Hemija

Jelena Gajić 333
Sergej Grunevski 366
Milica Perić 351
Anastasija Pešić 367
Katarina Postolović 360
Nemanja Stojanović 343

RUKOVODIOCI PROGRAMA:
NINA JEVTIĆ
LJUBICA PERIĆ
MILOŠ PEŠIĆ

Chemistry

Jelena Gajić

Biosorpcija jona teških metala Pb^{2+} i Cd^{2+} iz vodenih rastvora biomasom hrasta lužnjaka (*Quercus robur* L.)

*Ispitivana je efikasnost i karakteristike biosorpcije jona olova i kadmijuma na piljevini hasta lužnjaka (*Quercus robur *L.). Istraživanje obuhvata određivanje efikasnosti biosorpcije, modela adsorpcije, mogućnost primene procesa u industriji i sposobnost biosorbenta da se regeneriše.Merena je koncentracija jona u vodenom rastvoru pre, za vreme i nakon procesa biosorpcije, odnosno nakon dodatka biosorbenta. Piljevina hrasta lužnjaka pokazala se kao uspešan biosorbent – 87% za olovo i 53% za kadmijum nakon 2 minuta od početka sorpcije. Za adsorpciju jona olova najbolje poklapanje eksperimentalnih rezultata je sa Lengmirovim adsorpcionim modelom izoterme na pH = 5, dok je za adsorpciju kadmijumovih jona bolje poklapanje sa Frojndlihovim modelom, takođe na pH = 5. Biosorpcija jona je bila uspešna i na koloni: 100%-tno uklanjanje ispitivanih jona iz individualnih rastvora prvih 120 mL za olovo, odnosno 50 mL za kadmijum. Regeneracija biosorbenta ratvorom EDTA nije pokazala povoljne rezultate na ispitivanim koncentracijama.*

Uvod

Zagađenje životne sredine teškim metalima, sve češće se javlja usled razvoja industrije i povećanja količine njenih otpadnih voda. Uklanjanje jona teških metala i sprečavanje zagađenja životne sredine, postaju sve veći problem. Najčešći izvor teških metala su rudarska industrija, keramička i staklarska industrija, fabrike za preradu metala, proizvodnju baterija, proizvodnju boja, pigmenata, municije. Njihove otpadne vode sadrže povećane koncentracije jona teških metela među kojima su olovo i kadmijum. Ovi teški metali nisu biodegradabilni i njihovo prisustvo u prirodnom okruženju može da izazove neželjene efekte u živim organizmima. olovo u organizmu narušava proces biosintetze hemoglobina, povećava krvni pritisak, oštećuje bubrege i mozak, umanjuje sposobnost učenja kod dece; unos kadmijuma u organizam dovodi do oštećenja bubrega, jetre, skeletnih deformiteta, hipertenzije, iritacije, anemije. Oba elementa su kancerogena. Prema tome,

Jelena Gajić (1996), Loznica, Filipa Filipovića 18, učenica 3. razreda Srednje škole „Sveti Sava" u Loznici

MENTORI:

Ljubica Perić, ISP
Nina Jevtić, ISP

uklanjanje jona ovih metala iz okoline je od suštinskog značaja za zaštitu ljudskog i globalnog zdravlja.

Najrasprostranjenije metode za odstranjivanje teških metala iz rastvora su hemijska ili elektrohemijska precipitacija i jonoizmenjivačka metoda. Takođe je pokazano i da neke vodene biljke, poljoprivredni nusproizvodi, različiti tipovi gline, zeolita, kao i neki mikroorganizmi, poseduju sposobnost da adsorbuju ili akumuliraju teške metale (Argum *et al*. 2008).

Kao alternativna metoda odstranjivanja teških metala, sve češće se koristi biosorpcija. Biosorpcija je sposobnost određenih biomolekula da svojim funkcionalnim grupama vezuju određene jone. Pri tome se uklanjaju polutanti, najčešće joni metala i organska jedinjenja. Prednosti biosorpcije su to što je selektivna, jeftina i efikasna čak i pri niskim koncentracijama polutanata. Ekološki je održiva, jer se kao biosorbent koristi obnovljiv izvor – biomasa i koja predstavlja otpad u životnoj sredini ukoliko je neupotrebljena. Biomasu je moguće regenerisati pri čemu se dobija materijal za nov ciklus biosorpcije. Piljevina kao sporedni proizvod nastaje u velikim količinama prilokom obrade drveta u obliku čvrstog otpada. Piljevina prvenstveno sadrži lignin i celulozu, ali i velike količine polifenolnih jedinjenja, flavonoida i tanina.

Biomasa hrasta lužnjaka (*Quercus robur* L.) je vrlo efikasan i lako dostupan biosorbent (Volesky 1990). Ova biljna vrsta široko je rasprostranjena u prirodi i često je korišćena za potrebe drvne industrije. Piljevina hrasta lužnjaka sadrži grandinin, kastalagin, galnu kiselinu, glukogalin, dilakton valoneinske kiseline, digaloil glukozu, trigaloil glukozu, ramnozu, kvircitrin, elaginsku kiselinu i druga polifenolna jedinjenja (Mämmelä *et al.* 2000). Ove komponente sadrže veliki broj funkcionalnih grupa (hidroksilnu, karbonilnu, karboksilnu) koje se, u zavisnosti od faktora sredine (pH, temperature, koncentracije biosorbenta) mogu deprotonovati u većoj ili manjoj meri, pri čemu se stvaraju aktivna mesta na biomolekulima sorbenta za koja se vezuju različiti joni teških metala i time uklanjaju iz rastvora (Volesky 1990)

U ovom radu ispitivana je efikasnost i karakteristike biosorpcije jona olova i kadmijuma na piljevini hasta lužnjaka (*Quercus robur* L.). Istraživanje obuhvata određivanje efikasnosti biosorpcije, modela adsorpcije, mogućnost primene procesa u industriji i sposobnost biosorbenta da se regeneriše.

Materijal i metode

Priprema biosorbenta i sorbata. Biomasa, odnosno piljevina hrasta lužnjaka najpre je usitnjena blenderom, a potom prosejana kroz sito veličine pora 250 mikrometara, i ispirana kontinualnim proticanjem destilovane vode uz pomoć vakuuma kroz špric napunjen piljevinom sve dok se voda koja izlazi iz istog nije izbistrila. Tako isprana piljevina sušena je na 55°C tokom 10 časova.

Pripremljini su vodeni rastvori jona olova i kadmijuma koncentracije 5, 10, 20, 40, 50, 60, 100, 150 i 200 ppm rastvraranjem $Pb(NO_3)_2$ (Hizip; p.a.) i $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Zorka; p.a.) u destilovanoj vodi.

Praćenje kinetike biosorpcije. Efikasnost biosorpcije određena je udeo adsorbovane koncentracije jona u odnosu na početnu koncentraciju:

$$E = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

gde je E – efikasnopst sorpcije, C_0 – početna koncentracija jona, a C_t – koncentracija neadsorbovanih jona u rastvoru nakon biosorpcije

Korišćena aparatura se sastoji od mehaničke mešalice (IKA RW16 basic) čiji je impeler uronjen u čašu od 250 mL u kojima se nalazi po 100 mL rastvora jona olova odnosno jona kadmijuma koncentracije 50 ppm. Broj obrtaja je podešen na 360 obrtaja/min. U rastvor je dodato 0.0500 g biosorbenta. Alikvoti od 3 mL uzimani su nakon 2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80 i 90 minuta od početka sorpcije i filtrirani kako bi se rastvor odvojio od piljevine. Filtrati su dalje razblaživani i analizirani atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (Thermo S-Series AA spectrometer).

Adsorpcione izoterme. Adsorpcione izoterme dobijene su variranjem početne koncentracije ispitivanih jona (5, 10, 20, 40, 60, 100, 150 i 200 ppm) na različitim pH vrednostima (3.0; 4.0; 5.0), dok su ostali parametri održavani stalnim. Nakon 45 minuta od početka biosorpcije uzimani su alikvoti od po 3 mL i analizirani atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom.

U cilju ispitivanja veze između kapaciteta biosorbenta (q) i ravnotežne koncentracije jona olova i kadmijuma (C_e) u rastvoru, korišćeni su Lengmirov i Frojndlihov model izotermi.

Kapacitet biosorbenta predstavlja masu adsorbovanih jona (mg) po gramu sorbenta:

$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2)$$

gde je m – masa biosorbenta (u gramima), V – zapremina rastvora jona (u litrima), C_0 – početna koncentracija jona, a C_t – koncentracija neadsorbovanih jona u rastvoru nakon biosorpcije.

Lengmirov model izoterme idealizuje da se vezivanje metalnih jona dešava na homogenoj površini jednoslojnom adsorpcijom, bez interakcije između adsorbovanih jona. Lengmirovi parametri određeni su pomoću grafika linearizovanog oblika Langmirove izoterme C_e/q od C_e. Grafik zavisnosti C_e/q od C_e je prava linija, čiji je nagib $1/q_{max}$, a isečak $1/(Kq_{max})$:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{K \cdot q_{max}} \quad (3)$$

gde je C_e – ravnotežna koncentracija ispitivanih jona u rastvoru (mg/L), q – količina vezanih metalnih jona adsorbovanih jediničnom masom sorbenta celom monoslojnom površinom (mg/g), q_{max} – Lengmirova ravnotežna konstanta koja se odnosi na maksimalni adsorpcioni kapacitet (afinitet ak-

tivnih centara) (mg/g) a K – Laegmirova konstanta koja se odnosi na entalpiju adsorpcije (L/mg)

Frojndlihov model adsorpciju definiše na sledeći način: vezivanje metalnih jona dešava se na heterogenoj površini, pri čemu se prvo ostvaruju jače veze, obavezujuća snaga opada kako stepen okupiranosti deprotonovanih centara raste, zbog toga je bliži fizičkom objašnjenju adsorpcije:

$$q = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \tag{4}$$

gde je C_e – ravnotežna koncentracija ispitivanih jona u rastvoru (mg/L), q – količina vezanih metalnih jona adsorbovanih jediničnom masom sorbenta (mg/g). Frojndlihova empirijska adsorpciona izoterma predstavlja se logaritamski, linearno, po jednačini:

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \cdot \log C_e . \tag{5}$$

Adsorpciona kolona. Eksperiment sa adsorpcionom kolonom predstavlja simulaciju uklanjanja olova i kadmijuma industrijski u realnim uslovima. Kolona prečnika 15.89 mm napunjena je piljevinom u visini od 5 cm. Sa gornje strane u kolonu je kontinualnim proticanjem od 1 mL/min dodavan rastvor jona olova odnosno kadmijuma kocentracije 50 ppm. Nakon prolaska kroz kolonu, frakcije su prihvatane na svakih 10 min od početka biosorpcije i to u periodu od 210 min za olovo, 240 minuta za kadmijum.

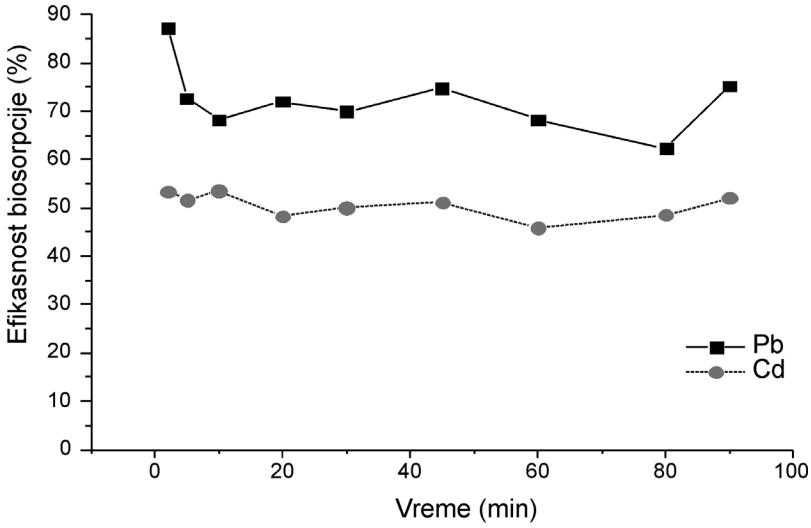
Regeneracija biosorbenta. U 100 mL rastvora jona olova, kadmijuma i rastvora u kom su prisutni i joni olova i kadmijuma koncentracija 50 ppm dodato je po 0.0500 g biosorbenta. Nakon 5 časova rastvori su profiltrirani; filtratima je određivana koncentracija prisutnih jona a zaostala piljevina je sušena na sobnoj tempreraturi tokom 12 časova. Uzeto je po 0.0300 g prethodno korišćene piljevine, dodato u 50 mL rastvora EDTA (koncentracije 0.0250 mol/dm^3) i mešano tokom 60 min. Alikvoti od 5 mL su uzimani nakon 5, 20, 40 i 60 minuta od početka desorpcije, filtrirani i analizirani.

Rezultati i diskusija

Kinetika biosorpcije Pb^{2+} i Cd^{2+} jona

Efikasnost biosorpcije u zavisnosti od vremena data je na slici 1. Analiza rezultata pokazuje da je kontaktno, odnosno vreme trajanja biosorpcije, nema značajnog uticaja na efikasnost biosorpcije. Nakon 2 minuta od početka sorpcije uspostavlja se ravnoteža i dolazi do maksimuma adsorpcije, što je 87% za olovo i 53% za kadmijum. Pri dužem kontaktu nema povećanja efikasnosti biosorpcije kao ni značanog pada, uspostavlja se ravnoteža što znači da se paralelno odigravaju dva procesa (adsopcija i desorpcija).

Na osnovu izgleda adsorpcionih izotermi uočava se da je nabolje poklapanje sa ispitivanim modelima na pH = 5, što ukazuje da je i najbolje



Slika 1.
Efikasnost biosorpcije jona olova i kadmijuma u zavisnosti od kontaktnog vremena (2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80 i 90 minuta) biosorbenta i sorbata

Figure 1.
Biosorption efficiency of lead and cadmium ions, depending on the contact time between biosorbent and sorbate (2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80 i 90 minutes)

uklanjanje jona olova kao i jona kadmijuma na pH = 5. Na pH = 5 i nižim pH vrednostima u rastvoru su prisutne sledeće jonske vrste Pb^{2+} i $Pb(OH)^{+}$ odnosno Cd^{2+} i $Cd(OH)^{+}$. Naime, na višim pH vrednostima dolazi do stvaranja slabo rastvornih hidroksida ispitivanih metala, $Pb(OH)_2$ odnosno $Cd(OH)_2$, koji talože i ometaju proces biosorpcije. U datim uslovima dolazi do deprotonovanja funkcionalnih grupa karakterističnih jedinjenja biosorbenta i pojave negativno naelektrisanih aktivnih centara. To uslovljava favorizovanu interakciju između pozitivnih jonskih vrsta metala i negativnih delova polifenolnih molekula, tačnije najefikasniji proces biosorpcije.

