

JASMINA SAVIĆ¹
VESNA VASIĆ¹
BORIVOJ ADNAĐEVIĆ²

¹Laboratorija za fizičku hemiju,
Institut nuklearnih nauka Vinča,
Beograd

²Fakultet za fizičku hemiju,
Univerziteta u Beogradu,
Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

531.3.001.5:667.281:541.183.1:54-32

KINETIČKO ISPITIVANJE IMOBILIZACIJE DERIVATA HROMOTROPNE KISELINE NA ANJONSKOJ JONOIZMENJIVAČKOJ SMOLI

Ispitana je kinetika adsorpcije pirazol- (PAHK) i imidazol-azo-hromotropne kiseline (IAHK) na smoli Dowex 1-X8, u zavisnosti od početne koncentracije boje i temperature na pH 4,5. Za opisivanje eksperimentalnih rezultata korišćeni su kinetički modeli pseudo prvog i drugog reda i difuzioni model. Određene su vrednosti konstanti brzine, ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta i energija aktivacije.

Imobilizacija organskih reagenasa koji sa mnogim metalnim jonima obrazuju obojene komplekse čini osnovu za razvoj hemijskih senzora i spektroskopskih test metoda koje zamenjuju skupu laboratorijsku opremu, a mogu se primenjivati i na terenu. Azo boje spadaju u grupu organskih reagenasa koji se zbog obrazovanja obojenih kompleksa sa velikim brojem metalnih jona u rastvorima [1-5], mogu koristiti za razvoj hemijskih senzora za određivanje niskih koncentracija tih jona u vodi. Osnovu senzorske komponente predstavljaju organski reagensi, imobilizovani na čvrstim podlogama, kao što su jonoizmenjivačke smole, tkanine ili plastični materijali [1,6-8]. U kontaktu sa ispitivanom supstancom dolazi do reakcije koja proizvodi promene koje se mogu kvantitativno detektovati optičkim putem, a prednosti u odnosu na klasične spektrofotometrijske metode analize su povećanje selektivnosti i osetljivosti, brzine odgovora, reproduktivnosti, kao i mogućnost višekratne primene. Kvalitativni napredak u razvoju ovih metoda omogućila je pojava nove generacije uređaja za merenje apsorbancije i refleksije čvrstih materijala, kao i velikog broja novih reagenasa i podloga na kojima se ovi reagensi mogu imobilizovati.

Predmet ovoga rada je ispitivanje kinetike procesa imobilizacije 1,8-dihidroksi-2-(pirazol-5-ilazo)-naftalen-3,6-disulfonske kiseline (pirazol-azo-hromotropna kiselina PAHK) i 1,8-dihidroksi-2-(imidazol-2-ilazo)-naftalen-3,6-disulfonske kiseline (imidazol-azo-hromotropna kiselina IAHK) na jonoizmenjivačkoj smoli Dowex 1-X8.

Adresa autora: J. Savić, Laboratorija za fizičku hemiju, Institut nuklearnih nauka Vinča, p. fah 522, Beograd

E-mail: jasnas@vin.bg.ac.yu

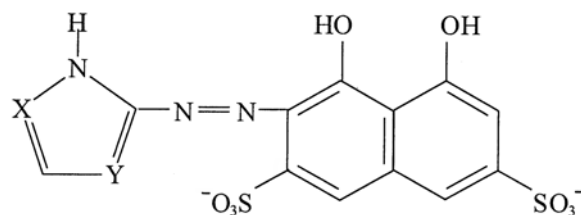
Rad primljen: Oktobar 18, 2006.

Rad prihvaćen: Novembar 03, 2006.

EKSPERIMENTALNI DEO

Hemikalije

Sve korišćene hemikalije bile su kvaliteta p.a. 1,8-dihidroksi-2-(pirazol-5-ilazo)-naftalen-3,6-disulfonska kiselina (PAHK) i 1,8-dihidroksi-2-(imidazol-2-ilazo)-naftalen-3,6-disulfonska kiselina (IAHK) u obliku dinatrijumovih soli sintetizovane su prema poznatoj proceduri [9-11]. Osnovni rastvori azo-boja ($2 \cdot 10^{-3}$ M) propuštani su kroz katjonsku smolu Dowex 50-X8 u cilju njihovog prevođenja u kiseli oblik i čuvane su na pH 4,5 do upotrebe. Kiselog rastvora kontrolisana je dodavanjem NaOH i HClO₄, ili upotrebom Britton Robinson-ovog (BR) pufera [12]. Na shemi 1 prikazana je struktura reagenasa PAHK i IAHK.



