
TEHNIKA

NOVI MATERIJALI

New Material – Nouveaux matériaux
– Neuc Materialien – Новые материалы

GODINA 20 – 2011.

BROJ 6

ODGOVORNI UREDNIK

Prof. dr **Dragan Uskoković**, Institut tehničkih nauka
SANU, Beograd

REDAKCIONI ODBOR:

Prof. dr **Vera Dondur**, Fakultet za fizičku hemiju,
Beograd

Dr **Nenad Ignjatović**, Institut tehničkih nauka SANU,
Beograd

Dr **Slobodan Milonjić**, Institut za nuklearne nauke
"Vinča", Beograd

Prof. dr **Nebojša Mitrović**, Tehnički fakultet, Čačak

Prof. dr **Milenko Plavšić**, Tehnološko-metalurški
fakultet, Beograd

Prof. dr **Zoran Popović**, Institut za fiziku, Zemun

Prof. dr **Dejan Raković**, Elektrotehnički fakultet, Beograd

Prof. dr **Mira Vukčević**, Metalurško-tehnološki fakultet,
Podgorica

REDAKCIJA I ADMINISTRACIJA: Savez inženjera
i tehničara Srbije, 11000 Beograd, Kneza Miloša 7a/1, Telefon
(011) 32 35 891, Fax (011) 32 30 067

Elektrohemijska redukcija tartrazina na kompozitnim pilarena glina/ugljenik/Nafion elektrodama

ZORICA MOJOVIĆ, IHTM – CKHI, Beograd
PREDRAG BANKOVIĆ, IHTM – CKHI, Beograd
ALEKSANDRA MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, IHTM – CKHI, Beograd
NATAŠA JOVIĆ-JOVIČIĆ, IHTM – CKHI, Beograd
MARIJA ŽUNIC, IHTM – CKHI, Beograd
DUŠAN JOVANOVIĆ, IHTM – CKHI, Beograd

Originalni naučni rad
UDC: 669.15'248.7-198-492.2

Bentonitna glina iz rudnika Bogovina (Srbija) pilarena je Al^{3+} i Al^{3+}/Fe^{3+} polioksokatjonima. Ispitana je mogućnost primene pilarenih glina za elektrohemijsku detekciju tartrazina iz rastvora. Metodom SW voltimetrije je dobijena dobra osetljivost, ali je linearna zavisnost struje pika od koncentracije dobijena samo u uskoj oblasti koncentracija. Metodom ciklične voltimetrije je dobijena dobra linearna zavisnost za više koncentracije, ali je zato osetljivost metode loša. Kombinacijom tehnike ciklične voltimetrije i SW voltimetrije se može detektovati sadržaj tartrazina u pićima uz upotrebu kompozitnih elektroda baziranih na pilarenim glinama.

Ključne reči: tartrazin, pilarene gline, voltimetrija

1. UVOD

Tartrazin je sintetička, organska boja koja sadrži jednu azo grupu ($-N=N-$) i dve sulfonske grupe ($-SO_3H$). Usled ovoga tartrazin je polaran i veoma rastvoran u vodi. Njegova rastvorljivost u vodi dostiže 140 g/l, mada su ove boje veoma vidljive i pri veoma malim koncentracijama (<1 mg/l). Tartrazin se obično koristi kao dodatak prehrambenim proizvodima, uglavnom obojenim gaziranim pićima, supama, sladoledima, žvakaćim gumama, marmeladama, itd. Takođe se može naći i u kapsulama medicinskih preparata i lekova [1].

Azo boje mogu imati veoma negativan efekat na ljudsko zdravlje. Proučavanja koja su nedavno sprovedena su pokazala da se tartrazin može povezati sa pojavom neuobičajnih neuroloških parametara [2], kao i sa pojavom astme, nekih osipa i migrena. U Norveškoj i Austriji je usvojena zabrana korišćenja tartrazina u prehrambenoj industriji. Stoga je veoma važno određivanje koncentracije tartrazina u hrani. U tu svrhu su već korišćene neke tehnike kao što su spektrofotometrija, tečna, kapilarna i jonska hromatografija, voltimetrija. Prednost elektrohemijskih metoda je što su brze, ne koštaju mnogo, i mogu se koristiti i za

mutne tečnosti. Elektrohemijska detekcija tartrazina je ispitivana korišćenjem elektroda baziranih na ugljeničnim nanotubama [3].