Adsorpcione izoterme

Podaci prikazani u tabelama 1 i 2 ukazuju na model adsorpcije ispitivanih jona. U tabeli 1 dati su parametri Lengmirovog modela, a u tabeli 2 parametri Frojndlihovog modela adsorbcije, sa odgovarajućim vrednostima koeficijenta determinacije R^2. Model biosorpcije izabran je na osnovu vrednosti R^2.

Analiza rezultata u tabelama 1 i 2 pokazala je da je za adsorpciju Pb^{2+} jona najbolje poklapanje sa Langmirovim adsorpcionim modelom izoterme ($R^2 = 0.991$) i to na pH = 5 što ukazuje na to da se radi o tipičnoj monoslojnoj adsorpciji na homogenoj površini čestica biosorbenta, bez interakcija između adsorbovanih jona i bez striktnog redosleda vezivanja. Iz podataka se uočava da je za adsorpciju Cd^{2+} jona bolje poklapanje sa Frojndlihovim modelom adsorpcione izoterme ($R^2 = 0.994$), takođe na pH = 5, što znači da se radi o višeslojnoj adsorpciji, pri čemu se prvo ostvaruju jače veze, snaga vezivanja opada kako stepen okupiranosti deprotonovanih centara raste, tj. postoji sličnost sa fizičkom adsorpcijom.

Tabela 1. Lengmirovi parametri adsorpcionih izotermi

Jon	pH	Nagib	Odsečak	q_{max}	K	R^2
Pb	3	0.00051	0.8497	1960	0.000601	0.05193
	4	0.00706	0.07299	141.643	0.0967	0.97211
	5	0.00542	0.07393	184.502	0.0733	0.99137
Cd	4	0.00781	0.3168	128.041	0.0247	0.81661
	5	0.00495	0.26157	202.02	0.01892	0.98575
Pb*	4	0.00481	0.03455	207.90	0.1392	0.97855
Cd*	4	0.000486	0.67388	2057.19	0.000721	0.04038

* Pb^{2+} i Cd^{2+} joni iz istog (zajedničkog) rastvora

Tabela 2. Frojndlihovi parametri adsorpcionih izotermi

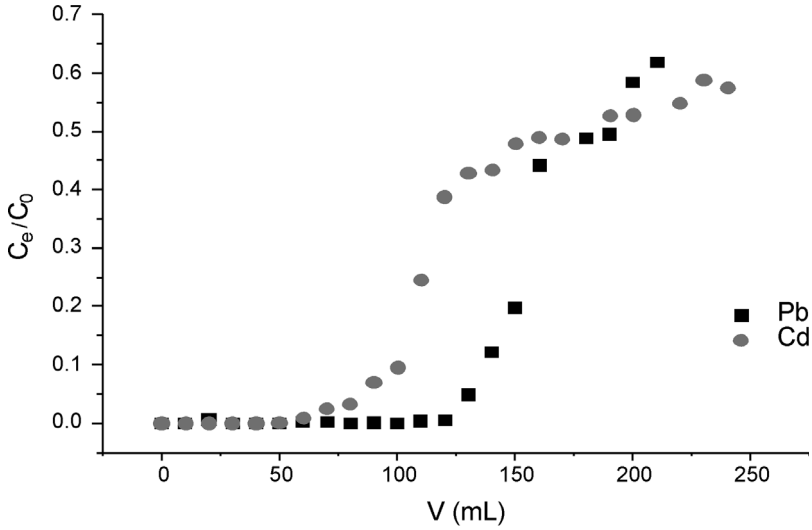
Jon	pH	Nagib	Odsečak	n	K	R^2
Pb	3	0.44076	0.9956	2.2688	9.8992	0.81021
	4	0.49170	1.24844	2.0338	17.719	0.93903
	5	0.50375	1.26771	1.98511	18.5229	0.98383
Cd	4	0.35262	1.13695	2.8359	13.70724	0.91939
	5	0.69578	0.76234	1.4372	5.7855	0.99434
Pb*	4	0.93574	0.62347	1.0687	4.2021	0.83288
Cd*	4	0.71227	0.62137	1.40396	4.1819	0.88398

* Pb^{2+} i Cd^{2+} joni iz istog (zajedničkog) rastvora

Što se tiče jona olova i kadmijuma koji se nalaze u istom sistemu pre adsorpcije, eksperiment je pokazao da je za adsorpciju olova, poklapanje bolje sa Lengmirovim ($R^2 = 0.979$) nego sa Frojndlihovim modelom izoterme ($R^2 = 0.833$), dok je za jon kadmijuma adsorpcija znatno sličnija Frojndlihovom modelu ($R^2 = 0.884$) u odnosu na Lengmirov ($R^2 = 0.040$).

Adsorpciona kolona

Rezultati eksperimenta na adsorpcionoj koloni prikazani su na slici 2. Na ovom grafiku se uočavaju karakteristične krive S oblika dobijene za oba ispitivana jona. To ukazuje da je biosorpcija jona olova i kadmijuma na piljevini hrasta lužnjaka u adsorpcionoj koloni efikasna. U prvih nekoliko frakcija, joni olova odnosno kadijuma nisu prisutni, dok im je koncentracija sve do tačke proboja izuzetno niska. Tačka proboja se javlja nakon oko 150-160 mL za olovo odnosno 110-120 mL za kadmijum, nakon čega kolona postaje zasićena a svaka sledeća frakcija ima veću koncentraciju. Nagli rast krive proboja ukazuje na dobre karakteristike piljevine hrasta kao biosorbenta. To znači da se adsorbovani joni ne desorbuju sa kolone u toku protoka rastvora, dok prvi višak olova odnosno kadmijuma, prolazi kroz kolonu a frakcija nakon zasićenja ima znatno veću koncentraciju od pret-



Slika 2.
Krive proboja adsopcione kolone olovo odnosno kadmijum na piljevini hrasta lužnjaka ($C_0(Pb^{2+}) = C_0(Cd^{2+}) =$ = 50 ppm; brzina protoka: 1 mL/min)

Figure 2.
Breakthrougth curves of lead and cadmium biosorption column by pedunculate oak sawdust ($C_0(Pb^{2+}) =$ = $C_0(Cd^{2+})$ = 50 ppm; flow rate 1 mL/min

hodne. Shodno tome, eksperiment je pokazao da je uklanjanje jona olova, odnosno kadmijuma na adsorpcionoj koloni biomasom hrasta lužnjaka izuzetno efikasan proces.

Regeneracija biosorbenta

Početna koncentracija jona u rastvoru pre početka procesa biosorpcije iznosi 50 ppm za olovo, 50 ppm za kadmijum i po 50 ppm za olovo i kadmijum u smeši. Rezultati procesa desorpcije predstavljeni su u tabelama 3 i 4.

Tabela 3. Koncentracija jona nakon 5 h od početka sorpcije (ppm)

Pb	Cd	Pb + Cd	
		Pb	Cd
0.235	0.000	19.41	36.80

Tabela 4. Koncentracije desorbovanih jona (ppm) iz piljevine u rastvor EDTA (c = 0.0250 mol/dm^3)

Vreme	Pb	Cd	Pb+Cd	
			Pb	Cd
5 min	5.708	2.854	8.790	0.522
20 min	**8.954**	1.788	10.84	0.727
40 min	8.097	2.906	**12.01**	0.555
60 min	6.228	**2.963**	10.72	**0.791**

Maksimum desorpcije za ispitivane jone istaknut je u tabeli 4 i iznosi:
– Pb^{2+} – 15 %;

– Cd^{2+} – 5 %;
– Pb^{2+} (+ Cd^{2+}) – 33 %;
– Cd^{2+} (+ Pb^{2+}) – 5 %.

Rezultati su pokazali da je regeneracija biosorbenta rastvorom EDTA moguća ali nedovoljno efikasna na ispitivanoj koncentraciji EDTA.

Zaključak

Piljevina hrasta lužnjaka (*Quercus robur* L.) pokazala se kao uspešan biosorbent za uklanjanje jona olova i kadmijuma iz vodenih rastvora sa maksimalnom efikasnošću od 87% za olovo i 53% za kadmijum. Adsorpcija dostiže maksimum već nakon 2 minuta od početka procesa.

Adsorpciju jona olova bolje opisuje Lengmirov adsorpcioni model izoterme, pri čemu je najbolje poklapanje sa ovim modelom na pH = 5, što ukazuje na to da se radi o tipičnoj hemijskoj monoslojnoj adsorpciji na homogenoj površini čestica biosorbenta, dok se adsorpcija jona kadmijuma predstavlja Frojndlihovim modelom, takođe na pH = 5, što znači da je u ovom slučaju dominantnija višeslojna adsorpcija. Kada se ispitivani joni tretiraju u istom rastvoru (na pH = 4), adsorpcija olova takođe više odgovara Lengmirovom modelu, a adsorpcija kadmijuma Frojndlihovom.

Piljevina hrasta lužnjaka se uspešno može koristiti za adsorpciju jona Pb^{2+} i Cd^{2+} na koloni: 100%-tno uklanjanje ispitivanih jona iz individualnih rastvora prvih 120 odnosno 50 mL; tačke proboja na 150-160 mL, odnosno 110-120 mL.

Regeneracija biosorbenta rastvorom EDTA je moguća, ali nedovoljno efikasna na ispitivanoj koncentraciji EDTA.

Literatura

Argun M. E., Dursun S. A. 2008. new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption. *Bioresource Technology*, **99**: 2516.

Argun M. E., Dursun S., Karatas M., Guru M. 2008. Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal. *Bioresource Technology*, **99**: 8691.

Argun M. E., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **141**: 77.

Bharathi K. S., Ramesh S. P. T. 2013. Fixed-bed column studies on biosorption of crystal violet from aqueous solution by *Citrullus lanatus* rind and *Cyperus rotundus*. *Applied Water Science*, **3**: 673.

Bunluesin S., Kruatrachue M., Pokethitiyook P., Upatham S., Lanza G. R. 2007. Batch and Continuous Packed Column Studies of

Cadmium Biosorption by Hydrilla verticillata Biomass. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **6**: 509.

Djafer A., Kouadri Moustefai S., Idou A., Douani M. 2013. Batch and Continuous Packed Column Studies Biosorption by Yeast Supported onto Granular Pozzolana. *International Journal of Environmental, Ecological, Geological and Mining Engineering*, **7**: 666.

Mämmelä P., Savolainenb H., Lindroosa L., Kangasd J., Vartiainen T. 2000. Analysis of oak tannins by liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **891**: 75.

Palma G., Freer J., Baeza J. 2003. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water Research*, **37**: 4974.

Prasad M. N. V., Freitas H. 2000. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak). *Environmental Pollution*, **110**: 277.

Sarý A., Tuzen M. 2008. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, **157**: 448.

Sivaprakash B., Rajamohan N., Sadhik A. M. 2010. Batch and column sorption of heavy metal from aqueous solutio using marine alga *Sargassum tenerrimum*. *International Journal of ChemTech Research*, **2**: 155.

Šćiban M., Klašnja M. 2004. Wood sawdust and wood originate materials as adsorbents for heavy metal ions. *Holz Roh Werkst*, **62**: 69.

Thayyath S. A, Padmajan S. S. 2008. Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments. *Applied Clay Science*, **42**: 214.

Volesky B. 1990. *Biosorption of Heavy Metals*. CRC Press

Jelena Gajić

Biosorption of Heavy Metal Ions Pb^{2+} and Cd^{2+} from Aqueous Solution by Biomass of Pedunculate Oak (*Quercus robur* L.)

In this studythe efficiency and characteristics of biosorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} ions by pedunculate oak sawdust (*Quercus robur* L.) was researched. Efficiency of biosorption was determined, as well as the model of adsorption, capability of application in industry, and capability of regeneration of biosorbent. Concentration of ions was measured before and after addition of biosorbent. Pedunculate oak sawdust turned out to be a successful biosorbent for the removal of ions Pb^{2+} and Cd_{2+} (87% for lead and 53% for cadmium 2 minutes after the begining of biosorption). For the adsorption of Pb2+ ion, the best fit in the experimental data is with the Langmuir adsorption isotherm model at pH = 5, while the adsorption of Cd^{2+} ions better matches the Freundlich adsorption isotherm model, also at pH = 5. Biosorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} was also successful at the column: a 100% removal of ions from the tested individual solution; first 120 mL for lead and 50 mL for cadmium. Regeneration of biosorbent with EDTA solution did not show good results at the tested concentrations.

Nemanja Stojanović

Uklanjanje bakar(II) jona pomoću čestica kalcijum-alginata modifikovanih elagičnom kiselinom

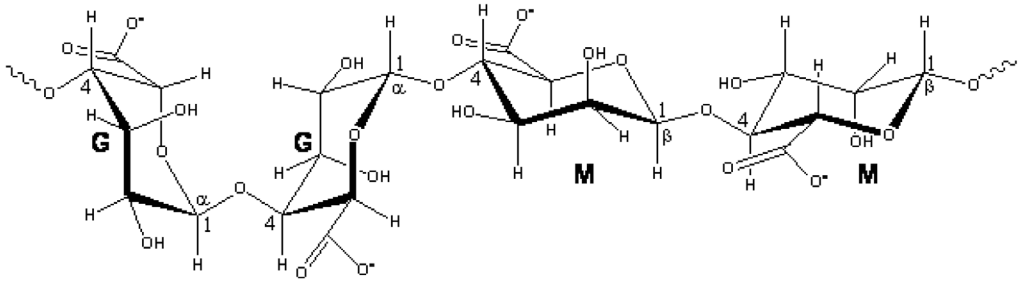
Ispitivana je sposobnost čestica kalcijum-alginata za uklanjanje Cu^{2+} jona iz vodenog rastvora. Pošto se zna da elagična kiselina ima sposobnost kompleksiranja metalnih jona, čestice su modifikovane elagičnom kiselinom da bi se ispitalo da li će doći do dodatnog uklanjanja bakra u odnosu na čist alginat. Modifikovanje je izvršeno variranjem udela elagične kiseline dodate u Na-alginat (0.4, 0.8 i 4.0 mas.% u odnosu na Na-alginat). Nakon toga je Na-alginat ukapavan u rastvor $CaCl_2$ radi dobijanja Ca-alginata koji je dalje korišćen kao biosorbent za uklanjanje bakra iz vode. Praćeno je smanjenje koncentracije bakra u vodenom rastvoru tokom vremena, i ispitivana i ravnotežna adsorpcija. Nakon adsorpcije izvršena je desorpcija bakra iz kuglica, pa onda ponovna adsorpcija. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da ne postoji značajna razlika u efikasnosti između uzorka čistog alginata i uzorka sa najmanjim procentom elagične kiseline (0.4 mas.%), osim u vremenu potrebnom za uspostavljanje ravnoteže, a da se kod ostalih uzoraka modifikovanih elagičnom kiselinom efikasnost alginata smanjuje, posebno kod uzorka sa najvišim procentom elagične kiseline (4.0 mas.%), što se objašnjava otpuštanjem elagične kiseline u rastvor. Ispitivanjem ravnoteže pokazalo se da se radi o tipičnoj fizičkoj monoslojnoj adsorpciji na homogenoj površini (Langmirov adsorpcioni model).

