and university students), gender, spatial, and perceptual ability, was evaluated using statistical methods.

The research indicates that different kinds of molecular structure representations have different informational values. The best results were achieved with the use of photos of three-dimensional and computer generated models. A correlation between the results on the CVT and the educational level, spatial ability, and perceptual ability was statistically proven. It was also ascertained that the testees' gender does not have a statistically significant impact on the results of the CVT.

The research has opened up several problems that need to be studied further, and indicates possibilities for future studies.

**L18**

**KOROZIJA I ZAŠTITA – EKSPERIMENTALNE  
METODE**  
**DIGITALNI UDŽBENIK S PROGRAMIMA ZA OBRADU  
PODATAKA MJERENJA**  
**CORROSION AND PROTECTION – EXPERIMENTAL  
METHODS**  
**DIGITAL WORKBOOK WITH PROGRAMS FOR  
MEASURMENT DATA PROCESSING**

**Sanja MARTINEZ & Ivica ŠTERN**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19,  
p.p. 177, 10002 Zagreb

Digitalni udžbenik Korozija i zaštita – eksperimentalne metode izrađen je u obliku web site-a i dohvatljiv je na adresi [http://www.fkit.hr/korozija\\_i\\_zaštita](http://www.fkit.hr/korozija_i_zaštita). Zamišljen je kao nadopuna već postojećeg istoimenog udžbenika koji se koristi na eksperimentalnim vježbama kolegija Konstrukcijski materijali i zaštita. Cilj udžbenika je da studentu približi suvremene metode obrade korozijskih podataka i modeliranja korozijskih sustava.

Digitalni udžbenik sastoji se od tekstualnog dijela, programskog dijela i interaktivnog dijela. Tekstualni dio je podijeljen na poglavlja: Uvod, Kemijska korozija–određivanje parametara zakona rasta oksida na metalu, Elektrokemijska korozija–određivanje brzine korozije direktnim metodama, Elektrokemijska korozija–određivanje korozijskih parametara iz polarizacijskih mjerena, Zaštita od korozije–modeliranje sustava katodne zaštite, Matematički dodatak. Ovaj dio udžbenika sadrži i pedeset slika od koje uključuju prikaze: originalnih mjerena, aparature, teorijskih dijagrama i sl..

Programski dio sadrži pet programa za obradu podataka mjerena, koji su izrađeni u programskom jeziku *Mathematica*. Upute za korištenje programa također su uključene u udžbenik. One sadrže: svrhu programa, opis ulaznih podataka programa, izlaznih podataka programa, te daju opis programa po *Mathematica* celijama.

Interaktivni dio udžbenika izrađen je u aplikaciji *webMathematica* u obliku tzv. *Mathematica* Server Pages. Upisom ulaznih podataka odabranih korozijskih proračuna u odgovarajući formular, te aktiviranjem procesa proračuna, dolazi do povezivanja s programom *Mathematica* instaliranim na serveru Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije pomoću kojeg se proračun izvršava, te do prikaza rezultata na ekranu radnog računala.

Projekt izrade udžbenika financiran je od strane Ministarstva znanosti i tehnologije Republike Hrvatske kao Projekt informacijske tehnologije br. 2001-001.

**E-ŠKOLA KEMIJA – 7 GODINA ISKUSTVA**  
**E-SCHOOL OF CHEMISTRY – 7 YEARS OF EXPERIENCE**

**L19**

**Ana TOPLAK & Nenad JUDAŠ**

#Zavod za opću i anorgansku kemiju, Kemski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Ul. kralja Zvonimira 8, 10 000, Zagreb, RH

Nakon sedam godina iskustva projekt Hrvatskog prirodoslovnog društva E-škola može s pravom reći da spada u kvalitetnije hrvatske edukacijske inetrnet projekte. Prateći svjetske trendove i učeći na vlastitim iskustvima uspjelo se profilirati i ostvariti vrlo kvalitetne sadržaje u svim područjima (kemija, fizika, biologija, geografija, astronomija).

Projekt za područje kemije je u rujnu 2001. prebacio sve web servise s klasične *html* na novu PHP/MySQL tehnologiju čime je značajno povećana funkcionalnost, operativnost i ažurnost web stranica. Time je ujedno i izuzetno olakšano ostvarivanje zadanih kao i planiranje novih sadržaja.

Otvorene su nove rubrike, a neki dotadašnji oblici rada (*chat* liste za odgovaranje na pitanja, savjetovanje i sl.) zamjenje su novom vrstom formulara koji je znatno povećao operativnost, a samim time i obradu podataka. Primjerice, u periodu od rujna 2001. do rujna 2002. rubrika *Vi pitate e-škola odgovara* bilježi više od 800 upita na koja je u 90 % slučajeva odgovoren. Obrazac omogućuje pregled dnevne učestalosti upita, područja upita, dob (razred, vrsta škole) osobe koja postavlja upit kao tematike upita.

U lipnju 2002. je postavljen i brojač posjeta stranica. Zabilježena dinamika posjeta u srpnju i kolovozu, mjesecima kad nema nastave, od oko 3500 posjeta mjesečno je zavidna i potvrđuje da je i u tom periodu oko 100 osoba redovito posjećivalo stranice projekta. Mjesec rujan obilježen je sa 6742 posjeta.

