

**ELIMINAREA NI(II) DIN SOLUȚIE
APOASĂ UTILIZÂND UN NOU
SORBENT IMPREGNAT**

**REMOVAL OF NI(II) FROM AQUEOUS
SOLUTION USING A NOVEL
IMPREGNATED SORBENT**

Lavinia TOFAN¹, Carmen PĂDURARU¹, Rodica WENKERT²

**¹Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului,
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" Iași, România
²"Soroka" Centrul Medical Universitar, Beer-Sheva, Israel**

Person contact: laviniatofan@yahoo.com

REZUMAT / ABSTRACT

Expansiunea populației și industrializarea în creștere au contribuit la eliberarea unei cantități mari de metale grele în mediul înconjurător. Sunt bine cunoscute problemele legate de natura omniprezentă a metalelor grele, toxicitatea lor chiar și în urme, tendința lor de bioacumulare în lanțul alimentar, non - biodegradabilitatea și capacitatea lor de a suferi transformări. În acest context, îndepărtarea, separarea și îmbogățirea metalelor grele joacă un rol important pentru remedierea mediului, precum și pentru analiza apelor uzate. Cele mai frecvent utilizate metode pentru îndepărtarea ionilor de metale grele din efluenții industriali includ: precipitarea chimică, extracția cu solvenți, oxidarea, reducerea, dializa/electrodializa, extracția electrolitică, osmoza inversă, schimbul ionic, evaporarea, cementarea, diluarea, adsorbția, filtrarea, flotația, striparea cu aer, striparea cu abur, flocularea, sedimentarea. Dintre toate tratamentele propuse, îndepărtarea ionilor metalici prin adsorbția lor pe sorbenți chelatizanți este, în multe cazuri, metoda de elecție, datorită selectivității sale, eficienței înalte în separare, reproductibilității bune a parametrilor de retenție și simplității în operare. Sorbenții impregnați sunt rășini chelatizante ale căror grupe funcționale nu sunt legate chimic de matrice, ci fixate de suprafață prin forțe fizice slabe. Acest studiu se referă la un nou sorbent impregnat, preparat prin imobilizarea 5,7-dibrom-8-hidroxicinolinei pe suportul polistirenec nepolar Purasorb. Capabilitatea de sorbție în condiții statice a acestui sorbent impregnat, pentru eliminarea ionilor de Ni(II) din soluții apoase diluate, a fost investigată ca funcție de pH-ul inițial, timpul de contact, temperatură și concentrația reactivului de modificare, a metanolului și a ionului metalic. Rezultatele obținute sugerează că sorbentul propus este un material promițător pentru dezvoltarea unei tehnologii de sorbție pentru îndepărtarea ionilor de Ni II) din fluxuri apoase.

Population expansion and growing industrialization have been contributed to the release of increased heavy metal content in the environment. It is well known the problems related to the ubiquitous nature of heavy metals, their toxicity even in traces, their tendency for bioaccumulation in food chain, their non – biodegradability and their ability to undergo transformations. In this context, removal, separation and enrichment of heavy metals play an important role for environmental remediation as well as for the analysis of wastewaters. The most commonly used methods for the removal of heavy metal ions from industrial effluents include: chemical precipitation, solvent extraction, oxidation, reduction, dialysis/electrodialysis, electrolytic extraction, reverse osmosis, ion exchange, evaporation, cementation, dilution, adsorption, filtration, flotation, air stripping, steam stripping, flocculation, sedimentation. Amongst all treatments proposed, the removal of metal ions by their adsorption on chelating sorbents is in many cases the method of choice, due to its selectivity, highly separation efficiency, good reproductibility of retention parameters and simplicity of operation. Impregnated sorbents are chelating resins whose functional groups are not chemically bounded to the matrix, but fixed on the surface with physical weak forces.

This study reports a novel impregnated sorbent prepared by the immobilization of 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline on the polystyrene non – polar support Purasorb. The batch adsorption capability of this impregnated sorbent for the removal of Ni(II) ions from diluted aqueous solutions was investigated as a function of initial pH, contact time, temperature and concentrations of loading reagent, methanol and metal ion. The obtained results suggest that the proposed sorbent is a promising material for the development of a sorption technology for the removal of Ni(II) ions from aqueous streams.