Uvod

Teški metali se prirodno nalaze u zemljištu, u određenim koncentracijama, i vode poreklo od matične stene, odnosno supstrata na kojem je zemljište nastalo. U površinskim slojevima zemljišta kao i u vodi često se mogu naći i teški metali koji nisu geohemijskog, već antropogenog porekla, odnosno, dospeli su kao posledica različitih ljudskih aktovnosti (industrija, sagorevanje fosilnih goriva, primena agrohemikalija itd). Većina teških metala (Cu, Cd, Pb, Ni, As, Cr, Hg i ostali) spadaju u štetne i opasne materije koje, osim što zagađuju životnu sredinu, deluju veoma toksično u većim koncetracijama, kako na biljke i životinje, tako i na čoveka. Veoma efikasan način za otklanjanje jona teških metala je primena aktivnih

Nemanja Stojanović (1996), Beograd, Kulina Bana 4, učenik 3. razreda IX gimnazije ,,Mihailo Petrović Alas" u Beogradu

MENTOR: Ivan Terzić, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu



supstanci koje su u mogućnosti da za sebe vežu jone metala i tako ih uklone iz vode, hrane ili prirode.

Najispitivaniji materijali koji mogu da se koriste kao sorbenti dobijaju se iz prirodnih biomasa, najpre gljiva, algi i nusprodukata iz industrijskih procesa, posebno drvne i prehrambene industrije, poljoprivrede, ribarstva i tekstilne proizvodnje. Ovi sorbenti poseduju pozitivne karakteristike, kao što je niska cena, mali negativni uticaj na životnu sredinu, posedovanje velike degradacione sposobnosti i visok kapacitet sorpcije. Jedna od takvih aktivnih supstanci jeste alginat.

Slika 1.
Struktura alginata (G – ostatak guluronske kiseline, M – ostatak maluronske kiseline)

Figure 1.
Structure of alginate (G – rest of guluronic acid, M – rest of mannuronic acid)

Alginati spadaju u grupu linearnih nerazgranatih polisaharida koji sadrži različite udele 1,4'-vezanih ostataka b-D-manuronske i a-L-guluronske kiseline (slika 1)

Ovi strukturni izomeri formiraju najmanje tri polimerna segmenta – MM i GG segmente koji su povezani MG segmentima. Sastav, dužina segmenata i molarna masa polimera određuju fizička svojstva alginata. Struktura alginata zavisi pre svega od organizma i tkiva iz kog je alginat izolovan. Alginati pokazuju vrlo veliki afinitet prema vezivanju viševalentnihih katjona, pri čemu dolazi do stvaranja umrežene, gel strukture. Za opisivanje mehanizma formiranja gela, koristi se „egg-box" model (Grant *et al.* 1979) prema kome se Ca^{2+} joni u alginatu vezuju najpre samo za guluronske ostatke, sve dok ne dođe do zasićenja, odnosno dok se sva mesta na GG blokovima ne popune. Pri tome se dva ili više polimernih lanaca međusobno vezuju stvarajući šupljine u koje se smeštaju joni kalcijuma. Daljim dodavanjem Ca^{2+} jona počinju da ih vezuju i maluronski ostaci jonskim interakcijama sa karboksilnim grupama, COO^{-}. Ove veze su slabije od veza sa GG blokovima i lakše se raskidaju jonskom izmenom (Gombotz *et al.* 2012; Mitrović *et al.* 2010).

Alginat se može dobiti iz dva izvora: algi i bakterija. Komercijalni alginat se mahom dobija iz mrkih algi (*Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* i *Macrocystis pyrifera*), dok se bakterijski alginat može izolovati iz *Azotobacter vinelandii* i nekoliko vrsta *Pseudomonas* (Gombotz *et al.* 2012).

Elagična kiselina je prirodni antioksidans iz grupe fenola koja se može naći u brojnom voću, najviše bobičastom, povrću, nekim vrstama hrasta kao što je američki beli hrast (*Quercus alba*) i evropski crveni hrast, odnosno lužnjak (*Quercus robur*). U ostalom živom svetu elagična kiselina postoji u lekovitoj gljivi *Phellinus linteus*, a proizvode je i mikofite *Myri-*

ophyllum spicatum. Ona gradi kompleksna jedinjenja sa velikim brojem metala koji su nerastvorni u vodi (Shukla *et al.* 2002).

Cilj ovog rada je uklanjanje Cu^{2+} jona pomoću alginatnih čestica modifikovanih elagičnom kiselinom. Ispitivana je efikasnost alginatnih čestica da adsorbuju jone bakra i tako smanje njegovu koncentraciju u vodenom rastvoru.

Materijal i metode

Priprema sorbenta. Kao sorbent je korišćen Ca-alginat, koji je dobijen ukapavanjem rastvora Na-alginata u rastvor kalcijum-hlorida. Priprema sorbenta je izvršena tako što je 2.00 g Na-alginata (Sigma Aldrich) rastvoreno u 50 mL rastvora NaOH, koncentracije 0.01 mol/dm^3 (Centrohem).

Nakon završetka pripreme sorbenta, od svake vrste rastvora Na-alginata je odmereno po 10 mL u špricu i ukapavano pomoću pumpe za ukapavanje (Inc. Model: Ya-12, Kent, USA) kroz iglu prečnika 0.9 mm u 100 mL rastvora $CaCl_2$, koncentracije 0.1 mol/dm^3 (Centrohem), pri brzini ukapavanja 150 μL/min. Čaša je stavljena pod špric na vertikalnoj udaljenosti od 15 cm. Ukapavanjem, došlo je do formiranja sferičnih čestica koje su padale na dno. Kuglice su ostavljene u rastvoru 16 časova, nakon čega je svaka grupa kuglica isprana sa po 3 L demineralizovane vode. Posle ispiranja, kuglice su sušene 6 h u sušnici na 40°C. Veličina kuglica se u procesu sušenja znatno smanjila i one su očvrsnule.

Modifikovanje sorbenta izvršeno je dodavanjem elagične kiseline (Sigma Aldrich) u rastvor Na-alginata, pri čemu je variran udeo elagične kiseline: 0.4, 0.8 i 4.0 mas.% u odnosu na Na-alginat. Ovi uzorci biće dalje obeležavani AE0, AE1, AE2 i AE3, pri čemu broj označava udeo elagične kiseline, odnosno ako je broj 0, to znači da je čist alginat, a povećanjem broja se povećava i udeo elagične kiseline, te tako AE3 označava uzorak sa 4.0 mas.% elagične kiseline.

Ispitivanje kinetike uklanjanja. Uklanjanje bakra iz vodenog rastvora rađeno je tako što su u 150 mL rastvora Cu^{2+} koncentracije 10 mg/L, pripremljenog rastvaranjem $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Zorka Pharma Šabac) dodate čestice Ca-alginata približne mase oko 0.0250 g (20 kuglica). U određenim vremenskim intervalima uzimani su alikvoti. Koncentracija Cu^{2+} jona preostalih u rastvoru određivana je pomoću atomskog apsorpcionog spektrometra (Thermo S-Series AA spectrometer).

Ispitivanje ponovne adsorpcije. Po završetku uklanjanja svaka vrsta alginatnih čestica je odvajana, ispirana destilovanom vodom i nakon sušenja na sobnoj temperaturi, dodata u 150 mL rastvora azotne kiseline koncentracije 1 mol/dm^3 (Centrohem) gde je izvršena desorpcija jona bakra. Desorpcija je trajala 1 h, a nakon završetka procesa čestice su ponovo imale boju istu kao i pre stavljanja u rastvor bakra. Kako bi se ispitalo da li čestice imaju sposobnost ponovnog vezivanja jona bakra nakon desorpcije, ponovljen je postupak uklanjanja jona bakra.

Ispitivanje ravnoteže. Ispitivanje adsorpcione ravnoteže vršeno je pomoću adsorpcionih izotermi. Čestice sorbenta (m = 0.0250 g) potopljene su u 20 mL rastvora jona bakra različite koncentracije (1, 5, 10, 20, 50, 100 i 200 mg/L). Zatim su ostavljene da stoje naredna 24 sata da bi se uspostavila ravnoteža. Određena je koncentracija jona bakra pre i nakon adsorpcije. Na osnovu ovih podataka konstruisane su adsorpcione izoterme, koje predstavljaju zavisnost kapaciteta biosorbenta (q_e) i ravnotežne koncentracije Cu^{2+} jona (C_e). Postupak je rađen u duplikatu.

Rezultati i diskusija

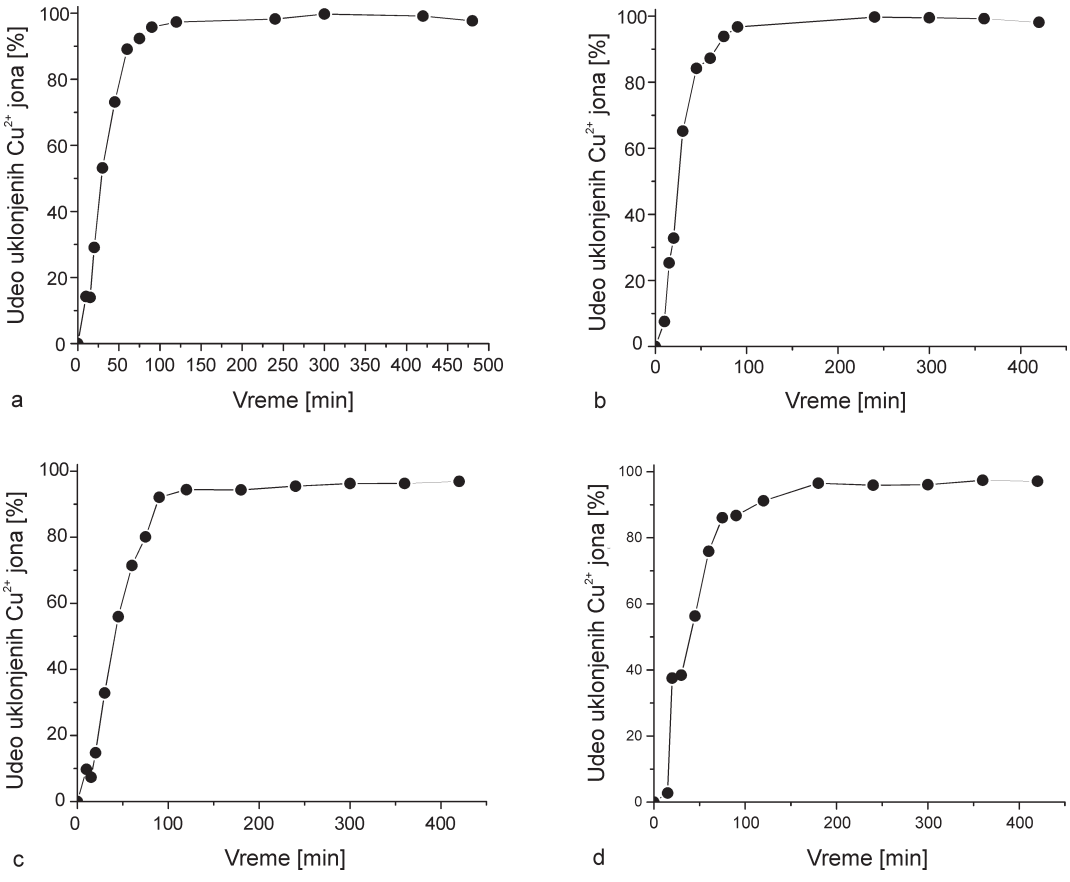
Efikasnost biosorpcije definisana je kao udeo adsorbovane koncentracije Cu^{2+} jona u odnosnu na početnu koncentraciju:

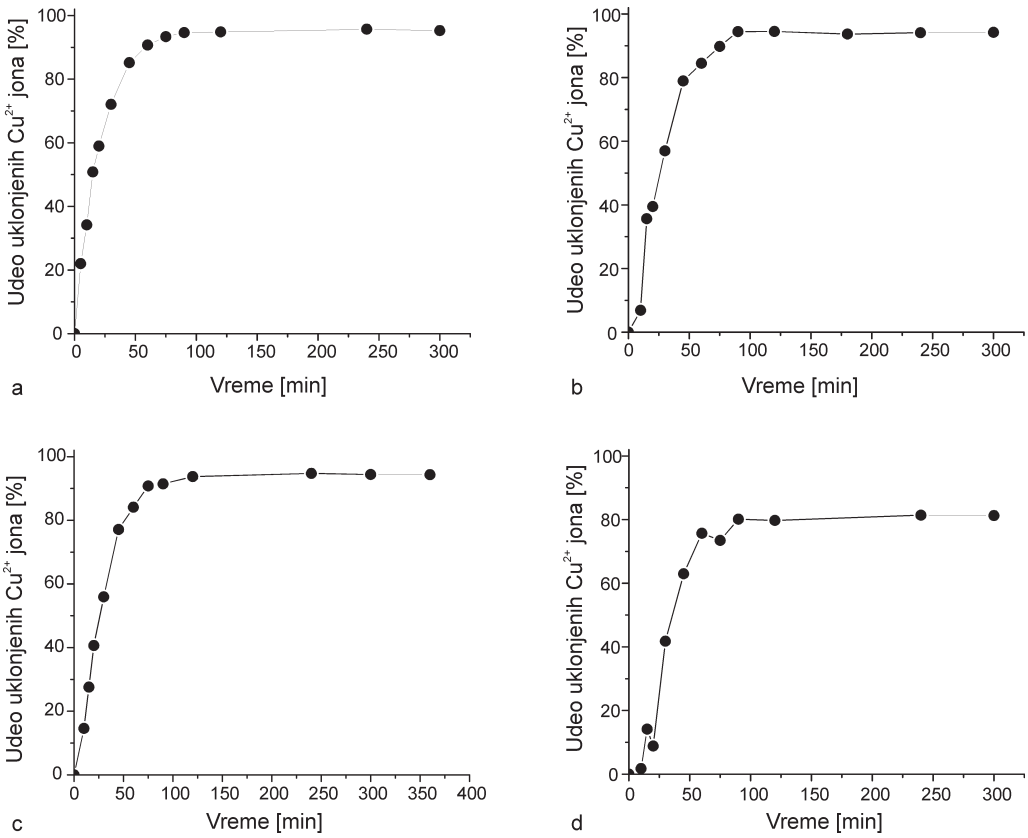
$$\text{Efikasnost} = \frac{c_0 - c_t}{c_0}$$

gde je: c_0 koncentracija Cu^{2+} pre početka biosorpcije; c_t koncentracija Cu^{2+} u trenutku t.