Isti brojač pokazuje dinamiku posjeta samih rubrika i time omogućuje održavanje i povećanje njihove kvalitete.

Sudionici projekta mogu s bilo koje točke spajanjem na mrežu pristupiti platformi i obaviti obnovu sadržaja.

Projekt u sve većoj mjeri koriste i studenti Kemiskog i Biološkog odsjeka PMF-a za konzultacije i uzimanje dodatnih sadržaja koji im pomažu u nastavi. Upite postavljaju i studenti drugih fakulteta.

U rad projekta uključeno je nekoliko studenata kemija Kemiskog odsjeka PMF-a. Veći broj njih i sam je sudjelovao u projektu tijekom svog srednjoškolskog školovanja izrađujući učeničke miniprojekte.

Rezultati analize prikupljenih podataka biti će prikazani na posteru.

**L20**

## **TEREN, LABORATORIJ I PC-UČIONICA** **FIELD EXPLORATION, LABORATORY AND PC-ROOM**

**Mara HUSAIN, Zorica POPOVIĆ, Sonja RUPČIĆ-PETELINC, Zlatko STIĆ,  
Zoran WEIHNACHT & Sanja ŽUŽEK**

Kemijska i geološka tehnička škola, Ulica grada Vukovara 269, Zagreb  
Tijekom svog pedesetgodišnjeg rada KGTŠ je primjenjivala mnoge nastavne metode i oblike rada. Svakako je bila među onim školama predhodnicama, koje su u nastavu uvele laboratorijski rad.

Današnja generacija profesora nastoji slijediti suvremena dostignuća znanosti, tehnike, duhovnosti i drugih civilizacijskih dostignuća suvremenog čovjeka.

Tako je uvedena i terenska nastava. Najprije stidljivo, u izradi maturalnih radova, a onda, preko izborne nastave iz ekologije, a u posljednje četiri godine i dobro organizirane terenske nastave za ekološke tehničare. Njeguje se interdisciplinarni pristup u prirodoslovnim predmetima, pa je povezana kemija, biologija, fizika, geologija...

Na terenu se ispituje temperatura tla i zraka, vlažnost zraka, sastav plinova u zraku, pH vode, vodljivost, tvrdoća i sadržaj kisika u vodi, zatim koncentracija amonijaka, nitrita i nitrata u vodi. Primjenjuju se i jednostavne metode poput brojanja automobila u prometu Zagreba na pojedinom mjestu u određeno vrijeme.

Detaljne analize se provode u laboratoriju: volumetrijske, gravimetrijske, instrumentalne, apodaci se obrađuju kompjuterom.

Ovakav oblik nastave dovodi do povezanosti profesora i učenika, razvija kod učenika ljubav prema prirodi, utječe na njihove estetske i literarne radove, pa su neki postali pravi stručnjaci u umjetničkoj fotografiji.

**SKLOPIVI PERIODNI SUSTAV ELEMENATA**  
**FOLDING PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS**

**L21**

**Mirta ZRNČIĆ**

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulicev trg 19, Zagreb

Periodni sustav elemenata sklopljen je unutar tvrdih plastificiranih korica dimenzija 6x9 cm po principu "harmonike" vodoravno u šest i okomito u tri reda.

Na prednjoj vanjskoj strani korica nalazi se naslov s podnaslovom ("za pernicu, za džep, za ruksak") i ilustracija dok se na prednjoj unutarnjoj strani korica nalazi devet odabranih konstanti najčešće korištenih u kemijskom računanju. Na stražnjoj unutarnjoj strani korica naljepljen je sklopivi periodni sustav, a na stražnjoj vanjskoj strani otisnut je "sažeti" periodni sustav dimenzija strane. Iz njega se može očitati: simbol, perioda, skupina, atomski broj i relativna atomska masa elementa, podaci koji se najčešće koriste pa stoga nije svaki put potreban rasklapati sklopivi periodni sustav.

Sam sklopivi periodni sustav je dimenzija 24x32 cm. Na prednjoj strani otisnut je periodni sustav elemenata koji sadrži sljedeće podatke: simbol, atomski broj, relativnu atomsku masu, talište, vrelište, atomski polumjer, elektronegativnost, oksidacijske brojeve, elektronsku konfiguraciju i moguću oznaku radioaktivnosti elementa. Bojama su naznačeni: metali, nemetali, polimetali, umjetno dobiveni elementi, periode, skupine i agregatno stanje. Na stražnjoj strani su dva odvojena abecedna popisa i to posebno imena i posebno simbola elemenata. Tako, onaj tko uči o elementima, a zna samo ime ili samo simbol elementa može uz pomoć ovih abecednih popisa doći do ostalih podataka o elementu koji su sadržani u ovom periodnom sustavu elemenata.

Ovakvom izvedbom periodnog sustava elemenata nastojalo se pomiriti s jedne strane iznošenje dovoljnog broja podataka za učenje i s druge strane male dimenzije koje ga čine praktičnim za uporabu i čuvanje.