U ovom radu je opisana upotreba modifikovane smektitne gline kao elektrohemijskog senzora za tartrazin. Smektit ima osobinu da bubri u vodi. Taj proces dovodi do problema pri korišćenju smektita kao elektrodnog materijala. Postupkom pilarenja sposobnost bubrenja se gubi, a pri tome se uvodi stalna poroznost. Na taj način material postaje pogodniji za rad u vodenoj sredini. U ovom radu je smektitna glina pilarena Al^{3+} jonima i mešavinom Al^{3+} i Fe^{3+} jona. Očekivalo se da će uvođenjem Fe^{3+} jona povećati osetljivost elektrodnog materijala. Elektrohemijska redukcija tartrazina na ovim materijalima je ispitana u slabim kiselim rastvorima.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Priprema uzoraka

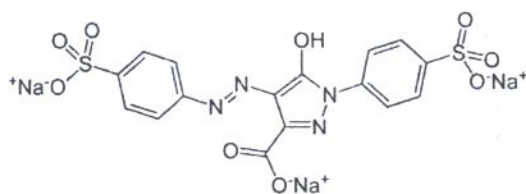
Bentonitna glina korišćena u ovom radu dobijena je iz rudnika mrkog uglja i bentonita Bogovina, Srbija. Priprema bentonita sastojala se u drobljenju, mlevenju i prosejavanju. Za pilarenje je korišćena frakcija bentonita <2 μm , izdvojena hidroseparacijom. Ova frakcija je korišćena jer ima veći sadržaj smektitne faze koja jedina podleže procesu pilarenja. Pilarenje se primenjuje na Na izmenjenoj glini koja se dobija mešanjem korišćene frakcije prirodnog bento-

Adresa autora: Zorica Mojović, IHTM – CKHI, Beograd, Njegoševa 12

Rad primljen: 03.11.2011.

nita sa 1 M rastvorom NaCl u toku 24h [4]. Nakon toga, suspenzija je procedena kroz Bihnerov levak, a filtracioni kolač ispiran destilovanom vodom do negativne reakcije na Cl⁻ jone. Test na hloride je urađen pomoću 0,1M rastvora AgNO₃.

Proces pilarenja je izvršen na osnovu procedure date u literaturi [5]. Polazni koraci u ovoj proceduri jesu bubrenje i izmena Na⁺ jona pilarnim vrstama (u ovom slučaju Al³⁺ i Al³⁺/Fe³⁺ polioksokatjoni). Sastav pilarnih rastvora je podešen tako da molski odnos OH⁻/Meⁿ⁺ = 2,0 (gde je Meⁿ⁺ = Al³⁺ + Fe³⁺). Odnos katjona metala prema bentonitu bio je 10 mmol Meⁿ⁺/g. Molski odnos Fe³⁺/(Al³⁺ + Fe³⁺) bio je 1:10 i ovaj uzorak je označen kao Al,Fe-PILC. Uzorak koji je pilaren samo aluminijumom je označen kao Al-PILC. Formiranje pilarnog rastvora podrazumevalo je postepeno ukapavanje rastvora NaOH peristaltičkom pumpom u rastvor Al³⁺ i Fe³⁺ koji je bio na temperaturi od 60°C. Nakon što je celokupna količina NaOH ukapana sledi neprestano mešanje pilarnog rastvora 3 h na 60°C i na sobnoj temperaturi tokom noći. U sledećem koraku je pilarni rastvor dodat ukapavanjem peristaltičkom pumpom u suspenziju NaB2 uz energično mešanje na temperaturi od 80°C. Nakon što je dodat celokupan pilarni rastvor mešanje je nastavljeno na istoj temperaturi još 3 h, a zatim tokom noći na sobnoj temperaturi. Suspenzija je potom profiltrirana kroz Bihnerov levak i ispirana destilovanom vodom na 70°C do potpunog uklanjanja NO₃⁻ (potvrđeno spektrofotometrijskom analizom filtrata). Uzorak je osušen na 110°C tokom noći. Termička obrada je vršena na 300°C tokom 2h u režimu programiranog sporog zagrevanja i postepenog hlađenja. Karakterizacija uzoraka je izvršena rendgeno-strukturnom analizom, adsorpciono-desorpcionim izotermama azota, hemijskom analizom. Rezultati ovih ispitivanja su dati u prethodnim publikacijama [6,7].