PAHK X = N Y = C

IAHK X = C Y = N

Shema 1. Struktura ispitivanih azo-boja na pH 4,5 (jonski oblik RH_3^{2-} [13])

Imobilizaciona podloga

Kao podloga za imobilizaciju ispitivanih azo-boja korišćena je jako bazna anjonska izmenjivačka smola Dowex 1-X8, 300-840 μ m, sa aktivnim benziltrimetil amonijum grupama, proizvedena u Dow Chemical Company. Smola je u Cl⁻ obliku i umrežena sa 8% divinilbenzena. Pre upotrebe, smola je ispirana destilovanom vodom i sušena na sobnoj temperaturi.

Aparati

Apsorpcioni spektri rastvora i čvrste faze snimani su UV/VIS spektrofotometrom Beckman 5260 u intervalu talasnih dužina od 400 do 700 nm u kivetama optičkog puta 1,0 i 0,2 cm. Kiselost rastvora određivana je korišćenjem pH-metra Metrohm, model 713.

Imobilizaciona procedura

Ispitivane azo-boje su imobilizovane na smoli Dowex 1-X8, 300–840 μm u statičkim uslovima, tako što je odmerena količina jonoizmenjivača dodavana u 10 ml rastvora boje određene koncentracije i na sobnoj temperaturi mešana do uravnotežavanja. Nakon toga rastvor je dekantovan, smola ispirana destilovanim vodom, sušena na sobnoj temperaturi i čuvana u staklenim sudovima do korišćenja. Količina adsorbovanog reagensa a_t (μmol reagensa / g smole) određivana je spektrofotometrijski, prema jednačini (1):

$$a_t = (c_o - c_t) \cdot V / m \quad (1)$$

gde su c_o i c_t (mol/dm^3) početna koncentracija i koncentracija preostala u rastvoru nakon vremena t , V je zapremina rastvora boje (dm^3), a m masa adsorbenta (g). Srednje vrednosti adsorpcionog kapaciteta su $(0,80 \pm 0,08)$ μmol PAHK/g smole i $(0,78 \pm 0,08)$ μmol IAHK/g smole.

REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivanje kinetike adsorpcije

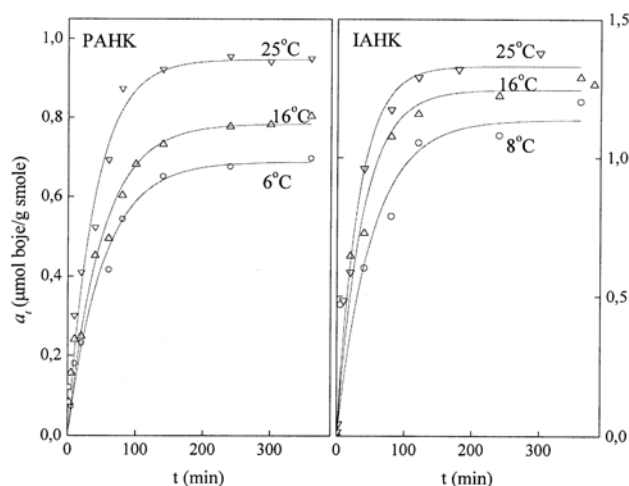
Kinetika adsorpcije PAHK i IAHK ispitivana je u statičkim uslovima u temperaturskom intervalu između 5 i 25 $^{\circ}\text{C}$. Svi eksperimenti su vršeni na pH 4,5; jer je pri ovoj kiselosti rastvora prisutan samo jonski oblik reagensa RH_3^{2+} [13]. Modifikovan sorbent je pripreman tako što je 0,5 g smole uravnotežavano sa 10 ml rastvora PAHK ili IAHK. Zavisnost količine adsorbovane boje od vremena kontakta $5 \cdot 10^{-5}$ M rastvora PAHK i $7,1 \cdot 10^{-5}$ M rastvora IAHK sa jonoizmenjivačkom smolom Dowex 1-X8, 300–840 μm data je na slici 1.

Na osnovu slike 1, vidi se da je ravnoteža adsorpcionog procesa reagenasa na smoli na svim temperaturama postizana nakon 300–360 minuta.