**L22**

**NEKA ISKUSTVA U OBRAZOVANJU PRVE  
GENERACIJE EKOLOŠKOG TEHNIČARA U  
REPUBLICI HRVATSKOJ**

**EDUCATIONAL FEEDBACK FROM FIRST GENERATION  
OF ECOLOGISTS IN REPUBLIC OF CROATIA**

**S. ŽUŽEK, S. RUPČIĆ-PETELINC , M. HUSAIN., Z. POPOVIĆ, Z. STIĆ &  
Z. WEHNACHT .**

Kemijska i geološka tehnička škola, Ulica grada Vukovara 269, Zagreb

Nastavni plan i program za obrazovanje ekološkog tehničara u Republici Hrvatskoj pripremili su djelatnici Kemijske i geološke tehničke škole, Zagreb 1999. godine u suradnji s Ministarstvom prosvjete i športa i Ministarstvom zaštite okoliša i prostornog uređenja. Koristila su se i između ostalog i iskustva srođne škole «dr. FLAD» iz Stutgarta.

Tijekom obrazovanja uočeno je da treba izvršiti određene korekcije u sadržajima nastavnog plana i programa te je kroz godinu napravljena verzija programa po kojoj se sada obrazuje ekološki tehničar.

**PASTRNJAK I “VEGETA”  
PARSNIP AND “VEGETA”**

**L23**

**Narcisa SEMIALJAC**

Rudarska i kemijska škola, Varaždin, Hallerova aleja 3

Izloženi rad je mini projekt s grupom učenika, budućih kemijskih tehničara.

Kako je okolica Varaždina poljoprivredni kraj učenici su došli na ideju, da u kemijskom laboratoriju škole izvrše određene analize, kako svježeg, tako i za skladištenje pripremljenog pastrnjaka, koji je jedan od važnih sastojaka “Vegete”.

U radu će biti prikazan način na koji je moguće ovu dvogodišnju biljku pripremiti za skladištenje.

Biljka (korijen) se priprema tako, da se obradi sulfitiranjem. Zatim se mjenaju parametri, koji određuju kvalitetu, a da se kvaliteta uskladištenog pastrnjaka time poboljšava. Nakon toga se vrši analiza pripremljenog pastrnjaka.

Analize su pokazale, da je moguće dobiti istu kvalitetu pastrnjaka i uz manju količinu sumporaste kiseline ( $H_2SO_3$ ), odnosno sumporova(IV) oksida,  $SO_2$  u suhom pastrnjaku, a što će biti prikazano na posteru. Analiza se vrši tako da se na obrađeni pastrnjak djeluje jačom kiselinom od  $H_2SO_3$ , ali koja mora biti bezopasna po ljudsko zdravlje. Oslobođeni  $SO_2$  se oksidacijom prevodi u  $SO_3$ , koji se uvodi u vodu i nastaje sumporna kiselina. Volumetrijskom analizom može se odrediti koncentracija  $H_2SO_4$  i izračunati količina  $SO_2$  u pastrnjaku. Jednako tako učenici su odredili  $SO_2$  taloženjem  $SO_4^{2-}$  iona s otopinom  $BaCl_2$ .

**L24**

## **EDUKACIJA I KULTURNO NASLJEĐE** EDUCATION AND CULTURAL HERITAGE

**Šefka HORVAT-KURBEGOVIĆ**

Akademija likovnih umjetnosti u Zagrebu,  
Odsjek za restauriranje umjetnina  
10000-Zagreb, Zamenhofova 14

Suvremeni obrazovni i odgojni modeli u svijetu posvećuju veliku pažnju naobrazbi koja je u funkciji očuvanja kulturnog nasljeđa. Posebno mjesto pri tome ima edukacija konzervatora i restauratora povijesnih kulturnih dobara u kojoj znanje prirodnih, tehničkih i biotehničkih područja znanosti ima značajno mjesto.

U multidisciplinarnom pristupu kulturnom dobru primjena znanstvenih dostignuća u dijagnostičke svrhe znači početak primjene i znanstvenih kriterija na tome području.

Stoga razloga u ovome radu provedena su opsežna istraživanja modela za potrebe obrazovanja stručnjaka koji će se baviti kulturnim dobrima. Posebna pažnja je pri tome posvećena obrazovnom modelu konzervatora i restauratora na visokoškolskim ustanovama iz tehničkog područja znanost kao što su npr.tehnički fakulteti u Europi.

Dobiveni rezultati istraživanja pokazuju da suvremeno obrazovanje konzervatora i restauratora podrazumjeva diplomski, magisterski i doktorski studij koji se uklapa u ECTS sustav, te da su temeljni predmeti studija kemija, tehnologija i srodne discipline.

Ključne riječi: edukacija, kemija, konzervacija, restauracija, tehnologija

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

**A**

Ahmetović E., 221, 222  
Ahmić A., 210  
Alebić-Juretić A., 289  
Andjeraš F., 269, 171  
Andričić B., 258  
Antol I., 131  
Anžlovar A., 265  
Arbneshi T., 300  
Avdić G., 171, 269

**B**

Babić D., 73, 135  
Babić R., 103  
Babić-Ivančić V., 111  
Bajić M., 70, 145  
Balen M., 220  
Balog P., 310  
Balzani V., 7  
Balzarini J., 77, 79, 80  
Ban N., 11  
Banjanin B., 210  
Baranović G., 97 126, 135  
Barešić J., 167  
Barić A., 271, 272 273  
Barić D., 127  
Barišić L., 33  
Barjaktarović Z., 174  
Barnjak D., 301  
Bartaković T., 267  
Bartolinčić A., 58, 67, 139  
Bašić M., 222  
Bauman D., 202  
Bedalov M., 285  
Beer E., 227  
Beer Romac I., 176  
Begić A., 254  
Begić L., 81, 82  
Benčić S., 276  
Berbić S., 81, 82  
Bertoša B., 134  
Bibić J., 143  
Bijedić M., 197, 198  
Bilić M., 160, 199 200  
Biliškov N., 97  
Biljan T., 137  
Biruš M., 14  
Bischof Vukušić S., 296  
Blagus A., 18  
Blanuša M., 280  
Boban M., 158

