

Sinteza i solvatohromizam diazo boja derivatizovanih iz pirazolo[1,5-a]pirimidina

U ovom radu sintetisano je pet novih heterocikličnih diazo boja ciklizacijom 4-arildiazenil-3,5-diaminopirazola sa različitim arildiazenilmalononitrilima. Ispitan je solvatohromizam sintetisanih boja u različitim rastvaračima. Pomoću Kamlet-Taftovog modela su određene vrsta i intenzitet interakcija svake boje sa rastvaračem. Jedinjenja sa nitro i metoksi grupama kao supstituentima su pokazala jači solvatohromizam u odnosu na jedinjenja sa metil grupom, što je u skladu sa pretpostavkom da jače elektron-donorske i elektron-akceptorske grupe izazivaju jači solvatohromizam supstanci. Za jedinjenje sa nitro grupama su dominantni parametri koji utiču na solvatohromizam, kiselost i polarizabilnost rastvarača, za jedinjenja sa metil i metoksi grupama je to polarizabilnost rastvarača, dok su u jedinjenjima nitro i metil i nitro i metoksi grupama to kiselost, baznost i polarizabilnost rastvarača.

Uvod

Primena diazo boja, kao i svih molekula, zavisi od interakcija koje se javljaju između molekula jedinjenja i okolnog medijuma. Pogodna metoda za proučavanje interakcija rastvorak-rastvarač jeste UV/Vis apsorpciona spektrofotometrija (Karci i Karci 2008). U zavisnosti od osobina rastvarača i njegove sposobnosti da stupa u različite fizičke ili hemijske interakcije sa rastvorenim supstancama dolazi do energetskih promena u samom molekulu, a samim tim i do promena u apsorpcionom spektru datog jedinjenja u odnosu na spektar u gasovitom stanju. Ovaj fenomen naziva se solvatohromizam i on je često korišćen za proučavanje strukture i reaktivnosti mnogih organskih jedinjenja metodom linearne korelacije solvatacionih energija (LSER) (Matijević *et al.* 2016).

Jedan od najčešće primenjivanih solvatohromnih modela, u cilju dobijanja detaljnijih informacija o vrsti i intenzitetu interakcija, jeste Kamlet-Taftov model, koji je definisan jednačinom:

$$v_{\max} = v_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta,$$

Anamarija Nikoletić (1998), Beograd, Višnjički venac 57, učenica 4. razreda Matematičke gimnazije u Beogradu

*MENTOR:
Dušan Dimić, Fakultet za fizičku hemiju
Univerziteta u Beogradu*

gde su: ν_{\max} frekvencija u datom rastvaraču, ν_0 frekvencija u standardnom rastvaraču, α kiselost, β baznost i π^* polarnost/polarizabilnost rastvarača. Korelacijom vrednosti apsorpcionih frekvencija sa empirijskim parametrima rastvarača po modelu Kamlet-Tafta, metodom višestruke linearne korelacije solvatacionih energija se dobijaju solvatohromne jednačine za ispitivana jedinjenja. Dobijene vrednosti regresionih koeficijenata a , b i s daju informacije o intenzitetu određene interakcije (Hofmann *et al.* 2008). Pozitivan predznak ispred odgovarajućih parametara (s , a ili b) označava da se može očekivati hipsohromno pomeranje, dok negativan predznak predstavlja indikaciju za batohromno pomeranje apsorpcionih maksimuma u slučaju porasta kiselosti, baznosti ili polarnosti/polarizabilnosti rastvarača (Reichard 1994).

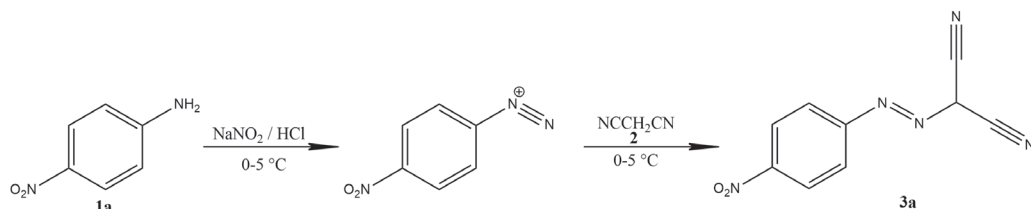
Cilj rada je sinteza simetričnih i asimetričnih 3,6-diarilazo-2,5,7-triaminopirazolo[1,5-a]pirimidin heterocikličnih diazo boja i ispitivanje njihovog solvatohromizma. Za sintetisana jedinjenja je pomoću Kamlet-Taftovog modela određena vrsta i intenzitet interakcija sa rastvaračem.

Eksperiment

U toku eksperimenta korišćene su sledeće hemikalije: malononitril (Acros Organics, p. a.), p-nitroanilin (Filip Bihelović), p-anizidin (Acros Organics, p. a.), p-toluidin (Super Laboratorija, p.a.), NaNO_2 (Merck, p. a.), hidrazin monohidrat (Filip Bihelović) i piridin (Lach-Ner, p. a.). Svi korišćeni rastvarači su p. a. čistoće: metanol, etanol, 2-propanol, sirćetna kiselina, dietil-etar, dioksan, toluen, tetrahidrofuran, dimetilsulfoksid, etil-acetat, N,N-dimetilformamid, piridin, hloroform, metilen-hlorid, aceton, acetonitril i hlorovodonična kiselina.

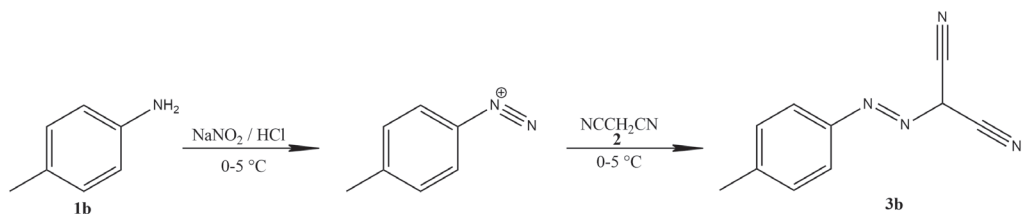
Sinteza derivata 2-arilazo-3-malononitrila 3a-3c

Sinteza (4-nitrofenildiazenil)malononitrila (3a). Na slici 1 je predstavljena sinteza 3a. Rastvor p-nitroanilina 1a (6.91 g, 0.05 mol) u HCl (30 mL) je mešan sa rastvorom NaNO_2 (3.60 g, 0.05 mol) u vodi (15 mL) u balonu na 0°C tokom jednog sata, nakon čega je dodat rastvor malononitrila 2 (3.31 g, 0.05 mol) u vodi (50 mL) i mešanje je nastavljeno tokom 2 sata na 0°C (Elnagdi *et al.* 1979). Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vodom, prosušen i rekristalizovan iz etanola.



Slika 1. Sinteza jedinjenja 3a

Figure 1. Synthesis of compound 3a

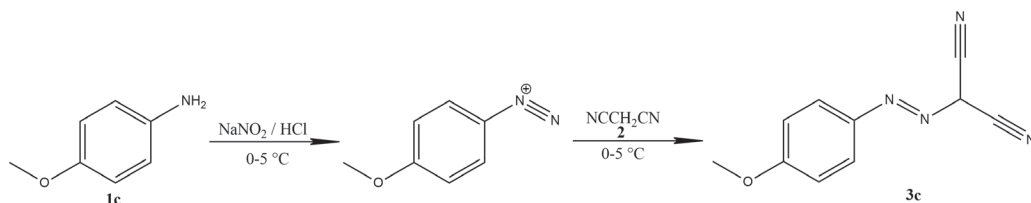


Slika 2. Sinteza jedinjenja 3b

Figure 2. Synthesis of compound 3b

Sinteza (4-metilfenildiazenil)malononitrila (3b). Na slici 2 je predstavljena sinteza 3b. Rastvor p-toluidina 1b (3.21 g, 0.03 mol) u HCl (15 mL) je mešan sa rastvorom NaNO₂ (2.09 g, 0.03 mol) u vodi (9 mL) u balonu na 0°C tokom jednog sata, nakon čega je dodat rastvor malononitrila 2 (1.99 g, 0.03 mol) u vodi (30 mL) i mešanje je nastavljeno tokom 2 sata na 0°C. Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vodom, prosušen i rekristalizovan iz etanola.

Sinteza (4-metoksifenildiazenil)malononitrila (3c). Na slici 3 predstavljena je sinteza 3c. Rastvor p-anizidina 1c (3.69 g, 0.03 mol) u HCl (15 mL) je mešan sa rastvorom NaNO₂ (2.07 g, 0.03 mol) u vodi (9 mL) u balonu na 0°C tokom jednog sata, nakon čega je dodat rastvor malononitrila 2 (1.98 g, 0.03 mol) u vodi (30 mL) i mešanje je nastavljeno tokom 2 sata na 0°C. Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vodom, prosušen i rekristalizovan iz etanola.

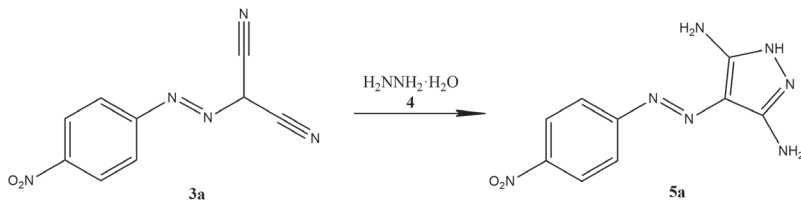


Slika 3. Sinteza jedinjenja 3c

Figure 3. Synthesis of compound 3c

Sinteza 3,5-diamino-4-(4-nitrofenildiazenil)-1H-pirazola (5a)

Na slici 4 je predstavljena sinteza 5a. Hidrazin hidrat 4 (0.58 mL, 0.01 mol) je dodat u balon sa rastvorom 3a (2.15 g, 0.01 mol) u 0.5 mL piridina i 30 mL etanola (Tsai i Wang 2004). Reakciona smeša je zagrevana pod refluksum tokom 4 sata, a zatim ohlađena do sobne temperature. Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vodom, prosušen i rekristalizovan iz etanola.

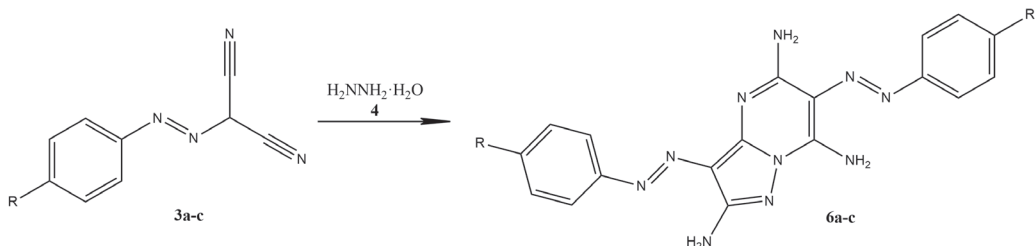


Slika 4.
Sinteza jedinjenja 5a

Figure 4.
Synthesis of compound 5a

Sinteza simetričnih i asimetričnih heterocikličnih diazo boja 6a-6e

Sinteza simetričnih heterocikličnih diazo boja 6a-6c. Na slici 5 predstavljena je sinteza jedinjenja 6a-c. U rastvor 3a-c (0.001 mol) i 0.1 mL piridina u 2 mL etanola u balonu je dodat hidrazin hidrat 4 (29 μ L, 0.0005 mol). Reakciona smeša je zagrevana pod refluksum tokom 4 sata, a zatim ohlađena do sobne temperature. Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vrućim etanolom i prosušen. Nečistoće su ekstrahovane dietil-etrom, a proizvod je nakon toga uparen do suva na vakuum uparivaču.



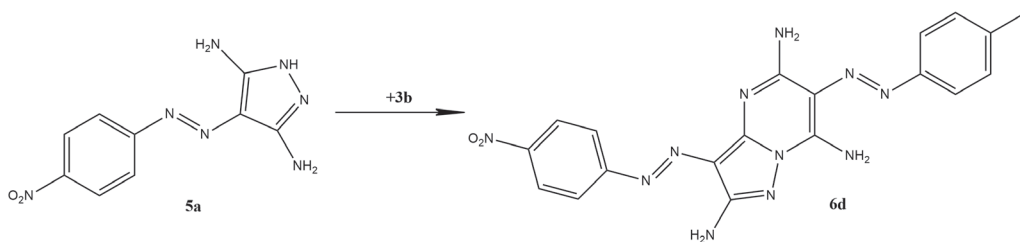
Slika 5. Sinteza jedinjenja 6a-c

Figure 5. Synthesis of compounds 6a-c

Sinteza asimetričnih heterocikličnih diazo boja 6d-6e

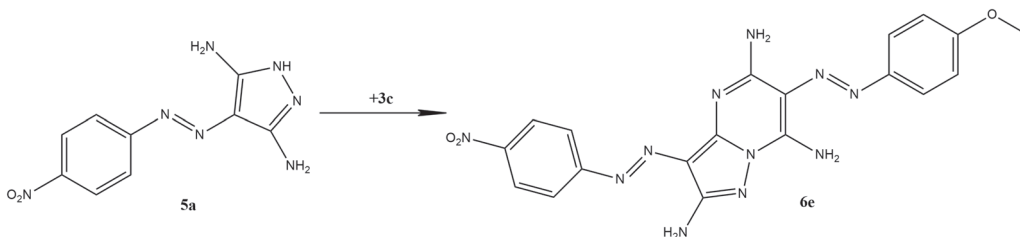
Sinteza 6-(4-nitro-fenilazo)-3-(4-metil-fenilazo)-2,5,7-triaminopirazol[1,5-a]pirimidina (6d). Na slici 6 je predstavljena sinteza 6d. U rastvor 5a (0.45 g, 0.0018 mol) i 90 μ L piridina u 5.4 mL etanola u balonu je dodato jedinjenje 3b (0.33 g, 0.0018 mol). Reakciona smeša je zagrevana pod refluksum tokom 4 sata, a zatim ohlađena do sobne temperature. Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vrućim etanolom i prosušen. Nečistoće su ekstrahovane dietil-etrom, a proizvod je nakon toga uparen do suva na vakuum uparivaču.

Sinteza 6-(4-nitro-fenilazo)-3-(4-metoksi-fenilazo)-2,5,7-triaminopirazol[1,5-a] pirimidina (6e). Na slici 7 je predstavljena sinteza 6e. U rastvor 5a (0.12 g, 0.0005 mol) i 25 μ L piridina u 1.5 mL etanola u balonu je dodato jedinjenje 3c (0.10 g, 0.0005 mol). Reakciona smeša je zagrevana pod refluksum tokom 4 sata, a zatim ohlađena do sobne temperature.



Slika 6. Sinteza jedinjenja 6d

Figure 6. Synthesis of compound 6d



Slika 7. Sinteza jedinjenja 6e

Figure 7. Synthesis of compound 6e

Dobijeni proizvod je isfiltriran na Büchnerovom levku, ispran vrućim etanolom i prosušen. Nečistoće su ekstrahovane dietil-etrom, a proizvod je nakon toga uparen do suva na vakuum uparivaču.

Snimanje apsorpcionih spektara

Apsorpcioni spektri su snimljeni na Thermo Scientific Evolution 60s UV-Vis spektrofotometru u rastvaračima spektroskopske čistoće. Protični rastvarači koji su korišćeni: metanol, etanol, 2-propanol, sirćetna kiselina. Aprotični rastvarači koji su korišćeni: dietil-etar, dioksan, toluen, tetrahidrofuran, dimetilsulfoksid, etil-acetat, N,N-dimetilformamid, piridin, hloroform, metilen-hlorid, acetonitril, aceton. Proučavana je i promena u ν_{\max} nakon dodavanja baze (natrijum-hidroksid) i kiseline (hlorovodonična kiselina) u rastvor boje u metanolu.

Rezultati i diskusija

Sinteza diazo boja

Sinteza derivata 2-arilazo-3-malononitrila 3a-3c

Sinteza (4-metilfenildiazenil)malononitrila (3a). Proizvod je iskristaliso u vidu žutih kristala (9.46 g, 88.2% prinos reakcije). Snimljen je IR spektar na Nicolet iS10 FT-IR spektrometru. Na osnovu traka IR spektra je zaključeno da je sintetisana supstanca (4-nitrofenildiazenil)malononitril.

Sinteza (4-metilfenildiazenil)malononitrila (3b). Proizvod je iskristalisao u vidu smeđih kristala (0.51 g, 9.2% prinos reakcije). Na osnovu traka IR spektra je zaključeno da je sintetisana supstanca (4-metilfenildiazenil)malononitril.

Sinteza (4-metoksifenildiazenil)malononitrila (3c). Proizvod je iskristalisao u vidu smeđih kristala (0.42 g, 7.1% prinos reakcije). Na osnovu traka IR spektra je zaključeno da je sintetisana supstanca (4-metoksifenildiazenil)malononitril.

Sinteza 3,5-diamino-4-(4-nitrofenildiazenil)-1H-pirazola (5a)

Proizvod je iskristalisao u vidu smeđih kristala (0.57 g, 21.9% prinos reakcije).

Sinteza simetričnih i asimetričnih heterocikličnih diazo boja 6a-6e

Sinteza 3,6-bis(4-nitro-fenildiazenil)-2,5,7-triaminopirazolo[1,5-a]pirimidina (6a). Proizvod se nakon uparavanja izdvojio na zidovima balona u vidu čvrste supstance tamnocrvene boje (25 mg, 10.6% prinos reakcije).

Sinteza 3,6-bis(4-metil-fenildiazenil)-2,5,7-triaminopirazolo[1,5-a]pirimidina (6b). Proizvod se nakon uparavanja izdvojio na zidovima balona u vidu čvrste supstance boje kajsije (32 mg, 16.3% prinos reakcije).

Sinteza 3,6-bis(4-metoksi-fenildiazenil)-2,5,7-triaminopirazolo[1,5-a]pirimidina (6c). Proizvod se nakon uparavanja izdvojio na zidovima balona u vidu čvrste supstance smeđe boje (13 mg, 5.2% prinos).

Sinteza 6-(4-nitro-fenilazo)-3-(4-metil-fenilazo)-2,5,7-triaminopirazol[1,5-a] pirimidina (6d). Proizvod se nakon uparavanja izdvojio na zidovima balona u vidu čvrste supstance tamnocrveneboje (56 mg, 7.1% prinos reakcije).

Sinteza 6-(4-nitro-fenilazo)-3-(4-metoksi-fenilazo)-2,5,7-triaminopirazol[1,5-a] pirimidina (6e). Proizvod se nakon uparavanja izdvojio na zidovima balona u vidu čvrste supstance tamnocrvene boje (12 mg, 5.5% prinos reakcije).

Solvatohromizam sintetisanih jedinjenja

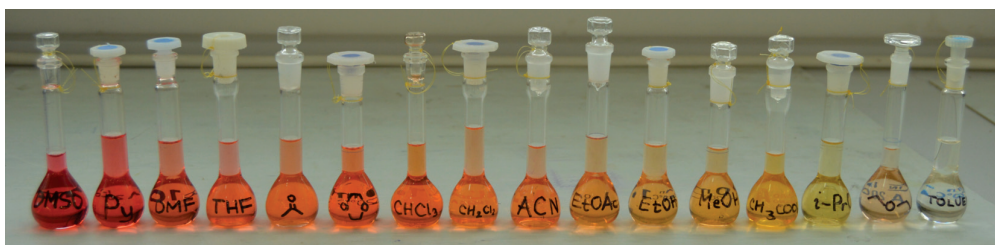
Solvatohromizam sintetisanih jedinjenja se može uočiti na slici 8 gde su prikazani rastvori jedinjenja 6a-6e u različitim rastvaračima. Rastvori su na slikama poređani prema opadajućoj vrednosti talasne dužine rastvora.

Na slici 9 su prikazani apsorpcioni spektri za nekoliko rastvora boje 6a. Uočava se prisustvo jednog apsorpcionog maksimuma, u oblasti od 450 nm do 520 nm u zavisnosti od korišćenog rastvarača.

Da bi se pomoću Kamlet-Taftovog modela odredila vrsta i intenzitet interakcija, potrebno je maksimume talasnih dužina ν_{\max} izraziti kao ma-

Slika 8. (naspravna strana) Rastvori jedinjenja 6a, 6b, 6c, 6d i 6e u različitim rastvaračima

Figure 8. (opposite page) Solutions of the compounds 6a, 6b, 6c, 6d and 6e in different solvents



6a



6b



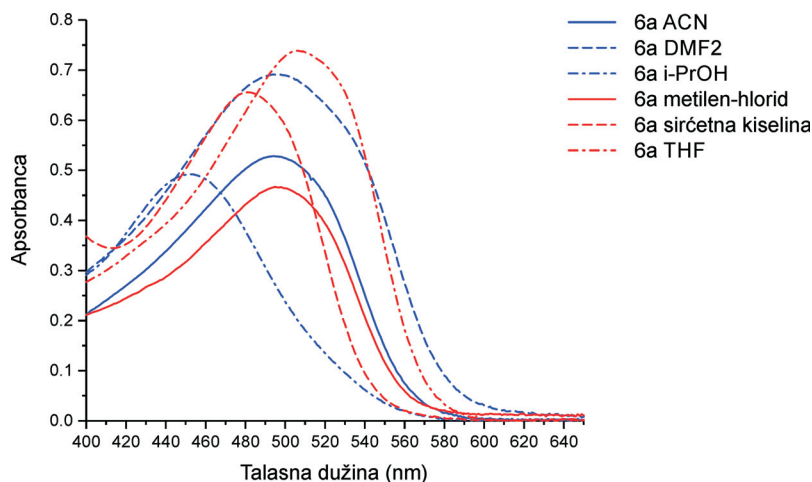
6c



6d



6e



Slika 9. Apsorpcioni spektri jedinjenja 6a u različitim rastvaračima

Figure 9. Absorption spectrums of dye 6a in different solvents

ksimalnu frekvenciju ν_{\max} u datom rastvaraču. U tabelama 1 i 2 su prikazani maksimumi apsorpcionih frekvencija u različitim protičnim i aprotičnim rastvaračima za jedinjenja 6a-6e, izračunati na osnovu talasnih dužina. U tabeli 3 su prikazane maksimalne razlike apsorpcionih frekvencija za jedinjenja 6a-6e. Veliki uticaj na pomeranje apsorpcionog maksimuma imaju jake elektron-privlačne i elektron-donorske grupe u p-položaju. To objašnjava zašto jedinjenja sa nitro i metoksi grupom kao supstituentima pokazuju bolji solvatohromizam od jedinjenja sa metil supstituentom.