Slika 2.
Promena koncentracije bakra tokom vremena korišćenjem alginata kao biosorbenta. Maseni udeo alginata:
a – 0 mas.%
b – 0.4 mas.%
c – 0.8 mas.%
d – 4 mas.%

Figure 2.
Changes in copper concentration during use alginate with:
a – 0 wt.%
b – 0.4 wt.%
b – 0.8 wt.%
d – 4 wt.%
of ellagic acid as biosorbent





Uklanjanje Cu^{2+} jona u zavisnosti od vremena prikazano je na grafikonima (slika 2). Može uočiti da za sve uzorke sorbenta dolazi do smanjenja koncentracije uklonjenih Cu^{2+} jona i da se nakon izvesnog perioda ona više ne menja, usled uspostavljanja ravnoteže. Sa povećanjem sadržaja elagične kiseline vreme potrebno da se uspostavi ravnoteža povećava. U toku eksperimenta uočeno je da dolazi do povećanja zapremine čestica sorbenta usled bubrenja gel strukture alginata. Pretpostavlja se da se sa povećanjem sadržaja elagične kiseline smanjuje brzina ulaska jona bakra u unutrašnjost čestica, što produžuje vreme potrebno za uspostavljanje ravnoteže. Takođe, može se uočiti da ne postoje bitne razlike u efikasnosti uklanjanja Cu^{2+} jona.

Nakon desorpcije bakra, izvršena je ponovna adsorpcija. Rezultati su prikazani na slici 3. Za sve uzorke, sem AE3, efikasnost je smanjena za samo nekoliko procenata, dok kod uzorka AE3 smanjenje efikasnosti iznosi oko 20%. Kod ovog uzorka uočeno je da tokom adsorpcije dolazi do otpuštanja elagične kiseline u spoljašnju sredinu. Pretpostavlja se da je došlo do formiranja kompleksa sa jonima bakra čime su joni bakra vezani u kompleks ostali u rastvoru. Na osnovu ovoga može se zaključti da se svi uzorci sorbenta, izuzev AE3, mogu ponovo koristiti nakon desorpcije.

Slika 3.
Promena koncentracije bakra tokom vremena pri ponovnoj adsorpciji korišćenjem alginata sa 0 mas.% (a), 0.4 mas.% (b), 0.8 mas.% (c) i 4 mas.% (d) elagične kiseline kao biosorbenta

Figure 3.
Changes in copper concentration over time after desorption, using alginate with 0 wt.% (a), 0.4 wt.% (b), 0.8 wt.% (c) and 4.0 wt.% (d) of ellagic acid as biosorbent

Adsorpcione izoterme

Kapacitet biosorbenta (q_t) definiše se kao masa adsorbovanih Cu^{2+} jona po gramu sorbenta i računa se po formuli:

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} \cdot V$$

gde je V zapremina rastvora Cu^{2+}, a m masa biosorbenta.

Korišćeni su Langmirov i Frojndlihov model izoterme u cilju ispitivanja veze između kapaciteta biosorbenta (q_e) i ravnotežne koncentracije Cu^{2+} jona (C_e) u rastvoru.

Langmirov model izoterme idealizuje da se vezivanje metalnih jona dešava na homogenoj površini jednoslojnom adsorpcijom, bez interakcije između adsorbovanih jona (Langmuir 1918). Langmirovi parametri određeni su iz linearizovanog oblika Lengmirove izoterme, tj. iz zavisnosti C_e/q_e od C_e:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \cdot C_e$$

gde je C_e ravnotežne koncentracije Cu^{2+} jona u rastvoru (mg/L), q_e masa vezanih metalnih jona adsorbovanih jediničnom masom sorbenta celom monoslojnom površinom (mg/g), q_{max} je Langmirova ravnotežna konstanta koja se odnosi na maksimalni adsorpcioni kapacitet (afinitet aktivnih centara) (mg/g) i K_L je Langmirova konstanta koja se odnosi na entalpiju adsorpcije (l/mg). Grafik zavisnosti C_e/q_e od C_e je prava linija, čiji je nagib $1/q_{max}$ dok isečak odgovara $1/(K_L q_{max})$.

Sa druge strane Frojndlihov model idealizuje sledeće: vezivanje metalnih jona dešava se na heterogenoj površini višeslojnom adsorpcijom, pri čemu se prvo ostvaruju jače veze, obavezujuća snaga opada kako stepen okupiranosti deprotonovanih centara raste. Frojndlihova empirijska adsorpciona izoterma predstavlja se logaritamski, linearno, po jednačini:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

gde se K_F računa iz odsečka, a n iz nagiba (Freundlich 1906).

Tabela 1. Langmirovi parametri adsorpcionih izotermi

Uzorak	Opis uzorka	Nagib	Odsečak	q_{max}	K_L	R^2
AE0	čist alginat	0.000226	0.00391	4419.89	0.057864	0.95278
AE1	alginat sa 0.4% elagične kiseline	0.000346	0.00621	2887.52	0.055768	0.99581
AE2	alginat sa 0.8% elagične kiseline	0.000284	0.00444	3523.335	0.063924	0.9866
AE3	alginat sa 4.0% elagične kiseline	0.000306	0.0034	3269.459	0.089959	0.99528

Tabela 2. Frojndlihovi parametri adsorpcionih izotermi

Uzorak	Opis uzorka	Nagib	Odsečak	n	K_F	R^2
AE0	čist alginat	0.64277	2.40821	-0.64277	255.9823	0.967
AE1	alginat sa 0.4% elagične kiseline	0.7007	2.1224	-0.7007	132.5562	0.93517
AE2	alginat sa 0.8% elagične kiseline	0.6409	2.30353	-0.6409	201.1546	0.94128
AE3	alginat sa 4.0% elagične kiseline	0.60957	2.39649	-0.60957	249.1667	0.94846

Na osnovu rezultata priloženih u tabelama 1 i 2 može se zaključiti da je najbolje poklapanje sa Langmirovim adsorpcionim modelom izoterme, te iz toga sledi da se radi o tipičnoj fizičkoj monoslojnoj adsorpciji na homogenoj površini čestica bez interakcija između adsorbovanih jona i bez striktnog redosleda vezivanja.

Zaključak

U radu je ispitivana sposobnost alginatnih čestica da uklanjaju Cu^{2+} jone, kao i njihova adsorpciona sposobnost nakon modifikovanja elagičnom kiselinom. Rezultati pokazuju da nema značajne razlike u efikasnosti čestica čistog alginata i alginatnih čestica sa 0.4 mas.% elagične kiseline, međutim pokazalo se da prisustvo veće količine elagične kiseline od 0.8 mas.% i 4.0 mas.% smanjuje sposobnost alginata. Nakon desorpcije, urađena je ponovna adsorpcija bakra, ali je efikasnost biosorbenta bila manja u odnosu na prethodnu adsorpciju kako za čist alginat, tako i za modifikovan. Povećanjem koncentracije elagične kiseline negativno utiče na regenerativnu sposobnost alginata, a simim tim i na njegovu efikasnost pri ponovnoj adsorpciji. Ispitivanjem kinetike, zaključeno je da se najbolje poklapanje rezultata pokazalo sa Langmirovim adsorpcionim modelom izoterme, čime je pokazano da se radi o fizičkoj monoslojnoj adsorpciji bez interakcije između adsorbovanih jona.

Zahvalnost. Želeo bih da izrazim zahvalnost svom mentoru Ivanu Terziću, studentu master studija na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na pomoći pri odabiru teme, strpljenju, a takođe zbog pomoći pri radu i obradi rezultata.

Literatura

Freundlich H. M. F. 1906. Uber die adsorption in losungen. *Journal of Physical Chemistry*, **57**: 385.

Goh C. H., Heng P. W. S., Chan L.W. 2012. *Carbohydrate Polymers*, **88**: 1.

Gombotz W. R., Wee S. F., Advanced Drug 2012. *Delivery Reviews*, **64**: 194.

Grant G. T., Morris E. R., Rees D. A., Smith P. J. C., Thom D. 1979. Biological Interactions Between Polysaccharides and Divalent Cations: The Egg-Box Model. *FEBS Letters*, **32**: 195.

Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, **40** (9): 1361.

Mitrović D. D., Stojkovska J. J., Obradović B. M. 2010. Ispitivanje mogućnosti kontrolisanog bubrenja i razgradnje alginatnih mikročestica u razblaženim rastvorima natrijum-citrata. Hemijska industrija, **64**: 253.

Shukla A., Zhang Y. H., Dubey P., Margrave J. L., Shukla S. S. 2002. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, **95** (1): 137.

Nemanja Stojanović

Removal of Copper Ions by Alginate Particles Modified with Ellagic Acid

In this paper the ability of the calcium-alginate to remove Cu^{2+} ions from aqueous solution was examined. Since it is known that ellagic acid has the ability to complex metal ions, particles were modified with ellagic acid to determine whether there will be an additional removal of copper as compared to pure alginate. Modification was carried out by the addition of different amounts of ellagic acid in the Na-alginate (0.4, 0.8, and 4.0 wt.% by weight relative to the Na-alginate) and subsequently carried out by dropwise addition of a solution of $CaCl_2$ to obtain a Ca-alginate, which is tested. A decrease of copper concentration in aqueous solution at certain time intervals was accompanied and the adsorption equilibrium was examined. After the adsorption was carried out, the desorption of the copper from alginate balls was done, and after that the re-adsorption. Based on the obtained results it can be concluded that there is no significant difference in efficiency between the sample of pure alginate and the sample with the lowest percentage of ellagic acid (0.4 wt.%). The only difference is the time required for reaching equilibrium. Other samples of alginate, modified by ellagic acid reduce the effectiveness of alginate, especially in the sample with the highest percentage of ellagic acid (4.0 wt.%), which is explained by the release of ellagic acid in the solution. Equilibrium examination has been shown to be a typical physical monolayer adsorption on a homogeneous surface (Langmuire adsorption model).

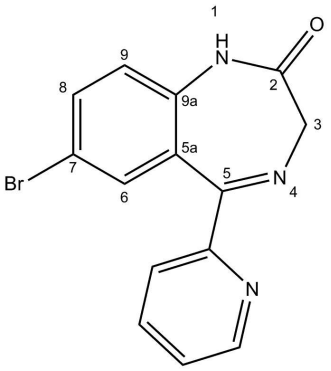
Milica Perić

Spektrofotometrijsko ispitivanje reverzibilnosti hidrolize bromazepama

Ispitivan je uticaj kiselosti rastvora, temperature i UV zračenja na reverzibilnost hidrolize sedmočlanog diazepinskog prstena bromazepama. Kao proizvodi ireverzibilne hidrolize nastaju farmakološki neaktivni 2-amino-5-bromfenil piridin-2-il metanona i glicin, zbog čega je ispitaivano pod kojim uslovima bromazepam nakon hidrolize može povratiti svoju farmakološki aktivnu strukturu. Bromazepam u rastvorima pH vrednosti 1, 2, 3 i 4 hidrolizovao je na temperaturama od 25, 37, 45, 55 i 60 °C, a snimanjem UV/VIS spektara na svakih sat vremena tokom 4 h praćena je hidroliza. Nakon što je podizanjem pH vrednosti do 6.5 inicirana povratna reakcija, praćeno je zatvaranje prstena čime je utvrđeno da je ono potpuno na svim pH vrednostima, na temperaturama nižim od 60°C. Na temperaturama višim od 60°C, deo bromazepama nije povratio strukturu koju je imao pre hidrolize. Zaključeno je i da je na sobnoj temperaturi, pri pH = 6.5, bromazepam otporan na UV zračenje, tj. da ono samostalno ne može inicirati reakciju hidrolize.

Uvod

Bromazepam, (7-brom-1,3-dihidro-5-(2-piridil)-2H-1,4-benzodiazepin-2-on), pripada klasi 1,4-benzodiazepina, farmakološki značajnih psihosedativa (Ochs 1986). Bromazepam je amfolit, teško rastvoran u vodi. Od ostalih 1,4--benzodiazepina razlikuje se po tome što se u položaju 5 umesto fenil- ili 2-supstituisanog fenil supstituenta nalazi 2 pridil sustituent i u položaju 7 brom, umesto uobičajenih hlora ili nitro grupe (slika 1). Zahvaljujući prisustvu piridinskog prstena pokazuje jedinstvene karakteristike u poređenju sa drugim 1,4-benzodiazepinima, ali kao i ostali, u vodenim rastvorima podleže protolitičkim reakcijama i reakciji hidrolize.



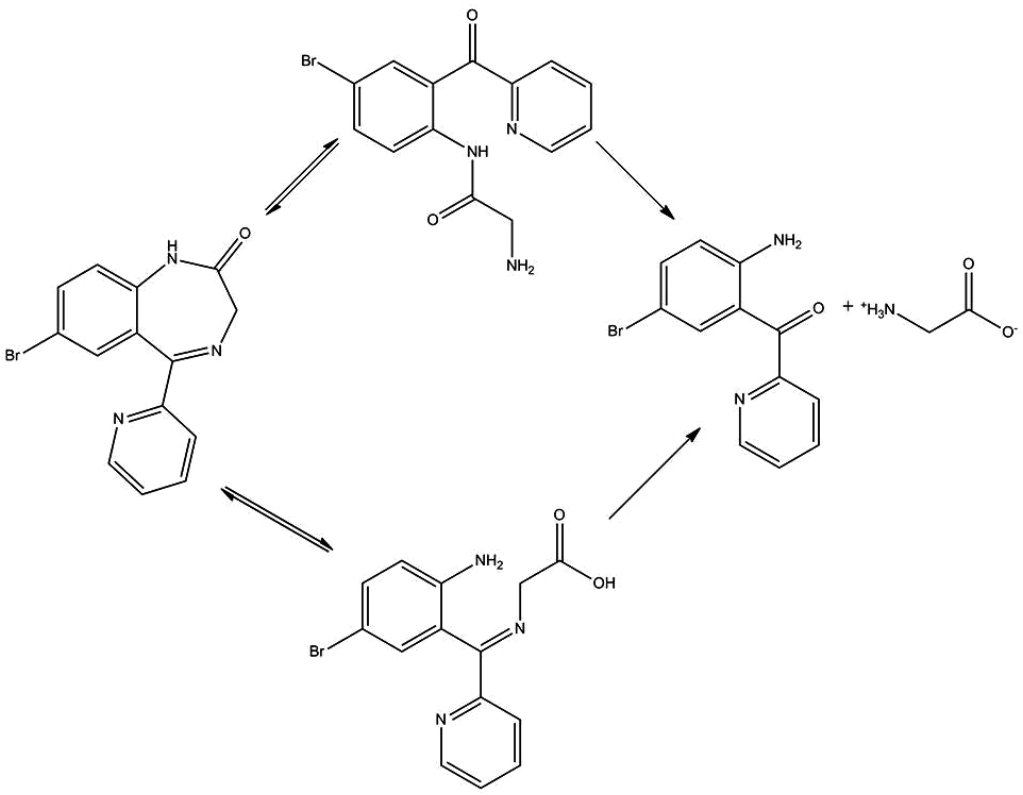
Slika 1. Strukturna formula bromazepama

Figure 1. Structural formula of bromazepam

U molekulima benzodiazepina postoje dva moguća mesta za nukleofilnu adiciju vode: 4,5--azometinska veza (reakcija 1a na slici 2) i 1,2-amidna veza (reakcija 1b na slici 2). Opšti mehanizam hidrolize podrazumeva reverzibilno otvaranje prstena na jednom od dva mesta kao i, pod drastičnijim uslovima (viša temperatura i koncentrovaniji rastvor kiseline), potpuno odvajanje molekula glicina i 2-amino-5-bromfenil piridin-2-il metanona. Prvi korak reakcije, otvaranje prstena, je povratan proces i nakon njega moguća su dva sledeća: ponovno zatvaranje ili potpuno raskidanje prstena. Da bi se inicirala re-

Milica Perić (1996), Valjevo, Naselje „Oslobodioci Valjeva" 85/14, učenica 3. razreda Medicinke škole „Dr Miša Pantić" u Valjevu

MENTOR: dr Tatjana Verbić, docent, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu



Slika 2. Reakcija hidrolize

Firure 2. Hydrolytic reaction

akcija hidrolize kod nekih 1,4-benzodiazepina potrebna je povišena temperatura i koncentrovaniji rastvor kiseline, dok se mnogi 1,4-benzodiazepini hidrolizuju već na sobnoj temperaturi. S obzirom da se dešava pri fiziološkim pH vrednostima (koje u želudcu iznose oko 2, a u krvi 7), hidroliza 1,4-benzodiazepina je intenzivno proučavan proces.