Bogdan S., 196  
Bogdanić G., 189, 195, 211, 268  
Bogner D., 271, 272  
Boh B., 121, 178  
Bokić Lj., 150  
Bolanča T., 141, 153  
Bolf N., 230, 231  
Bombek S., 34  
Borčić I., 309  
Borković S., 99  
Bors W., 92  
Bošnjaković I., 153  
Boykin D.W., 70  
Božičević J., 230, 233  
Brajdić T., 172  
Brajenović N., 152  
Brajša K., 76  
Bralić M., 164  
Bratelj I., 209  
Brečević Lj., 111, 114  
Brnić S., 164  
Briški F., 236, 293 294  
Brnardić I., 246  
Brničević N., 20, 22  
Brodar L., 83  
Bubić A., 248  
Bucić A., 199, 200  
Bučar D.K., 24, 25  
Budžaki S., 193  
Budimir J., 144, 147  
Budin R., 225  
Bujan M., 115, 140  
Bukvić Krajačić M., 76  
Bura Nakić E., 277  
Burgemeister T., 79  
Burgić M., 171, 221, 269  
Butković K., 35  
Butković V., 73, 92  
Butler D.N., 45  
Butula I., 14

**C**

Caharija A., 231  
Car Ž., 36  
Cepanec I., 44, 58, 67, 68, 139  
Cerjan-Stefanović Š., 141, 153, 154  
Cetina M., 71, 77, 79  
Cetina-Čižmek B., 27, 28, 107  
Charpentier J-C., 2  
Ciglenečki I., 161  
Cinčić D., 25  
Cindrić M., 72

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

Cipurković A., 144, 147  
Craig D.Q.M., 30  
Crljenica I., 285  
Crnkić A., 117, 235  
Crnogaj I., 155  
Cvitaš T., 286  
Cvitaš T., 287

**Č**

Čačić F., 37, 38  
Čačić M., 37, 38  
Čop A., 101  
Črnelč M., 307  
Čulin J., 265  
Čuljak R., 146  
Čunko B., 212  
Čunko R., 245

**Ć**

Ćaleta I., 39  
Ćosović B., 113, 161, 277  
Ćurić M., 73

**D**

Dabić P., 248  
Daci N., 300  
Dapporto P., 15  
Day E. D., 21  
De Clerc E., 77, 79, 80  
Debeljak Ž., 149  
Deloche B., 96  
Denegri B., 43  
Devčić M., 304  
Devetak I., 314  
Dijanošić A., 83  
Dimič Z., 211  
Dodson E., 13  
Dodson G., 13  
Dragić T., 101  
Drevenkar V., 284  
Dropučić M., 33  
Dugački M., 231  
Duić Lj., 256, 257, 263, 264  
Dumičić A., 266  
Duraković H., 197  
Durbesić P., 280

**DŽ**

Džolić Z., 79

**D**

Đaković S., 63  
Đaković Z., 293  
Đonlagić M., 244, 282  
Đonlagić N., 203, 244, 274, 281, 282  
Đuranić V., 279

**E**

Eckert-Maksić M., 130, 131, 132  
Erceg Kuzmić A., 189, 268  
Ercegović S., 212  
Ernst R., 1

**F**

Fabulić Ruszkovski M., 176  
Ferderber K., 243  
Ferk V., 318, 319  
Filipan V., 225  
Filipović A., 43  
Filipović-Kovačević Ž., 163  
Filipović-Vinceković N., 29, 95, 116  
Findrik Z., 238  
Fingler S., 284  
Fles D., 268  
Fonda E., 26  
Fresl V., 227, 297  
Frka S., 113  
Frkanec R., 74, 94  
Furač L., 31  
Furdić M., 142

**G**

Gabričević M., 14  
Gadanji G., 130  
Gajdoš Kljusurić J., 219  
Galinac G., 231, 232  
Gašo-Sokač D., 64  
Gazivoda T., 77, 80  
Generalić E., 164  
Giacometti J., 156  
Giester G., 20, 22  
Glasnović A., 201  
Glasovac Z., 128, 130, 132  
Glavič P., 228  
Glažar S., 317  
Glažar S. A., 314  
Gojmerac Ivšić A., 155  
Gomzi Z., 173, 177, 179  
Govorčin B., 180

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

Grabarić B., 157  
Grabarić B.S., 159, 160  
Grabarić Z., 159  
Grdiša M., 79  
Grigić S., 263, 264  
Gršković P., 196  
Grubač Z., 32  
Grubešić M.S., 140  
Gruić-Sovulj I., 87, 88  
Gvozdić V., 313