Slika 1 - Strukturna formula tartrazina

Tartrazin, proizvođača Sigma, korišćen je za ispitivanje elektrohemijske redukcije tartrazina na sintetisanim materijalima. Strukturna formula tartrazina je data na slici 1.

2.2 Elektrohemijska merenja

Kako bi se pilarene gline mogle koristiti kao elektrodni material dispergovane su u 5 mas. % rastvoru Nafiona u smeši izopropil alkohola i vode. Da bi se osigurala homogenost suspenzije korišćeno je ultra-

zvučno kupatilo. Elektronska provodljivost uzoraka povećana je dodavanjem 10 mas. % fino sprasenog ugljenika (carbon black, Vulcan XC72, Carbot Corp.) u suspenziju. Kap suspenzije je postavljena na rotirajuću disk elektrodu od staklastog ugljenika. Nakon isparavanja rastvarača na površini noseće elektrode ostajao je tanak sloj kompozitnog pilarena glina/ugljenik/Nafion elektrodnog materijala.

Elektrohemijska merenja su izvršena u troelektrodnoj ćeliji. Elektroda od staklastog ugljenika modifikovana kompozitnom elektrodom korišćena je kao radna elektroda. Referentna elektroda je bila Ag/AgCl elektroda u 1 M KCl, dok je platinska elektroda služila kao kontra elektroda. Merenja su izvršena korišćenjem uređaja 757 VA Computrace Metrohm.

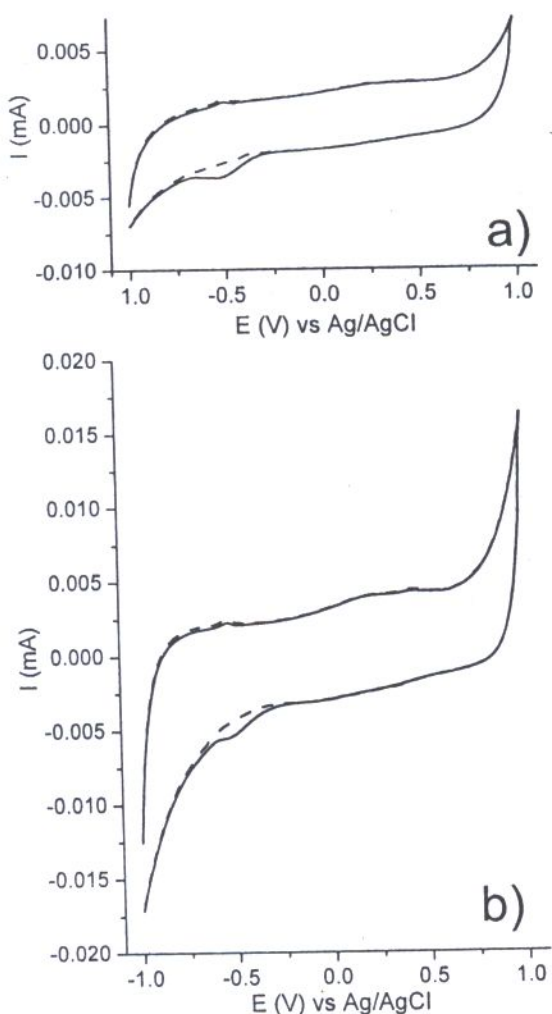
Redukcija tartrazina je ispitivana u 1 mM HCl + 0,5M NaCl rastvoru. Ispitivanja cikličnom voltametrijom (CV) su vršena pri brzini polarizacije od 20mVs⁻¹ u opsegu potencijala od -1 do +1V. Reakcija je ispitana i voltametrijom sa pravougaonim talasima potencijala (SWV – skraćenica od engleskog square wave voltammetry). SWV su beleženi u opsegu potencijala od 0 do -0,8 V pri amplitudi pulsa od 50 mV, koraku potencijala od 10 mV i frekvenciji od 2 Hz.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Ustaljeni ciklični voltamogrami elektroda baziranih na Al-PILC i Al, Fe-PILC u 1 mM HCl + 0,5M NaCl su predstavljeni na slici 2a i 2b.