Tabela 1. Maksimumi apsorpcionih frekvencija jedinjenja 6a-6e u različitim protičnim rastvaračima u 10^3 cm^{-1}

Jedinjenje	MeOH	EtOH	i-PrOH	CH ₃ COOH
6a	20.6	20.9	22.1	20.8
6b	22.1	22.3	22.1	21.2
6c	22.0	21.8	21.9	19.9
6d	23.1	22.8	22.9	23.0
6e	23.0	22.8	22.7	22.5

Tabela 2. Maksimumi apsorpcionih frekvencija jedinjenja 6a-6e u različitim aprotičnim rastvaračima u 10^3 cm^{-1}

Jedinjenje	Rastvarač									
	DMSO	Piridin	THF	DMF	ACN	Dioksan	CHCl ₃	EtOAc	Etar	CH ₂ Cl ₂
6a	19.2	19.5	19.8	20.2	20.2	19.9	20.2	20.5	20.2	20.2
6b	21.6	21.6	21.8	21.8	22.1	22.2	21.9	22.0	22.2	21.9
6c	21.3	21.0	21.4	21.4	21.7	21.4	21.5	21.6	21.8	21.6
6d	21.6	21.6	22.2	21.6	22.8	22.8	22.9	23.0	22.9	22.7
6e	21.3	21.6	22.1	21.6	22.6	22.7	23.1	22.5	22.6	23.1

Tabela 3. Maksimalna razlika između apsorpcionih frekvencija za jedinjenja 6a-6e u 10^3 cm^{-1}

Jedinjenje	6a	6b	6c	6d	6e
ν_{max}	2.9	1.1	2.1	1.5	1.8

U tabeli 4 su predstavljeni Kamlet-Taftovi parametri i empirijski parametar polarnosti rastvarača ETN za svaki korišćeni rastvarač (Kamlet *et al.* 1983). U cilju kvalitativne i kvantitativne analize tipa I dominantnosti prisutnih interakcija, ispitana je zavisnost ν_{max} od sva četiri parametra rastvarača. Nijedno od sintetisanih jedinjenja nije pokazalo direktnu zavisnost od bilo kog parametra rastvarača, što indukuje da sva tri parametra utiču na solvatohromizam jedinjenja sa značajnim udelom. Metodom višestruke linearne korelacije solvatacionih energija se dobijaju solvatohromne jednačine za ispitivana jedinjenja. Koeficijenti u solvatohromnim jednačinama su dobijeni linearnom regresijom u softveru IBM SPSS Statistics. Regresioni koeficijenti Kamlet-Taftovih solvatohromnih jednačina su prikazani u tabeli 5.

Tabela 4. Empirijski parametri rastvarača (Kamlet *et al.* 1983)

Rastvarač	Kamlet-Taftovi parametri			E_T^N
	α	β	π^*	
Metanol	0.98	0.66	0.60	0.762
Etanol	0.86	0.75	0.54	0.654
2-propanol	0.76	0.84	0.48	0.546
Sirćetna kiselina	1.12	0.45	0.64	0.648
DMSO	0.00	0.76	1.00	0.444
Piridin	0.00	0.64	0.87	0.302
THF	0.00	0.85	0.55	0.207
DMF	0.00	0.69	0.88	0.386
Acetonitril	0.19	0.40	0.75	0.460
Hloroform	0.44	0.00	0.58	0.259
Etil-acetat	0.00	0.47	0.24	0.228
Dietil-etar	0.00	0.47	0.24	0.117
Metilen-hlorid	0.13	0.10	0.82	0.309
1,4-dioksan	0.00	0.37	0.55	0.164

Za jedinjenje 6a su kiselost i polarizabilnost rastvarača dominantni faktori koji utiču na solvatohromizam, dok se baznost može zanemariti jer je njena vrednost višestruko manja od vrednosti druga dva koeficijenta. Pozitivan predznak ispred koeficijenta kiselosti α označava da se sa porastom kiselosti rastvarača može očekivati hipsohromno pomeranje, dok ne-

gativan predznak ispred koeficijenta polarizabilnosti a označava da se sa porastom polarizabilnosti može očekivati batohromno pomeranje.

Tabela 5. Regresioni koeficijenti Kamlet-Taftove solvatochromne jednačine za sve rastvarače

Jerdinjenje	$\nu_0 \cdot 10^3, \text{cm}^{-1}$	$a \cdot 10^3, \text{cm}^{-1}$	$b \cdot 10^3, \text{cm}^{-1}$	$s \cdot 10^3, \text{cm}^{-1}$
6a	20.6±0.5	1.2±0.1	0.24±0.09	-1.2±0.2
6b	22.3±0.3	-0.09±0.02	0.02±0.02	-0.66±0.06
6c	21.9±0.6	-0.27±0.04	0.17±0.06	-0.66±0.07
6d	23.8±0.2	0.7±0.1	-0.9±0.2	-1.5±0.3
6e	23.6±0.3	0.68±0.08	-1.3±0.4	-1.1±0.1

Dominantni faktor za jedinjenja 6b i 6c je polarizabilnost, koja je kao i kod jedinjenja 6a negativnog predznaka, pa se očekuje batohromno pomeranje sa porastom polarizabilnosti. Koeficijenti kiselosti i baznosti su višestruko manji u odnosu na koeficijent polarizabilnosti, pa ne utiču u velikoj meri na solvatochromizam.

Kod jedinjenja 6d i 6e svi parametri imaju veliki uticaj na solvatochromizam. Povećanje baznosti i polarizabilnosti rastvarača dovode do batohromnog pomeranja, dok povećanje kiselosti dovodi do hipsokromnog pomeranja. Može se primetiti sinergistički efekat kod ovih jedinjenja; parametar baznostije višestruko veći u odnosu na vrednosti za jedinjenja 6a, 6b i 6c koja imaju jednu vrstu supstituenata i utiče na pomeranje maksimuma apsorpcije.

Predznaci koeficijenata kiselosti a i baznosti b se mogu utvrditi i rastvaranjem jedinjenja u istim rastvaračima, pri čemu se u jedan rastvor dodaje baza, a u drugi kiselina. Na slici 10 se mogu videti jedinjenja 6c, 6d i 6e rastvorena u metanolu, s tim što je u rastvor sa leve strane dodavana kiselina, a u rastvor sa desne strane baza. Može se videti da je sa porastom kiselosti pomeranje batohromno za jedinjenje 6c, dok je za jedinjenja 6d i 6e ono hipsokromno. Sa porastom baznosti je pomeranje hipsokromno za jedinjenje 6c, dok je za jedinjenja 6d i 6e batohromno, što potvrđuje koeficijente solvatochromnih jednačina.



Slika 10.
S leva na desno:
jedinjenja 6c, 6d i 6e
rastvorena u metanolu
i kiselini/bazi

Figure 10.
From left to right:
compounds 6c, 6d and
6e in methanol and
acid/base

Zaključak

Sintetisano je pet novih simetričnih i asimetričnih heterocikličnih diazo boja 3,6-fenildiazenil-2,5,7-triaminopirazol[1,5-a]pirimidina ciklizacijom 4-arildiazenil-3,5-diaminopirazola sa različitim arildiazenil-malononitrilima. Posmatran je solvatochromizam sintetisanih jedinjenja u različitim rastvaračima. Jedinjenja 6a, 6d i 6e koja su imala nitro grupu kao supstituent su pokazala jači solvatochromizam u odnosu na jedinjenja 6b i 6c koja su kao supstituente imala metil i metoksi grupu. Primenom Kamlet-Taftovog modela su za sintetisana jedinjenja određene solvatochromne jednačine čiji koeficijenti ukazuju na vrstu i intenzitet interakcije svakog jedinjenja sa rastvaračem. Za jedinjenje 6a su dominantni parametri koji utiču na solvatochromizam, kiselost i polarizabilnost rastvarača, pri čemu povećanje kiselosti dovodi do hipsohromnog pomeranja, a povećanje polarizabilnosti do batohromnog. Za jedinjenja 6b i 6c je to polarizabilnost rastvarača, čiji porast dovodi do batohromnog pomeranja. Za jedinjenja 6d i 6e povećanje baznosti ili polarizabilnosti rastvarača dovodi do batohromnog pomeranja, dok porast kiselosti rastvarača dovodi do hipsohromnog pomeranja.

Zahvalnost. Zahvaljujem se mentoru Dušanu Dimiću na svim savetima i podršci tokom celog istraživanja. Zahvaljujem se saradnicima Milošu Selakoviću i Aleksi Milosavljeviću, studentima 2. godine Hemijskog fakulteta u Beogradu na pomoći oko realizacije eksperimentalnog rada. Takođe se zahvaljujem Milošu Periću, studentu 1. godine Elektrotehničkog fakulteta u Beogradu na pomoći pri obradi rezultata.

Literatura

- Elnagdi M. H., Fahmy S. M., Hafez E. A., Elmoghayar M. R., Amer S. A. 1979. Pyrimidine Derivatives and Related Compunds. A Novel Synthesis of Pyrimidines, Pyrazolo [4,3-d] pyrimidines and Isoxazolo [4,3-d] pyridimine. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **16**: 1109.
- Hofmann K., Schreiter K., Seifert A., Ruffer T., Langb H., Spange S. 2008. Solvatochromism and linear solvation energy relationship of diol- and proline-functionalized azo dyes using the Kamlet-Taft and Catalán solvent parameter sets. *New Journal of Chemistry*, **32**: 2180.
- Kamlet M., Abboud J., Abraham M., Taft R. 1983. Linear Solvation Energy Relationships. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters π , α and β , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. *Journal of Organic Chemistry*, **48**: 2877.

- Karci F., Karci F. 2008. The synthesis and solvatochromic properties of some novel heterocyclic disazo dyes derived from barbituric acid. *Dyes and Pigments*, **77**: 451.
- Matijević B., Mrđan G., Vaštag Đ., Apostolov S., Nikolić J., Marinković A. 2016. Solvatochromizam N-aril-fenilacetamida. *Zaštita materijala*, **57** (2): 253.
- Reichard C. 1994. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews*, **94**: 2319.
- Tsai P. C., Wang I. J. 2004. Synthesis and solvatochromic properties of some disazo dyes derived from pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives. *Dyes and Pigments*, **64**: 259.

Anamarija Nikoletić

Synthesis and Solvatochromic Properties of Some New Disazo Dyes Derived from Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine Derivatives

Azo dyes are an important family of dyes and they are widely used in all spheres of life. Therefore, it is very important to know their physical-chemical properties. In this work 4-Arylazo-3,5-diaminopyrazole compounds have been synthesized by a reaction of arylazomalonitrile with hydrazine hydrate. The symmetrical and asymmetrical 3,6-diaryldazo-2,5,7-triaminopyrazolo[1,5-a]pyrimidine heterocyclic disazo dyes have been prepared by the cyclization of 4-aryldazo-3,5-diaminopyrazoles with different arylazomalonitriles. In this work the influence of the characteristics and the nature of the solvent on synthesized dyes was investigated, in order to obtain information about their solvatochromic properties. The type and intensity of interactions with the solvent were evaluated by the Kamlet-Taft model for every synthesized compound. Nitro-substituted dyes 6a, 6d and 6e showed stronger solvatochromism than dyes 6b and 6c with methyl and methoxy groups.



Biosorpcija boje Acid orange 7 biomasom hrasta kitnjaka (*Quercus Petraea* L.)

Ispitivana je efikasnost biosorpcije boje Acid orange 7 piljevinom hrasta kitnjaka (*Quercus Petraea* L.) u zavisnosti od kontaktnog vremena, pH vrednosti rastvora, količine biosorbenta i temperature. Takođe, ispitani su model adsorpcije, mogućnost primene procesa u industriji i regeneracija biosorbenta. pH vrednosti su bile u opsegu 1.5–5.0, koncentracije biosorbenta 5–50 g/L, a temperatura 25–80°C. Adsorpcione izoterme dobijene su variranjem količine biosorbenta pri pH 2.0 i sobnoj temperaturi, a korišćeni su Lengmirov i Frojndlihov model izoterme. Eksperiment sa adsorpcionom kolonom izveden je tako što je rastvor boje kontinualno dodavan u kolonu sa piljevinom. Regeneracija biosorbenta vršena je na pH vrednostima od 9.0 do 12.0. Koncentracija boje u supernatantu merena je spektrofotometrijski pre, za vreme i nakon procesa biosorpcije. Dobijeno je da se sa smanjenjem pH rastvora povećava efikasnost biosorpcije, a temperatura u opsegu 25–80°C nema uticaj na efikasnost. Maksimum adsorpcije iznosio je 86% na pH 2.0, pri početnoj koncentraciji boje 50 mg/L, koncentraciji biosorbenta 40 g/L i temperaturi 25°C. Mehanizam sorpcije se bolje poklapa sa Lengmirovim modelom, odnosno vezivanje se dešava hemisorpcijom, jednoslojno na homogenoj površini, bez interakcija između adsorbovanih čestica i određenog redosleda vezivanja. Pokazano je da se proces može vršiti i u industrijskim uslovima: kapacitet adsorpcione kolone bio je 2.2 mg/g. Prilikom regeneracije sorbenta primećeno je da se sa porastom pH rastvora povećava i efikasnost desorpcije; najviše je desorbovano 79% boje pri pH 12.0.

Uvod

Otpadne vode koje sadrže tekstilne boje su jedan od najčešćih izvora zagađenja životne sredine. Od 10 hiljada boja koje se koriste u industriji, čak 60-70% čine azo-boje (Carliell *et al.* 1995). U različitim količinama mogu biti toksične za većinu organizama, a kod čoveka izazivaju mnogobrojne iritacije i oboljenja. Zbog toga je uklanjanje boja iz otpadnih voda od suštinskog značaja.

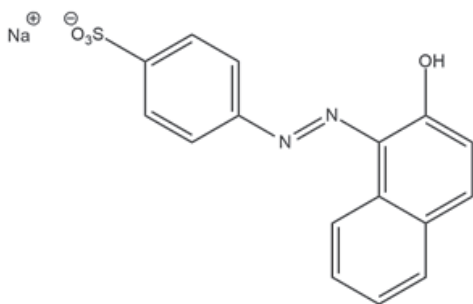
Acid orange 7 je jedinjenje koje pripada grupi azo-boja (slika 1). Na sobnoj temperaturi je čvrsta, praškasta supstanca narandžaste boje. U industriji se koristi za bojenje tekstila, hrane, lekova i kozmetičkih preparata, što je dovodi u direktan dodir sa ljudskim organizmom. Ova boja izaziva iritacije kože, sluzokože, očiju i gornjeg respiratornog trakta (Anliker 1986; Cartwright 1983). Kao i sve druge azo-boje, Acid orange 7 ne podleže biodegradaciji u aerobnim uslovima (Gottlieb *et al.* 2003). Procesima biodegradacije u anaerobnim uslovima najčešće nastaju 4-aminobenzensulfonska kiselina i 1-amino-2-naftol. Poznato je da 1-amino-2-naftol ima genotoksična svojstva ($EC_{50} = 0.10 \pm 0.03$ mg/L) (Gottlieb *et al.* 2003).

Metoda koja se sve više koristi za uklanjanje zagađivača je biosorpcija. Biosorpcija predstavlja proces vezivanja molekula ili jona za funkcionalne grupe molekula nekog prirodnog sorbenta. Ona je praktična, efikasna čak i pri niskim koncentracijama, jeftina i ekološki održiva, jer se kao sorbent koristi prirodan i obnovljiv izvor – biomasa. Takođe, biosorbent se može regenerisati i tako koristiti za nov ciklus biosorpcije (Gajić 2014).

U ovom radu kao biosorbent korišćena je piljevina hrasta kitnjaka (*Quercus Petraea* L.). Pi-

Igor Topalović (2000), Užice, Dimitrija Tucovića 44, učenik 2. razreda Užičke gimnazije

MENTOR: Miloš Selaković, student Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu



Slika 1. Strukturna formula boje Acid orange 7 ($C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$)

Figure 1. Structural formula of Acid Orange 7 dye ($C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$)

ljevinna hrasta kitnjaka, pored celuloze, sadrži i tanine, flavonoide, proantocijanidine, prolin i druga jedinjenja (Popović *et al.* 2013; Pallenbach *et al.* 1993) koja, prema svojoj strukturi, mogu vezati različite molekule ili jone. Funkcionalne grupe koje ulaze u sastav navedenih jedinjenja (hidroksilna, karbonilna, karboksilna, amino grupa) mogu se, u zavisnosti od različitih faktora (pH vrednost sredine, količina biosorbenta i temperatura), protonovati ili deprotonovati i na taj način nastati aktivni centri za koje se mogu vezati molekuli i joni. Takođe, hrast kitnjak je široko rasprostranjen na području Evrope i dosta se koristi u drvnoj industriji i građevinarstvu, stoga je lako dostupan.

Na efikasnost biosorpcije najviše utiču vreme trajanja sorpcije, pH vrednost sredine, odnos količina biosorbenta i adsorbata i temperatura (Pelosi *et al.* 2013). Bitna karakteristika biosorpcije je i njen mehanizam, odnosno model adsorpcije, koji se određuje pomoću adsorpcionih izoterma. Najčešće korišćene adsorpcione izoterme su Lengmirova i Frojndliхова izoterma, koje dovode u vezu kapacitet biosorbenta (q) i ravnotežnu koncentraciju adsorbata u rastvoru (c_e).

Kapacitet biosorbenta predstavlja masu adsorbovanih čestica adsorbata (mg) u jediničnoj masi biosorbenta (g):

$$q = \frac{c_0 - c_t}{m} \cdot V, \quad (1)$$

gde je q – kapacitet biosorbenta (mg/g), c_0 – početna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/L), c_t – koncentracija neadsorbovanih čes-

tica adsorbata u trenutku t (mg/L), m – masa biosorbenta (g), V – zapremina rastvora adsorbata (L).

Prema Lengmirovom modelu izoterme, vezivanje čestica adsorbata se dešava jednoslojno na homogenoj površini, bez interakcija između adsorbovanih čestica. Lengmirov model izoterme se predstavlja linearno, kao zavisnost c_e/q od c_e :

$$\frac{c_e}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot c_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}}, \quad (2)$$

gde je c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/L), q_{\max} – Lengmirova ravnotežna konstanta koja se odnosi na maksimalni adsorpcioni kapacitet (mg/g), K_L – Lengmirova konstanta entalpije adsorpcije (L/mg) (Langmuir 1918). Kako je grafik Lengmirovog modela izoterme prava linija, q_{\max} se računa iz nagiba, a K_L iz odsečka prave.

Sa druge strane, Frojndliхов model izoterme adsorpciju definiše tako što se vezivanje čestica adsorbata dešava na heterogenoj površini, pri čemu se prvobitno ostvaruju jače veze čija jačina vremenom opada jer stepen okupiranosti deprotonovanih centara raste. Može se predstaviti jednačinom:

$$q = K_F \cdot c_e^n, \quad (3)$$

gde je c_e – ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru (mg/L), K_F – Frojndliховa ravnotežna konstanta koja određuje relativni adsorpcioni kapacitet sorbenta (mg/g), n – Frojndliховa konstanta koja određuje intenzitet sorpcije (Frojndlich 1906). Frojndliхов model izoterme se predstavlja logaritamski, gde se n računa iz nagiba, a K_F iz odsečka prave:

$$\log q = \frac{1}{n} \cdot \log c_e + \log K_F. \quad (4)$$

Cilj ovog rada bio je ispitivanje efikasnosti biosorpcije boje Acid Orange 7 iz vodenih rastvora biomasom hrasta kitnjaka (*Quercus Petraea* L.) u zavisnosti od kontaktnog vremena između biosorbenta i adsorbata, pH vrednosti rastvora, količine biosorbenta i temperature. Takođe, istraživanje je obuhvatalo i ispitivanje modela adsorpcije, mogućnosti primene procesa u industriji i regeneracije biosorbenta.

Materijal i metode

Priprema biosorbenta i adsorbata. Biosorbent je pripremljen tako što je piljevina prvobitno samlevana u blenderu a potom prenetna na guč i pomoću vakuuma filtrirana destilovanom vodom sve dok se voda u filtratu nije izbistrila i obezbojila. Zatim je biosorbent sušen u sušnici na 75°C tokom 8 časova i čuvan u eksikatoru.

Za pripremanje rastvora adsorbata korišćena je boja Acid orange 7 (Sigma Aldrich). Vrednosti pH podešavane su fosfatnim puferom ukupne koncentracije fosfata 0.01 M. Za pravljenje fosfatnog pufera korišćene su sledeće hemikalije: fosforna kiselina ($\omega = 85\%$, Centrohema), natrijum-dihidrogenfosfat monohidrat (Merck), natrijum-hidrogenfosfat dodekahidrat (Kemika) i natrijum-fosfat dodekahidrat (Alkaloid). Sve supstance su bile p. a. čistoće.

Praćenje kinetike biosorpcije i određivanje optimalnih uslova. Biosorpcija je vršena u čaši sa 100.0 mL rastvora boje Acid orange 7 koncentracije 50.0 mg/L i određenom masom biosorbenta. Eksperimenti su obavljani uz konstantno mešanje brzinom 600 obrtaja/min. Prilikom ispitivanja uticaja temperature na efikasnost biosorpcije, eksperiment je rađen na vodenom, odnosno peščanom kupatilu, u togrlom balonu spojenim sa povratnim kondenzatorom.

Alikvoti od 100 μ L uzimani su nakon 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80, 100, 120, 150 i 180 minuta od početka procesa biosorpcije i centrifugirani tokom 2 minuta na 2000 obrtaja/min. Uziman je supernatant od 80 μ L, razblaživan 5 puta odgovarajućim puferom i analiziran spektrofotometrijski. Korišćen je UV/VIS spektrofotometar Thermo Scientific Evolution 60S. Sva merenja su snimana na talasnoj dužini od 485 nm u staklenoj kiveti dužine optičkog puta 1 cm. Efikasnost biosorpcije određivana je prema formuli:

$$E = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100, \quad (5)$$

gde je E – efikasnost biosorpcije (%), c_0 – početna koncentracija boje (mg/L), c_t – koncentracija neadsorbirane boje u trenutku t (mg/L).

Prilikom određivanja optimalnih uslova za vršenje biosorpcije, varirani su sledeći parametri:

- pH vrednost rastvora (1.5, 2.0, 3.0, 4.0 i 5.0),
- koncentracija biosorbenta (5, 10, 20, 30, 40 i 50 g/L) i
- temperatura (25, 40, 60 i 80 °C).

Sva ispitivanja su rađena u duplikatu.

Model adsorpcije. Kako bi se ispitao način na koji interaguju čestice biosorbenta i adsorbata, tj. veza između ravnotežne koncentracije adsorbata (c_e) i kapaciteta biosorbenta (q), korišćeni su Lengmirov i Frojndlihov model adsorpcionih izoterma. Adsorpcione izoterme dobijene su variranjem mase biosorbenta pri pH vrednosti rastvora 2.0 i sobnoj temperaturi (25°C) 3 časa od početka biosorpcije.

Primenom t-testa određeno je koji model izoterme bolje opisuje adsorpciju. Vrednosti t-statistika računane su prema formuli:

$$t = \frac{|R| \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-R^2}}, \quad (6)$$

gde je R – Pirsonov koeficijenta korelacije, $n - 2$ broj stepeni slobode (Miller i Miller 2010). U slučaju Lengmirovog modela uzeta je korelacija između c_e i c_e/q , a kod Frojndlihovog modela korelacija između $\log c_e$ i $\log q$.

Primena procesa u industriji. U kolonu prečnika 29 mm postavljen je filter-papir i kolona je napunjena sa 8.00 g biosorbenta. Na vrh stuba piljevine postavljena je vata kako se njena visina tokom proticanja rastvora adsorbata ne bi menjala. Zatim je rastvor boje koncentracije 50.0 mg/L kontinualno dodavan u kolonu pomoću pumpe za ukapavanje (YA-12, Kent). Brzina protoka bila je 1.000 mL/min a frakcije su prihvatane na svakih 10 minuta i koncentracija boje je praćena spektrofotometrijski.