**H**

Habulin M., 240  
Hadolin M., 202  
Hameršak Z., 64, 66  
Hasani A., 300  
Hasenay D., 105  
Hergold-Brundić A., 71, 79  
Hodžić E., 267  
Hodžić Z., 210  
Horgas N., 293  
Horvat A.J.M., 162  
Horvat M., 27, 30  
Horvat Š., 48, 52, 85  
Horvatinčić N., 167  
Horvat-Kurbegović Š., 326  
Horvat-Radošević V., 256  
Hranjec M., 40  
Hrasre M., 207  
Hraste M., 191, 291  
Hrenar T., 124  
Hrenar T., 125  
Hrnjak-Murgić Z., 181  
Hršak D., 253  
Hrust V., 102  
Hublin A., 236  
Husain M., 311, 322, 324  
Hutinec A., 56  
Huzjak D., 138

**I**

Ibriks S., 105  
Iličković Z., 292  
Ilić V., 223  
Ivanković D., 162  
Ivanković H., 246, 249  
Ivanković M., 246  
Iveković D., 157

**J**

Jadrijević-Mladar Takač M., 14, 61  
Jakobek L., 148  
Jakovac M., 168  
Janeković A., 106  
Janović Z., 182, 183, 187, 188  
Jarak I., 78  
Jarić J., 88  
Jasprica I., 62, 168  
Jastrevski L., 217  
Jelčić Ž., 243, 266  
Jelenčić J., 181  
Jelić-Balta J., 189  
Jerković J., 46  
Jokić M., 118  
Jozić D., 20  
Jozić M., 278  
Judaš N., 305, 307, 308, 321  
Jukić A., 183, 187  
Jukić S., 212  
Juranić Cindrić I., 41, 50  
Jurašić T., 151  
Jurić A., 37, 38  
Jurić S., 43  
Jurišić R., 149  
Jurkin T., 262  
Jusufi S., 300

**K**

Kaitner B., 18, 26  
Kajfež T., 72  
Kalčić I., 138  
Kallay N., 101, 102  
Kamenar B., 72  
Kapteijn F., 5  
Karminski-Zamola G., 39, 40, 51, 53, 78  
Katalinić V., 158  
Katović D., 296  
Kazazić S., 93  
Kelenc D., 184  
Keller W., 86  
Kenig M., 82  
Kezele N., 92, 286, 287  
Khan M.Z.I., 27, 28  
Kiđemet D., 42  
Klaić L., 60  
Klarić I., 170, 258  
Klasinc L., 92, 93, 287  
Knez E., 178  
Knez Ž., 202, 206, 240  
Kočevar M., 34

## **XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

- Kojić-Prodić B., 109, 118, 134  
Komorski-Lovrić Š., 162  
Kontogeorgis G. M., 195  
Kontrec D., 65  
Kontrec J., 114  
Koprivanac N., 278, 279, 279  
Kordić J., 194  
Koretić Š., 58  
Kos I., 14  
Kos K., 138  
Kosar V., 179  
Košutić K., 100  
Kovač B., 89  
Kovač E., 286  
Kovač K., 112  
Kovač S., 64  
Kovaček D., 214, 215, 216, 217, 218  
Kovačević B., 128  
Kovačević D., 99, 101  
Kovačević D., 194  
Kovačević V., 260, 261  
Kovačić T., 170, 258  
Kozarac Z., 113  
Krajcar Bronić I., 167  
Kralj D., 111, 112, 114  
Kraljić M., 256, 257, 263  
Kratofil Lj., 181  
Kriještorac A., 82  
Kristafor V., 79  
Krizmanić I., 75  
Krizmanić I., 90, 220  
Krolo P., 248  
Kronja O., 43  
Kruhak I., 163  
Kubiček R., 144  
Kubiček R., 147  
Kučak A., 83, 310  
Kujundžić N., 76  
Kulišić T., 84  
Kunst B., 100  
Kurajica S., 250  
Kurtanjek Ž., 185, 219  
Kušpilić G., 271, 272  
Kuzmanić N., 192  
Kvastek K., 256

## **L**

- Labor M., 213  
Landek G., 65  
Lapić J., 63  
Lazić-Šegula B., 154  
Legin-Kolar M., 270

- Lenaršić R., 34  
Lenhard Z., 204  
Lesac A., 47, 54  
Leskovac M., 260, 261  
Licas I., 299  
Lipnjak G., 288  
Litvić M., 44, 58, 67  
Lončarić Božić A., 278  
Lübbert A., 10  
Lučić Blagojević S., 260, 261  
Luić M., 75  
Lukec D., 224  
Lukec I., 224  
Lulić S., 275

## **LJ**

- Ljubanić S., 264  
Ljubić G., 58

## **M**

- Macan J., 249  
Maduna I., 49  
Maduna K., 174, 174  
Majdak J., 154  
Majerić Elenkov M., 66  
Makarević J., 118  
Maksić Z.B., 9, 127, 128, 129  
Maleš Ž., 165  
Malina J., 253, 254  
Maljković D., 204  
Mandić M., 148  
Mandić Z., 256  
Marečić T., 226  
Maren M., 227  
Margeta K., 141  
Margetić D., 45  
Marić S., 147  
Marinc S., 95  
Marinić Pajc Lj., 188  
Marinić Ž., 35, 56, 73  
Markić M., 205, 209, 241  
Marković J., 290  
Martinac V., 213  
Martinez S., 320  
Mastanjević K., 194  
Mastelić J., 46  
Matanović M., 59  
Matečić-Mušanić S., 169  
Matešić-Puač R., 160  
Matijaš M., 309  
Matijašević Lj., 226, 227