Ustaljeni ciklovoltamogrami su dobijeni nakon 20–30 ciklusa. Opseg potencijala u kome je vršeno snimanje obuhvata izdvajanje vodonika na krajnjem negativnom potencijalu i izdvajanje kiseonika na krajnjem pozitivnom potencijalu opsega. Na potencijalima iznad 0,2 V u anodnom smeru se uočavaju struje formiranja oksida koje nisu jasno izražene usled velikih kapacitivnih struja koje su karakteristične za materijale sa razvijenom površinom. Nešto veće struje su dobijene za uzorak Al,Fe-PILC. Pri dodatku tartrazina u koncentraciji od 10 µg/ml u osnovni elektrolit dolazi do pojave pika u katodnom smeru na oko -0,5V na obe ispitivane elektrode (slika 2, puna linija).

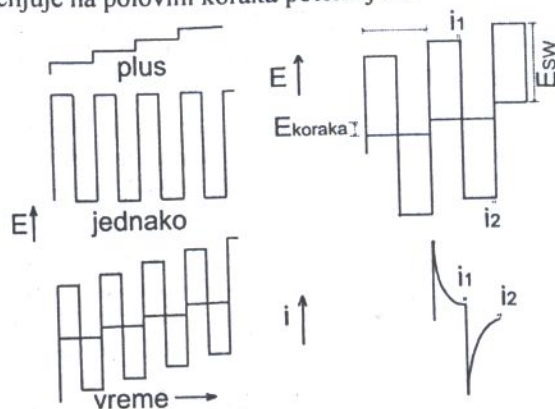
Kod tehnike ciklične voltametrije potencijal se menja od jedne do druge zadate vrednosti konstantnom brzinom. Nakon dostizanja krajnje vrednosti opsega potencijal se vraća na početnu vrednost istom brzinom polarizacije. Potencijal se primenjuje između radne i referentne elektrode, a struja se meri između radne i kontra elektrode. Struja se prikazuje u funkciji potencijala. Dobijeni grafik predstavlja ciklovoltamogram na kome se mogu uočiti pikovi vrsta koje se redukuju ili oksiduju (u zavisnosti od smera promene



Slika 2 - a) ciklovoltamogram Al-PILC; b) ciklovoltamogram Al,Fe-PILC u 1 mM HCl + 0,5 M NaCl (isprekidana linija) i sa dodatim tartrazinom (puna linija).

potencijala). Struja raste sa porastom potencijala dok se ne dostigne redukcionni potencijal analizirane vrste, nakon čega struja opada jer dolazi do osiromašenja analizirane vrste u prielektrodnom sloju. Ako je proces reverzibilan onda će se pojaviti oksidacioni pik pri primeni potencijala u drugom smeru. Struja pika je srazmerna kvadratnom korenu brzine polarizacije. Međutim, faradejska struja je uvek praćena kapacitivnom strujom koja je direktno proporcionalna brzini polarizacije. Sledi da, ukoliko faradejska struja nije dovoljno velika u odnosu na kapacitivnu struju, neki procesi neće biti uočeni pri datoj brzini polarizacije. Odnosno, pri malim koncentracijama elektroaktivne vrste neće se videti pik faradejske struje jer će biti pokriven kapacitivnom strujom. Kod SWV tehnike potencijal koji se stepenasto povećava superponira se pravougaonim talasima potencijala, tako da je pozitivan deo pulsa poklopljen sa korakom povećanja po-

tencijala (slika 3 levo). Negativan deo pulsa se primenjuje na polovini koraka potencijala.