Model pseudo-prvog reda

Kao što se može videti na osnovu slike 1, u svim slučajevima proces adsorpcije može se opisati eksponencijalnom krivom koja odgovara reakcijama pseudo-prvog reda [14,15], iz koje se logaritmovanjem dobija Lagergren-ova jednačina:

$$\ln(a_e^I - a_t) = \ln a_e^I - k_1 t \quad (2)$$



Slika 1. Kinetičke krive dobijene pri adsorpciji PAHK i IAHK na smoli Dowex 1-X8 (300–840 μm) na različitim temperaturama; $C_{\text{PAHK}} = 5 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{\text{IAHK}} = 7,1 \cdot 10^{-5}$ M; 0,5 g smole
Figure 1. Kinetic curves obtained during the adsorption of PACA and IACA onto resin Dowex 1-X8 (300–840 μm) at different temperatures; $C_{\text{PACA}} = 5 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{\text{IACA}} = 7,1 \cdot 10^{-5}$ M; 0,5 g of resin

gde su: a_e^I i a_t ($\mu\text{mol}/\text{g}$) količine reagenasa adsorbovane na smoli nakon uspostavljanja ravnoteže i nakon vremena t (min), a k_1 je konstanta brzine adsorpcionog procesa (u min^{-1}). Na osnovu Lagergren-ove jednačine se grafičkim putem (zavisnost $\ln(a_e^I - a_t)$ vs. t) lako mogu odrediti kinetičke konstante adsorpcije reagensa na jonoizmenjivaču. Za sve temperature je dobijena prava, iz čijeg su nagiba i odsečka određeni parametri k_1 i a_e^I . Vrednosti ovih parametara date su u tabeli 1.

Na osnovu rezultata predstavljenih u tabeli 1 vidi se da vrednost konstante brzine raste sa povećanjem temperature. Poređenjem vrednosti adsorp-

Tabela 1. Vrednosti konstanti brzine za adsorpciju PAHK i IAHK na jonoizmenjivačkoj smoli Dowex 1-X8, 300–840 μm (kinetički modeli pseudo-prvog i drugog reda)

Table 1. Adsorption rate constants of PACA and IACA onto ion-exchange resin Dowex 1-X8, 300–840 μm (pseudo-first and second order kinetic models)

PAHK			IAHK		
Kinetika pseudo-prvog reda					
t ($^{\circ}\text{C}$)	k_1	a_e^I	t ($^{\circ}\text{C}$)	k_1	a_e^I
6	0,016	0,67	8	0,014	1,04
16	0,018	0,73	16	0,018	1,11
25	0,025	0,94	25	0,021	1,28
Kinetika drugog reda					
t ($^{\circ}\text{C}$)	k_2	a_e^{II}	t ($^{\circ}\text{C}$)	k_2	a_e^{II}
6	0,037	0,77	8	0,024	1,28
16	0,035	0,88	16	0,025	1,37
25	0,039	1,02	25	0,028	1,69

cionih kapaciteta sa vrednostima dobijenim iz kinetičkih krivih (slika 1), može se primetiti jako dobro slaganje za PAHK, dok se za IAHK vrednosti adsorpcionih kapaciteta očitane sa kinetičkih krivih između 1,14 i 1,32 μmol IAHK/g smole i nešto su više od vrednosti dobijenih korišćenjem kinetičkog modela pseudo-prvog reda.

Korišćenjem Arrhenius-ove zavisnosti [13], određena je energija aktivacije. U slučaju PAHK njena vrednost iznosila je 16,6 kJ/mol, dok je za IAHK bila 11,3 kJ/mol. Vrednosti energija aktivacije za adsorpciju ispitivanih azo-boja na smoli se ne razlikuju znatno, što se može objasniti sličnom strukturom reagenasa, jer se oni javljaju kao strukturni izomeri.