Regeneracija biosorbenta. U 100.0 mL rastvora adsorbata koncentracije 50.0 mg/L dodato je 4.0000 g biosorbenta i nakon 3 časa rastvor je proceđen na vakuumu. Iskorišćena piljevina je sušena 10 časova u eksikatoru, a u filtratu je određena koncentracija neadsorbirane boje. Za desorpciju, odnosno regeneraciju biosorbenta, uzeto je po 0.4000 g iskorišćene piljevine i dodato u po 100.0 mL rastvora fosfatnog pufera pH vrednosti 9.0, 10.0, 11.0 i 12.0. Uzorkovano je po 400 μ L rastvora nakon 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180 i 210 minuta od početka

regeneracije. Za svaku ispitivanu pH vrednost urađene su po dve probe.

Rezultati i diskusija

Uticaj kontaktnog vremena. Zavisnost efikasnosti biosorpcije od kontaktnog vremena prikazana je na slici 2. Sa grafika se može uočiti da u prvih 45 minuta od početka sorpcije dolazi do porasta efikasnosti, a potom se formira plato, tj. uspostavlja se ravnoteža u rastvoru i efikasnost se neznatno povećava ili smanjuje.

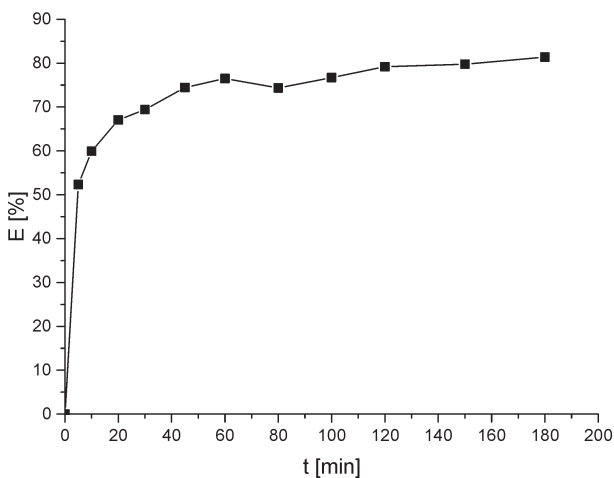
Uticaj pH vrednosti rastvora. Na slikama 3 i 4 predstavljena je zavisnost efikasnosti biosorpcije od pH vrednosti rastvora. Rezultati ukazuju na to da se smanjenjem pH vrednosti povećava efikasnost biosorpcije. S povećavanjem koncentracije hidronijum jona u rastvoru favorizuje se protonovanje funkcionalnih grupa molekula

biosorbenta, a kako je Acid orange 7 anjonska boja, to za posledicu ima jače interakcije između čestica biosorbenta i adsorbata.

Na pH vrednostima ispod 2.0 nema značajne razlike u efikasnosti sorpcije, odnosno verovatno dolazi do formiranja platoa, što se vidi sa slike 4. Za optimalnu pH vrednost je uzeta 2.0 zbog isplativosti industrijskog postupka.

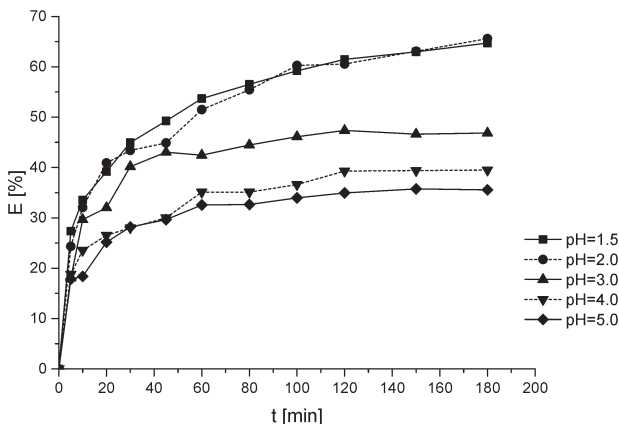
Uticaj količine biosorbenta. Slike 5 i 6 prikazuju zavisnost efikasnosti sorpcije od dodate mase sorbenta. Povećavanjem mase biosorbenta povećava se i efikasnost biosorpcije. Što je veća adsorpciona površina, to jest prisutno više aktivnih centara, veća je mogućnost da dođe do sudara između čestica biosorbenta i adsorbata.

Adsorpcioni maksimum od 86% postignut je pri koncentraciji biosorbenta od 40 g/L nakon 3 časa od početka sorpcije. Na slici 6 se može uočiti formiranje platoa nakon 40 g/L, što ukazuje



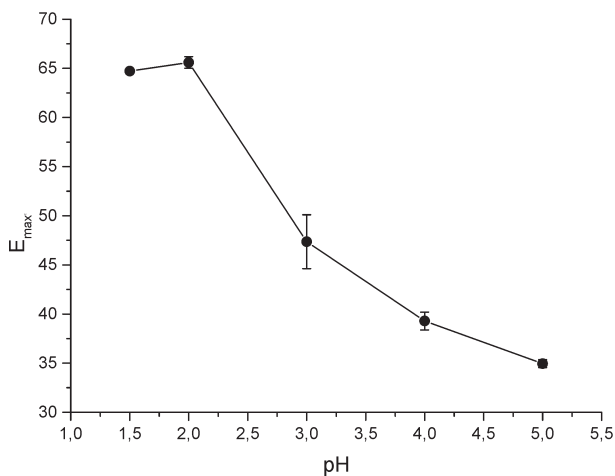
Slika 2. Zavisnost efikasnosti od kontaktnog vremena ($c_0 = 50.0$ mg/L, pH = 2.0, koncentracija biosorbenta 50 g/L, $t = 25^\circ\text{C}$)

Figure 2. Effect of contact time between biosorbent and dye on biosorption efficiency ($c_0 = 50.0$ mg/L, pH = 2.0, biosorbent concentration 50 g/L, $t = 25^\circ\text{C}$)



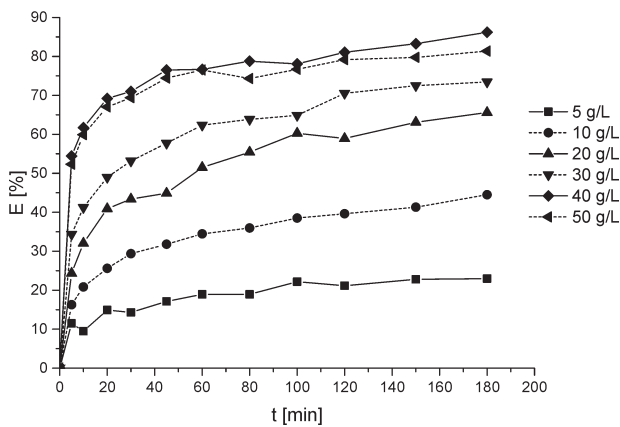
Slika 3. Efikasnost biosorpcije za različite pH vrednosti rastvora ($c_0 = 50.0$ mg/L, koncentracija biosorbenta 20 g/L, $t = 25^\circ\text{C}$)

Figure 3. Biosorption efficiency at various pH values ($c_0 = 50.0$ mg/L, biosorbent concentration 20 g/L, $t = 25^\circ\text{C}$)



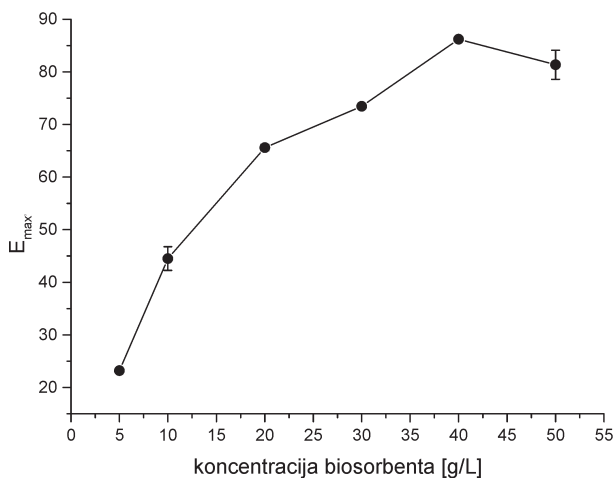
Slika 4. Zavisnost efikasnosti biosorpcije od pH vrednosti rastvora ($c_0 = 50.0$ mg/L, koncentracija biosorbenta 20 g/L, $t = 25^\circ\text{C}$)

Figure 4. Effect of pH on biosorption efficiency ($c_0 = 50.0$ mg/L, biosorbent concentration 20 g/L, $t = 25^\circ\text{C}$)



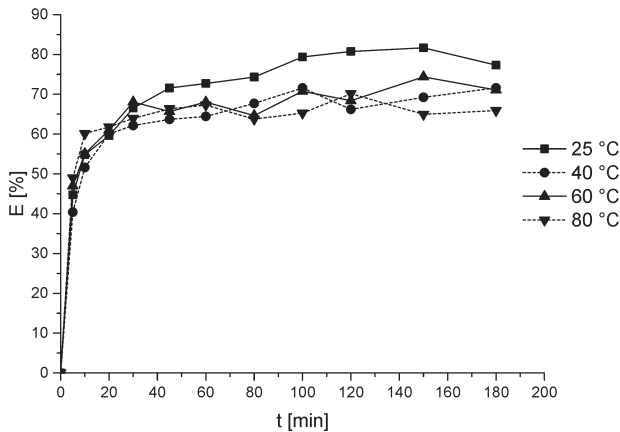
Slika 5. Efikasnost biosorpcije za različite koncentracije biosorbenta ($c_0 = 50.0$ mg/L, pH = 2.0, $t = 25^\circ\text{C}$)

Figure 5. Biosorption efficiency at various biosorbent concentrations ($c_0 = 50.0$ mg/L, pH = 2.0, $t = 25^\circ\text{C}$)



Slika 6. Zavisnost efikasnosti biosorpcije od koncentracije biosorbenta ($c_0 = 50.0$ mg/L, pH = 2.0, $t = 25^\circ\text{C}$)

Figure 6. Effect of biosorbent concentration on biosorption efficiency ($c_0 = 50.0$ mg/L, pH = 2.0, $t = 25^\circ\text{C}$)



Slika 7. Efikasnost biosorpcije za različite temperature rastvora ($c_0 = 50.0$ mg/L, pH = 2.0, koncentracija biosorbenta 40 g/L)

Figure 7. Biosorption efficiency at various temperatures ($c_0 = 50.0$ mg/L, pH = 2.0, biosorbent concentration 40 g/L)

Tabela 1. Lengmirovi parametri adsorpcione izoterme

Nagib	Odsečak	q_{\max}	K_L	R^2
0.47 ± 0.04	1.0 ± 0.2	2.1 ± 0.2	0.49 ± 0.09	0.9810

na to da se uspostavlja sorpciona ravnoteža i da dalje povećavanje mase biosorbenta nema značajan uticaj na maksimum biosorpcije.

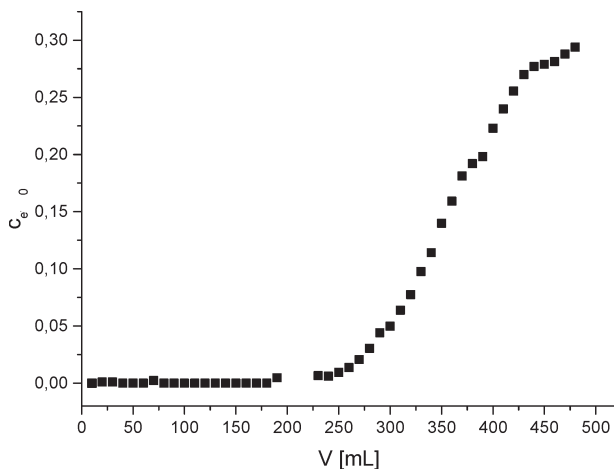
Zavisnost od temperature. Zavisnost biosorpcije od temperature prikazana je na slici 7. Uočeno je da temperatura u opsegu 25–80 °C nema izraženiji uticaj na efikasnost biosorpcije.

Adsorpcione izoterme. Podaci dati u tabeli 1 predstavljaju Lengmirove parametre za ispitivanu adsorpciju. Na osnovu t-testa utvrđeno je da Lengmirov model adsorpcione izoterme odgovara ispitivanom procesu sa pragom značajnosti 0.2% ($t(4) = 14.368$, $t_{\text{crit}} = 7.173$). Slično, t-test je primenjen i na Frojndlihov model izoterme. Dobijena vrednost ($t(4) = 1.471$) ukazuje na to da Frojndlihov model izoterme ne opisuje datu adsorpciju, takođe na pragu značajnosti 0.2%. Do istog zaključka se može doći i poređenjem kvadrata Pirsonovog koeficijenta korelacije, koji za Lengmirov model adsorpcione izoterme ima znatno veću vrednost ($R^2 = 0.981$) u odnosu na Frojndlihov model ($R^2 = 0.351$). Dakle, reč je o jednoslojnoj hemisorpciji na homogenoj površini biosorbenta. Vežavanje molekula adsorbata se dešava bez njihovih međusobnih interakcija i bez određenog redosleda vezivanja za sorbent.

Primena procesa u industriji. Rezultati eksperimenta sa adsorpcionom kolonom prikazani

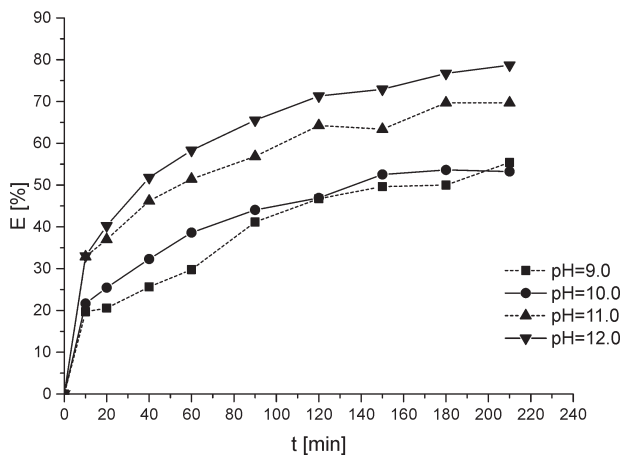
su na slici 8. Ovakav grafik ukazuje na to da je adsorpcija na koloni efikasan proces. U prvih 180 mL proteklog rastvora boje koncentracija adsorbata u frakcijama je zanemarljivo mala, a nakon toga se postepeno povećava. Primenom drugog izvoda određeno je da nakon 350 mL proteklog rastvora dolazi do proboja kolone. Ovo ukazuje da je kapacitet kolone 2.2 mg/g izražen kao masa boje koja je adsorbovana po gramu biosorbenta u koloni. Kriva karakterističnog S-oblika ukazuje na to da se adsorbovani molekuli zadržavaju na koloni, dok nakon njenog zasićenja višak molekula prolazi kroz kolonu. Spor porast koncentracije adsorbata nakon proboja kolone posledica je verovatno nedovoljno dobrog pakovanja biosorbenta u koloni. Takođe, primenom G-testa utvrđeno je da su vrednosti merenja za zapremine 200 – 220 mL posledica grube greške.

Regeneracija biosorbenta. Slika 9 prikazuje zavisnost efikasnosti desorpcije od pH vrednosti rastvora. Na višim pH vrednostima hidroksidni joni iz rastvora supstituišu adsorbovane molekule boje i oni prelaze u rastvor. S povećavanjem pH vrednosti rastvora, odnosno koncentracije OH^- jona, desorpcija je prisutna u većoj meri. U tabeli 2 dati su rezultati regeneracije biosorbenta nakon 210 minuta od početka desorpcije.



Slika 8. Kriva proboja adsorpcione kolone ($c_0 = 50.0$ mg/L, brzina protoka 1.000 mL/min)

Figure 8. Breakthrough curve of adsorption column ($c_0 = 50.0$ mg/L, flow rate 1.000 mL/min)



Slika 9. Efikasnost desorpcije za različite pH vrednosti rastvora (koncentracija biosorbenta 4 g/L, $t = 25^\circ\text{C}$)

Figure 9. Desorption efficiency at various pH values (biosorbent concentration 4 g/L, $t = 25^\circ\text{C}$)

Tabela 2. Efikasnost regeneracije biosorbenta nakon 210 minuta

pH vrednost	9.0	10.0	11.0	12.0
Efikasnost (%)	55	53	70	79

Zaključak

Biosorpcija boje Acid orange 7 biomasom hrasta kitnjaka (*Quercus petraea* L.) pokazala se kao efikasan proces. Nakon 3 časa adsorbovano je 86% boje pri optimalnim uslovima (pH = 2.0, koncentracija biosorbenta 40 g/L, $t = 25^\circ\text{C}$). Smanjenje pH vrednosti favorizuje sorpciju, dok temperatura u intervalu 25–80°C nema uticaj na efikasnost biosorpcije. Rezultati ukazuju da proces adsorpcije odgovara Lengmirovom modelu

adsorpcione izoterme, tj. da se vezivanje dešava hemisorpcijom, jednoslojno na homogenoj površini, bez interakcija između adsorbovanih čestica i određenog redosleda vezivanja. Pokazano je da se proces može primeniti na koloni; kapacitet kolone iznosi 2.2 mg/g. Prilikom regeneracije biosorbenta desorbovano je 79% boje na pH = 12.0 i sobnoj temperaturi.

Predlog za dalje istraživanje bio bi ispitivanje efikasnosti i karakteristika biosorpcije na realnom uzorku otpadnih voda u industrijskim uslovima.

Zahvalnost. Zahvaljujem se Ljubici Perić, rukovodiocu programa hemije ISP, za pomoć pri nabavljanju biosorbenta, i Milošu Selakoviću, na pomoći, savetima i sugestijama oko realizacije projekta i obrade rezultata.

Literatura

Anliker R. 1986. *Organic colourants. Interpretation of mammalian, geno-, and eco-toxicity data in terms of potential risks*. London: The Royal Society of Chemistry

Carliell C. M., Barclay S. J., Naidoo N., Buckley C. A., Mulholland D. A., Senior E. 1995. Microbial decolourisation of reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA*, **21**: 61.

Cartwright R. A. 1983. Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds. *Environmental Health Perspectives*, **49**: 13.

Freundlich H. 1906. Über die adsorption in lösungen. *Journal of Physical Chemistry*, **57**: 385.

Gajić J. 2014. Biosorpcija jona teških metala Pb²⁺ i Cd²⁺ iz vodenih rastvora biomasom hrasta lužnjaka (*Quercus robur* L.). *Petničke sveske*, **73**: 333.

Gottlieb A., Shaw C., Smith A., Wheatley A., Forsythe S. 2003. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *Journal of Biotechnology*, **101**: 49.

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

Miller J. N., Miller J. C. 2010. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 6th edition. Harlow: Pearson Education


Pallenbach E., Scholz E., König M., Rimpler H. 1993. Proanthocyanidins from *Quercus petraea* Bark. *Planta Medica*, **59**: 264.

Pelosi B. T., Lima L. K. S., Vieira M. G. A. 2013. Acid Orange 7 Dye Biosorption by *Salvinia natans* Biomass. *Chemical Engineering Transactions*, **32**: 1051.

Popović M. B., Štajner D., Ždero R., Orlović S., Galić Z. 2013. Antioxidant Characterization of Oak Extracts Combining Spectrophotometric Assays and Chemometrics. *The Scientific World Journal*, **2013**.

Igor Topalović

Biosorption of Acid Orange 7 Dye by Sessile Oak (*Quercus petraea* L.) Biomass

In this study the effect of contact time, pH value, amount of biosorbent and temperature on the biosorption efficiency of Acid Orange 7 dye by Sessile oak sawdust (*Quercus Petraea* L.) was investigated. Further, the model of adsorption, potential process use in industry and possibility of already used biosorbent to regenerate were researched. The examined pH values were within the range 1.5–5.0, biosorbent concentration 5–50 g/L and temperature 25–80°C. Adsorption isotherms were obtained by varying the amount of biosorbent at pH 2.0 and room temperature and Langmuir's and Freundlich's isotherm models were compared. The experiment with an adsorption column was performed by continuous addition of dye solution into a sawdust column using a syringe pump. Biosorbent regeneration was tested at different pH in the range of 9.0–12.0. The concentration of dye in the supernatant was measured spectrophotometrically before, during and after biosorption. It was proven that the biosorption efficiency increases with the decrease of solution pH value and that the temperatures from 25°C to 80°C do not have influence on efficiency. Biosorption proved to be an effective process – adsorption maximum amounts 86% under optimal conditions (pH = 2.0, initial dye concentration 50.0 mg/L, biosorbent concentration 40 g/L and temperature 25°C). It was determined that the adsorption mechanism fits better with the Langmuir adsorption isotherm model, which means that adsorption occurs by monolayer chemisorption on a homogenous surface without interactions among adsorbed molecules and without specific binding order. Biosorption can also be used in industrial conditions: the capacity of the adsorption column was 2.2 mg/g. During the regeneration of the biosorbent it was noticed that while the solution pH increases, desorption efficiency increases as well; the regeneration maximum amounted to 79% at solution pH 12.0. 

Spektrofotometrijska metoda za određivanje kobalta na bazi njegove reakcije sa 4-(2-pirimidilazo)-rezorcinolom

Azo boja 4-(2-pirimidilazo)-rezorcinol (PMAR) sintetisana je diazotizacijom 2-aminopirimidina i kuplovanjem sa rezorcinolom. Ispitano je građenje kompleksa ove boje sa jonima metala treće periode. Pomoću UV/VIS spektroskopije pokazano je da PMAR gradi komplekse sa kobaltom, niklom i bakrom. U apsorpcionim spektrima ova tri kompleksa uočeni su različiti apsorpcioni maksimumi, što je omogućilo razvijanje spektrofotometrijske metode za određivanje kobalta sa PMAR-om kao reagensom. Za optimalnu odabranu je talasna dužina od 480 nm, dok je optimalna pH vrednost 6.00. Kalibraciona kriva za kobalt pokazuje linearnost u opsegu od 1.5 do 20.0 $\mu\text{mol/L}$. Ispitivanje selektivnosti metode pokazalo je da je glavni interferent bakar, a u manjoj meri nikel. Metoda je proverena na dva realna uzorka: novčiću i preparatu za pčele Forsirmat, pri čemu je pokazala dobro slaganje dobijene koncentracije sa deklarisanom vrednošću za preparat za pčele Forsirmat ($c(\text{Co}) = 6-8 \text{ g/L}$), u kojem je izmerena koncentracija kobalta 6.38 g/L , dok je kod analize novčića došlo do velikih odstupanja usled velike koncentracije ometajućih supstanci. Na osnovu rezultata je zaključeno da PMAR može biti korišćen za određivanje kobalta u uzorcima koji ne sadrže značajne količine bakra i nikla.

Uvod

Spektrofotometrijsko određivanje jona metala može biti zasnovano na njihovoj osobini da grade obojene komplekse sa organskim molekulima (Savvin 1985). Prilikom građenja kompleksa dolazi do promene apsorpcionog spektra organskog molekula. Jednu grupu spektrofotometrijskih reagenasa, koji grade stabilne komplekse sa većinom prelaznih metala, predstavljaju heterociklične azo boje. Apsorpcioni spektar ovih boja potiče od aromatičnih prstenova povezanih azo grupom (Wang *et al.* 2013). Azo grupa zajedno sa heteroatomima predstavlja elektrondonore. Njihovi kompleksi najčešće imaju stehiometrijski odnos metala i boje 1 : 2. Uprkos velikoj osetljivosti, azo boje često pokazuju malu selektivnost prema različitim metalima. Na selektivnost se može uticati promenom reakcionih uslova, kao što su pH vrednost sredine, rastvarač. Prednost upotrebe organskih molekula je u tome što je moguća njihova modifikacija, čime takođe može da se utiče na građenje kompleksa i na njegove osobine (Takamoto *et al.* 1965).