## **XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

Matijašić I., 15  
Matijević S., 271, 272  
Matković P., 254  
Matković T., 254  
Matković-Čalogović D., 13, 17  
Matošević E., 276  
Matusinović T., 250, 251  
Medić-Šarić M., 168  
Medvidović M., 98  
Meić Z., 41, 50, 124, 125, 137  
Merić J., 282  
Merkaš S., 58, 67  
Meštirović E., 24, 25, 26, 30  
Meštirović Markovinović A., 184  
Metelko B., 61, 76  
Meteš A., 279, 279  
Metikoš-Huković M., 32, 103, 104  
Mičević S., 203, 281, 290  
Mihaljević B., 143  
Mihelić-Bogdanić A., 225  
Mijatović I., 276  
Mikelić L., 275  
Mikšaj M., 163  
Mikuldaš H., 68  
Milardović S., 159  
Miletić D., 181  
Miličević A., 120  
Milin Č., 156  
Milojević A., 255  
Miloš M., 84  
Milošević A., 156  
Milun V., 273  
Miljak D., 22  
Miljević I., 214  
Mintas M., 77, 79, 80  
Miroslavljević K., 74, 91  
Mitrić R., 124, 125  
Mitrović-Kessler E., 190  
Mlinarić-Majerski K., 57, 60  
Močibob M., 87  
Modun D., 158  
Moguš-Milanković A., 21  
Molčanov K., 23  
Mornar A., 168  
Moulin J. A., 5  
Mrak Ž., 106, 122  
Mrković-Milić R., 280  
Mrvos-Sermek D., 17, 79  
Mukuldaš H., 58  
Müller U., 216  
Mumić K., 184  
Musić I., 158  
Musić S., 23

Mužić A., 247

## **N**

Nagl A., 77, 79  
Narančić S., 47  
Nemet I., 48, 85, 194  
Nigović B., 165  
Nikolić S., 120  
Ninčević A., 159, 214, 215, 216, 217, 218  
Nöthig-Laslo V., 74, 91, 94  
Novak I., 89, 205  
Novak P., 61  
Novosel-Radović V., 145

## **O**

Obelić B., 167  
Odobasić A., 274  
Odžak R., 49  
Ogrinec M., 151  
Olivi L., 26  
Oršulić M., 69  
Otmačić H., 255

## **P**

Papa K., 294  
Papić S., 278  
Parac-Osterman Đ., 245  
Pašagić A., 211  
Pašagić B., 211  
Pašalić H., 147  
Paša-Tolić Lj., 73  
Patik-Mikšaj T., 58  
Pavelić K., 79  
Pavkov T., 86  
Pavlović G., 16  
Perić B., 20, 22  
Perić J., 166  
Perva-Uzunalić A., 206  
Peter H., 305  
Petric I., 117, 235, 316  
Petric N., 213  
Petrović Peroković V., 36, 59  
Pezelj E., 212, 245  
Pezelj S., 223  
Piantanida I., 41, 50  
Picek M., 187, 283  
Picer N., 283  
Pilić Z., 103, 104  
Pitarević L., 140  
Planinić M., 199, 200

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

- Planinić P., 20, 22  
Plavšić D., 120  
Plazibat M., 165  
Podolski Š., 176  
Polanc S., 34  
Poljanac M., 238  
Popijač V., 142, 151  
Popović Z., 16, 17, 19, 312, 322, 324  
Posarić V., 218  
Prekupec S., 77, 80  
Prgomet P., 306  
Prgomet V., 42  
Primožić I., 29, 69  
Primožić M., 240  
Ptiček A., 181  
Pucić I., 259, 262  
Sadadinović J., 203, 244, 281, 290, 292  
Sak-Bosnar M., 160  
Salamunić I., 158  
Salkić M., 144  
Sander A., 201  
Schmitz A., 229, 295  
Sekulić D., 289  
Selimbašić V., 117, 235  
Semialjac N., 325  
Sertić Bionda K., 224, 177  
Sikirić M., 29  
Sipina M., 215  
Sipos L., 205, 209, 241  
Skarpa D., 260  
Slade N., 79  
Sobočan G., 228  
Sokol V., 108, 110  
Soldin Ž., 16, 17  
Soljačić I., 296  
Sraka M., 284  
Srzić D., 70, 90, 93  
Stangler-Herodež Š., 206  
Stanišić I., 216  
Stankov S., 232  
Starčević K., 53  
Stefanović B., 141  
Stepanić V., 126  
Stić Z., 311, 312, 322, 324  
Stipanelov Vrandečić N., 170  
Stipičević S., 284  
Stipišić R., 190  
Stupnišek-Lisac E., 255  
Subotić B., 247  
Sučik G., 253  
Sućeska M., 146, 169  
Suljkanović M., 221, 222  
Sutlović I., 225

**R**

- Racane L., 51  
Radić A., 229, 295  
Radonić A., 84  
Radošević M., 189  
Radošević-Stašić B., 156  
Radović N., 145  
Radenović A., 270  
Raić-Malić S., 80, 77  
Rajić M., 146, 169  
Ranogajec F., 259  
Raos N., 71, 119  
Rapić V., 33, 63  
Razum J., 311  
Ražem D., 143  
Regelja M., 153, 154  
Reichert K.H., 182  
Rek V., 180  
Rezić I., 150  
Rimaj S., 220  
Rogošić M., 196  
Roje.V., 19  
Romac G., 297, 298  
Rončević S., 137, 140  
Roščić M., 52  
Rožanković D., 217  
Rožman M., 90  
Rožmarić-Mačefat M., 275  
Rubčić M., 16  
Runjić V., 158  
Rupčić Petelinc S., 324, 312, 322