Model drugog reda

Jednačina koja se može koristiti za opisivanje procesa koji podležu kinetici drugog reda [16–19] ima oblik:

$$da_t/dt = k_2 (a_e^{\text{II}} - a_t)^2 \quad (3)$$

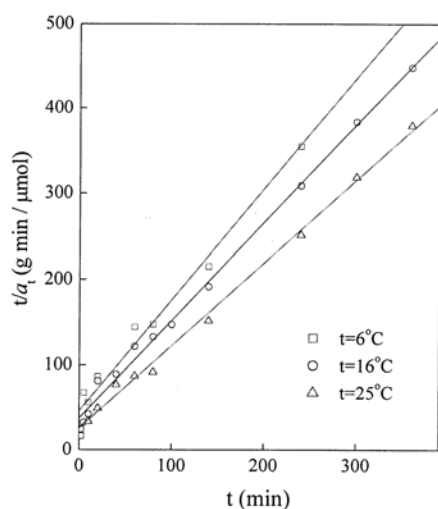
gde je: k_2 konstanta brzine za proces drugog reda. Nakon integraljenja, uz granične vrednosti za t (od 0 do t) i za a_t (od 0 do a_t), iz jednačine (3) dobija se:

$$1/(a_e^{\text{II}} - a_t) = 1/a_e^{\text{II}} + k_2 t \quad (4)$$

Izraz (4) predstavlja integralni oblik zakona brzine za reakcije drugog reda, a njegovim preuređivanjem može se dobiti linearni oblik:

$$t/a_t = 1/k_2 a_e^{\text{II}2} + t/a_e^{\text{II}} = 1/h + t/a_e^{\text{II}} \quad (5)$$

gde je: h početna brzina adsorpcije ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$). Predstavljanjem (t/a_t) vs. t dobija se linearna zavisnost iz koje se parametri a_e^{II} i k_2 ($\text{g}/\mu\text{mol min}$) mogu odre-



Slika 2. Kinetički model pseudo-drugog reda za adsorpciju PAHK na smoli Dowex 1-X8, 300-840 μm , pH 4,5

Figure 2. Pseudo-second order kinetic model for the adsorption of PACA onto resin Dowex 1-X8, 300-840 μm , pH 4.5

diti na osnovu nagiba i odsečka grafika. Na slici 2 predstavljena je zavisnost (t/a_t) vs. t za slučaj adsorpcije PAHK na smoli Dowex 1-X8, 300-840 μm .

Slični rezultati dobijeni su u slučaju IAHK. Vrednosti parametara a_e^{II} i k_2 za oba reagensa date su u tabeli 1. Poređenjem rezultata iz table 1, dobijenih pomoću kinetičkog modela pseudo-prvog reda i kinetičkog modela drugog reda, vidi se da su u oba slučaja dobijene vrednosti za konstante brzine istog reda veličine, ali su vrednosti nešto veće nego za model pseudo-prvog reda.

Vrednosti energija aktivacije takođe su određene na osnovu konstanti brzine dobijenih korišćenjem kinetičkog modela drugog reda. U slučaju PAHK njena vrednost iznosila je 1,7 kJ/mol, dok je za IAHK bila 6,3 kJ/mol. Ove vrednosti se razlikuju približno za red veličine od vrednosti dobijenih korišćenjem konstanti brzine dobijenih na osnovu kinetičkog modela pseudo-prvog reda.

Model unutarčestične difuzije

Veliki broj modela, kao što je na primer model homogene površinske difuzije (homogeneous surface diffusion model), koji je takođe poznat i kao model difuzije kroz pore, vrlo često se koriste za opisivanje transporta rastvorka unutar čestica adsorbenta u šaržnim (batch) reaktorima. Međutim, ovi modeli su često veoma složeni, što ih čini veoma nepraktičnim za primenu [20–22].

Jednačina kojom se opisuje unutarčestična difuzija [23–25] ima oblik:

$$a_t = k_i t^{1/2} \quad (6)$$

gde je: k_i konstanta brzine unutarčestične difuzije ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$). Vrednost k_i dobija se kao nagib pravolinijske zavisnosti a_t vs. $t^{1/2}$. U mnogim slučajevima, ovakve zavisnosti su multi-linearne, što je znak da se ispitivani proces sastoji iz dva ili više stupnjeva [26,27]. Prvi, strmiji deo predstavlja početni adsorpcioni stupanj ili spoljašnju površinsku adsorpciju. Drugi deo predstavlja naredni adsorpcioni stupanj, u kom je unutarčestična difuzija ograničavajući stupanj. Treći deo je konačni ravnotežni stupanj u kom počinje usporevanje unutarčestične difuzije zbog izuzetno niskih koncentracija adsorbata koje su preostale u rastvoru. Na osnovu ovoga može se pretpostaviti da se mehanizam sorpcije ispitivanih azo boja (pirazol- i imidazol-azo hromotropne kiseline) sastoji iz 4 stupnja [28]: (1) migracija molekula boje iz unutrašnjosti rastvora do površine adsorbenta, (2) difuzija boje kroz granični sloj površine adsorbenta, (3) adsorpcija boje na aktivnim mestima na površini smole i (4) unutarčestična difuzija molekula boje u unutrašnje pore čestice smole.