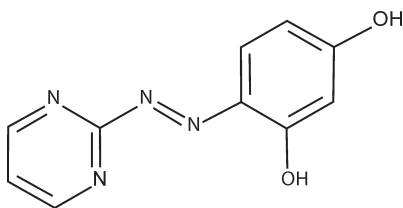
Jedna od često korišćenih azo boja za spektrofotometrijsko određivanje metala je 4-(2-piridilazo)-rezorcinol (PAR). Za razliku od sličnih spektrofotometrijskih reagenasa, na primer 1-(2-piridilazo)-2-naftola (PAN), kompleksi PAR-a rastvorljivi su u vodi, tako da određivanje metala ne zahteva ekstrakciju kompleksa. Nedostatak PAR-a je mala selektivnost, zbog čega određivanje pojedinačnih metala zahteva maskiranje ili odvajanje ometajućih jona (Anderson i Nickless 1967), što produžava vreme potrebno za analizu i čini je skupljom. Zbog toga postoje težnje ka sintezi selektivnijih i osetljivijih reagenasa. Neke azo boje sa pirimidinskim delom strukture pokazale su se kao selektivnije za određene metale, sa

Hana Čížik (2000), Kovačica, Janka Čmelika 101, učenica 3. razreda Gimnazije „Mihajlo Pupin” u Kovačici

MENTOR: Nikola Obradović, student 4. godine Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

većim pomeranjem maksimuma apsorpcije prilikom kompleksiranja, u odnosu na iste boje sa piridinom (Anderson i Nickless 1968).

U ovom radu sintetisana je azo boja sa pirimidinskim prstenom 4-(2-pirimidilazo)-rezorcinol (PMAR, slika 1), pri čemu je ispitano sa kojim metalima treće periode se PMAR kompleksira, i razvijena je spektrofotometrijska metoda za određivanje kobalta sa PMAR-om kao reagensom. Određena je optimalna talasna dužina i optimalna pH vrednost rastvora za određivanje kobalta, i ispitana je selektivnost metode. Takođe, metoda je proverena primenom na dva realna uzorka: rastvoru novčića i preparatu za pčele Forsirmat.



Slika 1. Strukturna formula 4-(2-pirimidilazo)-rezorcinola

Figure 1. Structural formula of 4-(2-pyrimidylazo)-resorcinol

Materijal i metode

Za pripremu rastvora metala korišćene su sledeće soli: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MP), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Centrohema), $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Zorka Šabac), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Alkaloid Skoplje), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Kemika) i $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Zorka Šabac). Kiselost sredine održavana je fosfatnim puferom, koncentracije 0.1 mol/L. Za pripremu fosfatnog pufera korišćeni su kalijum-dihidrogenfosfat (Centrohema) i kalijum-hidrogenfosfat (Centrohema). Za sintezu boje korišćene su sledeće hemikalije: 2-aminopirimidin (Merck), natrijum-nitrit (Kemika) i rezorcinol (Kemika). U istraživanju je takođe korišćen preparat za pčele Forsirmat (UNIVERZAL M-BEE PLUS Šabac). Apsorpcioni spektri u oblasti od 200–800 nm snimljeni su na UV-VIS spektrofotometru ThermoScientific-Evolution 60S, dok su snimanja na fiksnoj talas-

noj dužini od 480 nm rađena na spektrofotometru Iskra AM5923.

Azo boja je sintetisana diazotizacijom 2-aminopirimidina i kuplovanjem sa rezorcinolom (Gaber *et al.* 2005; Wang *et al.* 2013). U 30 mL dejonizovane vode je bilo rastvoreno 2.00 g 2-aminopirimidina, dok je u 15 mL dejonizovane vode rastvoreno 1.45 g natrijum-nitrita. Rastvor komponente za kuplovanje pripremljen je rastvaranjem 2.30 g rezorcinola u 40 mL rastvora natrijum-hidroksida ($c = 1 \text{ mol/L}$). Sva tri rastvora ohlađena su u vodenom kupatilu na temperaturu od 0°C i nadalje su održavana na temperaturi u opsegu od $0\text{--}5^\circ\text{C}$. U rastvor 2-aminopirimidina je nakon toga dodato 2.0 mL koncentrovane sumporne kiseline. Nakon ponovnog hlađenja smeše do 0°C , u ovaj rastvor je polako ukapavan rastvor natrijum-nitrita uz neprestano mešanje. Nastala diazonijum so je nakon toga polako ukapavana u rastvor rezorcinola uz mešanje. Smeša je ostavljena da se meša u ledenom kupatilu oko sat vremena. Izdvojen talog je filtriran i prekrystalisan iz etanola.

Ispitano je da li dolazi do kompleksiranja PMAR-a i sledećih katjona: Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} i Pb^{2+} . Odnos metala i boje u uzorcima je bio 2:8. Uzorci, zapremine 10.0 mL, sadržavali su 1.0 mL rastvora azo boje ($c = 10^{-3} \text{ mol/L}$), 4.0 mL rastvora metala ($c = 10^{-3} \text{ mol/L}$), 4.0 mL pufera pH = 6.00, dok je ostatak činila voda. Spektri ovako pripremljenih uzoraka su snimani na talasnim dužinama od 200 do 800 nm.

Ispitan je uticaj kiselosti sredine na kompleksiranje. Ispitane su pH vrednosti 4.00, 5.00, 6.00, 7.00 i 8.00, pri čemu je odnos metala i boje u uzorcima bio 2:8. Uzorci, zapremine 10.0 mL, sadržavali su 0.4 mL rastvora azo boje ($c = 10^{-3} \text{ mol/L}$), 0.1 mL rastvora metala ($c = 10^{-3} \text{ mol/L}$), 5.0 mL pufera, dok je ostatak činila voda. Uzorci su snimani na talasnim dužinama od 200–800 nm.

Svi naredni uzorci snimani su na optimalnoj talasnoj dužini i u zapremini od 10.0 mL sadržavali su 5.0 mL pufera optimalne pH vrednosti.

Za konstruisanje kalibracionih kriva korišćeni su rastvori u kojima je koncentracija boje iznosila 50.0 $\mu\text{mol/L}$, a koncentracija metala: 1.5, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 i 50.0 $\mu\text{mol/L}$.

Za svaku kalibracionu krivu su rađena tri probna merenja.

Selektivnost PMAR-a ispitana je merenjem apsorbance rastvora u kome je koncentracija liganda bila 112.5 $\mu\text{mol/L}$, a koncentracija kobalta 5.0 $\mu\text{mol/L}$. Ispitani su sledeći odnosi stranog metala i kobalta: 10:1, 1:1, 1:5, 1:10 i 1:50.

Koncentracija kobalta određena je pomoću PMAR-a u rastvoru novčića sa prethodno deklarisanim sastavom i u preparatu za pčele Forsimat. Preparat za pčele Forsimat bio je razblažen 2000 puta pre analize. Konačni uzorci su sadržavali 2.25 mL rastvora boje ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$), 2.0 mL rastvora realnog uzorka, 5.0 mL pufera optimalne pH vrednosti i bili su dopunjeni vodom do 10.0 mL. U slučaju preparata za pčele, rađene su tri probe.

Rezultati i diskusija

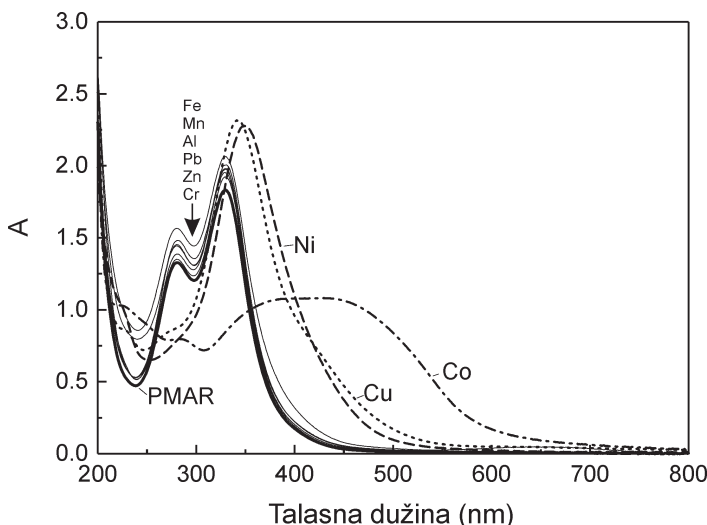
Na slici 2 prikazani su spektri PMAR-a i rastvora metala i boje u odnosu 2 : 8. Azo boja PMAR maksimalno apsorbuje na talasnoj dužini od 328 nm. Na osnovu spektara se može zaključiti da se PMAR ne kompleksira sa Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} i Pb^{2+} jonima, jer se spektri uzoraka ovih metala poklapaju sa spektrom boje. Kod Ni^{2+} i Cu^{2+} jona dolazi do pomeranja apsorpcijskog maksimuma na 350 nm kod nikla, odnosno na 342 nm kod bakra, dok je spektar uzorka sa Co^{2+} jonima potpuno drugačiji od spektra same

boje. Promene u UV-VIS spektrima ukazuju da PMAR gradi komplekse sa kobaltom, niklom i bakrom.

Zbog prilično velike razlike spektra kompleksa kobalta od spektara ostalih kompleksa, dalje istraživanje usmereno je na razvijanje spektrofotometrijske metode za određivanje kobalta. Na osnovu slike 2 takođe može biti zaključeno da je talasna dužina od 480 nm najpogodnija za dalja snimanja, zbog toga što je na ovoj talasnoj dužini najveća razlika u apsorbanci kompleksa kobalta i apsorbanci kompleksa nikla tj. kompleksa bakra.

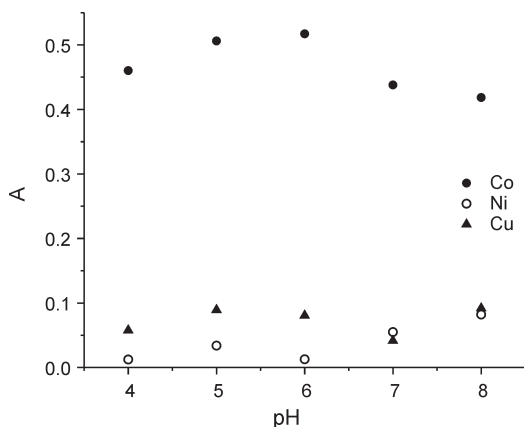
Ispitan je uticaj kiselosti sredine na kompleksiranje kobalta, nikla i bakra sa PMAR-om. Za optimalnu pH vrednost na talasnoj dužini od 480 nm izabrana je pH vrednost 6.00. Razlog tome je što na ovoj pH vrednosti kompleks kobalta najviše apsorbuje u odnosu na ostale četiri ispitivane pH vrednosti. Takođe, na ovoj pH je i najveća razlika između apsorbance kompleksa kobalta i apsorbance kompleksa nikla, tj. kompleksa bakra, što je prikazano na slici 3. Zbog toga je pH vrednost svih narednih uzoraka bila optimalna pH vrednost, odnosno pH vrednost 6.00.

Kalibracione krive za kobalt, nikal i bakar prikazane su na slici 4. Kompleksi nikla i bakra nekoliko puta manje apsorbuju u odnosu na kompleks kobalta kod istih koncentracija metala. Takođe, kod kobalta promena apsorbance sa promenom koncentracije je veća, pa je prema tome metoda osetljivija na kobalt. Kod koncen-



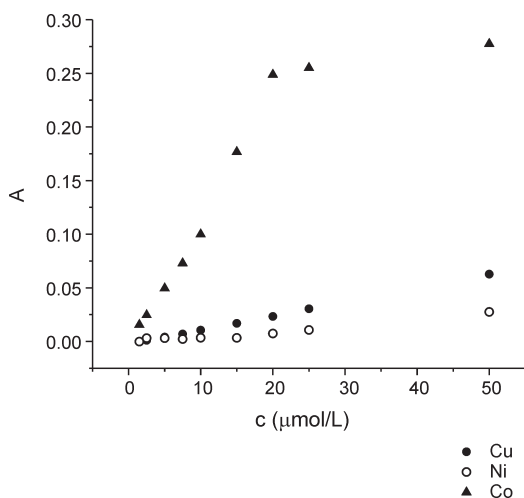
Slika 2. Spektri rastvora PMAR-a i rastvora metala i boje u odnosu 2:8

Figure 2. Spectra of solution of PMAR and solutions of metal and dye in ratio 2:8



Slika 3. Zavisnost apsorbance od pH vrednosti rastvora na talasnoj dužini od 480 nm za komplekse PMAR-a sa kobaltom, niklom i bakrom

Figure 3. The effect of pH value on absorbance on wavelength of 480 nm for solutions of PMAR complexes with cobalt, nickel and copper



Slika 4. Kalibracione krive za kobalt, nikel i bakar na talasnoj dužini od 480 nm

Figure 4. Calibration curves for cobalt, nickel and copper at a wavelength of 480 nm

tracija kobalta većih od 20.0 $\mu\text{mol/L}$ apsorbance je konstantna. Verovatan uzrok toga je potpuno kompleksiranje boje kod date koncentracije, tako da pri većim količinama metala zbog nedostatka liganda ne može da dođe do građenja kompleksa.

Poslednje dve koncentracije zbog toga nadalje nisu uzimane u obzir.

Na slici 5 prikazane su tri probe za kalibracionu krivu kobalta, nikla i bakra u opsegu koncentracija od 1.5 do 20.0 $\mu\text{mol/L}$. Na osnovu kalibracione krive za nikel može se zaključiti da ligand PMAR nije osetljiv na ovaj metal u opsegu pomenutih koncentracija, jer u ovom opsegu ne pokazuje linearnu zavisnost apsorbance od koncentracije, dok su dobijene apsorbance u okvirima greške instrumenta. Kod kompleksa kobalta i bakra zavisnost apsorbance od koncentracije kompleksa je linearna. Nagib, odsečak i koeficijent linearnog fita (R^2) za srednju vrednost dobijene apsorbance za sve tri kalibracione krive prikazani su u tabeli 1.

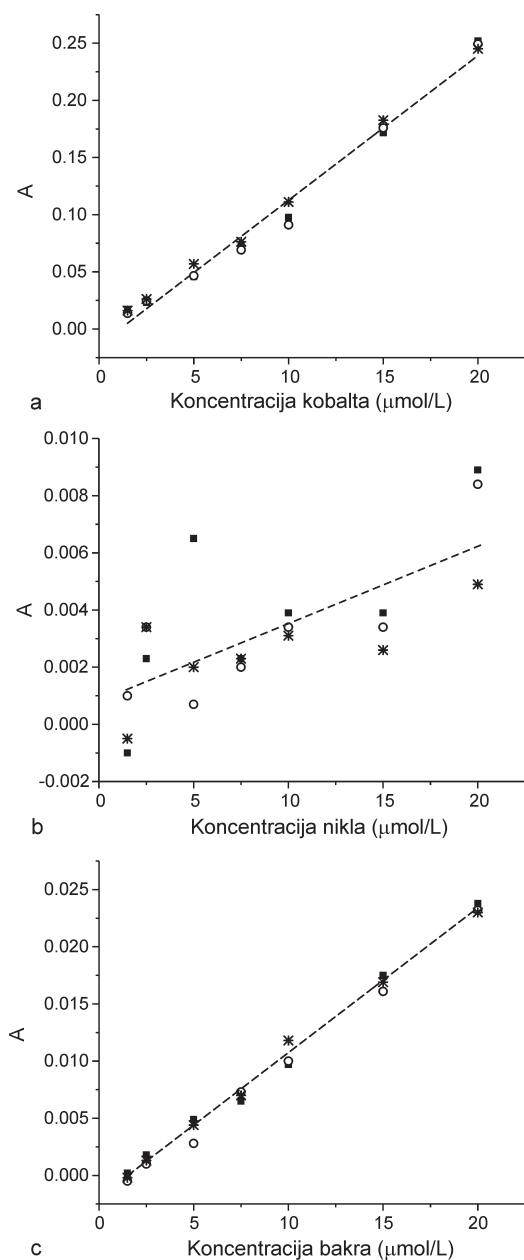
Tabela 1. Parametri jednačine prave za kobalt, nikel i bakar

	Kobalt	Nikal	Bakar
Nagib	$12.60 \cdot 10^3$	$0.27 \cdot 10^3$	$1.27 \cdot 10^3$
Odsečak	$-12.4 \cdot 10^{-3}$	$0.77 \cdot 10^{-3}$	$-2.27 \cdot 10^{-3}$
R^2	0.987	0.626	0.999

Tabela 2. Odstupanja u koncentracijama izražena kao relativna greška merenja (%)

Odnos strani metal:kobalt	Ni^{2+}	Cu^{2+}
	10:1	85.98
1:1	13.39	25.31
1:5	14.02	10.46
1:10	7.32	7.32
1:50	6.07	8.58

Selektivnost PMAR-a na kobalt, nikel i bakar prikazana je u tabeli 2 kao relativna greška merenja izražena u procentima. Najveća odstupanja javljaju se pri koncentracijama stranog metala deset puta većim od koncentracije kobalta, s tim što bakar u ovom odnosu nekoliko puta više ometa određivanje u odnosu na nikel. Sa padom koncentracije stranog metala smanjuje se i greška merenja. Kod odnosa 1:10 i 1:50 može se reći da greška za oba metala postaje konstantna, zbog toga što su merene veoma niske koncentracije



Slika 5. Kalibraciona kriva za: a) kobalt, b) nikal i c) bakar

Figure 5. Calibration curve for: a) cobalt, b) nickel, and c) copper

ometajućih jona koji pri datim koncentracijama daju odziv koji je u okviru greške instrumenta.

Rezultati analize realnih uzoraka prikazani su u tabeli 3. Koncentracija kobalta u rastvoru novčića iznosi 2.7 mg/L, dok je stvarna koncentracija 0.6 mg/L. Greška od 355% javlja se usled velike koncentracije ometajućih supstanci u rastvoru, pošto je novčić sačinjen pretežno od bakra i nikla, koji značajno ometaju određivanje, dok je kobalt sporedna komponenta u rastvoru. Koncentracija kobalta u preparatu za pčele Forsirmat je 6.8 g/L. Ovaj rezultat je u skladu sa koncentracijom kobalta naznačenom na ambalaži, koja iznosi 6-8 g/L.

Tabela 3. Rezultati analize realnih uzoraka

	Novčić	Forsirmat
Proba 1	2.7	6281.2
Proba 2	–	6589.9
Proba 3	–	6281.2
Srednja vrednost	2.7	6384.1

Zaključak

Sintetisana azo boja PMAR gradi kompleks sa kobaltom, niklom i bakrom. Zbog prilične razlike apsorpcionog spektra kompleksa kobalta od ostalih spektara, razvijena je spektrofotometrijska metoda za određivanje kobalta sa PMAR-om kao reagensom. Za najpogodniju talasnu dužinu je odabrana talasna dužina od 480 nm, dok je optimalna pH vrednost 6.00. Pod ovim uslovima dobijaju se najveće razlike u apsorbciji kompleksa kobalta i kompleksa ostala dva metala. Konstruisane kalibracione krive za sva tri metala pokazuju linearnost za kobalt i bakar u opsegu od 1.5 do 20.0 $\mu\text{mol/L}$, dok ligand nije osetljiv na nikal u datom opsegu, pri čemu je osetljiviji reagens za kobalt u odnosu na bakar. Ispitivanje selektivnosti metode pokazalo je da određivanje kobalta PMAR-om više ometa bakar nego nikal. Najveća odstupanja se javljaju pri odnosu stranog metala i kobalta 10 :1, dok se selektivnost povećava sa padom koncentracije stranog metala. Metoda je primenjena na dva realna uzorka: rastvoru novčića i preparatu Forsirmat, pri čemu

je pokazala dobro slaganje dobijene koncentracije sa deklarisanom vrednošću za preparat za pčele Forsirmat, dok je kod analize novčića došlo do velikih odstupanja usled velike koncentracije ometajućih supstanci. Dalje istraživanje bi moglo biti usmereno na ispitivanje da li PMAR gradi komplekse sa još nekim metalima, koji nisu bili ispitani u ovom radu, kao i na ispitivanje strukture, fizičkih osobina i biološke aktivnosti kako PMAR-a, tako i njegovih kompleksa sa kobaltom, niklom i bakrom.

Literatura

- Anderson R. G., Nickless G. 1967. Heterocyclic azo dyestuffs in analytical chemistry. A review. *Analyst*, **92** (1093): 207.
- Anderson R. G., Nickless G. 1968. Heterocyclic azo dyestuffs in analytical chemistry. Part I. The ligand properties of 2-(2-pyridylazo)-1-naphthol and its sulphonated analogues. *Analyst*, **93** (1102): 13.
- Gaber M., Ayad M. M., El-Sayed Y. S. Y. 2005. Synthesis, spectral and thermal studies of Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes 1-(4, 6-dimethyl-pyrimidin-2-ylazo)-naphthalen-2-ol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **62** (1-3): 694.
- Savvin S. B. 1985. Organic reagents in spectrophotometric analysis. *Russian Chemical Reviews*, **54** (11): 1074.
- Takamoto S., Fernando Q., Freiser H. 1965. Structure and behavior of organic analytical reagents. Some aryl azo 8-quinolinols. *Analytical Chemistry*, **37** (10): 1249.
- Wang H., Li J., Yao D., Gao Q., Guo F., Xie P. 2013. A highly selective colorimetric sensor to Fe³⁺ and Co²⁺ in aqueous solutions. *Research on Chemical Intermediates*, **39** (6): 2723.

Hana Čížik

Spectrophotometric Method for Determination of Cobalt Based on its Reaction with 4-(2-Pyrimidylazo)-Resorcinol

In this paper, azo dye 4-(2-pyrimidylazo)-resorcinol (PMAR) was synthesized by the diazotisation of 2-aminopyrimidin and successive coupling with resorcinol. The complexes of metals of the third period were investigated. Using UV/VIS spectroscopy it was shown that PMAR forms complexes with cobalt, nickel and copper. Owing to the UV/VIS spectra of these three complexes and their different absorption maxima, a spectrophotometric method for the determination of cobalt with PMAR as a reagent was developed. The optimal wavelength for this determination was shown to be 480 nm, while the optimal pH value was 6.00. The linear range of this method is from 1.5 to 20.0 $\mu\text{mol/L}$. The investigation of method shows that the main interference is caused by copper and at a lesser scale nickel. The method was applied to two real samples: a coin, which has Cu and Ni as major components, and the honey bee feed supplement Forsirmat. The concentration of cobalt in the honey bee feed supplement was 6.38 g/L, while the analysis of the coin showed high deviations because of high concentration of interfering copper and nickel ions. From the obtained results, it was concluded that PMAR can be used for the determination of cobalt in the samples which contain low amounts of copper and nickel. ☺

Deponovanje nanočestica srebra na grafen i ispitivanje katalitičkog dejstva dobijenog kompozita na redukciju nitroaromata

Ispitana je mogućnost korišćenja redukovano grafen-oksida, grafen-oksida i grafena dopiranog azotom kao nosača za nanočestice srebra i ispitan je uticaj dobijenih kompozita na reakciju redukcije nitroaromata natrijum-bor-hidridom. Grafen-oksid je sintetisan modifikovanom Hummerovom metodom, a redukovan grafen-oksid i azotom dopiran grafen su sintetisani redukcijom grafen-oksida. Nanočestice srebra su deponovane na nosače na bazi grafena. Karakterizacija grafen oksida i nanočestica srebra izvršena je snimajući UV/VIS spektar. Dejstvo dobijenih katalizatora praćeno je spektrofotometrijski. Ispitivan je uticaj nanočestica srebra, redukovano grafen-oksida, grafen-oksida, azotom dopiranog grafena, kao i njihovih kompozita sa nanočesticama srebra. Kao najefikasniji katalizator pokazale su se nanočestice srebra. Međutim problem sa korišćenjem nanočestica srebra bez nosača je u tome što su nanočestice jako nestabilne i primеćeno je da se tokom reakcije aglomerizuju, kao i da su nestabilne tokom stajanja. Kao katalizatori koji bi mogli da imaju potencijalnu upotrebu izdvojili su se kompoziti: grafen-oksid / srebro i kompozit azotom dopiran grafen / srebro, zbog njihove potencijalne stabilnosti. Kao potencijalno ekonomski isplativ katalizator pokazao se azotom dopiran grafen.