Spektrofotometrijskim ispitivanjem kinetike hidrolize bromazepama, uz pretpostavku da se raskida 4,5-azometinska veza, ustanovljeno je da na 25°C u 0.1 M HCl ne dolazi do potpune hidrolize (Inui 1982). Takođe, utvrđeno je i da je u 1 M rastvoru HCl na temperaturi većoj od 65°C reakcija hidrolize potpuna uz nastajanje glicina i odgovarajućeg benzofenona (slika 2) (Verbić 2001).

Pošto je ustanovljeno (Abounassif 1989) pod kojim uslovima dolazi do potpune hidrolize sedmočlanog diazepinskog prstena bromazepama, cilj ovog rada je da se u većoj rezoluciji parametara odredi pod kojim je uslovima (pH i temperatura) proces hidrolize još uvek potpuno reverzibilan, odnosno pod kojim uslovima ne dolazi do trajne promene strukture bromazepama. Osim toga ispitano je i da li izloženost UV zračenju inicira reakciju hidrolize i da li je ona, i pod kojim uslovima, reverzibilna ili ne.

Materijal i metode

Pripremljeni su rastvori pH vrednosti 1, 2, 3 i 4 (± 0.20). Za pH 1-3 korišćena je HCl različitih koncentracija, a za pH = 4 acetatni pufer, c_{tot} = = 0.01 mol/dm^3, sa konstantnom jonskom silom (I = 0.1 mol/dm^3 (NaCl)), na pH = 4.

Pripremljeno je 10.00 mL osnovnog rastvora bromazepama u etanolu ($c = 2.5 \times 10^{-3}$ mol/dm^3).

U 25.0 mL rastvora različitih pH vrednosti dodavano je po 0.250 mL rastvora bromazepama. Tako pripremljeni razblaženi rastvori bromazepama ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ mol/dm^3) su snimani na sobnoj (25°C) i na telesnoj temperaturi (37°C), kao i na temperaturama 45°C, 55°C i 60°C (± 3°C).

Bromazepam apsorbuje u UV oblasti (Verbić 2001). Narušavanje strukture sedmočlanog prstena ogleda se u promeni izgleda UV/VIS spektara. Spektrofotometrijska merenja rađena su na UV/VIS spektrofotometru Thermo Scientific Evolution 60S, u kvarcnim kivetama optičkog puta 1 cm. Rezolucija snimanja bila je 1 nm, a opseg talasnih dužina od 225 do 400 nm. Rastvori su termostatirani na svakoj od navedenih temperatura u trajanju od 4 h, koliko je potrebno za potpunu hidrolizu bromazepama. Spektri su snimani na svakih sat vremena, čime je praćeno otvaranje prstena koje uzrokuje opadanje apsorbance sa vremenom. Nakon toga, istim rastvorima je dodat NaOH do pH vrednosti 6.5 i praćena je reakcija zatvaranja prstena, snimanjem spektara na svakih 5 minuta. Kao slepe probe korišćeni su rastvori HCl odgovarajućih pH vrednosti i acetatni pufer, pre dodavanja bromazepama.

Da bi se ispitao uticaj UV zračenja, rastvor bromazepama koncentracije $c = 2.5 \times 10^{-5}$m ol/dm^3, pH = 6.5, na sobnoj temperaturi izložen je zračenju korišćenjem UV lampe i spektri su snimani na svakih sat vremena, u trajanju od 10 sati.

Rezultati i diskusija

Na sobnoj temperaturi (25°C), na svim pH vrednostima, nakon četiri sata hidroliza je bila završena (slika 3, grafici a, b, c, i d). Na pH = 1, bromazepam je najbrže hidrolizovao, već nakon sat vremena, a na pH 3 i 4, najsporije. Ovaj rezultat je u skladu sa očekivanjima jer je na nižim pH vrednostima piridinski azot protonovaniji i kao takav lakše podleže nukleofilnom napadu molekula vode.

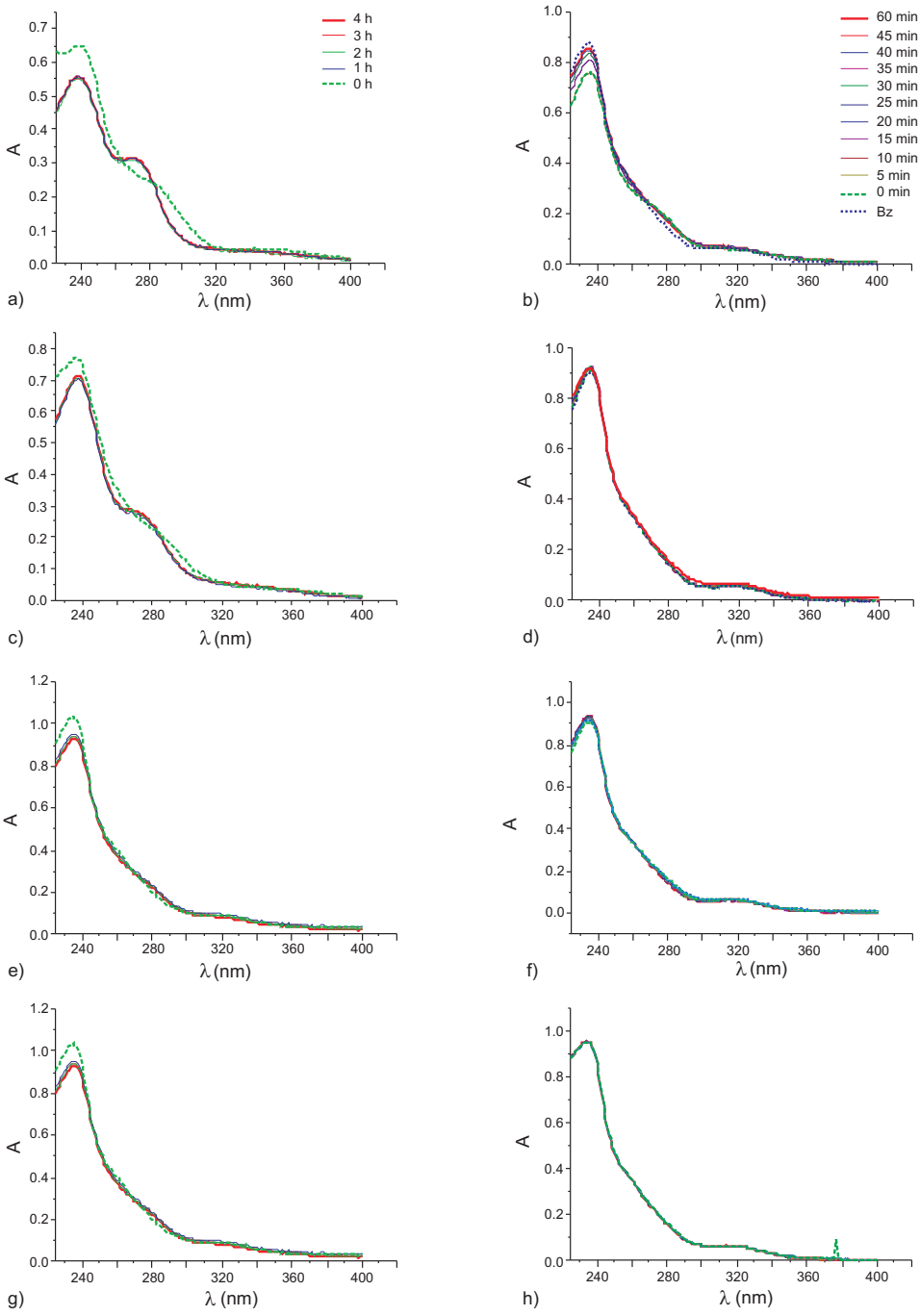
Što se zatvaranja diazepinskog prstena tiče, očekivan je porast apsorbance kroz vreme jer nakon povećanja pH vrednosti do 6.5 koncentracija nehidrolizovanog bromazepama raste, usled zatvaranja sedmočlanog prstena. Zatvaranje prstena na sobnoj temperaturi na svim pH vrednostima je potpuno, što se vidi iz preklapanja spektara bromazepama koji nije hidrolizovao i bromazepama nakon 60 minuta reakcije zatvaranja prstena (slika 3, grafici e, f, g, i h, gde oznaka Bz predstavlja spektar nehidroliovanog, početnog bromazepama). Iz ovoga se može zaključiti da je reakcija hidrolize na sobnoj temperaturi, na svim pH vrednostima, reverzibilna.

Grafici istog tipa dobijeni su i nakon snimanja spektara rastvora bromazepama koji je hidrolizovao na telesnoj temperaturi (37°C) i na temperaturama 45°C i 55°C (grafici a, b, c i d na slikama 4, 5 i 6). Kao i na temeperaturi 25°C, hidroliza je najbrža na pH = 1, dok je na ostalim pH vrednostima približno ista. Reakcije zatvaranja diazepinskog prstena su potpune, što znači da je hidroliza na ovim temperaturama reverzibilna. Spektri bromazepama nakon 60 minuta na pH = 6.5 poklapaju se sa spektrom nehidrolizovanog bromazepama (grafici e, f, g i h na slikama 4, 5 i 6).

Na slici 5 c su svi spektri poklopljeni. Najverovatnije objašnjenje za to je da je sa tom kombinacijom parametara (45°C, pH = 3) eksperimentalna greška bila najveća.

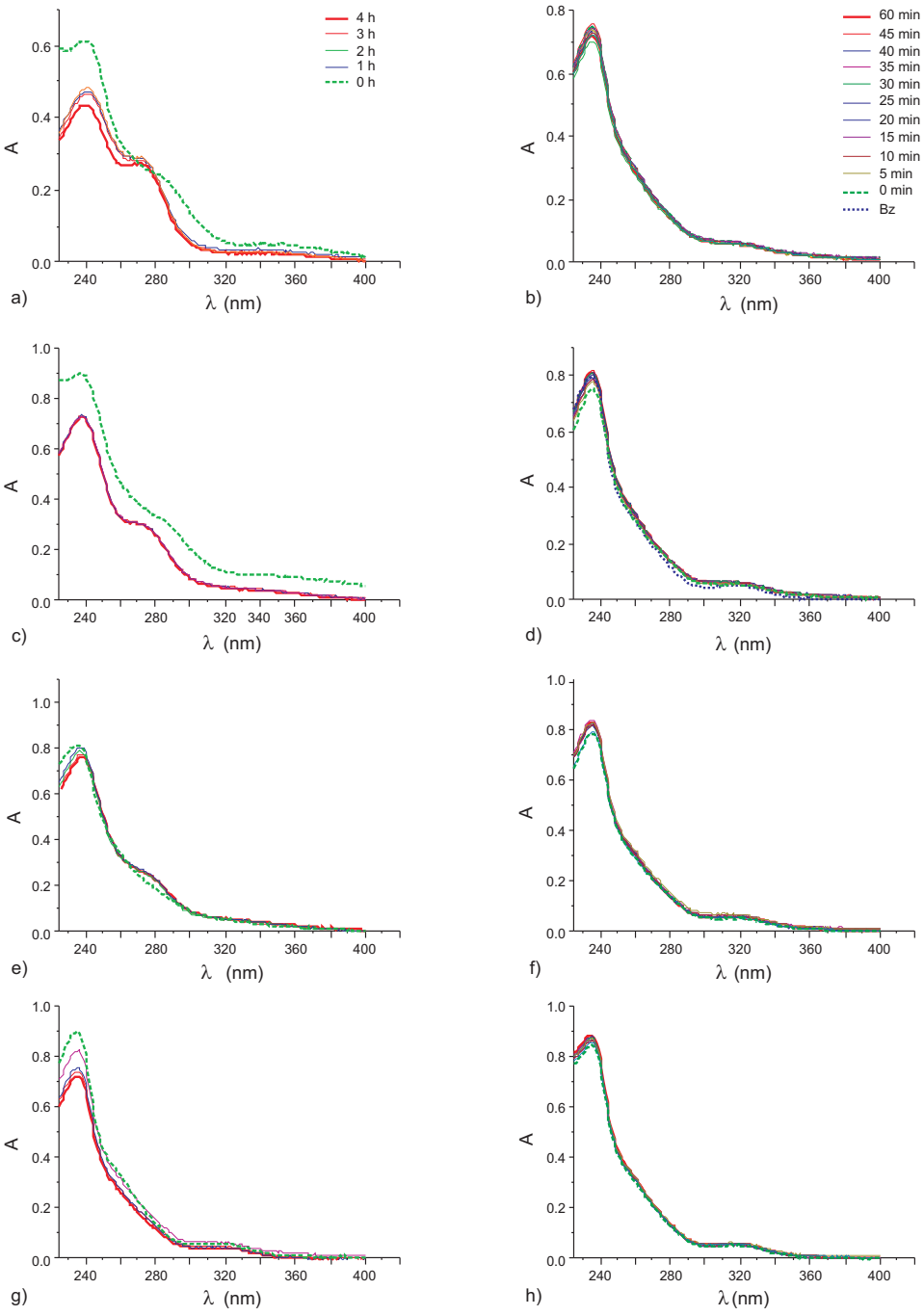
Na temperaturi od 60°C, otvaranje diazepinskog prstena odigrava se kao i na nižim temperaturama (slika 7, grafici a, b, c i d). Na graficima koji predstavljaju reakciju zatvaranja prstena (slika 7, grafici e, f, g i h) uočava se da hidroliza na ovoj temperaturi postaje ireverzibilna. Postoji razlika između apsorpcionih maksimuma spektara nehidrolizovanog bromazepama (Bz) i bromazepama čiji je prsten zatvaran nakon 4 h hidrolize. To pokazuje da je posle sat vremena zatvaranja prstena na pH = 6.5 koncentracija bromazepama niža od koncentracije bromazepama pre početka hidrolize, što znači da je pri ovim uslovima hidroliza ireverzibilna. U rastvoru u kome se odigravala hidroliza na pH = 1, razlika apsorpcionih maksimuma, odnosno razlika koncentracija je najveća i smanjuje se sa porastom pH.

Spektri bromazepama koji je bio izložena UV zračenju snimljeni nakon 3, 5 i 7 časova se poklapaju, iz čega se može zaključiti da do rekacije hidrolize, odnosno promene u strukturi molekula nije došlo (slika 8).