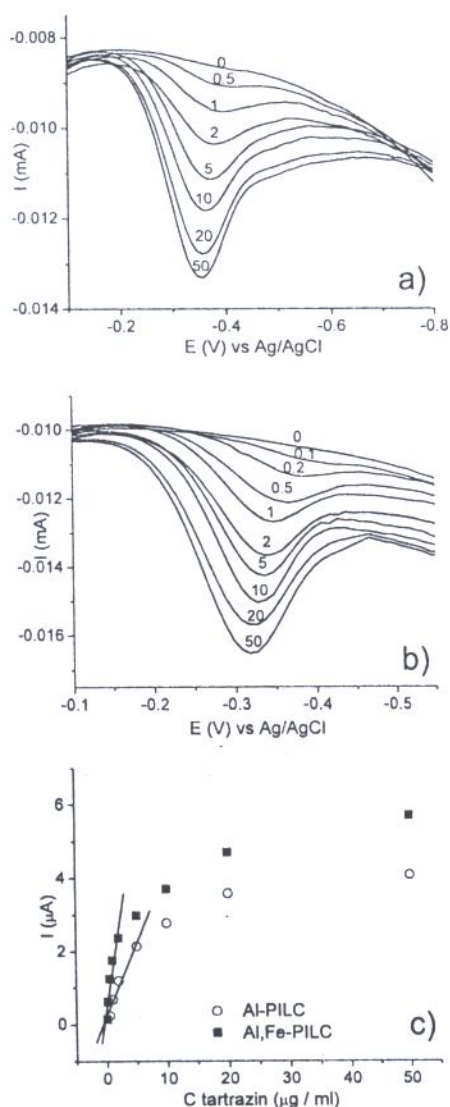
Slika 3 - Primenjeni potencijal u SW voltametriji (levo); SWV parametri (desno)

Na slici 3 (desno) su dati parametri SW voltametrije. τ je vreme trajanja (u sekundama) jednog ciklusa pravougaonih talasa potencijala ili koraka potencijala. Frekvencija talasa je data u Hz i iznosi $1/\tau$. E_{SW} je visina pulsa (ili amplituda) pravougaonog talasa u mV. E_{koraka} je visina koraka osnovnog potencijala. Struja se meri dva puta u toku svakog ciklusa pravougaonog talasa: jednom na kraju pozitivnog pulsa i drugi put na kraju negativnog pulsa. Na ovaj način se izbegava kapacitivna struja jer se merenje odlaže do kraja pulsa. Stoga je SW voltametrija tehnika koja ima značajno povećanu osetljivost u odnosu na cikličnu voltametriju. Razlika između dve izmerene struje se prikazuje u funkciji potencijala. Primenom SW voltametrije se dobija pik za faradejske procese, dok je visina pika direktno proporcionalna koncentraciji analizirane vrste u rastvoru.

SW voltamogrami dobijeni za redukciju tartrazina na Al-PILC i Al,Fe-PILC elektrodi prikazani su na slici 4a i 4b. Struje sa ovih voltamograma su predstavljene u funkciji koncentracija tartrazina (slika 4c) Korišćenjem uzorka Al,Fe-PILC postignuta je veća osetljivost tako da su mogle biti detektovane i koncentracije tartrazina od 0,1 $\mu\text{g/ml}$. S obzirom da uvođenje dodatnog sadržaja gvožđa u glinu dovodi do porasta osetljivosti materijala pretpostavljeno je da gvožđe predstavlja elektroaktivno mesto za redukciju tartrazina. Pri tome treba imati u vidu da je polazni uzorak bentonita bogat sadržajem gvožđa [7]. Elektroaktivno mesto za redukciju može predstavljati gvožđe u Fe(II) obliku koje je cikliranjem u negativnom smeru dobijeno iz Fe(III).