Uvod

Grafen je dvodimenzionalni alotropski oblik ugljenika, čiji su atomi raspoređeni u šestouglastu kristalnu rešetku. Zbog svojstava kao što su velika aktivna površinu i inertnost ima potencijalnu primenu kao nosač katalizatora. Iako je čist grafen inertan, grafen-oksid ili grafen dopiran azotom u svojoj strukturi sadrže reaktivne grupe, koje mogu da posluže kao mesta na kojima se stabilizuju nanočestice metala. Pored toga pokazano je da kada se grafen dopira azotom, menja se elektronska struktura grafena i postaje poluprovodnik n tipa (Li i Antonietti 2013). Pogodnost korišćenja nosača nanočestica u odnosu na same nanočestice metala je ta što nosači sprečavaju aglomeraciju istih. Takođe interakcija između nosača i nanočestice, može poboljšati katalitičko svojstvo nanočestice (Li i Antonietti 2013).

Iako je srebro hemijski relativno inertno, nanočestice srebra koriste se kao katalizatori za reakcije kao što su, redukcija karbonilnih jedinjenja, redukcija epoksida u alkene, reakcije oksidacije alkohola, silana i olefina (Dong *et al.* 2012). Reakcija koja se standardno koristi za ispitivanje katalitičkog dejstva nanočestica plemenitih metala je redukcija nitroaromata. Reakcija je jednostavna za izvođenje. Kao redukciono sredstvo koristi se natrijum bor-hidrid i moguće je pratiti tok reakcije koristeći UV/VIS spektrofotometar. Mehanizam reakcije se odvija tako što se nitroaromat i hidridni jon adsorbuju na nanočesticu srebra. Sledi elektronski transfer koji prati Lengmir-Hinšelvudov mehanizam (Aditya *et al.* 2012).

Momčilo Milosavljević (1998), *Klek (Zrenjanin), Spasoja Spaića 32/a, učenik 4. razreda Zrenjaninske gimnazije*

MENTORI:

Katarina Postolović, student Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Kragujevcu

Miloš Selaković, student Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu



Slika 1. Redukcija 2-nitroanilina pomoću natrijum borhidrida

Figure 1. Reduction of 2-nitroaniline by sodium borohydride

Modifikovanjem Turkevičeve metode, standardne metode za sintezu nanočestica, nedavno je pronađena nova metoda za sintezu nanočestica dimenzija do 2 nm (Gorup *et al.* 2011). Sinteza nanočestica Turkevičevom metodom, vrši se tako što se Ag^+ joni redukuju citratima. Klasična metoda je modifikovana tako da se prilikom formiranja nanočestica srebra dodaje amonijak. Amonijak sa Ag^+ jonima stvara diamin-srebro (I) kompleks, koji se sporije redukuje od Ag^+ . Time se uklanjaju slobodni Ag^+ čime se sprečava dalji rast nanočestica. Tako se ceo proces rasta nanočestica zaustavlja u fazi nukleacije i kao proizvod nastaju nanočestice malih dimenzija i uske raspodele veličina.

Apsorpcioni maksimum nanočestica srebra, kao i nanočestica ostalih plemenitih metala, potiču od plazmonske rezonancije. Elektromagnetni talas može da izazove prinudno oscilovanje valentnih elektrona atoma metala. Tako nastaje plazmon, kvazičestica oscilovanja elektrona. Plazmon može da raseje ili da apsorbuje svetlost. Prilikom interakcije svetla i nanočestice plemenitog metala nastaje plazmon koji apsorbuje svetlost iz vidljivog dela spektra. Položaj maksimuma proporcionalan je veličini nanočestica. Što su nanočestice veće, maksimum apsorpcije nalazi se na većim talasnim dužinama. Matematička zavisnost veličine nanočestica i maksimuma apsorpcije opisuje Mijeva teorija.

Cilj ovog istraživanja bio je da prethodno opisanu metodu za sintezu nanočestica iskoristi za sintezu kompozita nanočestica srebra i grafena koji bi sadržali nanočestice malih dimenzija. Takav kompozit smatra se da bio bi efikasniji katalizator, zbog povećanja aktivne površine nanočestica.

Materijali i metode

Korišćene su sledeće hemikalije: grafit (Centrohem), sumporna kiselina (Merck), kalijum-persulfat (Kemika), fosfor(V)-oksid (Zorka), kalijum-permanganat (Centrohem), vodonik-peroksid (Centrohem), hidrazin monohidrat, natrijum bor-hidrid (Kemika), trinatrijum citrat (Merck alkaloid), srebro(I) nitrat (Kemika), amonijak (Merck), 2-nitroanilin (Merck) i natrijum karbonat (Centrohem). Sve hemikalije su hemijski čiste i korišćene su bez daljeg prečišćavanja.

Sinteza grafen-oksida. Prvi korak u sintezi grafen oksida je delimična oksidacija grafita. U grafit su dodati redom: sumporna kiselina (12 mL), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2.5 g) i P_2O_5 (2.5 g). Smeša je zagrevana 4.5 sati uz mešanje na 80°C , a zatim je ohlađena na sobnoj temperaturi, razblažena sa 0.5 L vode i ostavljena da prenoći. Rastvor je potom filtriran i talog je ispran destilovanom vodom. Proizvod je ostavljen da se suši na sobnoj temperaturi (Wu *et al.* 2012).

Delimično oksidovani grafit se ponovo oksiduje Humerovom metodom. Proizvod se dodaje u 120 mL koncentrovane sumporne kiseline temperature 0°C . Zatim je dodato 15 g KMnO_4 , postepeno, uz mešanje, a temperatura smeše je održavana ispod 20°C pomoću ledenog kupatila. Rastvor je zagrevan do 35°C i ta temperatura je održavana tokom 2 sata. U rastvor je dodato 0.5 L destilovane vode u manjim porcijama i temperatura je održavana na 50°C . Zatim je u jednoj porciji dodato 250 mL destilovane vode i nakon dva sata dodato je još 0.6 L. Nakon razblaživanja ukapano je 20 mL 30% rastvora H_2O_2 , što je bilo praćeno pojavom gasova i promenom boje rastvora iz tamno braon u žutu.

Kao što grafit sadrži veliki broj slojeva grafena, tako i grafit-oksid sadrži veliki broj slojeva grafen-oksida. Da bi se dobio grafen-oksid iz grafit-oksida potrebno je izvršiti razdvajanje slojeva grafen-oksida. To se postiže tako što je suspenzija grafit-oksida koncentracije 1 mg/mL pod sobnim uslovima ultrasonifikovana tokom 20 min da bi se dobio grafen-oksid.

Karakterizacija grafen-oksida urađena je snimanjem UV/VIS spektra na spektrofotometru Thermo Scientific Evolution 60S i snimanjem IC

spektra na spektrometru Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA).

Dopovanje grafena azotom. U 50 mL pret-hodno dobijene suspenzije grafen-oksida dodato je 1.2 mL hidrazina. Nakon sat vremena izla-ganja ultrazvuku, suspenzija je ostavljena da se meša na 50°C tokom 24 sata. Suspenzija je filtri-rana i talog se suši pod vakuumom.

Redukcija grafen-oksida. Grafen-oksid re-dukovan je natrijum-bor hidridom. Prvo je 75 mg grafen-oksida dispergovano u 75 mL destilovane vode. Vrednost pH je podešena na 9 pomoću 5% rastvora natrijum-karbonata, zatim je dodato 15 mL rastvora NaBH₄ 40 mg/mL. Rastvor je za-grejan na 80°C uz mešanje tokom 1 sata. Suspen-zija se filtrira i talog se suši na sobnoj temperaturi. Tokom redukcije boja suspenzije promenila se iz žute u crnu.

Karakterizacija redukovano grafen-oksida je urađena snimanjem UV/VIS spektra na spektrofotometru Thermo Scientific Evolution 60S.

Sinteza kompozita nanočestica srebra i re-dukovanog grafen-oksida / N-dopiranog gra-fena. Zagrejano je 100 mL rastvora srebro-nitrata koncentracije 0.17 mg/mL i 5 mL trinatrijum-citrata 88 mg/mL do 90°C. U zagrejan rastvor srebro-nitrata dodaje se 1 mL rastvora trinatrijum-citrata. Pri pojavi žute boje koloidnog srebra, dodaje se 1 mL rastvora amonijaka kon-centracije 24 mg/mL.

Prilikom sinteze kompozita nanočestica i grafena, rastvor srebro-nitrata je sadržao i 0.1 g grafen-oksida, redukovano grafen-oksida ili grafena dopiranog azotom.

Ispitivanje katalitičkog dejstva dobijenih katalizatora na redukciju 2-nitroanilina. Pra-ćeno je smanjenje apsorbance na talasnoj dužini od 410 nm. Reakcija se odigrava u kvarcnoj ki-veti, optičkog puta dužine 1 cm. U kivetu se dodaje, 2 mM 2-nitroanilina, 100 µL rastvora NaBH₄ 0.2 M i 1350 µL destilovane vode i 140 µg katalizatora.

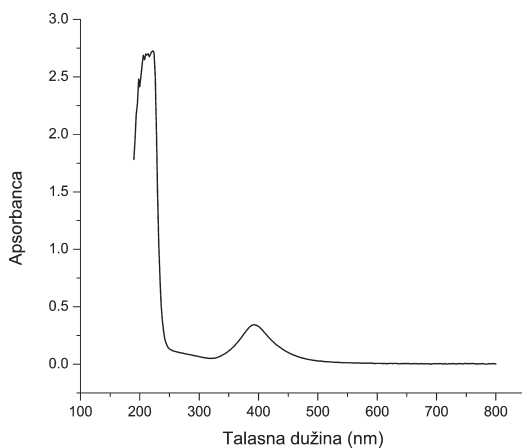
Katalizatori čija je aktivnost ispitana su: na-nočestice srebra, grafen-oksid, redukovani gra-fen-oksid, azotom dopovan grafen, nanočestice srebra na grafen-oksidu, redukovano grafen-oksidu i azotom dopovanom grafenu. Takođe ispitana je i brzina nekatalizovane reakcije. Sve reakcije rađene su u triplikatu. Početna brzina

određena je metodom tangensa. Nagib krive od-govara promeni apsorbance u funkciji vremena i proporcionalan je promeni koncentracije 2-nit-roanilina kroz vreme. Izračunata je prosečna vrednost svih početnih brzina katalizovanih re-akcija. Upoređivana je relativna vrednost pro-sečnih početnih brzina katalizovanih reakcija u odnosu na nekatalizovanu reakciju. Relativna vrednost prosečne početne brzine reakcije podra-zumeva koliko puta je brzina katalizovane reak-cije veća od nekatalizovane.

Rezultati i diskusija

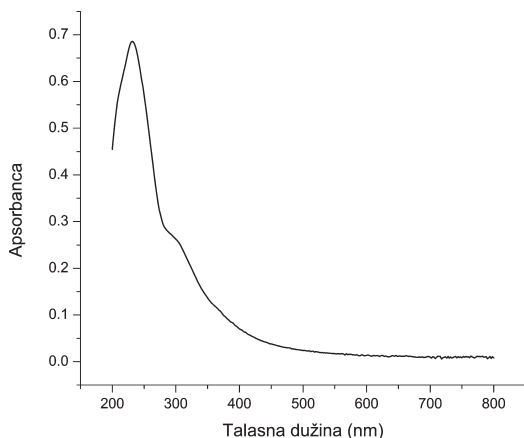
Karakterizacija nanočestica srebra, grafen-oksida i redukovano grafen-oksida

UV/Vis. Na slici 1 prikazan je UV/Vis spektar nanočestica srebra snimljen neposredno nakon sinteze. U odnosu na podatke iz literature i polo-žaja absorpcionog maksimuma nanočestica srebra (392 nm), veličina nanočestica procenjuje se na ispod 10 nm (Paramelle *et al.* 2014). Na slici 2 mogu se videti maksimumi na talasnoj dužini iznad 200 nm koji potiču od nereagovalih citrata, dok pik na 392 nm potiče od nanočestica srebra.



Slika 2. UV/Vis spektar nanočestica srebra (neposredno posle sinteze)

Figure 2. UV/Vis spectrum of silver nanoparticles (immediately after synthesis)

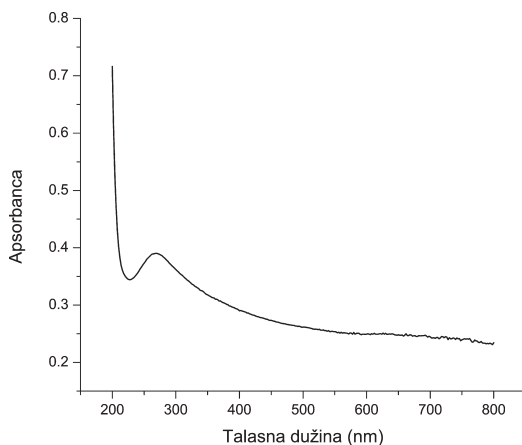


Slika 3. UV/Vis spektar grafen-oksida.

Figure 3. Uv/Vis spectrum of graphene-oxide

Na slici 3 je prikazan UV/Vis spektar grafen-oksida. Maksimum na 230 nm potiče od π - π^* prelaza aromatičnih C-C veza, dok prevoj na 300 nm potiče od n- π^* prelaza C=O veze (Huang *et al.* 2011).

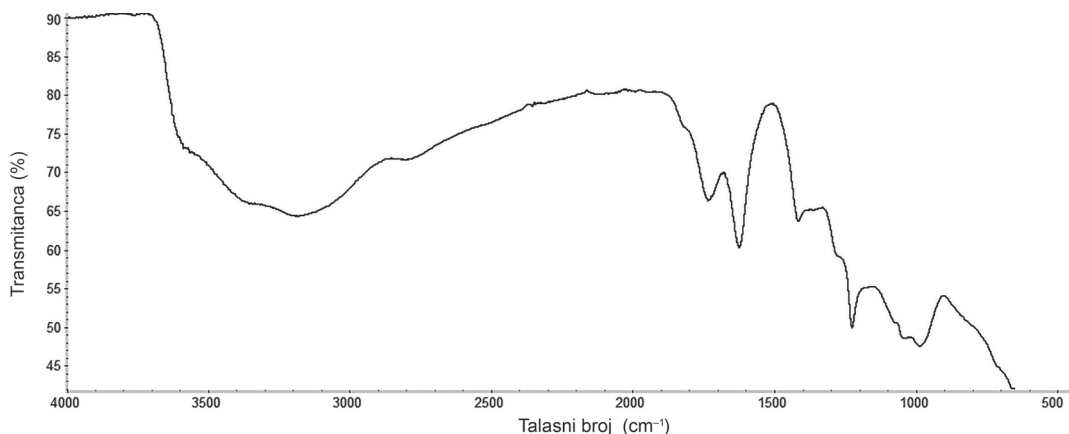
Na slici 4 je prikazan UV/Vis spektar redukovanog grafen-oksida. Signal na 300 nm koji potiče od C=O veze je nestao. Došlo je do pomeranja maksimuma koji potiče od π - π^* prelaza aromatičnih C-C veza na 270 nm. To ukazuje da je redukcijom došlo do ponovne pojave konjugovanih sistema.



Slika 4. UV/Vis spektar redukovanog grafen oksida

Figure 4. UV/Vis spectrum of reduced graphene-oxide

FTIR. Na osnovu FTIR-spektra grafen-oksida zaključeno je da se grafit oksidovao. Traka u intervalu od 3000 cm^{-1} do 3440 cm^{-1} potiče od istežućih vibracija O-H veze adsorovane vode. Traka na 1750 cm^{-1} potiče od istežućih vibracija C=O veze, istežanje C=C veze daju traku na 1650 cm^{-1} , istežuća vibracija C-OH daje traku na 1230 cm^{-1} i traka na 980 cm^{-1} potiče od deformacionih vibracija C-O veze. Dobijeni spektar usaglašen je sa podacima iz literature (Wu *et al.* 2012).



Slika 5. IR spektar grafen-oksida

Figure 5. IR spectrum of graphene-oxide

Ispitivanje katalitičke aktivnosti sintetisanih katalizatora

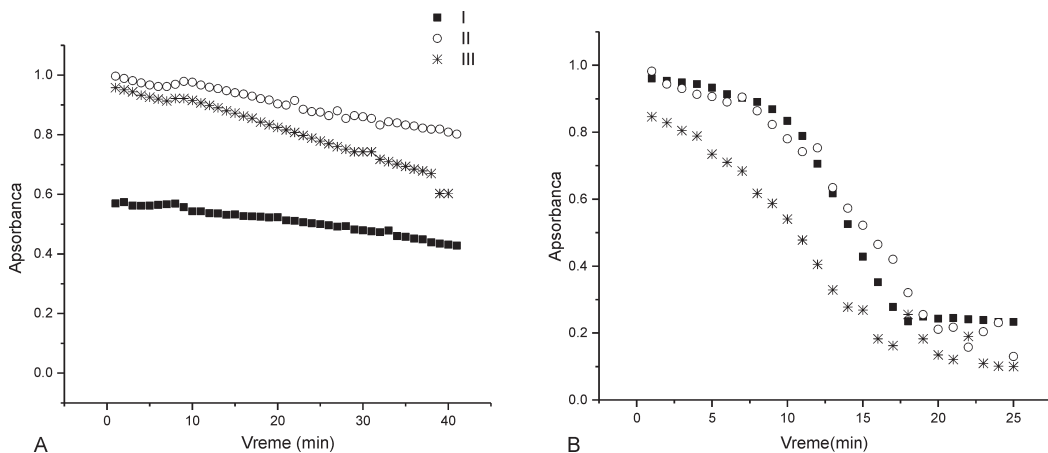
Prilikom ispitivanja katalitičkog uticaja grafen-oksida, nije zapažena razlika u brzinama katalizovane i nekatalizovane reakcije u toku prvih par minuta. Nakon 2 minuta dolazi do povećanja brzine reakcije. Mogući razlog zašto se indukciono vreme javlja kod katalizatora koji sadrže grafen oksid je zato što grafen-oksid sporije adsorbuje 2-nitroanilin od ostalih katalizatora. Drugi mogući razlog za pojavu indukcionog vremena bila bi redukcija grafen-oksida prilikom reakcije. Primećeno je da se javlja sporedna reakcija redukcije grafen-oksida. Nastali redukovani grafen-oksid brže adsorbuje 2-nitroanilin i reakcija se ubrzava. Svi podaci prikazani su na slici 6.

Najveća prosečna početna brzina reakcije izmerena je kada su kao katalizator korišćene nanočestice srebra. To je verovatno posledica malih dimenzija nanočestica i samim time njihove velike aktivne površine. Međutim nakon reakcije primećen je talog srebra. Iako se grafen-oksid pokazao kao loš katalizator, dobar je

nosač za nanočestice srebra. Nakon reakcije primećeno je da se kompozit redukovao, što je primećeno na osnovu promene boje iz braon u crnu.

Od katalizatora koji ne sadrže nanočestice srebra, najveća prosečna početna brzina javila se prilikom korišćenja azotom dopovanog grafena. To se može objasniti boljom adsorpcijom 2-nitroanilina na ovom katalizatoru. Kao katalizator koji ne sadrži srebro, azotom dopovani grafen bi mogao da se pokaže kao ekonomičan katalizator. Međutim, grafen dopiran azotom pokazao se kao loš nosač za nanočestice. To se zaključuje na osnovu toga što kompozit nanočestica srebra i azotom dopovanog grafena imaju najmanju katalitičku aktivnost od svih ostalih kompozita. Mogući razlog tome je da nakon dopiranja, grafen omogućuje rast većim nanočesticama sa manjom katalitičkom aktivnošću.

Primećeno je da nakon reakcija nanočestice srebra postaju talog, dok se katalizatori koji sadrže grafen-oksid redukuju. Zato bi u narednim istraživanjima trebalo ispitati mogućnost regeneracije katalizatora.



Slika 6 (ova i naredna strana). Zavisnost apsorbance reakcione smeše kroz vreme kada su korišćeni sledeći katalizatori: A) bez katalizatora, B) grafen-oksid, C) nanočestice srebra, D) redukovani grafen-oksid, E) azot-dopiran grafen, F) kompozit nanočestica srebra na grafen-oksidu, G) kompozit nanočestica srebra na redukovanom grafen-oksidu, H) kompozit nanočestica srebra na azot-dopiranom grafenu. Svaka reakcija rađena je u triplikatu što je prikazano na graficima.

Figure 6 (this and next page). Change of absorbance of reaction mixture versus time, when catalyst used was: A) without catalyst, B) graphene-oxide, C) silver nanoparticles, D) reduced graphene-oxide, E) nitrogen doped graphene, F) composite of silver nanoparticles and graphene-oxide, G) composite of silver nanoparticles and reduced graphene-oxide, H) composite of silver nanoparticles and nitrogen doped graphene. Every reaction was done three times which is shown in the graphs.