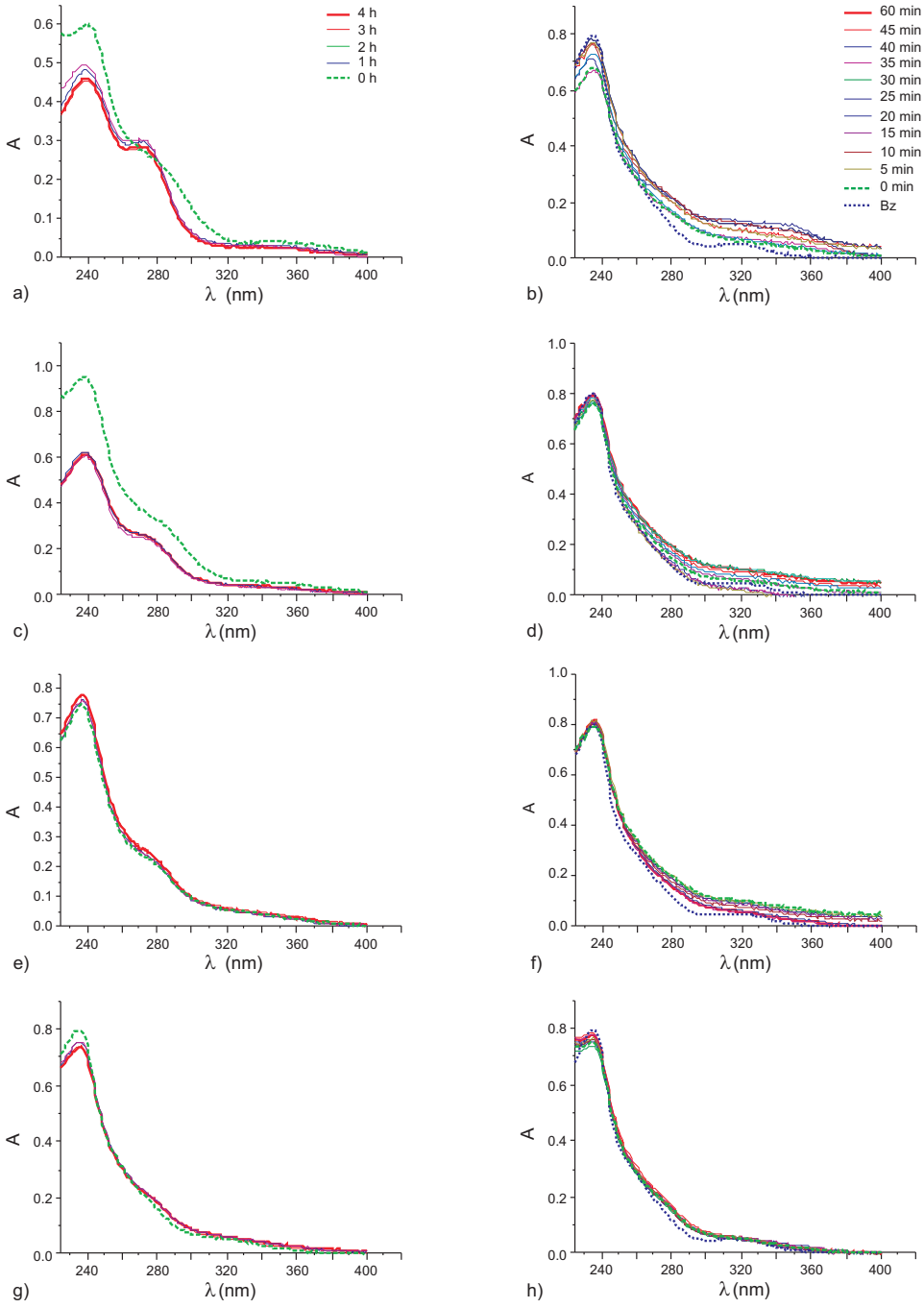
Slika 3. Apsorpc. spektri rastvora bromazepama, t = 25°C, c = 2.5 × 10^{-5} mol/dm^3, pH = 1 (a, b), pH = 2 (c, d), pH = 3 (e, f) i pH = 4 (g, h), pri otvaranju (a, c, e, g) i zatvaranju prstena (b, d, f, h); Bz – nehidrol. bromazep.

Figure 3. Absorption spectra of bromazepam, t = 25°C, c = 2.5 × 10^{-5} mol/dm^3, pH = 1 (a, b), pH = 2 (c, d), pH = 3 (e, f) i pH = 4 (g, h); b, d, f, h – reverse reaction of hydrolysis; Bz – non-hydrolised bromazepam



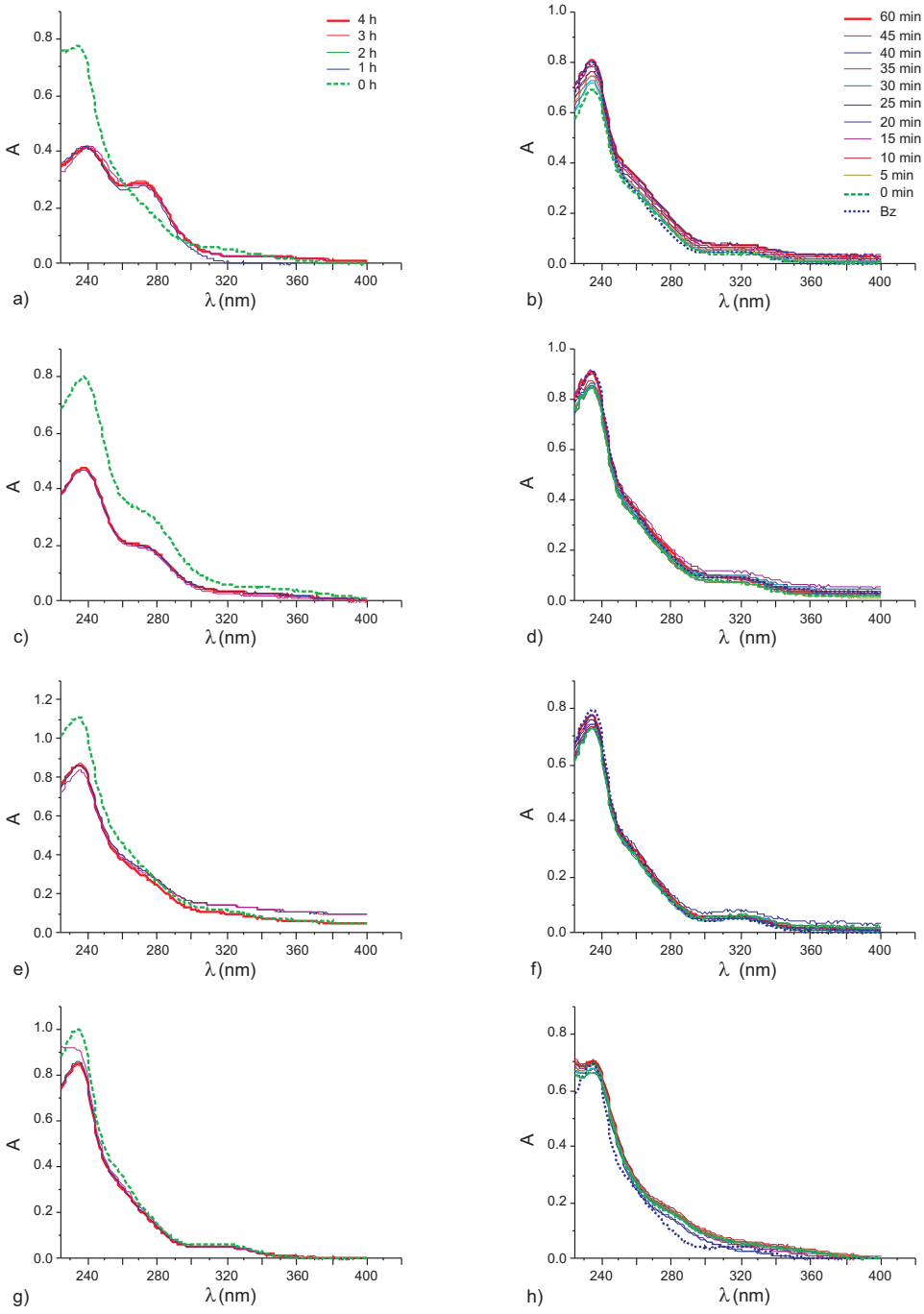
Slika 4. Apsorpc. spektri rastvora bromazepama, t = 37°C, c = 2.5 × 10^{-5} mol/dm^3, pH = 1 (a, b), pH = 2 (c, d), pH = 3 (e, f) i pH = 4 (g, h), pri otvaranju (a, c, e, g) i zatvaranju prstena (b, d, f, h); Bz – nehidrol. bromazep.

Figure 4. Absorption spectra of bromazepam, t = 37°C, c = 2.5 × 10^{-5} mol/dm^3, pH = 1 (a, b), pH = 2 (c, d), pH = 3 (e, f) i pH = 4 (g, h); b, d, f, h – reverse reaction of hydrolysis; Bz – non-hydrolised bromazepam



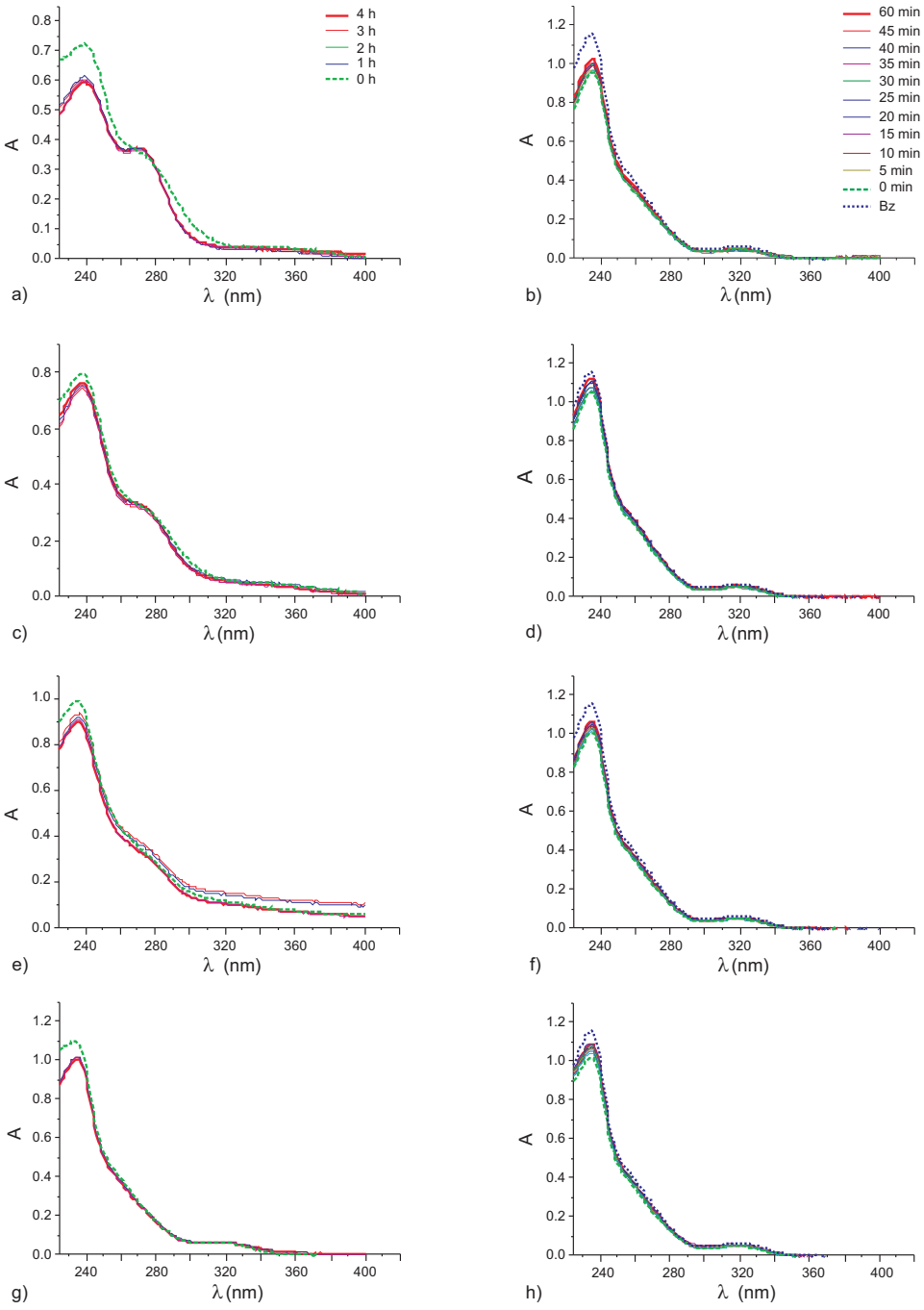
Slika 5. Apsorpc. spektri rastvora bromazepama, t = 45°C, c = 2.5 × 10^{-5} mol/dm^3, pH = 1 (a, b), pH = 2 (c, d), pH = 3 (e, f) i pH = 4 (g, h), pri otvaranju (a, c, e, g) i zatvaranju prstena (b, d, f, h); Bz – nehidrol. bromazep.

Figure 5. Absorption spectra of bromazepam, t = 45°C, c = 2.5 × 10^{-5} mol/dm^3, pH = 1 (a, b), pH = 2 (c, d), pH = 3 (e, f) i pH = 4 (g, h); b, d, f, h – reverse reaction of hydrolysis; Bz – non-hydrolised bromazepam



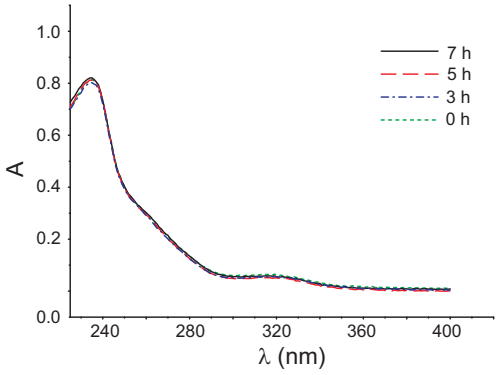
Slika 6. Apsorpc. spektri rastvora bromazepama, t = 55°C, c = 2.5 × 10^{-5} mol/dm^3, pH = 1 (a, b), pH = 2 (c, d), pH = 3 (e, f) i pH = 4 (g, h), pri otvaranju (a, c, e, g) i zatvaranju prstena (b, d, f, h); Bz – nehidrol. bromazep.

Figure 6. Absorption spectra of bromazepam, t = 55°C, c = 2.5 × 10^{-5} mol/dm^3, pH = 1 (a, b), pH = 2 (c, d), pH = 3 (e, f) i pH = 4 (g, h); b, d, f, h – reverse reaction of hydrolysis; Bz – non-hydrolised bromazepam



Slika 7. Apsorpc. spektri rastvora bromazepama, t = 60°C, c = 2.5 × 10^{-5} mol/dm^3, pH = 1 (a, b), pH = 2 (c, d), pH = 3 (e, f) i pH = 4 (g, h), pri otvaranju (a, c, e, g) i zatvaranju prstena (b, d, f, h); Bz – nehidrol. bromazep.