Key words: nickel, sorption, 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline, Purasorb

1. INTRODUCERE

Expansiunea populației și industrializarea în creștere au contribuit la eliberarea unor cantități crescute de metale grele în mediul înconjurător. Sunt bine cunoscute problemele legate de natura omniprezentă a metalelor grele, toxicitatea lor chiar și în urme, tendința lor de bioacumulare în lanțul alimentară, non-biodegradabilitatea și capacitatea lor de a suferi transformări. În acest context, îndepărtarea, separarea și îmbogățirea metalelor grele joacă un rol important pentru remedierea mediului, precum și pentru analiza apelor uzate.

Ni(II) este un poluant bine cunoscut, iar îndepărtarea lui reprezintă o preocupare majoră, deoarece compușii nichelului sunt cancerigeni și, de asemenea, pot provoca astm. Un alt efect negativ asupra sănătății produs de Ni(II) îl reprezintă alergiile pielii [1]. Compușii nichelului au aplicații pe scară largă în multe procese industriale, cum ar fi prelucrarea mineralelor, metalelor neferoase, formule de vopsea, galvanizare, fabricarea bateriilor, forjare, emailarea porțelanului și fabricarea sulfatului de cupru. Nichelul este, de asemenea, eliberat în atmosferă, de centralele electrice care au la bază arderea petrolului, centralele electrice pe cărbune, și incineratoarele de gunoi. Concentrația de ioni de nichel în diferite reziduuri industriale depinde de intensitatea cu care este folosit metalul în procesul de producție și de tipul de industrie [2].

Dintre toate tratamentele propuse, îndepărtarea ionilor toxici de nichel prin reținerea lor pe sorbenți chelatizanti este, în multe cazuri, metoda de elecție, pentru că ei sunt reutilizabili, ușor de separat, au selectivitate și capacitate de sorbție mai înalte și stabilitate fizică și chimică. Mai mult decât atât, utilizarea acestor materiale în epurarea apelor uzate se bazează pe capacitatea acestora de a reține ionii metalelor grele, la pH foarte scăzut [3-6].

Un sorbent chelatizant este o substanță polimerică solidă cu structură principală organică care conține grupări funcționale active, capabile să interacționeze cu ionii metalici prin formarea de legături coordonative. Sorbția ionilor metalici se datorează în principal formării de complecși în rășină, fapt prin care se distinge de schimbătorii de ioni convenționali. Versatilitatea acestor polimeri este atribuită funcției lor triple de schimb ionic, formare de chelați și adsorbție fizică.

Sorbenții impregnați sunt rășini chelatizante ale căror grupe funcționale nu sunt legate chimic de matrice, ci sunt fixate pe suprafață prin forte fizice slabe [7].

O tehnică simplă și rapidă de preparare a sorbentului impregnat se bazează pe "impregnarea mecanică" a matricei inerte cu reactivi de complexare. Din acest motiv, suportul este tratat cu soluție de reactiv de complexare într-un reactiv organic, care este apoi

1. INTRODUCTION

Population expansion and growing industrialization have been contributed to the release of increased heavy metal content in the environment. It is well known the problems related to the ubiquitous nature of heavy metals, their toxicity even in traces, their tendency for bioaccumulation in food chain, their non-biodegradability and their ability to undergo transformations. In this context, removal, separation and enrichment of heavy metals play an important role for environmental remediation as well as for the analysis of wastewaters.

Ni(II) is a known environmental pollutant and its removal is of major concern because nickel compounds are carcinogenic and also can cause asthma. Another common adverse health effect of Ni(II) is skin allergy [1]. Nickel compounds have widespread applications in many industrial processes such as mineral processing, non-ferrous metal, paint formulation, electroplating, batteries manufacturing, forging, porcelain enameling, and copper sulphate manufacture. Nickel is also released into the atmosphere by oil-burning power plants, coal-burning power plants, and trash incinerators.

Nickel ion concentration in different industrial effluents depends on the metal intensification in the process and type of industry [2].