Tabela 2. Vrednosti konstanti brzine za adsorpciju PAHK i LAHK na jonoizmenjivačkoj smoli Dowex 1-X8, 300–840 μm (unutarčestični difuzioni model)

Table 2. Adsorption rate constants of PACA and IACA onto ion-exchange resin Dowex 1-X8, 300–840 μm (intraparticle diffusion model)

PAHK		IAHK	
t ($^{\circ}\text{C}$)	k_i	t ($^{\circ}\text{C}$)	k_i
6	0,056	8	0,096
16	0,065	16	0,115
25	0,086	25	0,128

Vrednosti konstanti brzine ispitivanih reagenasa (PAHK i IAHK) na osnovu modela unutarčestične difuzije su date u tabeli 2 i kao što se na osnovu pomenute tabele može videti, one su 2–3 puta veće nego u slučaju prethodna dva kinetička modela.

ZAKLJUČAK

Adsorpcija PAHK i IAHK na jonoizmenjivačkoj smoli Dowex 1-X8 je efikasan, reproduktivni metod za njihovu imobilizaciju na čvrstoj podlozi. Ispitivanjem kinetike adsorpcije PAHK i IAHK, korišćenjem različitih kinetičkih modela, dobijene su vrednosti konstanti brzine za oba reagensa. Takođe su određene vrednosti adsorpcionog kapaciteta. Ustanovljeno je da ove vrednosti rastu pri porastu temperature. S obzirom da energija aktivacije ima vrednost reda veličine 10 kJ/mol, najverovatnije se radi o fizisorpciji.

ZAHVALNOST

Rad je realizovan uz podršku Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije, projekat broj 142051.

LITERATURA

- [1] S.B. Savvin, V.P. Dedkova, O.P. Shvoeva, Sorption-spectroscopic and test methods for the determination of metal ions on the solid-phase of ion-exchange materials, *Russ. Chem. Rev.* **69** (2000) 187–200.
- [2] F. Lázaro, M.D. Luque de Castro, M. Valcárcel, Integrated reaction/spectrophotometric detection in unsegmented flow systems, *Anal. Chim. Acta* **214** (1988) 217–227.
- [3] S.A. Morozko, V.M. Ivanov, Test Methods in Analytical Chemistry: Immobilized 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol as an Analytical Reagent, *Zh. Anal. Khim.* **50** (1995) 629–635.
- [4] S.A. Morozko, V.M. Ivanov, Test Methods in Analytical Chemistry: Immobilization of 4-(2-Pyridylazo)resorcinol and 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol on Cellulose and Silica Adsorbents, *Zh. Anal. Khim.* **51** (1996) 631–637.
- [5] V.M. Ivanov, Geterocikličeskie azotsoderžaiše azosodinenia, Nauka, Moskva, 1982.
- [6] K. Yoshimura, H. Waki, S. Ohashi, Ion-exchanger colorimetry-I: Micro determination of chromium, iron, copper and cobalt in water, *Talanta* **23** (1976) 449–454.
- [7] M.J.A. Cañada, M.I.P. Reguera, A.M. Díaz, An integrated reaction-retention and spectrophotometric detection flow system for the determination of nickel, *Fresenius J Anal Chem.* **363** (1999) 59–63.
- [8] S.B. Savvin, A.V. Mikhailova, Modified and Immobilized Organic Reagents, *Zh. Anal. Khim.* **51** (1996) 49–56.
- [9] V.M. Vasić, A.A. Muk, T.V. Petrova, V.N. Nikolić, Reagenti mono- i bisazozamešćennie hromotropovoi kisloti na osnove pirazola i imidazola. Konstanti reagenata, *Zh. Anal. Khim.* **43** (1988) 793–797.
- [10] V. Vasić, S. Sovilj, A. Muk, M. Reichstat, Spectrophotometric study of chelating equilibria of 1,8-dihydroxy-2 (imidazole-2-ylazo)naphthalene-3,6-disulphonic acid with Pd(II), Cu(II) and Ni(II), *J. Mol. Struct.* **267** (1992) 377–382.
- [11] A. Muk, V. Vasić, V. Nikolić, D. Matejić, Protonirovanie i dissociaciya 2,7-bisazozamešćennih hromotropovoi kisloti na osnove pirazola, *Zh. Anal. Khim.* **37** (1982) 812–817.
- [12] Ju. Lurie, Handbook of Analytical Chemistry (engl. translation), Mir, Moscow, 1975.
- [13] V. Vasić, J. Savić, V. Pavelkić, S. Milonjić, Kinetics of 1,8-dihydroxy-2-(pyrazol-5-ylazo)-naphthalene-3,6-disulphonic acid immobilization on anion exchangers, *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **215** (2003) 277–284.
- [14] Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed., Eds. R.H. Perry, D.W. Green, McGraw-Hill, New York, 1999.
- [15] N.K. Pandey, P. Velakendan, R. Geetha, M.K. Ahmed, S.B. Koganti, Adsorption kinetics and breakthrough behaviour of tri-n-butyl phosphate on Amberlite XAD-4 resin, *J. Nucl. Sci. Technol.* **35** (1998) 370–378.
- [16] G. McKay, Y.S. Ho, The sorption of lead(II) ions on peat, *Water Res.* **33** (1999) 578–584.
- [17] E. Demirbas, M. Kobayab, E. Senturkb, T. Ozkana, Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water SA* **30** (2004) 533–539.
- [18] A. Kilislioglu, B. Bilgin, Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin, *Appl. Radiat. Isot.* **58** (2003) 155–160.
- [19] W.T. Tsai, C.Y. Chang, C.H. Ing, C.F. Chang, Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth, *J Colloid Interface Sci.* **275** (2004) 72–78.
- [20] Z. Aksu, S. Tezer, Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: Effect of temperature, *Process Biochem.* **36** (2000) 431–439.
- [21] G. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* **92** (2002) 263–274.
- [22] M.-S. Chiou, H.-Y. Li, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads, *J. Hazard. Mater.* **93** (2002) 233–248.
- [23] M.S. Chiou, H.Y. Li, Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, *Chemosphere* **50** (2003) 1095–1105.
- [24] B. Acemioglu, Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash, *J Colloid Interface Sci.* **274** (2004) 371–379.