**S**

- Šalamon D., 142, 163  
Šantić A., 21  
Šarić T., 177  
Šepelj M., 54  
Šeruga B., 193  
Šeruga M., 98, 105, 148  
Šestan M., 22  
Šijaković-Vijučić N., 55  
Šiljeg M., 141, 153  
Šimac-Peraica Lj., 164  
Šimić D., 119  
Šindler-Kulyk M., 35, 56  
Šipušić J., 250, 251, 251

**S**

- Sabolović J., 122

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

Škerget M., 206  
Škorić I., 56  
Škrlin A., 283  
Šmit G., 175  
Šmit I., 29  
Špirić Z., 207, 291  
Stefanić G., 23  
Štefanić Z., 118  
Štembal T., 241  
Štern I., 320  
Štulić Z., 294  
Šumanovac Ramljak T., 57  
Šunjić V., 8, 47, 54, 64, 65, 66  
Šveljak B., 313  
Švel-Cerovečki S., 301

**T**

Tafra T., 301  
Takors R., 237  
Telen S., 176  
Tibi M.M., 58  
Tkalcec B., 31  
Tkalcec M., 31  
Tocilj J., 190  
Tomas S., 199, 200  
Tomaš R., 108, 110  
Tomašek Lj., 182, 187  
Tomašić A., 116  
Tomašić J., 74  
Tomašić V., 95, 116  
Tomašić Ve., 172, 173  
Tomat E., 26  
Tomić S., 36, 49, 59, 69, 134  
Tominić I., 108, 110  
Tomljenović A., 245  
Tonković M., 152  
Toplak A., 321  
Tralić-Kulenović V., 51  
Trgo M., 166  
Trinajstić N., 120  
Tripalo B., 214  
Trkovnik M., 37, 38  
Tudja M., 27  
Tudja P., 27, 28  
Tumir L., 50  
Tumir L.M., 41  
Turina S., 168  
Turk Z., 48, 85  
Tušek-Božić Lj., 15, 29, 109  
Tušek-Božić V., 73

**U**

Urbancić M., 314

**V**

Valić S., 96, 315  
Varga-Defterdarević L., 48, 85  
Vasić-Rački Đ., 237, 238, 239  
Vedrina D.S., 231, 233  
Vekslis Z., 265  
Velić D., 199, 200  
Veljković J., 60  
Vernik D., 196  
Vianello R., 129  
Vikić-Topić D., 46, 48  
Vinceković M., 115  
Vinković V., 44, 65, 67, 68, 139  
Vinković Vrček I., 123  
Višić M., 108, 110  
Višnjevac A., 75, 109  
Vladimir-Knežević S., 149  
Vlaic G., 26  
Voda K., 121  
Vodopija Mandić S., 107  
Vojvodić V., 277  
Vranešić B., 94  
Vrček V., 43, 123  
Vrklijan P., 303, 304, 305, 306, 307, 308  
Vrsalović A., 239  
Vrsaljko D., 260, 261  
Vrtačnik M., 121, 317, 318, 319  
Vuina D., 106  
Vujević D., 278, 279, 279  
Vukojević Medvidović N., 166  
Vuković J., 149  
Vuković R., 189, 268

**W**

Wandrey C., 237  
Warrener R.N., 45  
Weinacht Z., 322, 324  
Weygand-Đurašević I., 87, 88  
Wolsperger K., 48

**Z**

Zelić B., 237, 279, 279  
Zelić J., 252  
Zimmermann B., 97  
Zorc B., 61, 62  
Zovko G., 297

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**

Zovko M., 61, 62  
Zrnčević L., 172  
Zrnčević S., 173, 174, 207, 291  
Zrnčić M., 323  
Zupčić M., 217  
Zvonarić T., 273

**Ž**

Žanetić R., 192  
Žerovnik E., 82  
Žic M., 257

Žigon M., 265  
Žinić B., 75, 90  
Žinić M., 41, 50, 55, 118  
Živko-Babić J., 168  
Živković N., 184  
Živković T., 133  
Žižek K., 191  
Žmak V., 276  
Žunić E., 316  
Žuntar I., 165  
Žuža-Mak L., 71  
Žužek S., 322, 324

Već 80 godina PLIVINA je **temeljna svrha** postojanja poboljšanje kvalitete života i **Zaštite zdravlja** proizvodima **vrhunske kvalitete**



**vrhunska i inovativna rješenja za globalno tržište**

PLIVA, farmaceutska industrija, dioničko društvo  
Ulica grada Vukovara 49, 10000 Zagreb  
Tel.: 01 6120 999  
Fax: 01 6111 011

[www.pliva.com](http://www.pliva.com)

 **PLIVA**

**SPONZORI, SUORGANIZATORI I IZLAGAČI**

XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA - Zagreb 2003.



XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA - Zagreb 2003.