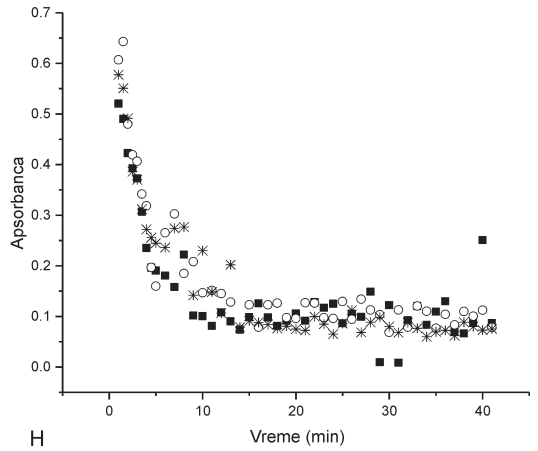
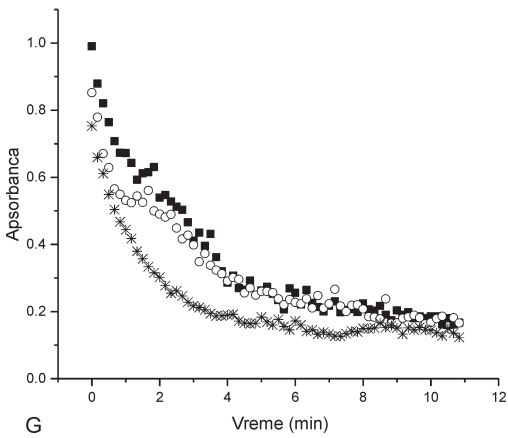
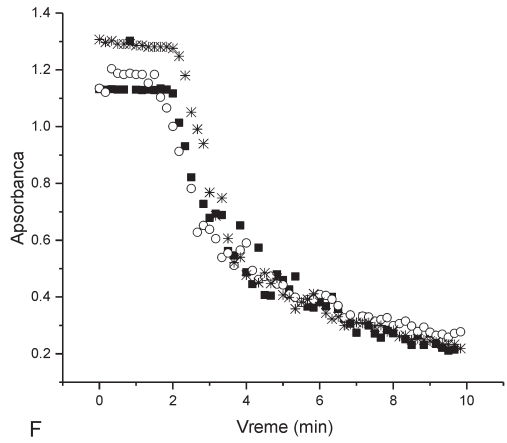
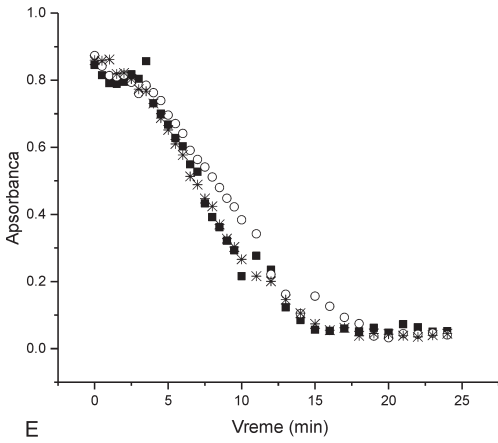
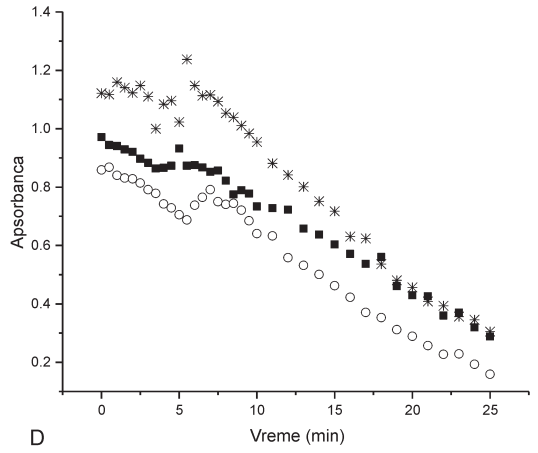
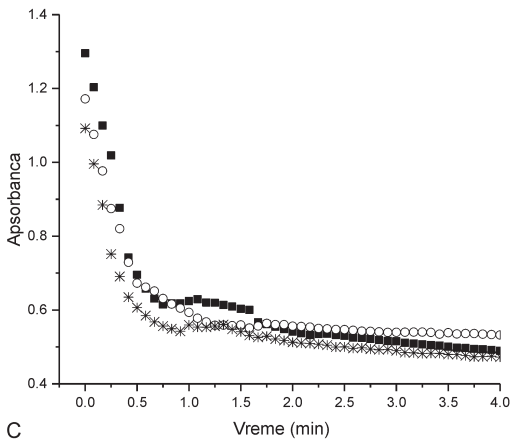


Tabela 1. Efikasnost svih katalizatora u odnosu na nekatalizovanu reakciju

Katalizator	Relativna vrednost prosečne početne brzine reakcije u odnosu na nekatalizovanu reakciju
Nanočestice srebra	192
Grafen-oksidi	8.8
Redukovani grafen-oksidi	6.6
Grafen dopovan azotom	11
Kompozit nanočestica srebra i grafen-oksida	75
Kompozit nanočestica srebra i redukovanog grafen-oksida	62
Kompozit nanočestica srebra i grafena dopovanog azotom	17

Zaključak

Uspešno je sintetisan grafen-oksidi koristeći modifikovanu Humerovu metodu. Koristeći modifikovanu Turkevichevu metodu za sintezu nanočestica srebra sintetisane su nanočestice srebra, čije se dimenzije procenjuju na oko 10 nm. Nanočestice srebra deponovane su na grafen-oksidi, redukovani grafen oksidi. Snimljeni su FTIR i UV/Vis spektri u cilju okarakterisanja dobijenih materijala. U daljem istraživanju trebalo bi uraditi SEM analizu dobijenih katalizatora. Ispitana je katalitička aktivnost dobijenih materijala u reakciji redukcije 2-nitroanilina. Najveću katalitičku aktivnost pokazale su nanočestice srebra, ali primećeno je da nakon reakcije dolazi do aglomerizacije i do pojave taloga srebra. Prilikom ispitivanja katalitičkog dejstva kompozita nije uočena promena katalizatora, osim kod grafen-oksida. Dalja istraživanja su potrebna da bi se utvrdila stabilnost katalizatora tokom reakcije.

Literatura

Aditya T., Pal A., Pal T. 2012. Nitroarene reduction: A trusted model reaction to test nanoparticle catalyst. *Chemical Communications*, **45** (51): 9410.

Dong X.-Y., Gao Z.-W., Yang K.-F., Zhang W.-Q., Xu L.-W. 2012. Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals. *Catalysis, Science and Technology*, **5**: 2554.

Gorup L., Longo E., Leite E. R., Camargo E.-R. 2011. Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi-monodisperse silver nanoparticles synthesized by the Turkevich method. *Journal of Colloid and Interface Science*, **360** (2): 355.

Huang P., Xu C., Lin L., Can W., Wang X., Zhang C., Zhou X., Guo S., Cui D. 2011. Folic Acid-conjugated Graphene Oxide loaded with Photosensitizers for Targeting Photodynamic Therapy. *Theranostics*, **1**: 240.

Li H.-H., Antonietti M. 2013. Metal nanoparticles at mesoporous N-doped carbons and carbon nitrides: functional Mott-Schottky heterojunctions for catalysis. *Chemical Society Reviews*, **42** (16): 6593.


Paramelle D., Sadovoy A., Gorelik S., Free P., Hogley J., Fernig D. G. 2014. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *Analyst*, **139** (19): 4855.

Wu P., Qian Y., Pan D., Zhanga H. and Cai C. 2012. Facile synthesis of nitrogen-doped graphene for measuring the releasing process of hydrogen peroxide from living cells. *Journal of material chemistry*, **22**: 6402.

Momčilo Milosavljević

Deposition of Silver Nanoparticles on Graphene and the Effect of the Obtained Catalysts on Nitroaromatic Reduction

Reduced graphene-oxide, graphene oxide and nitrogen doped graphene were examined as catalyst supports for silver nanoparticles and the catalytic effect of the obtained catalyst was examined in a reaction of 2-nitroaniline reduction. Graphene-oxide was synthesized using a modified Hummer method and reduced graphene-oxide and nitrogen-doped graphene were

synthesized by reduction on graphene-oxide. Silver nanoparticles were deposited on graphene based supports. The characterization of graphene oxide and silver nanoparticles was performed using UV/VIS spectroscopy. The catalytic influence of silver nanoparticles, reduced graphene-oxide, graphene-oxide, nitrogen-doped graphene and their composites with silver was examined in reaction. Silver nanoparticles without support proved to be the most efficient catalyst. However, the problem with silver nanoparticles proved to be their stability during the reaction and their lasting over a long period of time. The catalysts that could have potential use are: composite of graphene-oxide/silver and nitrogen-doped graphene/silver composite, because of their potential stability. 

Jelena Ivković

Biosorpcija jona olova (Pb²⁺) iz vodenih rastvora upotrebom ljuski kikirikija kao biosorbenta

Ispitivana je efikasnost biosorpcije jona olova na ljuskama kikirikija i određeni optimalni uslovi za njeno odvijanje (ispitivan je uticaj pH vrednosti, temperature i kontaktnog vremena). Ljuske bile su modifikovane pomoću hlorovodonične kiseline i natrijum hidroksida, a ispitivana je i biosorpcija nemodifikovanim ljuskama. Uticaj pH vrednosti praćen je u opsegu 2–6, a uticaj temperature u opsegu 25–80°C. Efikasnost biosorpcije dostigla je maksimum na pH 5, nakon čega je počela da opada. Nije se mogla uočiti jasna zavisnost efikasnosti od temperature, a maksimalna vrednost dobijena je na 35°C. Rezultati ukazuju na to da ljuske kikirikija predstavljaju povoljan biosorbent. Maksimalna efikasnost postignuta je nakon 30 minuta i iznosila je preko 90%. Modifikovane ljuske bile su manje uspešni biosorbenti u odnosu na nemodifikovane ljuske. Maksimalne efikasnosti bile su oko 60% nakon 90 minuta za ljuske modifikovane hlorovodoničnom kiselinom i skoro 90% nakon 90 minuta za ljuske modifikovane natrijum-hidroksidom. Poređenjem spektara ljuski snimljenih na FT-IR spektroskopu zaključeno je da je razlika u strukturi ova tri sorbenta minimalna. Regeneracija sorbenta pomoću 0.1 M azotne kiseline bila je uspešna.

Uvod

Kao posledica prekomerne zagađenosti reka i drugih slatkovodnih kopnenih površina javlja se problem nedostatka pijaće vode. Jedan vid polutanata su teški metali poput bakra, žive, cinka,

olova, kadmijuma, hroma i mnogih drugih. Izvori teških metala jesu rudarstvo i različite grane teške industrije, koje za svoje potrebe koriste ili obrađuju teške metale, kao i fabrike koje proizvode boje i baterije. Polutanti putem otpadnih voda dospevaju u reke i jezera. Teški metali mogu se naći i u pesticidima koji neposredno zagađuju vode.

Jedan od teških metala koji se mogu naći u vodi jeste olovo. Njegovim unošenjem u organizam dolazi do remećenja biosinteze hemoglobina i pojave anemije. Pored toga olovo izaziva i visok krvni pritisak, oštećuje bubrege i mozak, izaziva pobačaj kod žena i pad plodnosti kod muškaraca, utiče na sposobnost učenja kod dece i izaziva poremećaje u ponašanju, tj. izaziva agresiju, impulsivno ponašanje i hiperaktivnost (Flora *et al.* 2012).

Kako olovo i drugi teški metali imaju negativan uticaj na ljudsko zdravlje, fabrike pokušavaju da u što većoj meri odstrane jone teških metala iz otpadnih voda koristeći se različitim metodama. Joni teških metala mogu se ukloniti elektrodializom, hemijskom precipitacijom, fotokatalizom i drugim metodama (Argun *et al.* 2007). Sve češće se u industriji koristi biosorpcija kao jedna od mogućih metoda za uklanjanje neželjenih supstanci iz vode.

Biosorpcija je fizičko-hemijski proces prilikom kog dolazi do vezivanja jona teških metala ili molekula nekih organskih supstanci za funkcionalne grupe molekula koji se nalaze u sastavu određenih biomasa (Volesky 2007). Ovim procesom uklanjaju se polutanti poput jona teških metala i organskih jedinjenja iz vode. Ova metoda sve češće se koristi u industriji jer je izuzetno efikasna i jeftina. Metoda je selektivna i

Jelena Ivković (2000), Beograd, Petra Mećave 33, učenica 2. razreda Trinaeste beogradske gimnazije

MENTOR: Jelena Gajić, student 2. godine Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

njome se mogu ukloniti i jako male koncentracije neželjene supstance iz vode. Kao biosorbenti mogu se koristiti materijali koji se smatraju vrstom otpada. Ovi materijali uglavnom nastaju kao sporedni proizvodi u industriji (najčešće su u pitanju drvna i prehrambena industrija). Biomasa koja se koristi za biosorpciju ima sposobnost regeneracije čime se dobija materijal koji se može ponovo iskoristiti.

Ljuske kikirikija nastaju kao sporedni proizvod prilikom prerade kikirikija u prehrambenoj industriji. Već je ispitana mogućnost biosorpcije jona bakra na ljuskama kikirikija (Witek-Krowiak *et al.* 2011). Ljuske su se u slučaju biosorpcije jona bakra pokazale kao uspešan biosorbent stoga se pretpostavlja da se mogu koristiti i za biosorpciju jona olova. Korišćenjem različitih biomasa (piljevina, mikroorganizmi, alge itd) može doći do povećanja COD vrednost vode (Chemical Oxygen Demand). COD vrednost vode predstavlja meru kiseonika koja je potrebna za oksidaciju rastvorljivih organskih materija. Što je COD vrednost veća, manja je količina rastvorenog kiseonika kojom raspolažu vodeni organizmi. Modifikacijom biosorbenta može se izbeći povećanje COD vrednosti vode (Argun *et al.* 2007). Pored toga, modifikacija sorbenta utiče i na njegovu efikasnost sorpcije. U mnogim radovima vršena je modifikacija sorbenta i razmatrano je na koji način i koliko modifikacija utiče na samu biosorpciju (Calero *et al.* 2013; Nadeem Zafar *et al.* 2015; Argun *et al.* 2007; Palma *et al.* 2003). Modifikacijom ljuski kikirikija pomoću natrijum hidroksida i hlorovodonične kiseline dobio bi se novi sorbent pomoću kog bi biosorpcija jona olova mogla biti znatno uspešnija.

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti ljuski kikirikija da apsorbuju jone olova i određivanje optimalnih uslova za vršenje biosorpcije kako bi se ova metoda mogla u buduću primeniti i koristiti.

Materijal i metode

Priprema biosorbenta. Ljuske kikirikija usitnjene su u blenderu i prosejane. Ljuske su ispirane destilovanom vodom sve dok mlaz tečnosti nije postao bezbojan. Filtrirane čestice

ostavljene su u sušnici da se suše 12 sati na temperaturi 100°C.

Biosorbent je tretiran hlorovodoničnom kiselinom i natrijum-hidroksidom. Pripremljeni su rastvori hlorovodonične kiseline (HCl; Sigma-Aldrich) i natrijum-hidroksida (NaOH; Novos) koncentracija 3 M. Odmereno je 7.5 g biosorbenta i pomešano sa 75 ml hlorovodonične kiseline (ili natrijum-hidroksida). Ljuske uronjene u ova dva rastvora mešane su 2.5 sata pomoću magnetne mešalice, a zatim ostavljene u rastvoru da stoje preko noći. Nakon toga su procedene i ispirane destilovanom vodom sve dok mlaz tečnosti nije postao neutralan. Tako ispran biosorbent je sušen u pećnici 8-12 sati na 100°C.

Priprema rastvora jona olova. Rastvori u kojima je vršena biosorpcija dobijeni su rastvaranjem $Pb(NO_3)_2$ (Hizip; p. a.) u vodi i njihova koncentracija je 50 ppm, a zapremina 100 mL.

Zavisnost biosorpcije od pH. Rastvori su podešeni na 5 različitih pH (2-6) pomoću 0.1 M rastvora hlorovodonične kiseline i natrijum hidroksida. Zapremine rastvora su 50 mL, a koncentracije su 32 ppm. Njima je dodato 0.15 g ljuski. Nakon 15 minuta mešanja uzet je alikvot od 2 mL, razblažen 5 puta i analiziran na atomskom apsorpcionom spektrofotometru. Na isti način odvijalo se svih 5 biosorpcija na različitim pH vrednostima.

Zavisnost biosorpcije od temperature. U 50 mL rastvora koncentracije jona olova 32 ppm dodato je 0.15 g ljuski i biosorpcija je vršena 15 min. Biosorpcije su vršene na devet različitih temperatura (25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70 i 80°C) i na osnovu rezultata analize na atomskom apsorpcionom spektrofotometru određena je temperatura na kojoj je biosorpcija najefikasnija.

Zavisnost biosorpcije od vremena. U rastvor je dodato 0.6 g biosorbenta (ljuske kikirikija, nisu modifikovane). Koncentracija rastvora bila je 50 ppm, a optimalna temperatura i pH vrednost su prethodno određene. Rastvor sa biosorbetom konstantno je mešan na magnetnoj mešalici (500 rpm) i u određenim vremenskim intervalima (2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 min) uzimani su alikvoti od 2 mL. Ependorfi u kojima su se nalazili alikvoti centrifugirani su tokom 10 min (14 000 rpm) kako bi se odstranile sve manje čestice biosorbenta koje su uzete zajedno sa alikvotom. Alikvoti su razblaživani do zapremine

10 mL. Potom je merena koncentracija jona olova u izdvojenim alikvotima pomoću atomskog apsorpcionog spektrofotometra. Svaki postupak ponovljen je dva do tri puta i potom je uzeta prosečna vrednost. Na isti način je ispitana biosorpcija pomoću modifikovanih ljuski.

Efikasnost biosorpcije izračunata je prema formuli:

$$E = \frac{c_0 - c_1}{c_0} \times 100,$$

gde je E – efikasnost biosorpcije, c_0 – početna koncentracija jona olova, c_1 – koncentracija jona olova u zapremini uzetoj nakon određenog vremenskog perioda

Na osnovu ovih rezultata konstruisana je kriva na kojoj se može primetiti zavisnost efikasnosti biosorpcije (%) od proteklog vremena.

Regeneracija biosorbenta (desorpcija).

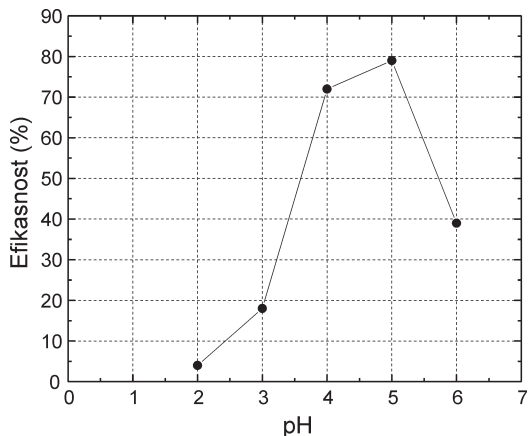
Ljuske kikirikija korišćene za sorpciju ostavljene su da se suše tokom noći, a potom su ostavljene u sušnici tokom 3 sata na 100°C. U 100 mL rastvora azotne kiseline koncentracije 0.1 M dodato je 0.46 g ljuski i mešano tokom 60 min. Uzimani su alikvoti od 2 mL u određenim vremenskim intervalima (2, 5, 10, 20, 30, 45 i 60 min) kako bi se pratila kinetika desorpcije.

FT-IR spektar ljuski kikirikija. Snimljen je infracrveni spektar ljuski kikirikija kako bi se stekao uvid u to koje sve funkcionalne grupe mogu biti zaslužne za apsorpciju jona olova. Snimljena su po dva spektra za svaki biosorbent. Prvi spektar kod nemodifikovanih ljuski predstavlja spektar ljuski koje nisu korišćene za biosorpciju, a drugi spektar je spektar ljuski nakon što je pomoću njih izvršena biosorpcija.

Rezultati i diskusija

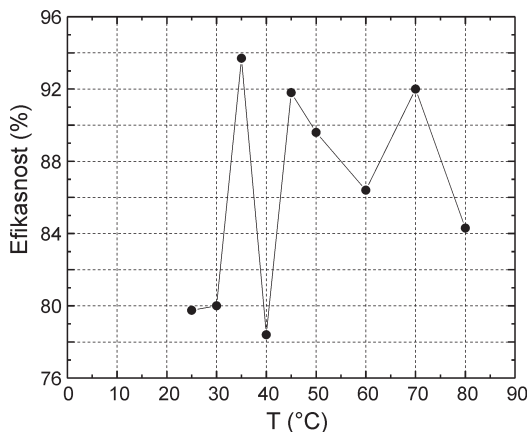
Zavisnost biosorpcije od pH. Na slici 1 prikazani su rezultati sorpcije na različitim pH vrednostima. Na osnovu grafika može se zaključiti da je biosorpcija najefikasnija na pH 5, i svi rastvori u kojima je kasnije vršena biosorpcija bili su podešeni na ovu pH.

Zavisnost biosorpcije od temperature. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 2 određena je temperatura na kojoj je biosorpcija najefikasnija. Temperatura od 35°C pokazala se kao temperatura na kojoj su ljuske kikirikija najviše apsorbo-



Slika 1. Zavisnost efikasnosti biosorpcije od pH

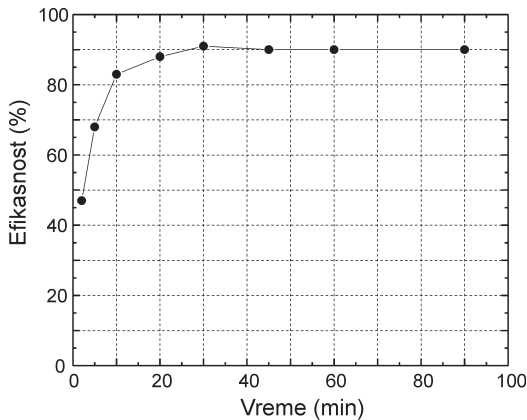
Figure 1. Efficiency of biosorption depending on pH



Slika 2. Zavisnost efikasnosti biosorpcije od temperature

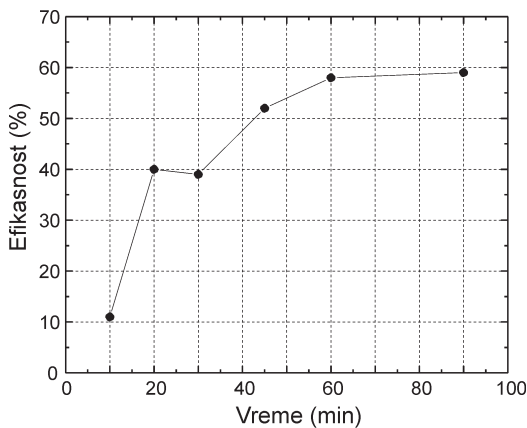
Figure 2. Efficiency of biosorption depending on temperature

vale jone olova stoga su se sva sledeća merenja odvijala na ovoj temperaturi. Kako nije bilo moguće da se merenja ponove u manjem opsegu temperatura (da je sitniji korak od 1°C, temperatura ne bi mogla sve vreme da se održi konstantnom), ne zna se razlog zbog kog je došlo do naglog pada efikasnosti između temperatura od 35°C i 40°C.



Slika 3. Efikasnost biosorpcije Pb²⁺ jona u zavisnosti od kontaktnog vremena (pH = 5, t = 35°C, nedomodifikovane ljuske)

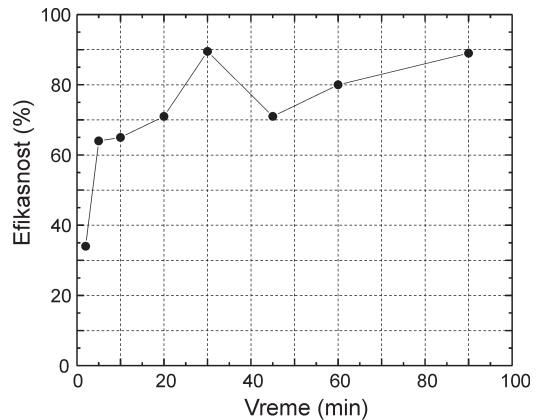
Figure 3. Efficiency of biosorption depending on contact time (pH = 5, t = 35°C, non-modified shells)



Slika 4. Zavisnost efikasnosti biosorpcije od kontaktnog vremena (pH = 5, t = 35°C, ljuske su modifikovane hlorovodoničnom kiselinom)

Figure 4. Efficiency of biosorption depending on contact time (pH = 5, t = 35°C, the shells were modified with HCl)

Kinetika biosorpcije. Na osnovu grafika na slici 3 može se zaključiti da efikasnost biosorpcije pomoću nedomodifikovanih ljuski dostiže svoj maksimum nakon 30 minuta i iznosi 92%. Nakon



Slika 5. Zavisnost efikasnosti biosorpcije od kontaktnog vremena (pH = 5, t = 35°C, ljuske su modifikovane natrijum hidroksidom)

Figure 5. Efficiency of biosorption depending on contact time (pH = 5, t = 35°C, the shells were modified with NaOH)

toga uspostavlja se ravnoteža i ne dolazi ni do kakvog značajnog porasta ili opadanja efikasnosti, tj. nema značajnih promena koncentracije jona olova u rastvoru.