Amongst all treatments proposed, the removal of toxic nickel ions by its retention on chelating sorbents is in many cases the method of choice, because they are reusable, easily separable, with higher selectivity and adsorption capacity, having physical and chemical stability. Furthermore, the use of these materials in the treatment of wastewaters is based on their capability to retain heavy metal ions at very low pH [3-6].

A chelating sorbent is a polymeric solid substance with organic mainframe containing active functional groups capable of interacting with metal ions by forming coordinate bonds. The sorption of metal ions is mainly due to the complex formation within the resin, which distinguishes it from conventional ion exchangers. The versatility of these polymers is attributed to its triple function of ion exchange, chelate formation and physical adsorption.

Impregnated sorbents are chelating resins whose functional groups are not chemically bounded to the matrix, but fixed on the surface with physical weak forces [7].

A simple and rapid technique of impregnated sorbent preparation is based on "the mechanical impregnation" of the inert matrix with complexing reagents. For this reason, the support is treated with the solution of the complexing reagent in an organic

îndepărat prin filtrare sau evaporare. Uneori, suportul inert este utilizat pentru sorbția directă (legare necovalentă) a complexilor metalului cu reactivul analitic.

Sorbenții impregnați au fost utilizați în diverse aplicații pentru tratarea efluenților industriali care conțin ioni de nichel (**Tabelul 1**).

reagent, which is then removed by filtration or evaporation. Sometimes, the inert support is utilized for the direct sorption (noncovalent binding) of the metal - complexes of analytical reagent.

*Impregnated sorbents have been used in various applications for the treatment of metal effluents containing nickel ions (**Table 1**).*

Tabelul 1. Noi sorbenți impregnați pentru îndepărtarea/recuperarea ionilor de nichel din apele uzate
Table 1. New impregnated sorbents for removal/recovery of nickel ions from wastewaters

Support and chelating reagent	Sample	Remarks	Reference
Polystyrene divinylbenzene resin Amberlite XAD - 16 - 1- (2 - pyridylazo) - 2 - naphthol	Natural water samples	The recovery values were greater than 95% and the preconcentration factor was 200	[8]
Amberlite XAD - 16 beads - 1.4 - dihydroxyantraquinone (quinizarin, QNZ)	Natural waters	The sorption of the metal ions from a 1000 ml of the solution on 1.5 g of resin is quantitative at pH 9.5. The sorbed metal ions can be eluted with HCl 2M	[9]
Amberlite XAD - 1180 - 1- (2 - pyridylazo) - 2 - naphthol	Various waters	The nickel sorption capacity was 3.7 mg/g The obtained recoveries were $\geq 95\%$	[10]
Cross - linked phenol - formaldehyde polymeric resin Duolite XAD 761- EDTA (disodium salt)	Synthetic wastewaters	Maximum sorption capacity was 34.50 mg/g. The sorption capacity of NaCl regenerated resin was maintained over the range of 92-99% even up to 5 cycles of operation.	[11]
Surfactant coated alumina - indane - 1,2,3 - trione - 1,2 - dioxime	Water samples	The sorption capacity for Ni and was 2.28 mg/g.	[12]
Polyurethane foam - ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	Municipal sewage and chloroalkali industrial wastewaters	A combination of modular columns will remove completely Ni(II) Pb(II), Hg(II), Cd(II), Cu(II), Cr(III) when present together even at 100 - 1000 ppm.	[13]

Derivații chinolinolici au fost utilizați frecvent ca extractanți, în analiza metalelor în urme, prin sisteme de injecție în flux și cromatografie de înaltă performanță. Sorbenții chelatizanti pe bază de 8-hidroxichinolină și derivații săi imobilizați pe diferite substraturi solide sunt foarte eficienți și selectivi pentru preconcentrarea ionilor de metale grele [14-19].

Studiile noastre anterioare au arătat că, prin imobilizarea 5,7-dibrom-8-hidroxichinolinei pe sorbentul polimeric nepolar Purasorb s-a obținut un sorbent eficient pentru ioni de Pd(II) [20]. În acest context, obiectivul principal al acestui studiu este de a evalua potențialul suportului Purasorb impregnat cu 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină ca sorbent pentru ionii de nichel(II).