Figure 7. Absorption spectra of bromazepam, t = 60°C, c = 2.5 × 10^{-5} mol/dm^3, pH = 1 (a, b), pH = 2 (c, d), pH = 3 (e, f) i pH = 4 (g, h); b, d, f, h – reverse reaction of hydrolysis; Bz – non-hydrolised bromazepam



Slika 8. Apsorpcioni spektri rastvora bromazepama, $c = 2.5 \times 10^{-5}$ mol/dm^3, pH = 6.5, t = 25°C, UV

Figure 8. Absorption spectra of bromazepam, $c = 2.5 \times 10^{-5}$ mol/dm^3, pH = 6.5, t = 25°C, UV

Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata, dolazi se do zaključka da je reakcija hidrolize bromazepama reverzibilna na pH vrednostima od 1 do 4, na temperaturama do 55°C. Na temperaturama iznad 55°C reakcija hidrolize postaje ireverzibilna uz izdvajanje glicina i 2-amino-5-bromfenil piridin-2-il metanona. Takođe je pokazano i da se reakcije hidrolize odigravaju brže na nižim pH vrednostima, kao što je očekivano. Na temperaturi od 60°C hidroliza je ireverzibilna, najveći udeo molekula bromazepama nepovratno je razgrađen na pH = 1, a manji na pH = 2, 3 i 4.

Pokazano je i da je bromazepam stabilan, odnosno otporan na UV zračenje.

Literatura

Abounassif M. A. 1989. Spectrofotometric determination of amoxycilin and clavulanic acid in pharamceutical preparations. *Journal de pharmacie de Belgique,* **44**: 329.

Inui S.,Yamamoto M., Nakae H., Asada S. 1982. *Yakuzai Gaku*, **42**: 71.

Ochs H. R., Greenblatt D. J. 1986. *Bromazepam Pharmacokinetics*. University of Bonn and New England Medical Center

Smyth M. R., Beng T. S., Smyth W. F. 1977. A spectral and polarographic study of the acid-base and complexing behaviour of bromazepam. *Analytica Chimica Acta*, **92**: 129.

Verbić T. 2001. Protolytic equilibria of bromazepam, Magistarski rad, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, Studentski trg 12- 16, Beograd, Srbija

Milica Perić

Spectrophotometric Evaluation of Reverzibility of the Bromazepam Hydrolysis

The influence of pH value, temperature and UV irradiation on reversibility of bromazepam hydrolysis was evaluated in this research. Since the products of irreversible hydrolysis, 2-amino--5-bromophynil pyridin-2-yl methanone and glycine, are pharmacologically inactive, the aim of this study was to spectrophotometrically determine conditions required for regaining the structure that bromazepam had prior to the hydrolysis. Hydrolysis was followed by recording UV spectra of bromazepam in solutions with pH values 1, 2, 3 and 4 at 25, 37, 45, 55 and 60 °C, after every hour, during 4 hours, which is the time required for hydrolysis to be completed. By incresing pH value of each solution up to 6.5, the reverse reaction of hydrolysis was initiated and comparison of those spectra with the spectrum of unhydrolised bromazepam suggested that reaction was complete at pH 1-4 at temperatures below 60°C. At temperatures of 60°C, part of bromazepam was permanently hydrolysed to 2-amino-5-bromophynil pyridin-2-yl methanone and glycine. It was also determinded that UV irradiation had no effect on molecular structure at room temperature combined with pH 6.5

Katarina Postolović

Optimizacija kinetičke metode za određivanje mikrokoličina vanadijuma micelarnom katalizom

Ispitivan je uticaj surfaktanata kao aktivatora, na kinetičku metodu za određivanje mikrokoličina vanadijuma u cilju poboljšanja njene osetljivosti i preciznosti. Metoda se bazira se na reakciji oksidacije rezorcinola kalijum-bromatom, koju vanadijum katališe. Brzina reakcije praćena je spektrofotometrijski pri temperaturi (25±1)°C. Kao aktivatori korišćeni su: anjonski surfaktant natrijum(dodecil)-sulfat, SDS, katjonski surfaktant dodecil(trimetil)amonijum-hlorid, DTAC, i dva nejonska surfaktanta, Tween 20 i Tween 80. Kao najbolji aktivator pokazao se DTAC koncentracije 5 mM, koja je korišćena u daljem ispitivanju. Vanadijum je određivan u opsegu koncentracija od 15 ng/mL do 1.25 μg/mL. U cilju ispitivanja selektivnosti metode, ispitan je uticaj metalnih jona na brzinu reakcije, u različitim odnosima. Rezultati pokazuju da se dodavanjem DTAC-a mogu odrediti niske koncentracije vanadijuma, ali se pri određenim uslovima smanjuje selektivnost metode.

Uvod

Vanadijum je element V grupe periodnog sistema elemenata. Može se naći u bojama, fosilnim gorivima, lakovima. Upotrebljava se kao katalizator u organskoj industriji. Jedinjenja vanadijuma su karakteristično obojena. Vanadijum se javlja u četiri različita oksidaciona stanja: +2, +3, +4 i +5. Jedinjenja sa nižim stepenom oksidacije jaka su redukciona sredstva. Pri većim koncentracijama vanadijum je toksičan (Filipović i Lipanović 1987).

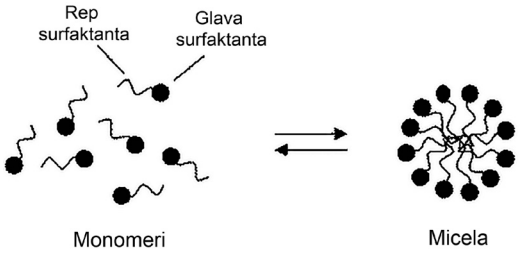
Površinski aktivne materije (tenzidi, surfaktanti) se sastoje iz organskih molekula koji se pri rastvaranju u vodi ne raspodeljuju ravnomerno po celoj zapremini rastvora, već se adsorbuju na granici faza. Adsorpcija molekula surfaktanata je praćena sniženjem površinskog napona. Kada surfaktant dostigne određenu koncentraciju formiraju se micele. Micele su čestice liofilnih koloida, a sačinjene su od velikog broja čestica okruženih slojem suprotno naelektrisanih jona ili molekula. Koncentracija surfaktanta pri kojoj počinje formiranje micela naziva se kritična micelarna koncentracija. Udruživanje molekula surfaktanata u micele posledica je hemijske strukture njihovih molekula. Karakteristično za molekule surfaktanata je da imaju jedan deo koji je hidrofilan i drugi deo koji je hidrofoban (Čeković 1999). Na slici 1 prikazano je nastajanje micela.

Često micele mogu da ubrzaju katalizovanu reakciju i takav proces se naziva micelarna kataliza. Do promene brzine reakcije dolazi zahvaljujući velikom elektrostatičkom potencijalu koji micele poseduju na svojoj površini i hidrofobnim silama. Micele imaju sposobnost da organizuju reaktante u i/ili na svojoj površini i na taj način se povećava broj efikasnih sudara što dovodi do ubrzanja reakcije (Ahmad Malik *et al*. 2008).

Svaka hemijska reakcija se odvija određenom brzinom koja se menja sa vremenom dok ne dođe u stanje ravnoteže, i zbog toga se sastoji iz dva stadijuma: kinetičkog i ravnotežnog. Brzina hemijske reakcije predstavlja promenu koncentracije reaktanata ili produkata sa vremenom. Kod kinetičkih metoda analize merenja se rade u

Katarina Postolović, Svilajnac, Hilandarska 2/9, 1997, učenica 2. razreda Poljoprivredno-veterinarske škole sa domom učenika „Svilajnac" u Svilajncu

MENTOR: Mihajlo Novaković, student III godine Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu



Slika 1. Formiranje micela – hidrofilni delovi se nalaze u vodi dok su hidrofobni delovi potisnuti u unutrašnjost micele

Figure 1. Formation of micelles – hydrophilic parts turn to water and the hydrophobic parts are in inside the micelle

dinamičkim uslovima, gde se koncentracije reaktanata i produkata menjaju u funkciji vremena. Veliki broj kinetičkih metoda je baziran na katalitičkim reakcijama. Najčešće se poboljšavaju upotrebom aktivatora (Skoog *et al*. 1988).

Razvijene su razne kinetičke katalitičke metode za određivanje vanadijuma. Zasnivaju se na reakcijama specifične oksidacije organskih jedinjenja nekim od neorganskih reaktanata pri čemu nastaje neko specifično obojeno jedinjenje (Ensafi *et al*. 2008). Često se kao organska jedinjenja koriste fenoli, a kao oksidaciono sredstvo najčešće kalijum-bromat, ali se koriste i hlorati, jodati, vodonik-peroksid (Taylor i Staden 1994).

Cilj ovog rada je optimizacija kinetičke metode za određivanje mikrokoličina vanadijuma micelarnom katalizom kako bi se poboljšala osetljivost i preciznost metode. Ispitivan je uticaj različitih surfaktanata, kao aktivatora, i njihovih koncentracija na brzinu reakcije u kojoj je vanadijum katalizator. Ispitivana je i selektivnost ove metode prema metalnim jonima koji ometaju određivanje vanadijuma kinetičkom metodom.

Materijal i metode

Kako bi se ispitao uticaj surfaktanata na brzinu, praćene su brzine neaktivirane i aktivirane reakcije za više različitih aktivatora. Razlika brzine aktivirane i neaktivirane reakcije predstavlja meru aktivnosti surfaktanta. Korišćeni su anjonski, katjonski i nejonski surfaktanti. Kao anjonski surfaktant korišćen je SDS (natrijum-dodecilsulfat), kao katjonski DTAC (dodecil(trimetil)amonijum-hlorid), a kao nejonski korišćeni su Tween 20 i Tween 80. Koncentracija vanadijuma je pri tome bila konstantna, a varirane su koncentracije surfaktanata. Za svaki aktivator određena je optimalna koncentracija koja najviše ubrzava reakciju za datu koncentraciju vanadijuma. Brzina je određivana metodom tangensa. Nagib prave (tangens ugla α) koja prikazuje promenu apsorbance u funkciji vremena predstavlja brzinu reakcije i upravo je srazmeran koncentraciji ispitivane supstance.

Za konstruisanje krive zavisnosti brzine reakcije od koncentracije vanadijuma korišćen je optimalan aktivator optimalne koncentracije, a varirana je koncentracija vanadijuma. Ispitan je opseg koncentracija vanadijuma u opsegu od 15 ng/mL do 1.96 μg/mL. Svaka tačka na graficima rezultat je srednje vrednosti za 4-5 merenja.

Reakciona smeša se sastojala iz 1.5 mL fosfatne kiseline, 0.5 mL rastvora kalijum-bromata, 0.5 mL rastvora rezorcinola, 0.25 mL rastvora aktivatora i 0.25 mL rastvora vanadijuma, za aktiviranu reakciju. Fosfatna kiselina je dodavana zbog održavanja kiselosti rastvora na pH vrednosti 1, jer je to optimalna pH vrednost pri određivanju vanadijuma kinetičkom metodom (Ilić i Salim 2009). Reakciona smeša neaktivirane reakcije je umesto aktivatora sadržala vodu. Slepu probu su, pri određivanju optimalnog aktivatora i njegove optimalne koncentracije, činile jednake zapremine fosfatne kiseline, rastvora kalijum-bromata i rezorcinola kao u neaktiviranoj i aktiviranoj reakciji i još 0.5 mL vode.

Pri variranju koncentracije vanadijuma, uz optimalne uslove, slepa proba je sadržala 1.5 mL fosfatne kiseline, 0.5 mL rastvora kalijum-bromata, 0.5 mL rastvora rezorcinola, 0.25 mL vode i 0.25 mL rastvora aktivatora. Za ispitivanje selektivnosti metode, umesto 0.25 mL rastvora vanadijuma, korišćeno je 0.125 mL vanadijuma i 0.125 mL rastvora metalnog jona, a slepa proba je bila ista kao pri variranju koncentracija vanadijuma.

Sva merenja su rađena na spektrofotometru Thermo Scientific Evolution 60 s. Merena je ap-

sorbancija na 455 nm na svakih 30 s u toku 15 m. Temperatura tokom merenja je bila konstantna i iznosila je (25±1)°C.

Ispitana je i selektivnost kinetičke metode prema jonima metala. Joni metala koji su bili ispitivani jesu: Co^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} i Cr^{3+}. Ispitana su tri odnosa koncentracija i to tako da koncentracija jona metala prema vanadijumu bude 10 : 1, 1 : 1 i 1 : 1 0. Koncentracija vanadijuma pri određivanju selektivnosti metode iznosila je 0.73 μg/mL.

U eksperimentu su korišćeni vodeni rastvori kalijum-bromata ($KBrO_3$, RDH) koncentracije 0.15 M, rezorcinola ($C_6H_6O_2$, Centrohem) koncentracije 0.21 M, fosfatne kiseline (Zorka Pharma) pH vrednosti 1 i amonijum-vanadata (NH_4VO_3, Kemika) koncentracije 200 μg/mL. Kao aktivatori korišćeni su vodeni rastvori SDS-a, DTAC-a (Fluka), Tween-a 20 (Sigma Aldrich) i Tween-a 80 (Sigma Aldrich). Za određivanje selektivnosti metode korišćeni su vodeni rastvori sledećih soli: $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (Centrohem), $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (Fluka), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Merck), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (MP) i $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Zorka Šabac).

Rezultati i diskusija

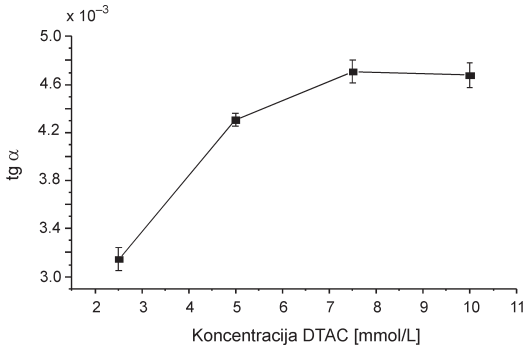
Određivanje optimalne koncentracije surfaktanta

Kada je kao surfaktant korišćen SDS apsorbancija je bila u minusu, a brzina reakcije sa aktivatorom je bila zanemarljivo veća u odnosu na neaktiviranu. Najverovatniji razlog za ovakvo ponašanje je prisustvo kiseline u reakcionoj smeši. U prisustvu kiseline dolazi do hidrolize anjonskih surfaktanata, a SDS je anjonski surfaktant.

Kada je kao aktivator korišćen DTAC primećena je promena brzine reakcije. U cilju određivanja optimalne koncentracije DTAC-a ispitane su sledeće koncentracije: 2.5, 5, 7.5 i 10 mM. Na slici 2 prikazana je zavisnost brzine reakcije od koncentracije DTAC-a.