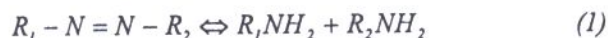
Međutim, linearna zavisnost je dobijena samo za usku oblast koncentracija tartrazina (0,1 – 10 $\mu\text{g/ml}$). Pri većim koncentracijama tartrazina dolazilo je do odstupanja od linearnosti. Pretpostavljeno je da dolazi do deaktivacije elektrode usled adsorpcije produkata

redukcije tartrazina ili deaktivacije samog elektroaktivnog mesta.



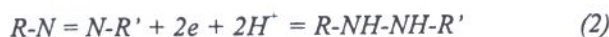
Slika 4 - a) SWV za Al-PILC; b) SWV za Al,Fe-PILC; c) kalibraciona kriva

Pretpostavlja se da se redukcija tartrazina odvija preko azo grupe [8]:

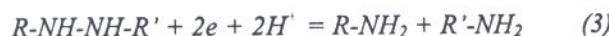


Smatra se da se redukcija azo molekula na živinoj elektrodi odvija u dva koraka:

Korak 1:



Korak 2:



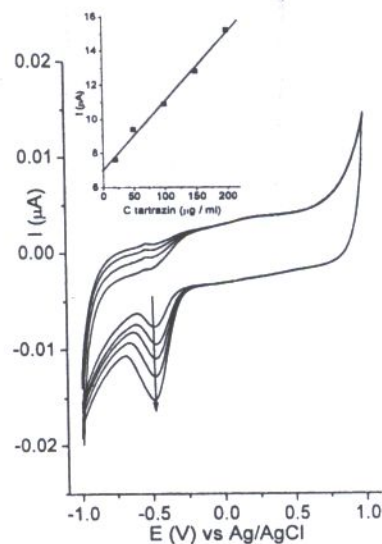
Kada je pH ispod 3 koraci 1 i 2 se odvijaju simultano, dok u se sredinama koje su neutralne korak dva ne dešava. Sledi da potencijali redukcije i struja

redukcije tartrazina zavise od pH sredine. Moguća mesta na kojima bi mogla da se odvija redukcija tartrazina su $-C=C-$, $-C=N-$ ili $-N=N-$. Pretpostavlja se da je $-N=N-$ grupa reakcioni centar za redukciju tartrazina pošto se redukcija ove grupe odvija na nižim potencijalima nego $-C=C-$ i $-C=N-$ grupa [9]. Najveće struje za redukciju se dobijaju pri niskim pH, dok sa povećanjem pH dolazi do pomeranja pika redukcije ka negativnijim potencijalima [8,9].

Kako se kod SW voltametrije potencijal primenjuje samo u jednom smeru nije moguće da dođe do reaktivacije elektroaktivnog mesta ukoliko je za to potrebna polarizacije elektrode u suprotnom smeru. Ako pretpostavimo da je Fe(II) donor elektrona za redukciju tartrazina, nakon određenog vremena ova elektroaktivna mesta će se istrošiti i potrebno je izvršiti oksidaciju Fe(II) u Fe(III) kako bi se mogla izvršiti dalja redukcija tartrazina. Stoga je u daljem radu primenjena ciklična voltametrija, ali se merljiv signal mogao dobiti samo za koncentracije iznad $10 \mu\text{g/ml}$.

Dobijeni ciklovoltamogrami zajedno sa kalibracionom krivom su predstavljeni na slici 5. Pri povećanju koncentracije tartrazina dobija se povećana struja redukcije. Dobijena je dobra linearna zavisnost (korelacioni koeficijent je iznosio 0.996) za opseg koncentracija $20 - 200 \mu\text{g/ml}$. Istovremeno sa porastom koncentracije tartrazina dolazi do smanjenja struje adsorpcije i izdvajanja vodonika što je u saglasnosti sa predloženim mehanizmom redukcije u kojem se vodonik troši.