# Zdravo budi!

## Don't worry be ~~HEALTHY!~~

Bogatstvo je  
Health care

kultura  
consciousness is

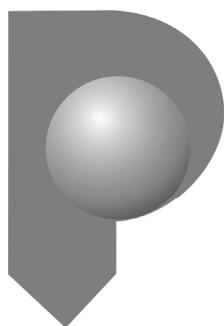
čuvanja  
a wealth

zdravlja.  
in itself.



Koprivnica  
Belupo, Ltd., Pharmaceuticals and Cosmetics  
Koprivnica, Croatia

XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA - Zagreb 2003.



PETROKEMIJA, d.d.  
TVORNICA GNOJIVA

44320 KUTINA, ALEJA VUKOVAR 4, HRVATSKA  
TEL.: +385 44 647-122 FAX: +385 44 680-882, 683-432  
Web : [www.petrokemija.hr](http://www.petrokemija.hr) E-mail : [prod@petrokemija.hr](mailto:prod@petrokemija.hr)

XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA - Zagreb 2003.



XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA - Zagreb 2003.



## **promatech**

analytical & optical systems

Ivana Trnskog 13a, 10000 Zagreb - HR

tel.: +385 (0) 1 2303-506, fax: 2302-888

e-mail: PromeaTech@Zg.Tel.Hr



SAPONIA OSIJEK

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**



**PRODAJNI PROGRAM**

**1. GRUPACIJA - THERMO ELECTRON - USA, sa firmama i proizvodnim programom:**  
**BIVŠI UNICAM - VELIKA BRITANIJA**

- atomsko-absorpciona spektrometrija - sada ThermoElemental
- UV/VIS – spektrometrija - sada ThermoSpectronic
- plinska kromatografija - sada ThermoOnix

**THERMOJARREL ASH - USA**

- ICP spektrometrija (PLAZMA)

**THERMOQUEST –THERMOFINNIGAN - USA**

- tekućinska kromatografija (HPLC)
- plinska kromatografija (GC)
- plinsko-masena spektrometrija (GC/MS)
- tekućinska-masena spektrometrija (HPLC/MS)
- kapilarna elektroforeza
- CHNOS analizatori
- TOC analizatori
- centrifuge (IEC)
- elektroforeza
- uređaji za brzo uparavanje i koncentriranje
- inkubatori (CO<sub>2</sub>)
- tresilice termostatirane

**THERMOMATTSON - USA i THERMONICOLET - USA**

- infrared spektrometri (FTIR)

**2. MILESTONE - ITALIJA**

- mikrovalni sistemi za brzu pripravu različitih uzoraka (krutih i tekućih),
- mikrovalni sistemi za brzo spaljivanje uzoraka,
- brzo određivanje vlage i/ili hlapljivih komponenti,
- brze extrakcije, brze organske sinteze, itd.

**3. OHAUS- ŠVICARSKA,USA (iz sustava grupacije METTLER-TOLEDO)**

- sve vrste tehničkih i analitičkih vaga za laboratorije

**4. SG- NJEMAČKA**

- uređaji za pripravu čiste vode (ionska izmjena, reverzna osmoza, ultrafiltracija, kapaciteta od 6 - 20.000 l/sat.)

**5. WALDNER GmbH- NJEMAČKA**

- laboratorijski namještaj.

**6. NETZSCH NEVAMATIC GmbH, NJEMAČKA**

- mašine za pranje laboratorijskog posudja, pranje i sterilizaciju medicinskog pribora.

**7. ENVIRONICS Oy, FINSKA**

- detektori za bojne otrove i ostale plinove.

**8. LACKNER Diagnostics & Ingredients GmbH, AUSTRIJA**

- dijagnostički testovi

**PROIZVODNJA:** LabSULFAmilk, LabSULFA testovi za određivanje sulfonamida u mlijeku, mesu i slično.

**SERVIS:** Za svu opremu osiguran servis i rezervni dijelovi

**ŠKOLOVANJE:** Za sve korisnike osigurano školovanje kod nas i u tvornicama u inozemstvu

**USLUGE:** Savjeti pri projektiranju i puštanju u rad laboratorija.

tel.: +385 01 3778-664, 3778-766, 3778-767, Fax: +385 01 3770-368, E-mail: frank-analab@zg.tel.hr  
<http://www.frank-analab.hr>

**XVIII. HRVATSKI SKUP KEMIČARA I KEMIJSKIH INŽENJERA – Zagreb 2003.**



Organska petrokemijska industrija  
Zagreb, Žitnjak bb, Hrvatska

tel: +385 (0) 1 2483 000

fax: +385 (0) 1 2404 151

e-mail: [dioki@dioki.hr](mailto:dioki@dioki.hr)

[www.dioki.hr](http://www.dioki.hr)

## PROIZVODI

### 1. Polietilen niske gustoće – LDPE

OKITEN®

DINALEN®

### 2. Polistiren

DOKI®POLISTIREN

– polistiren opće primjene – GP-PS

– polistiren povećane žilavosti – HI-PS

### 3. Vinil-klorid monomer – VCM



**TVORNICA OLOVAKA**

ŠKOLSKOG I UREDSKOG PRIBORA

**ZAGREB** d.d.

HRVATSKA - 10 090 ZAGREB, Poljačka 56

e-mail: [toz-komercijala@toz-penkala.hr](mailto:toz-komercijala@toz-penkala.hr)

[www.toz-penkala.hr](http://www.toz-penkala.hr)

tel.: (01) 3863 119