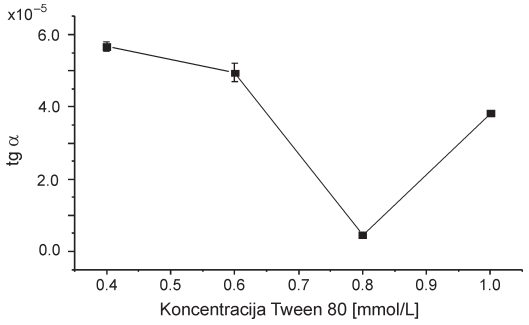
Zbog počinjene sistemske greške, u daljem radu korišćen je 5 mM DTAC, iako to nije optimalna koncentracija ako se posmatra grafik.

Kada je kao aktivator dodat Tween 80 primećen je rast brzine reakcije. Koncentracije



Slika 2. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije DTAC-a

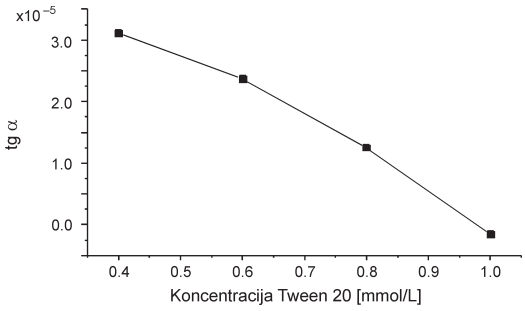
Figure 2. The effect of DTAC concentration on the reaction rate



Slika 3. Zavisnost brzine od koncentracije Tween 80

Figure 3. The effect of Tween 80 concentration on the reaction rate

Tween-a 80 koje su ispitivane bile su 0.4, 0.6, 0.8 i 1 mM. Na slici 3 prikazana je zavisnost brzine reakcije u odnosu na koncentraciju surfaktanta. Kao optimalna koncentracija uzeta je 0.4 mM, jer je u prisustvu Tween-a 80 pri ovoj koncentraciji brzina reakcije dostigla najveću vrednost. Sve koncentracije koje su ispitane su veće od kritične micelarne koncentracije. Razlog za opadanje brzine sa rastom koncentracije surfaktanta je najverovatnije veliki ugljovodonični lanac koji



Slika 4. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije Tween-a 20

Figure 4. The effect of Tween 20 concentration on the reaction rate

čini hidrofoban deo micele. Sa rastom koncentracije surfaktanta u rastvoru raste i hidrofoban deo micele i kataliza je slabija.

U prisustvu Tween-a 20 kao surfaktanta takođe je primećen rast brzine reakcije. Ispitane su sledeće koncentracije: 0.4, 0.6, 0.8 i 1 mM. Na slici 4 je prikazana zavisnost aktivnosti od koncentracije surfaktanta. Kao optimalna uzeta je koncentracija 0.4 mM.

Određivanje optimalnog surfaktanta

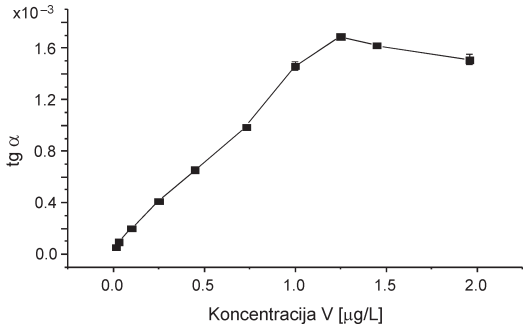
Praćena je brzina reakcije u cilju ispitivanja optimalnog aktivatora. Korišćene su optimalne koncentracije surfaktanata DTAC, Tween 80 i Tween 20, koje su prethodno određene. Brzina reakcije je najveća u prisustvu 5 mM DTAC. Razlog manje aktivnosti nejonskih surfaktanata je verovatno veličina molekula Tween 80 i Tween 20. Hidrofoban deo micela je sastavljen od velikog ugljovodoničnog lanca i vanadijum teže dolazi do kanala ulaska. U tabeli 1 prikazane su brzine reakcija za svaki aktivator. U daljem radu je korišćen DTAC koncentracije 5 mM.

Tabela 1. Zavisnost brzine reakcije od surfaktanta

Surfaktant	Brzina reakcije [mM/s]
DTAC	$1.25 \cdot^{10-3}$
Tween 80	$6.87 \cdot 10^{-6}$
Tween 20	$1.42 \cdot 10^{-5}$

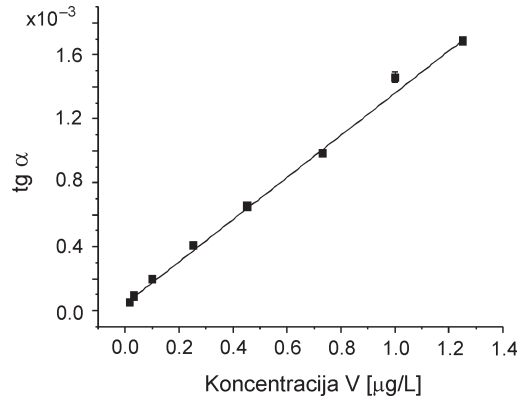
Uticaj koncentracije vanadijuma

Za ispitivanje zavisnosti brzine reakcije od koncentracije vanadijuma korišćena je serija rastvora u opsegu koncentracija od 15 ng/mL do 1.25 μg/mL: 15 ng/mL, 30 ng/mL, 100 ng/mL, 250 ng/mL, 450 ng/mL, 730 ng/mL, 1 μg/mL, 1.25 μg/mL, 1.45 μg/mL i 1.96 μg/mL. Kao aktivator dodavan je 5 mM DTAC, pošto u prisustvu ovog aktivatora brzina reakcije dostiže najveću vrednost. Brzina reakcije se smanjuje pri koncentracijama vanadijuma preko 1.25 μg/mL.



Slika 5. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije vanadijuma

Figure 5. Slope dependence vs. vanadium concentrations



Slika 6. Kalibraciona kriva

Figure 6. Calibration curve

Verovatan uzrok padu brzine je višak vanadijuma u micelama, koji zatvara kanale ulaska u micelu drugim reaktantima. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije vanadijuma prikazana je na slici 5.

Na slici 6 prikazana je kalibraciona kriva za opseg koncentracija od 15 ng/mL do 1.25 μg/mL, konstruisana metodom tangensa. Dobijeni nagib iznosi $(1.32 \pm 0.04) \times 10^{-3}$, pri čemu koeficijent korelacije linearnog fita sa empirijskim vrednostima iznosi 0.99. Na slici 5 se vidi da poslednje dve tačke odstupaju od rastućeg trenda, stoga pri konstruisanju kalibracione prave one nisu uzete u obzir.

Selektivnosti metode

Selektivnost metode je ispitana praćenjem uticaja prisustva metala na brzinu reakcije. U tabeli 2 prikazan je odnos promene u brzini do koje je došlo zbog uticaja stranog jona i brzine reakcije katalizovane vanadijumom. Razlika brzine reakcije sa stranim jonom i bez stranog jona predstavlja promenu u brzini. Odstupanje je izraženo u procentima. Ispitana je selektivnost metode pri odnosu koncentracija metalnog jona i vanadijuma 10:1, 1:1 i 1:10.

Na osnovu rezultata iz tabele 2 može se zaključiti da su najmanja odstupanja u odnosu koncentracija metala i vanadijuma 1:1. Takođe se iz tabele vidi da odnos metala prema vanadijumu 1:10 najviše ometa određivanje vanadijuma ovom metodom. Zanemarljiv je uticaj jona bakra i kobalta pri jednakom odnosu koncentracija sa vanadijumom. Vanadijum se može odrediti u prisustvu jona mangana i kobalta ako je odnos koncentracija metala i vanadijuma 10 : 1 i 1 : 1, kao i hroma i bakra ako je odnos koncentracija 1 : 1. Odstupanja nisu velika i moguće je da su posledica greške u pravljenju rastvora, jer su rastvori bili jako niske koncentracije i male zapremine. Najmanje odstupanje pokazuje jon kobalta, a najveće jon gvožđa. Najveće odstupanje u prisustvu jona gvožđa je verovatno posledica hidrolize i formiranja koloidnog gvožđe(III)-hidroksida koje onemogućava spektrofotometrijsko merenje.

Zaključak

Od ispitivanih surfaktanata: SDS, DTAC, Tween 20 i Tween 80, koji su korišćeni za optimizaciju kinetičke metode za određivanje vanadijuma, najpovoljniji uticaj na brzinu reakcije ispoljio je DTAC, budući da je pomoću njega postignut najveći rast brzine. Optimalna koncentracija ovog surfaktanta iznosi 5 mM. Korišćenjem DTAC-a kao aktivatora omogućeno je određivanje koncentracija vanadijuma u opsegu 15 ng/mL–1.25 μg/mL. Pri koncentracijama vanadijuma preko 1.25 μg/mL brzina reakcije počinje da opada.

Ovako modifikovana metoda pokazala je zadovoljavajuću selektivnost prema jonima drugih metala kada je odnos koncentracija metala i vanadijuma bio ujednačen. Najmanje odstupanje pokazala je brzina reakcije sa kobaltom kao stranim elementom i to pri odnosima ovog metala i vanadijuma 10 : 1 i 1 : 10, a vanadijum se u prisustvu kobalta može određivati i u odnosu 1 : 1. Najveće odstupanje zabeleženo je kada je odnos koncentracija metalâ i vanadijuma bio 1 : 10. Uz gvožđe kao strani jon zapaženo je najveće odstupanje, verovatno zbog formiranja gvožđe(III)-hidroksida.

Tabela 2. Selektivnost određivanja vanadijuma u prisustvu stranog jona, izražena u procentima

Ispitivani jon	Odnos metal : vanadijum		
	10 : 1	1 : 1	1 : 10
Cr^{3+}	11.5	-5.4	27.6
Fe^{3+}	12.3	8.8	26.3
Co^{2+}	6.6	-3.0	14.9
Cu^{2+}	9.1	0.4	19.2
Mn^{2+}	6.7	5.2	20.9

Predlog za dalje istraživanje je ispitivanje uticaja EDTA pri određivanju selektivnosti metode, jer bi EDTA kompleksirao metale i možda bi došlo do poboljšanja selektivnosti metode.

Zahvalnost. Zahvaljujem se mentoru Mihajlu Novakoviću na konstruktivnim predlozima i ideji za projekat, saradnicima Filipu Opinćalu, Ivanu Terziću i Danici Despotović na podršci i savetima oko realizacije eksperimenta, kao i na sugestijama i velikoj pomoći tokom pisanja rada.

Literatura

Ahmad Malik M., Nabi F., Khan Z. 2008. Micellar Catalysis on the Redox Reaction of Ascorbic Acid-Vanadium(V) System. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **29**: 1396.

Čeković Ž. 1999. *Hemijska čitanka*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva

Esnafi A. A., Amini M. K., Mazloum M. 2008. Spectrophotometric Reaction Rate Method for the Determination of Trace Amounts of Vanadium(V) by its Catalytic Effect on the Oxidation of Nile Blue with Bromate. *Analytical Letters*, **32**: 1927.

Filipović I., Lipanović S. 1987. *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga

Ilić S., Salim A. 2009. Kinetička metoda za određivanje vanadijuma. *Petničke sveske*, 62: 299.

Skoog D., West D., Holler J., Crouch S. 1988. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Belmont: Brooks/Cole

Taylor M. J. C, Van Staden J. F. 1994. Spectrophotometric Determination of Vanadium(IV) and Vanadium(V) in Each Other's Presence. *Analyst*, **119**: 1263.

Katarina Postolović

Study of the Micellar Catalysis Effect on the Kinetic Method for the Determination of Vanadium

In this paper the influence of surfactants as activators on the kinetic method for determination of microquantities of Vanadium was investigated. Kinetic method for determination of Vanadium is based on the catalytic effect of Vanadium on the chemical reaction of oxidation of resorcinol by potassium bromate. The rate of reaction is monitored spectrophotometrically by measuring the increase in absorbance at 455 nm on a temperature of (25±1)°C. Apsorbance is measured during 15 minutes. The influence of kationic, anionic and nonionic surfactants was examined. It was determined that DTAC is the optimal activator. Optimal concentration of this surfactant was 5 mM. For data analysis initial-rate method was applyed. Vanadium is determined in a concentration range from 15 ng/mL to 1.25 μg/mL (Figure 6). The effect of different metal on the reaction was also investigated. In same concentration as vanadium, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+} did not show any significant influence on the rate. Determination of vanadium is possible in the presence of Mn^{2+} and Co^{2+} in concentrations 10 times larger than vanadium. In concentrations 10 times lower than vanadium determination is uncertain. Also, accurate determination is disabled in the presence of Fe^{3+} ion.

Anastasija Pešić i Sergej Grunevski

Ispitivanje hemijskog sastava kutikule iglica četinara primenom GH/MS metoda

U ovom radu ispitan je hemijski sastav voskova koji se nalaze na površini iglica odabranih četinara. Svi uzorci prikupljeni su u okolini živačke stanice Petnica. Ispitivano je ukupno 12 uzoraka (poreklom od 7 različitih biljnih vrsta). Analiza voskova rađena je primenom GH/MS metode. Dobijeni rezultati pokazuju prisustvo alkana dugog niza ($> C_{20}$), kao i dugolančanih alkohola, ali i nekih terpenskih jedinjenja. Na osnovu dobijenih rezultata nije uočena povezanost između jedinjenja koja se javljaju u uzorcima i biološke srodnosti biljaka od kojih uzorci potiču, što pokazuje da je hemijski sastav površinskih voskova nezavistan od filogenetskih odnosa. U uzorcima su detektovani alkani sa dugim ugljovodoničnim nizovima kao što je i očekivano. Najučestalija jedinjenja su 1-oktakozanol, pentil-nonanoat, undekan, dodekan, oktadekan, eikozan, heptan, heksan, triakozan i tritriakontan.

Investigating the Chemical Composition of the conifer Needles' Cuticle Using a GH/MS Method

The aim of this study was to qualify and quantify the chemical composition of the cuticle found on conifer needles, collected around Petnica Science Center, in order to characterize, compare, and contrast the samples according to their specific species. Accordingly, twelve samples were collected and examined: the conifer needles' cuticle was extracted in a solution of methylene chloride, upon which the more-polar and more-nonpolar fractions were separated using column chromatography, where petrolether was used to separate the more-nonpolar fraction and methylene chloride the more-polar fraction; the fractions were chemically analyzed using a GC/MS method. A wide range of chemicals were detected, the ten most abundant of which were reported in the findings. Moreover, the most relevant chemical that came to be detected were long-chain alkanes consisting from 10 and up to 35 carbon atoms, regarding the more-nonpolar fraction; the majority of the more-polar fraction consisted of many alcohols, esters, terpenes, and aromatic compounds. Yet, the findings did not yield a conclusive connection between the plant species.

Anastasija Pešić (1996), Leskovac, Svetozara Markovića 99/5, učenica 3. razreda Gimnazije u Leskovcu

Sergej Grunevski (1996), Skopje (Makedonija), Naroden front 31/23, učenik 3. razreda srednje škole „Nova" u Skopju

MENTOR: Gordana Krstić, Hemijski fakultet Univeziteta u Beogradu