Sa slike 4 može se videti da efikasnost biosorpcije pomoću ljuski modifikovanih hlorovodoničnom kiselinom već nakon 1 h dostiže približno maksimalnu vrednost koja se dalje praktično ne menja do 1.5 h, kada iznosi 58%. Tada je uspostavljena ravnoteža između dva procesa (sorpcije i desorpcije). Ova dva procesa paralelno se dešavaju i može doći do variranja efikasnosti, a samim tim može se dogoditi i da efikasnost kasnije bude veća od ovde prikazanog maksimuma.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 5 može se zaključiti da je maksimum apsorpcije korišćenjem ljuski koje su bile modifikovane natrijum hidroksidom, postignut nakon 90 minuta i iznosi 88%. Na grafiku se može videti da već nakon 20 min efikasnost dostiže vrednost koja se kreće između 70 i 90 procenata, a svoj maksimum dostiže i nakon 30 minuta. Kako efikasnost nakon 30 minuta opala, pretpostavlja se da je u pitanju greška pri merenju. Merenje je prekinuto nakon 90 minuta, tako da se ne može reći da li je uspostavljena ravnoteža između biosorpcije i desorpcije ili efikasnost nastavlja da raste.

Poređenjem ova tri grafika (slike 3, 4 i 5) može se primetiti da je razlika u efikasnosti biosorpcije nemodifikovanim ljuskama i ljuskama modifikovanim natrijum hidroksidom minimalna. Za ljuske modifikovane hlorovodoničnom kiselinom efikasnost je vidljivo manja u odnosu na nemodifikovane ljuske i ljuske modifikovane natrijum hidroksidom. Ovi podaci ukazuju na to da modifikacija ljuski ovim supstancama nije bila od presudnog značaja za biosorpciju, štaviše modifikacije su imale negativan uticaj na sorpciju (u oba slučaja maksimalna efikasnost je manja u odnosu na maksimalnu efikasnost sorpcije nemodifikovanim ljuskama). Pretpostavka je da funkcionalne grupe koje se javljaju nakon modifikacije ne vezuju jone olova za svoju površinu. Takođe se pretpostavlja i da su te funkcionalne grupe zamenile neke grupe koje su vezivale jone olova, pa je samim tim i efikasnost manja.

Regeneracija biosorbenta (desorpcija).

Praćena je kinetika desorpcije, tj. povećanje koncentracije olova u rastvoru u zavisnosti od vremena. U sva tri slučaja maksimum desorpcije postignut je nakon 60 minuta od početka desorpcije, što je ujedno bio i kraj merenja (u tabeli 1 prikazane su koncentracije olova nakon završene sorpcije – očekivane koncentracije dobijene su kao razlika između koncentracija pre i nakon sorpcije). Ovime je pokazano da je regeneracija sorbenta moguća.

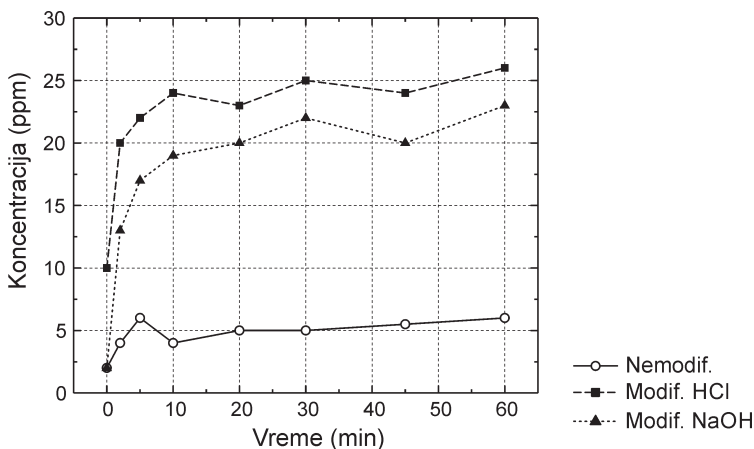
Iz rezultata priloženih na slici 6 može se videti da je koncentracija jona olova najveća nakon desorpcije ljuski modifikovanih hlorovodoničnom kiselinom dok je najmanja nakon de-

sorpcije nemodifikovanih ljuski. Na osnovu rezultata zaključuje se da ljuske modifikovane hlorovodoničnom kiselinom imaju najveću moć regeneracije, dok najmanju moć regeneracije imaju nemodifikovane ljuske.

Tabela 1. Koncentracija Pb^{2+} jona nakon 45 min od početka sorpcije (početna koncentracija 32 ppm)

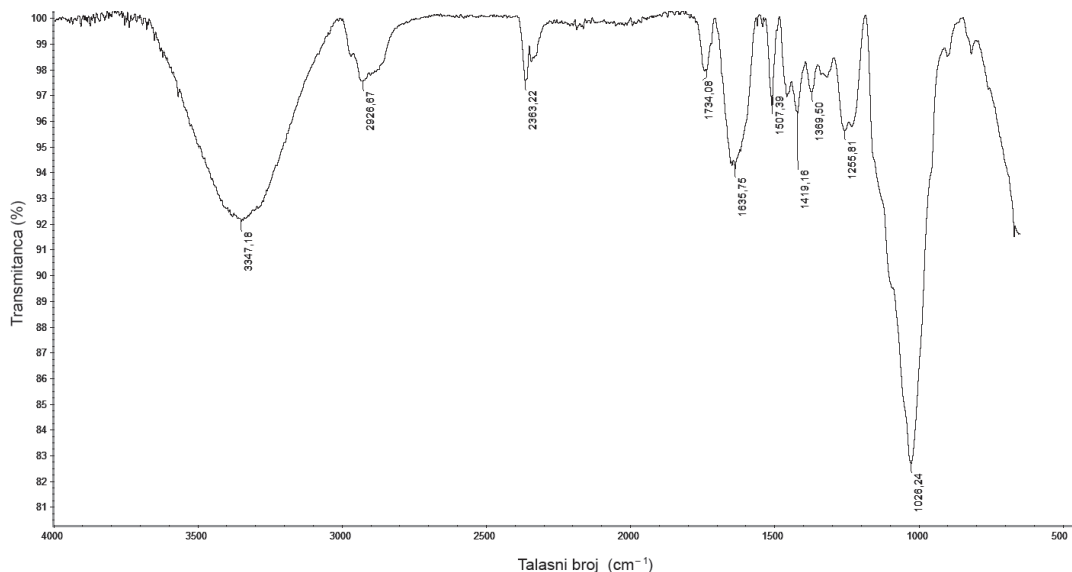
Biosorbent	Krajnja koncentracija (ppm)
Nemodifikovane ljuske	2.294
Modifikovane pomoću HCl	1.944
Modifikovane pomoću NaOH	2.186

FT-IR spektar ljuski kikirikija. Snimljeni su spektri sva tri sorbenta pre i nakon sorpcije. Na osnovu njih ne može se zaključiti koje su grupe zaslužne za vezivanje jona olova, jer nema razlike između spektara snimljenih pre i posle sorpcije. Analizom spektara modifikovanih i nemodifikovanih ljuski nije se moglo doći do zaključka da li je modifikacija bila uspešna, budući da su svi spektri bili maltene isti (minimalna razlika može se smatrati kao posledica greške pri merenju). Na osnovu spektra mogu se izneti samo pretpostavke o tome koje funkcionalne grupe vezuju za sebe jone olova. Na osnovu karakterističnih traka koje se mogu videti na priloženom spektru (slika 7) može se videti da jedinjenja koja čine ljuske kikirikija poseduju



Slika 6. Koncentracije desorbovanih Pb^{2+} jona u 0.1 M rastvoru azotne kiseline u zavisnosti od vremena

Figure 6. Concentration of desorbed ions from shells to 0.1 M solution of nitric acid depending on time (white circle – non-modified shells; black square – modified with HCl; black triangle – modified with NaOH)



Slika 7. Spektar nemodifikovanih ljuski pre sorpcije

Figure 7. Spectra of nonmodified shells before sorption

O–H, C=O, C=C, C=N i funkcionalne grupe. Sve one predstavljaju potencijalna mesta za koja se mogu vezati joni olova.

Zaključak

Dobijeni rezultati ukazuju na to da se ljuske kikirikija mogu koristiti kao dobar biosorbent za uklanjanje Pb^{2+} jona iz vodenih rastvora. Najefikasnija je sorpcija pomoću nemodifikovanih ljuski, gde je maksimum apsorpcije dostignut nakon 30 minuta i iznosi 92%. Efikasnost biosorpcije dostigla je maksimum na pH 5. Nije uočena jasna zavisnost efikasnosti od temperature, a maksimalna vrednost dobijena je na 35°C.

Ljuske su uspešno modifikovane, ali je efikasnost biosorpcije modifikovanim ljuskama bila uglavnom manja nego nemodifikovanim.

Regeneracija sorbenta u 0.1 M rastvoru azotne kiseline pokazala se kao uspešna.

Literatura

Argun M., Dursun S., Ozdemir C., Karatas M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust:

Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **141**: 77.

Calero M., Perez A., Blazquez G., Ronda A., Martin-Lara M. A. 2013. Characterization of chemically modified biosorbents from olive tree pruning for the biosorption of lead. *Ecological Engineering*, **58**: 344.

Flora G., Gupta D., Tiwari A. 2012. Toxicity of lead: A review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology*, **5**: 47.

Nadeem Zafar M., Aslam I., Nadeem R., Munir S., Ali Rana U., Ud-Din Khan S. 2015. Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **46**: 82.


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.

Volesky B. 2007. Biosorption and me. *Water research*, **41**: 4017.

Witek-Krowiak A., Szafran R., Modelski S. 2011. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*, **265**: 126.

Jelena Ivković

Biosorption of Pb^{2+} Ions from Aqueous Solutions onto Peanut Shells

In this study the efficiency of biosorption and the influence of pH, temperature and contact time between sorbate and sorbent on the biosorption of Pb^{2+} ions by peanut shells was researched. Peanut shells turned out to be a successful biosorbent (92% 30 min after the beginning of biosorption). The efficiency was the highest at pH 5 and a temperature of 35°C. The shells were modified with HCl and NaOH and these shells turned out to be less efficient biosorbents (58% after 90 min for shells modified with HCl and 88% after 30 min for shells modified with NaOH). By comparing the spectra recorded with infrared spectroscopy, it was concluded that the difference in the structure of these three sorbents is minimal. Regeneration of the biosorbent with a 0.1 M solution of nitric acid was successful. 

Ispitivanje katalitičkog dejstva jona bakra(II) adsorbovanih na površini klinoptilolita na reakciju kuplovanja aril-bromida i alifatičnih diola

Ispitivano je katalitičko dejstvo jona bakra(II) adsorbovanih na površini zeolita, klinoptilolita, na reakciju C–O kuplovanja alifatičnih diola i aril-bromida. Katalitičko dejstvo je ispitivano poređenjem prinosa reakcija katalizovanih izmenjenim zeolitom sa literaturnim podacima o prinosima reakcija, za koje je kao katalizator korišćen bakar(II)-hlorid. Kao kontrolna izvršena je reakcija glikola i 1-brom-4-hlorbenzena, gde je kao katalizator korišćen $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, i njen prinos je iznosio 20%. Zeolitom su katalizovane reakcije etilen-glikola sa 3-bromacetofenonom, 4-bromacetofenonom, 1-brom-4-hlorbenzenom, 2-brom-1 i 4-dimetilbenzenom, kao i reakcije 1,3-propandiola sa 2-bromanizolom, 1-brom-3-hlorbenzenom, 2-brom-1,4-dimetilbenzenom i 2-bromtoluenom. Najbolje prinose imale su reakcije sa 3-bromacetofenonom, 1-brom-4-hlorbenzenom i 2-brom-1,4-dimetilbenzenom i to 18%, 25% i 33%. Prinosi reakcija nisu bili visoki, što je posledica vlage u reakcionom sudu, kako kod kontrolne, tako i kod reakcija katalizovanih zeolitom. Stoga se zaključuje je kataliza zeolitom moguća, ali je potrebno optimizovati uslove reakcija da bi se dobili reakcioni proizvodi u većem prinosu.

Uvod

Zeoliti su kristalohidrati sa strukturom koja se sastoji od trodimenzionalne mreže tetraedarski povezanih SiO_4 i AlO_4 koji međusobno dele jedan atom kiseonika. Struktura zeolita sa-

drži izvesne šupljine i kanale ispunjene molekulima vode i katjonima, što za posledicu ima mogućnost izmene prisutnih katjona. Zeoliti mogu biti prirodni i sintetički. Sintetički zeoliti se uglavnom dobijaju kristalizacijom iz gelova amorfnih baznih aluminosilikata pod hidrotermalnim uslovima. Glavne varijable u sintezi zeolita su sastav reakcione smeše, priroda reaktanata, temperatura, pH vrednost sredine i trajanje sinteze (Pavolová *et al.* 2016).

Zeoliti imaju tri različite osnovne strukture:

1. Struktura nalik lancu gde minerali formiraju igličaste prizmatične kristale,
2. Struktura nalik listu kod koje su kristali spljošteni i
3. Struktura kod koje su kristali jednakih dimenzija (Güvenir 2005).

Klinoptilolit je najkorišćeniji prirodni zeolit na svetu i koristi se u velikim količinama kao konstrukcioni material, kao dodatak hrani za životinje i kao sredstvo za posip. Dodavanjem zeolita u životinjsku hranu i njegovim unošenjem u telo, uklanjaju se toksini, teški metali i slobodni radikali iz organizma čime se sprečava veliki broj životinjskih bolesti. Primena zeolita kao sredstva za posip smanjuje mogućnost nastajanja bolesti papaka i kopita stoke, ali se i neutrališu neprijatni mirisi. Bogat je silikatima i član je grupe zeolita pod nazivom heulanditi, kod kojih je odnos silicijuma i aluminijuma veći od 4:1. Najveće prirodne rezerve ovog zeolita mogu se naći u sedimentnim strenama. Klinoptilolit se takođe može koristiti prilikom jonske razmene i adsorpcionih postupaka, uključujući prečišćavanje otpadnih voda i otklanjanje SO_2 .

Alumino-silikatna struktura klinoptilolita (slika 1) je negativno naelektrisana i privlači pozitivno naelektrisane jone, omogućavajući tako

Aleksa Mijatović (1999), Kotraž (Lučani), učenik 3. razreda Srednje škole „Dragačevo“ Guča

MENTOR: Miloš Pešić, Istraživačka stanica Petnica

Tabela 1. Uslovi pri kojima su izvođene reakcije i reakcioni prinosi

Supstrat	Katalizator	Temp.	Trajanje	Masa proizvoda	Liter. prinos (Liu <i>et al.</i> 2014)	Prinos
1-brom-4-hlorbenzen	$\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	130°C	20 h	33.5 mg	96%	20%
2-brom-1,4-dimetilbenzen	$\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	130°C	20 h	68.9 mg	×	38%
3-bromacetofenon	Zeolit	110°C	20 h	33.0 mg	90%	18%
1-brom-4-hlorbenzen	Zeolit	130°C	20 h	43.5 mg	96%	25%
2-brom-1,4-dimetilbenzen	Zeolit	130°C	20 h	55.1 mg	×	33%

doda 200 mL dietil-etra i rastvor 1 g natrijum-hidroksida u 10 mL vode. Žuto obojeni etarski sloj se odvoji i ispere zasićenim vodenim rastvorom natrijum-hlorida i suši preko anh. natrijum-sulfata. Sušilo se ukloni ceđenjem i filtrat upari, a sirov proizvod se prečisti destilacijom pod sniženim pritiskom. Dobijeno je 215.6 mg o-bromtoluena, u obliku bezbojne tečnosti (Bigelow 1941).

Adsorpcija jona bakra(II) na površini zeolita. U erlenmajer od 2 L dodato je 1 L vode, 10 g sorbenta-klioptilolita i 5.8938 g $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Sud sa smešom stavljen je na mešalicu i mešan na 200 obrtaja u minuti, na 25°C tokom 6 sati da bi se postigla ravnoteža jonske razmene. Količina adsorbovanog bakra određena je jodimetrijskom titracijom, na osnovu čega je određeno da je na zeolitu adsorbovano 86.4 mg Cu/g zeolita.

Kuplovanje aril-bromida alifatičnim diolima. U balon od 5 mL (koji je bio opremljen povratnim kondenzatorom i kalcijum-hloridnom cevi) sipano je 1 mmol aril-bromida, 1 mL diola, 37 mg klioptilolita na kome su adsorbovani joni bakra(II) i 414 mg K_2CO_3 (3 mmol). Temperatura na kojoj su se reakcije odigravale bila je 13°C i reakcije bi trajale po 20 sati (sva odstupanja od ovih vrednosti navedena su tabeli 1).

Po završetku reakcije u reakcionu smešu dodata je voda i pH smeše je podešena na 3. Vodena faza je dva puta ekstrahovana sa po 10 mL etil-acetata, a zatim su pomešani ogranski slojevi bili ispirani sa 5 mL vode i 5 mL zasićenog rastvora NaCl, osušeni iznad MgSO_4 i koncentrovani na vakuum uparivaču. Prečišćavanje proizvoda vršeno je metodom hromatografije na gravitacionij koloni, gde je kao stacionarna faza

korišćen silika gel. Kao eluent korišćena je smeša petroletra i etil-acetata.

Rezultati

Nakon završene obrade reakcionih smeša, metodom gasne hromatografije potvrđeno je prisustvo željenih jedinjenja u frakcijama. Prinosi su prikazani u tabeli 1. Za reakcije čiji su literaturni prinosi obeleženi sa „×” nisu nađeni podaci o prinosima.

Sve reakcije su imale dosta niske prinose u poređenju sa literaturnim prinosima, pa čak i dve kontrolne reakcije kod kojih je katalizator bila hidratizovana so koja je u literaturi upotrebljena kao katalizator. Prinosi reakcija u kojima su korišćeni 4-bromacetofenon, 1-brom-3-hlorbenzen, 2-brom-1,4-dimetilbenzen, 2-bromtoluen i 2-bromanizol su niži od 10%, pa nisu navedeni u tabeli 1. Shodno tome, prinosi reakcija su najverovatnije niski zbog prisustva određene količine vode u reakcionom sudu. Negativno dejstvo vode ogleda se u tome što voda onemogućava vezivanje kiseonika iz hidrosilne grupe diola za bakar, prilikom dejstva katalizatora. Imajući u vidu da je voda prisutna i reakcijama katalizovanim zeolitom, ali i u reakcijama gde je katalizator hidratizovana so bakra, reakcije se mogu uporediti.

Zaključak

Prinosi svih reakcija su dosta niski u poređenju sa literaturnim prinosima, pa čak i prinosi dve kontrolne reakcije kod kojih je kao katalizator korišćen dihidrat soli koja je u literaturi korišćena kao katalizator. Stoga, razlog zbog kog

su prinosi najverovatnije niski je prisustvo vode u reakcionoj smeši. Ali, i pored toga, u datim reakcijama su učestvovali isti reaktanti ali različiti katalizatori i, kako je vlaga prisutna u oba suda, može se izvesti zaključak da zeolit izmenjen na ovaj način pokazuje veoma dobro katalitičko dejstvo i da su reakcije katalizovane na ovaj način moguće, ali da je potrebna dalja optimizacija reakcionih uslova sa ciljem postizanja viših prinosa.

Literatura

Bigelow L. A. 1941. *Organic Synthesis Collective*. Vol. 1, str. 135.

Güvenir Ö. 2005. Synthesis and characterization of clinoptilolite. MSc thesis. The Middle East Technical University, Department of Chemical Engineering. <https://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12606392/index.pdf>

Liu Y., Kyung Park S., Xiao Y., Chae J. 2014. Copper(II)-catalyzed C–O coupling of aryl-bromides with aliphatic diols: synthesis of ethers, phenols, and benzo-fused cyclic ethers. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **12**: 4747.

Pavolová H., Khouri S., Cehlár M., Domaracká L., Puzder M. 2016. Modeling of copper and zinc adsorption onto zeolite. *Metalurgija*, **55** (4): 712.

Aleksa Mijatović

Determination of the Catalytic Effect of Copper(II) Ions Adsorbed onto a Surface of Clinoptilolite on the Coupling Reaction of Aryl-bromides and Aliphatic Diols

The catalytic effect of copper(II) ions adsorbed onto the surface of zeolite, clinoptilolite, on the C–O coupling reaction between aliphatic diols and aryl-bromides is tested. The catalytic effect is tested by comparing the yields of chemical reactions catalyzed by the changed zeolite with yields found in literature, for which a copper salt, copper(II)-chloride, is used as a catalyst. As a control reaction, a reaction between glycol and 1-bromo-4-chloro-benzene was carried out, where the $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ was used as a catalyst and its yield was 20%. The reactions between 3-bromoacetophenone, 4-bromoacetophenone, 1-bromo-4-chlorobenzene, 2-bromo-1,4-dimethylbenzene and ethylen-glycol and reactions between 2-bromoanisole, 1-bromo-3-chlorobenzene, 2-bromo-1,4-dimethylbenzene, 2-bromotoluene and 1,3-propanediol were carried out with zeolite as the catalyst. The best yields were obtained with 3-bromoacetophenone, 1-bromo-4-chlorobenzene and 2-bromo-1,4-dimethylbenzene – 18%, 25% I 33% respectively. The yields were not high, because of the presence of water, both in the control reaction and in the reactions catalysed by zeolite. It is concluded that catalysis by this kind of zeolite is possible, but it is necessary to optimize reaction conditions so that the biggest possible yields can be accomplished.