- [25] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon solution, *J San Eng Div ASCE* **89** (1963) 31–59.
- [26] G. McKay, The adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon. III. Intraparticle diffusion processes., *J Chem Technol Biotechnol.* **33A** (1983) 196–204.
- [27] H. Moon, W.K. Lee, Intraparticle diffusion in liquid–phase adsorption of phenols with activated carbon in finite batch adsorber, *J Colloid Interface Sci.* **96** (1983) 162–170.
- [28] N. Kannan, K. Karuppasamy, Low–cost adsorbents for the removal of phenylacetic acid from aqueous solution, *Indian J Environ. Protec.* **18** (1998) 683–686.

SUMMARY

KINETIC INVESTIGATION OF THE IMMOBILIZATION OF CHROMOTROPIC ACID DERIVATIVES ONTO ANION EXCHANGE RESIN

Jasmina Savić¹, Vesna Vasić¹, Borivoj Adnadjević²

¹Department of Physical Chemistry, Vinča Institute, Belgrade

²Faculty of Physical Chemistry, Belgrade University, Belgrade, Serbia

The adsorption kinetics of pyrazol– (PACA) and imidazol–azo–chromotropic acid (IACA) onto Dowex 1–X8 resin, as a function of the dye concentration and temperature were investigated at pH 4.5. The pseudo–first– and second–order kinetic models and intraparticle diffusion model were used to describe the obtained kinetic data. The adsorption rate constants were found to be in the order of magnitude 10^{-2} min^{-1} for all of the used kinetics models. The adsorption capacity increases with increasing initial dye concentration. The study of adsorption kinetics at different temperatures (in the range from 5 to 25 °C) reveals an increase in the rate of adsorption and adsorption capacity with increasing temperature. The activation energy (in the case of PACA 16.6 kJ/mol, and for IACA 11.3 kJ/mol) was determined using the Arrhenius dependence. Electrostatic interactions between the dye and resin beads were shown to be the adsorption mechanism.

Key words: Azo–dyes • Ion–exchange resin • Immobilization • Kinetics •

Ključne reči: Azo–boje • Jonoizmenjivačka smola • Imobilizacija • Kinetika •