Sadržaj tartrazina u 250ml sokova se kreće od 0,8 do 8,0mg tartrazina [10]. Kombincijom tehnike ciklične voltametrije i SW voltametrije se može detektovati sadržaj tartrazina u pićima uz upotrebu kompozitnih elektroda baziranih na pilarenim glinama



Slika 5 - CV za Al,Fe-PILC; na ubačenoj slici je predstavljena kalibraciona kriva.

4. ZAKLJUČAK

Ispitana je mogućnost primene pilarenih glina u detekciji tartrazina iz rastvora. Uzorak Al,Fe-PILC je pokazao veću osetljivost od Al-PILC uzorka. S obzirom da uvođenje dodatnog sadržaja gvožđa u glinu dovodi do porasta osetljivosti materijala može se zaključiti da Fe (II) predstavlja elektroaktivno mesto za redukciju tartrazina. Metodom SW voltametrije je dobijena dobra osetljivost, ali je linearna zavisnost struje pika od koncentracije dobijena samo u uskoj oblasti koncentracija. Metodom ciklične voltametrije je dobijena dobra linearna zavisnost za više koncentracije, ali je zato osetljivost metode loša. Kombinacijom tehnike ciklične voltametrije i SW voltametrije se može detektovati sadržaj tartrazina u pićima uz upotrebu kompozitnih elektroda baziranih na pilarenim glinama.

ZAHVALNICA:

Ovaj rad je proistekao iz Projekta III 45001 koje finansira Ministarstvo za prosvetu i nauku Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Li, R., Jiang, Z.T., Liu, Y.H., J. Food Drug Ana., 16, p. 91-96, 2008.
- [2] Song, Y.Z., Xu, J.M., Lu, J.S., Zhong, H., Ye, Y., Xie, J.M., Indian J. Chem., 49, p. 1030-1034, 2010.
- [3] Zhang, W., Liua, T., Zheng, X., Huang, W., Wan, C., Colloids Surf., B, 74, p. 28-31, 2009.
- [4] Sing, K.S.W., Pure Appl. Chem., 57, p. 603-619, 1985.
- [5] Kaloidas, V., Koufopoulos, C.A., Gangas, N.H., Papayannakos, N.G., Microporous Mater., 5, p. 97-106, 1995.
- [6] Žunić, M., Milutinović-Nikolić, A., Jović-Jovičić, N., Banković, P., Mojović, Z., Manojlović, D., Jovanović, D., Hem. Ind., 64, p. 193-199, 2010.
- [7] Banković, P., Mojović, Z., Milutinović-Nikolić, A., Jović-Jovičić, N., Marinović, S., Jovanović, D., Appl. Clay Sci. 49, p. 84-89, 2010.
- [8] Kapor, M.A., Yamanaka, H., Carneiro, P.A., Zanoni, M.V.B., Eclat. Quím., 26, p. 53-68, 2001.
- [9] Jain, R., Bhargava, M., Sharma, N., Ind. Eng. Chem. Res., 42, p. 243-247, 2003.
- [10] Dipalma, JR., Am. Fam. Physician, 42, p. 1347-1350, 1990.

SUMMARY

ELEKTROCHEMICAL REDUCTION OF TARTRAZINE ON COMPOSITE PILLARED CLAY/CARBON/NAFION ELECTRODES

Bentonite clay from coal mine Bogovina (Serbia) was pillared with Al^{3+} and Al^{3+}/Fe^{3+} polioxocations. The possibility of using these electrodes for electrochemical detection of tartrazine from solution was investigated. Good sensitivity was obtained with SW voltammetry, but linear relation of peak current vs concentration was obtained only in narrow range of concentrations. Good linear relation of peak current vs concentration was obtained for higher concentrations with CV, but sensitivity of this method was low. Combining these two techniques, SWV and CV, tartrazine content can be detected in soft drinks with usage of composite electrodes based on pillared clays.

Key words: tartrazine, pillared clay, voltammetry