Kinetička metoda za određivanje nanokoličina kobalta i mikokoličina oksalata zasnovana na katalizi i inhibiciji reakcije oksidacije rezorcinola vodonik-peroksidom

Razvijena je kinetička metoda za određivanje nanokoličina kobalta zasnovana na njegovom katalitičkom dejstvu na reakciju oksidacije rezorcinola vodonik-peroksidom i kinetička metoda za određivanje oksalata bazirana na inhibiciji kobaltom katalizovane reakcije. Brzine reakcija su praćene spektrofotometrijski i određivane metodom tangensa. Optimalna pH vrednost na kojoj je praćena brzina reakcije oksidacije rezorcinola iznosila je 10.0, dok je optimalna koncentracija rezorcinola iznosila 0.17 M, u opsegu ispitivanih koncentracija od 0.01 do 0.83 M. Optimalna koncentracija vodonik-peroksida iznosila je 0.13 M u opsegu ispitivanih koncentracija od $1.67 \cdot 10^{-2}$ do 0.33 M. Utvrđena je greška metode za određivanje kobalta na realnom uzorku od 3.7%. Korišćene koncentracije kobalta prilikom izrade kalibracione prave bile su u opsegu od $1.67 \cdot 10^{-8}$ do $1.33 \cdot 10^{-6}$ M, dok su koncentracije oksalata bile u opsegu od $2.33 \cdot 10^{-4}$ do $1.67 \cdot 10^{-5}$ M. Ispitivana je selektivnost metode za određivanje kobalta na jone Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} i VO^{3+} , dok je selektivnost metode za određivanje oksalata ispitivana nitritima, sulfitima, citratima, fosfatima i tartaratima. Metoda za određivanje kobalta pokazuje najveću selektivnost na Mn^{2+} (-25%), a najmanju na Ni^{2+} (200%), dok metoda za određivanje oksalata pokazuje najveću selektivnost na sulfite (30%), a najmanju na citrate (60%). Parcijalni red reakcije u odnosu na rezorcinol i vodonik-peroksid iznosio je 0.6 i -3.3, a u odnosu na kobalt i oksalate 0.3 i -0.6.

Uvod

Kinetičke metode su analitičke metode zasnovane na praćenju brzine hemijske reakcije zavisnosti od faktora koji na nju utiču. Na brzinu reakcije mogu uticati temperatura, pritisak reakcione smeše, koncentracija reaktanata, priroda rastvarača, prisustvo katalizatora, aktivatora ili inhibitora u reakcionoj smeši, kao i niz drugih faktora. Katalitičkim metodama se kvantitativno određuju tragovi metala i drugih supstanci koji imaju katalitički ili inhibitorski uticaj na reakciju (Perez-Bendito i Silva 1988). Aktivnost katalizatora predstavlja najveću razliku između brzina katalizovane i nekatalizovane reakcije. Koeficijent jednačine prave dobijene kao zavisnost logaritamskih funkcija brzina reakcija i koncentracija reaktanata predstavlja parcijalni red reakcije (Espenson 1995).

Kobalt ne pripada naročito rasprostranjenim elementima. U Zemljinoj kori je maseni udeo kobalta oko $1 \cdot 10^{-3}\%$, a uglavnom se javlja u obliku arsenida i sulfida kao kobaltit i smaltit. Međutim kobaltne rude retko se gde nalaze samostalno, već se obično rude kobalta nalaze zajedno sa rudama bakra i nikla. Kobalt se dobija kao sporedni proizvod prilikom prerade bakra. Nalazišta kobalta ima u Maroku, Ontariju i Kongu, pri čemu je njegovo određivanje i dobijanje veoma složen proces, koji zahteva različite operacije (Filipović i Lipanović 1988). Kobalt je katalizator brojnih hemijskih reakcija i neophodan sastavni element

Miona Tomić (2000), Leskovac, Janka Veselinovića 5, učenica 2. razreda Gimnazije Leskovac u Leskovcu

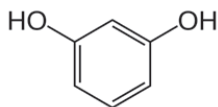
Mentori:

Katarina Postolović, student hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Kragujevcu

Miloš Selaković, student Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

nekih enzima. Potrebna količina kobalta u ljudskom organizmu iznosi $1.6 \cdot 10^{-6}\%$ ukupne telesne mase (Small *et al.* 1998).

Oksalat je dianjon formule $C_2O_4^{2-}$. Oksalati su zastupljeni u biljkama, u kojima nastaju nepotpunom oksidacijom ugljenih hidrata (Clayden *et al.* 2001)



Slika 1. Struktura rezorcinola

Figure 1. Resorcinol structure

Rezorcinol (slika 1) je organsko jedinjenje, fenol koji sadrži dve hidroksilne grupe vezane za benzenov prsten u meta-položaju. Pošto je apsorpcioni maksimum rezorcinola u vidljivom delu spektra (455 nm), moguće je spektrofotometrijski pratiti brzinu reakcije njegove oksidacije.

Cilj ovog rada je razvijanje nove kinetičke metode za određivanje kobalta praćenjem brzine reakcije oksidacije rezorcinola vodonik-peroksidom, u prisustvu kobalta i određivanje oksalata zasnovano na njihovom inhibitorском dejstvu na kobaltom katalizovanu reakciju.

Materijal i metode

Brzina reakcije je merena spektrofotometrijski (korišćeni spektrofotometar Thermo-Scientific Evolution 60S), praćenjem promene apsorbanace rezorcinola pri njegovoj oksidaciji tokom vremena. Utvrđen je apsorpcioni maksimum rezorcinola (455 nm), koji je korišćen u daljem istraživanju. Reakcija je praćena tokom 8 minuta u intervalima od 15 sekundi, pri konstantnoj temperaturi od $(23 \pm 1)^\circ C$ na talasnoj dužini 455 nm. Korišćene su plastične kivete optičkog puta 10 mm. Smeša katalizovane reakcije sadržala je 1 mL boratnog pufera, 0.5 mL vode, 0.5 mL rastvora vodonik-peroksida, 0.5 mL rastvora rezorcinola i 0.5 mL rastvora kobalta. U nekatalizovanu reakciju dodavana je jednaka zapremina vode umesto rastvora kobalta. Slepа probа sadržala je 1 mL pufera, 0.5 mL vodonik-

-peroksida i 1.5 mL vode. Šmeša inhibirane reakcije sadržala je 1 mL pufera, 0.5 mL rastvora oksalata, 0.5 mL rastvora kobalta, 0.5 mL peroksida i istu zapreminu rezorcinola.

Korišćene su sledeće hemikalije: kobalt-(II)-hlorid heksahidrat (Centrohem), borna kiselina (Centrohem), rezorcinol (Kemika), vodonik-peroksida (Centrohem, 30%), natrijum-oksalat (Kemika), skrob (Herch), natrijum-tiosulfat (Zdravlje Leskovac), kalijum-jodid (Lachner), natrijum-nitrit (Kemika), kalijum-hidrogenfosfat (Centrohen), natrijum-citrat (Merck alkaloid), kalijum natrijum-tartarat (Centochem), natrijum-metabisulfit (Kemika), amonijum-metavanadat (Kemika), a kao realni uzorak kobalta korišćen je preparat za pčele (UNIVERZAL M-BEE PLUS, Šabac).

Rastvor vodonik-peroksida standardizovan je titracijom natrijum-tiosulfata uz skrob kao indikator, kao i koncentracija rastvora kobalta korišćenjem kompleksona III, uz eriohrom crno T kao indikator. Rastvor oksalata standardizovan je rastvorom kalijum-permanganata.

Ispitivan je uticaj pH vrednosti, koncentracija rezorcinola i vodonik-peroksida na brzinu reakcije oksidacije sa ciljem određivanja optimalnih uslova. Pri ispitivanju zavisnosti brzine reakcije od pH vrednosti reakcione smeše korišćene su pH vrednosti: 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0, 11.5 i 12.0.

Za postizanje različitih pH vrednosti sredine odigravanja reakcije oksidacije korišćeni su boratni puferi sledećih pH: 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0, 11.5 i 12.0. Operativne koncentracije reaktanata i katalizatora iznosile su 0.083 M za rezorcinol, 0.037 M za vodonik-peroksid i $1.67 \cdot 10^{-6}$ M za kobalt.

Prilikom ispitivanja optimalne koncentracije rezorcinola korišćene su sledeće koncentracije: 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.07, 0.08, 0.10, 0.13, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67 i 0.83 M. Da bi se odredila optimalna koncentracija vodonik-peroksida, varirane su sledeće njegove koncentracije: $1.67 \cdot 10^{-2}$, $3.33 \cdot 10^{-2}$, $6.67 \cdot 10^{-2}$, $8.33 \cdot 10^{-2}$, $1.33 \cdot 10^{-1}$, $1.67 \cdot 10^{-1}$, $2.33 \cdot 10^{-1}$, $2.67 \cdot 10^{-1}$ i $3.33 \cdot 10^{-1}$ M.

Osetljivost metode na kobalt ispitivana je variranjem koncentracije kobalta. Prilikom formiranja kalibracione prave su korišćeni rastvori kobalta koncentracija: $1.67 \cdot 10^{-8}$, $8.33 \cdot 10^{-8}$,

$3.33 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-7}$, $6.67 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $1.17 \cdot 10^{-6}$ i $1.33 \cdot 10^{-6}$ M. Selektivnost metode je određivana ispitivanjem uticaja jona vanadijuma, mangana, bakra, nikla, hroma i gvožđa. Određivan je uticaj stranog jona na reakciju pri jednakim koncentracijama kobalta i stranog jona i pri koncentraciji kobalta deset puta većoj od koncentracije stranog jona. Reakciona smeša sadržala je 0.25 mL rastvora kobalta i istu zapreminu rastvora stranog jona, tako da je koncentracija i jona kobalta i stranog jona iznosila $1 \cdot 10^{-6}$ kada je odnos 1:1. Ostale korišćene zapremine bile su iste kao i u prethodnim eksperimentima.

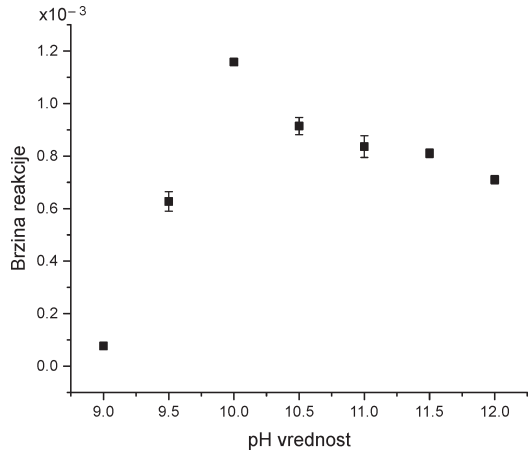
Prilikom ispitivanja uticaja oksalata na brzinu reakcije korišćeni su rastvor rezorcinola koncentracije 0.17 M, rastvor peroksida koncentracije $1.33 \cdot 10^{-1}$ M, rastvor kobalta koncentracije $1.67 \cdot 10^{-7}$ M i boratni pufer pH vrednosti 10.0. Za pravljenje kalibracione prave korišćeni su rastvori oksalata koncentracija: $2.33 \cdot 10^{-4}$, $1.67 \cdot 10^{-4}$, $1.33 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $6.67 \cdot 10^{-5}$, $3.33 \cdot 10^{-5}$ i $1.67 \cdot 10^{-5}$ M.

Selektivnost metode na oksalate određivana je upoređivanjem brzina reakcije inhibirane samo oksalatnim jonom i reakcije u prisustvu tartarata, citrata, nitrita, sulfita i fosfata. Korišćen je odnos koncentracija oksalata i stranog jona 1:1. Reakciona smeša sadržala je 250 mL rastvora oksalata i istu zapreminu rastvora stranog jona, pri čemu je koncentracija i stranih jona i jona oksalata u kivetu iznosila $6.67 \cdot 10^{-5}$ M.

Za obradu podataka dobijenih spektrofotometrijskim praćenjem kinetike reakcije korišćena je metoda početnih brzina, tj. metoda tangensa. Posmatrana je promena apsorbancije u funkciji vremena i određena je razlika brzina kobaltom katalizovane i nekatalizovane reakcije koje predstavljaju promenu koncentracije reaktanata ili proizvoda s vremenom. Korišćeno je polinomialno fitovanje.

Rezultati i diskusija

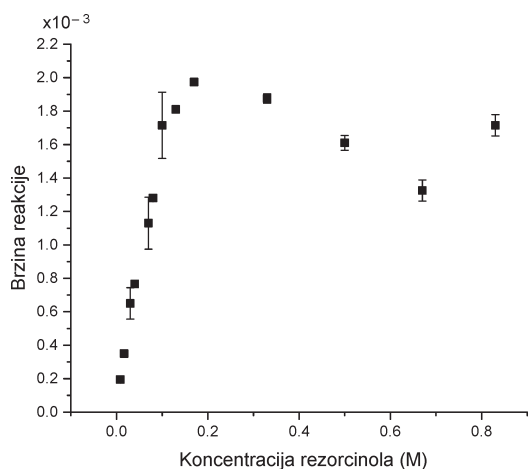
Određivanje optimalne pH vrednosti. Praćenjem promena razlike brzina katalizovane i nekatalizovane reakcije u zavisnosti od pH vrednosti, uočena je najveća razlika na pH vrednosti od 10 (slika 2), te je pH vrednost 10.0 korišćena u nastavku rada.



Slika 2. Zavisnost brzine reakcije od pH vrednosti reakcione smeše

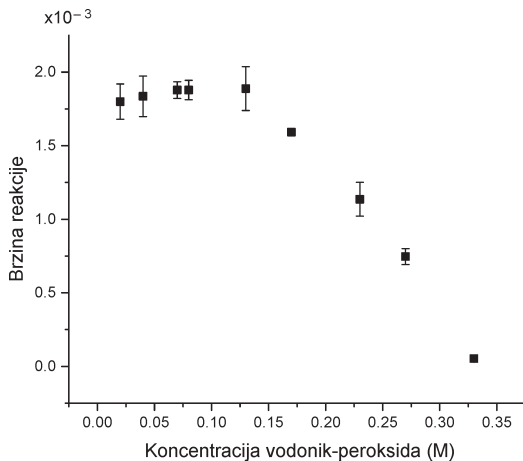
Figure 2. Reaction rate dependance on pH values

Određivanje optimalne koncentracije rezorcinola. Na osnovu dobijenih rezultata pretpostavlja se da se na koncentracijama rezorcinola višim od 0.17 M menja mehanizam reakcije, pa brzina opada, dok je optimalna koncentracija rezorcinola 0.17 M (slika 3). Određen je parcijalni red reakcije rezorcinola 0.57.



Slika 3. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije rezorcinola

Figure 3. Reaction rate dependance on resorcinol concentration



Slika 4. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije vodonik-peroksida

Figure 4. Reaction rate dependance on hydrogen-peroxide concentration

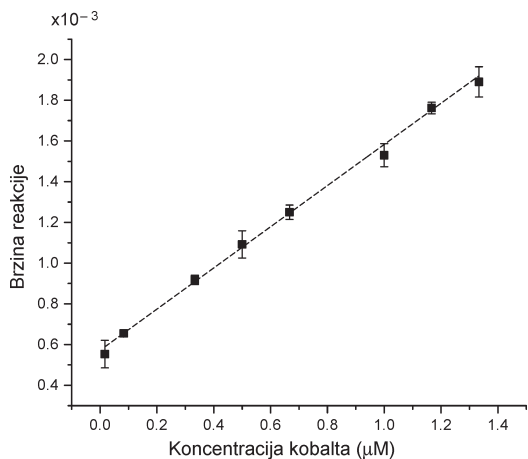
Određivanje optimalne koncentracije vodonik-peroksida. Utvrđeno je da brzina reakcije malo varira pri koncentracijama vodonik-peroksida manjim od $1.33 \cdot 10^{-1}$ M, dok pri većim koncentracijama brzina reakcije opada (slika 4). Pretpostavljeno je da se pojavljuje plato pri koncentracijama manjim od $1.33 \cdot 10^{-1}$ M, pa je ona izabrana za dalji rad. Parcijalni red reakcije u odnosu na vodonik-peroksid iznosio je -3.27 .

Zavisnost brzine reakcije od koncentracije kobalta. U opsegu ovih koncentracija kalibraciona prava je pokazivala linearnost, dok je pri korišćenju većih koncentracija kobalta dolazilo do zakrivljenja. Dobijena je jednačina prave,

$$y = (167 \pm 3.5)x + (6.00 \pm 0.16) \cdot 10^{-4},$$

koja je kasnije korišćena za izračunavanje greške određivanja kobalta u realnom uzorku (slika 5). Koeficijent koleracije linearnog fita iznosi 0.997 ($p < 0.001$). U jednačini prave y predstavlja brzinu reakcije koju je potrebno jednačinom izračunati, dok x predstavlja zadatu koncentraciju, koja je promenljiva.

Realni uzorak. Kako bi se ustanovila greška metode na realnom uzorku pripremljen je rastvor kobalta poznate koncentracije $6.00 \cdot 10^{-6}$ M (korišćen je preparat za pčele, deklarisan kon-



Slika 5. Kalibracioni dijagram za kobalt

Figure 5. Calibration diagram for cobalt

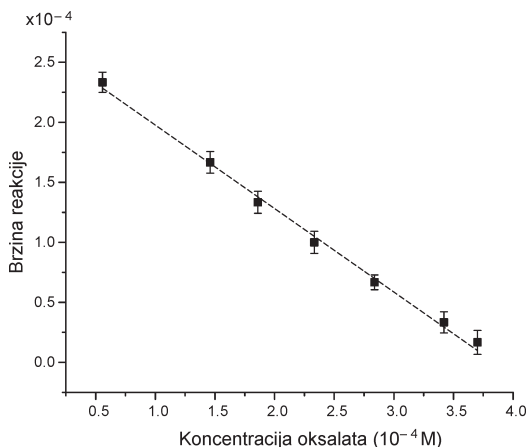
centracije kobalta), dok su ostali uslovi bili optimalni. Metodom je određena koncentracija kobalta $5.78 \cdot 10^{-6}$ M što predstavlja grešku metode od 3.7% , merenje je ponovljeno tri puta.

Selektivnost na kobalt. Odstupanja brzina reakcija uz prisustvo nekog od stranih jona su predstavljena kao odnos brzine uz prisustvo stranog jona i brzine reakcije bez prisustva stranog jona (tabela 1). Odstupanja predstavljena procentima.

Tabela 1. Selektivnost metode za određivanje kobalta

Strani jon	Odstupanje brzine (%)	
	Odnos 1 : 1	Odnos 10 : 1
Cr ³⁺	56	131
Ni ²⁺	84	209
Fe ³⁺	97	-26
Mn ²⁺	104	-25
Cu ²⁺	223	204
VO ³⁺	127	122

Inhibicija oksalatima. Utvrđeno je da oksalatni jon inhibira reakciju, što bi moglo biti posledica kompleksiranja kobalta, te omogućava



Slika 6. Kalibracioni dijagram za oksalate

Figure 6. Calibration diagram for oxalates

razvijanje kinetičke metode za oksalate (slika 6). Dobijena je jednačina prave:

$$y = -(0.241 \pm 0.007)x + (4.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-4},$$

dok koeficijent koleracije linearnog fita iznosi 0.996 ($p < 0.001$). U jednačini prave y predstavlja brzinu reakcije koju je potrebno jednačinom izračunati, dok x predstavlja zadatu koncentraciju, koja je promenljiva.

Selektivnost metode za određivanje oksalata. Odstupanja brzine reakcije uz prisustvo stranog jona u odnosu na brzinu bez prisustva istog predstavljena su u tabeli 2, u vidu procenata. Posmatranjem rezultata ustanovljeno je da je metoda za određivanje oksalata najselektivnija na jone sulfita, dok je najmanje selektivna na citrate.

Tabela 2. Selektivnost metode za određivanje oksalata

Strani joni	Odstupanje brzine (%)
nitriti	32
sulfiti	30
citрати	63
fosfati	51
tartarati	31

Zaključak

Razvijene su dve nove kinetičke metode, za određivanje nanokoličina kobalta i za determinaciju mikoličina oksalata koje se zasnivaju na katalitičkom dejstvu kobalta na reakciju oksidacije rezorcinola vodonik-peroksidom i inhibitorском dejstvu oksalata na istu reakciju. Optimalna pH vrednost za određivanje kobalta iznosila je 10, optimalna koncentracija rezorcinola iznosila je 0.17 M, dok je za vodonik-peroksid korišćena koncentracija sa platoa od $1.33 \cdot 10^{-1}$ M. Utvrđene su i osetljivosti metoda. Najmanja određena koncentracija kobalta iznosila je $1.67 \cdot 10^{-8}$ M, dok je najmanja koncentracija oksalata iznosila $1.67 \cdot 10^{-5}$ M. Pošto se metodom mogu odrediti male količine kobalta, ali kako ona nije dovoljno selektivna da bi se sa sigurnošću moglo tvrditi da je određen samo kobalt, njena upotreba je ograničena na određivanje kobalta iz uzoraka za koje se može garantovati samo njegovo prisustvo. Stoga se metoda može koristiti za precizno određivanje kvantitativnih količina kobalta. Metoda za određivanje oksalata pokazuje veću selektivnost, a manju osetljivost od metode za određivanje kobalta, zato bi mogla da se koristi za određivanje manjih koncentracija oksalata iz uzoraka u kojima ima i drugih jona.

Literatura

Clayden J., Greeves N., Warren S. 2001. *Organic Chemistry* (I edition). Oxford University Press.

Espenson H. J. 1995. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms* (II edition). McGraw-Hill.

Filipović I., Lipanović S. 1988. *Opća i anorganska kemija*. Zareb: Školska knjiga

Perez-Bendito D., Silva M. 1988. *Kinetic methods in analytical chemistry*. Ellis Horwood

Pešić M., Drakulović M. 2005. Oksidacija hidrohina kalijum-hromatom kao nova kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadjuma. *Petničke sveske*, 58: 181.

Postolović K. 2015. Kinetička metoda za određivanje dazomete zasnovana na njegovom katalitičkom dejstvu na jod-azidnu reakciju. *Petničke sveske*, 74: 334.

- Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. 1992. Improved method for the kinetic catalytic determination of lead(II) in dodecyltrimethylammonium micelles. *Analytica Chimica Acta*, **266** (1): 43.
- Small B. L., Brookhart M., Bennett A. M. A. 1998. Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, **120**: 4049.
- Stamenković O. 2015. Kinetička metoda za određivanje srebra (I) na bazi njegovog katalitičkog dejstva na reakciju oksidacije tartrazina. *Petničke sveske*, 74: 346 str.

Miona Tomić

Kinetic Method For the Determination of Nano Amounts of Cobalt and Milli Amounts of Oxalates Based on a Reaction of Oxidation of Resorcinol by Hydrogen Peroxide Using Cobalt as a Catalyst and Oxalates as an Inhibitor

The project is following the development of a new kinetic method for the determination of nano amounts of cobalt and milli amounts of

oxalates. The method is based on a reaction of oxidation of resorcinol by hydrogen peroxide using cobalt as a Catalyst and oxalates as an inhibitor. Both reactions were followed spectrophotometrically and the tangent method was used for optimal conditions and calibration curve determination. The optimal conditions for the reaction to occur were determined so that the reaction rate was the fastest. The results showed the optimal pH value was 10.0, the optimal concentrations of resorcinol and hydrogen peroxide were 0.17 M and 0.13 M. The error of the method for determination of cobalt was 3.7%, found by using the realistic pattern (bee preparation). The calibration diagram for cobalt was made of concentrations from $1.67 \cdot 10^{-8}$ M to $1.33 \cdot 10^{-6}$ M and the calibration diagram for oxalates was made of concentrations from $2.33 \cdot 10^{-4}$ M to $1.67 \cdot 10^{-5}$ M. The selectivity of the method for cobalt was examined by using Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} and VO^{3+} ions, and the selectivity of the method for oxalates was examined by using nitrite, sulfite, phosphate, citrate and tartrate ions. The method for cobalt was the most selective to Mn^{2+} , and the least selective to Ni^{2+} , and the method for oxalates was the most selective to sulfites, and the least selective to citrates. The orders of reaction with respect to resorcinol and peroxide were calculated and they were 0.6 and -3.3, and with respect to cobalt and oxalates the orders of reactions were 0.3 and -0.6.