O cercetare în literatura de specialitate a arătat că nu există nicio lucrare legată de fezabilitatea acestei rășini impregnate ca sorbent pentru îndepărtarea nichelului din sisteme apoase.

Quinolinol derivatives have been used frequently as extractants, in analysis of trace metals by flow injection systems and high performance chromatography. Chelating sorbents based on 8-hydroxyquinoline and its derivatives immobilized on different solid substrates are very efficient and selective for the preconcentration of heavy metal ions [14-19].

Our previous study showed that by the immobilization of 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline on polymeric non - polar sorbent Purasorb results in an efficient sorbent for Pd(II) ions [20]. In this context, the main objective of this study is to evaluate the potential of 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline impregnated Purasorb as sorbent for nickel(II) ions.

A literature search revealed that no work has been reported on the feasibility of this impregnated resin used as sorbent for nickel removal from aqueous systems.

2. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Au fost folosiți următorii reactivi:

- soluție $10^{-2}M$ de 5,7-dibromo-hidroxichinolină în metanol;
- soluție stoc de Ni(II) de 1000 mg/l preparată din $NiCl_2$ și standardizată complexometric; soluția stoc a fost diluată după cum a fost necesar ;
- soluții tampon (0,2M) preparate cu HCl, KCl, CH_3COOH , $Na_2B_4O_7$, NaOH;
- Sorbentul Purasorb pe bază de polistiren cu o suprafață specifică de $800m^2/g$; volumul porilor de 0,8 ml/g și mărimea granulelor de 20 - 60 mesh (Purolit AP-250 de la Purolite International Ltd.)

Suportul chelatizant a fost preparat prin punerea în contact a 5g de Purasorb cu 50 ml soluție de 5,7 - dibrom-8-hidroxichinolină. Apoi amestecul a fost agitat timp de o oră, pentru a ajunge la o distribuție uniformă a reactivului chelatizant pe materialul solid. Suportul impregnat a fost separat prin filtrare, spălat cu apă distilată și uscat în aer.

Sorbția Ni(II) pe sorbentul impregnat a fost studiată în condiții statice. Probe de aproximativ 0,1 g de sorbent impregnat au fost echilibrate cu 25 ml de soluție care conține diferite cantități de Ni(II). După un timp determinat, de obicei 4h, cu agitare intermitentă, fazele au fost separate prin filtrare și concentrația de Ni(II) în filtrat a fost determinată prin spectrometrie de absorbție atomică

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Reactivii organici în formă moleculară, în special 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină (DBHQ), sunt puternic reținuți din soluții neutre pe suporturi hidrofobe, cum ar fi Purasorb. Conținutul în 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină al suportului impregnat este de 0,1 mmol/g. Purasorb impregnat cu 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină se comportă ca o rășină chelatizantă; ligandul formează cu ionii metalici divalenți complecși 1:1 și 1:2 cu stabilitate relativ mare. Pentru a descrie comportarea sistemului chelatizant Purasorb 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină, s-a studiat influența unor factori experimentali (cantitatea de metanol, pH-ul soluției, timpul de contact al fazelor, concentrația ionului metalic și temperatura) asupra sorbției în condiții statice a Ni(II) pe Purasorb impregnat cu 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină

Experimentele preliminare au arătat că formarea complexului Ni(II) - 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină pe Purasorb impregnat este favorizată de prezența metanolului în soluție (> 20% v/v); influența majoră a metanolului este de a stimula solvatarea și umflarea rășinii. Următoarele determinări au fost efectuate în amestecuri apă: metanol 4:1.

2. EXPERIMENTAL

The following reagents were used:

- solution $10^{-2}M$ of 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline in methanol;
- Ni(II) stock solution of 1000mg/l prepared from $NiCl_2$ and standardized complexometrically; the stock solution was diluted as required;
- buffer solutions (0.2M) prepared with HCl, KCl, CH_3COOH , $Na_2B_4O_7$, NaOH;
- polystyrene non-functional adsorbent Purasorb with a specific surface area of $800m^2/g$; pore volume of 0.8 ml/g and bead size of 20 - 60 mesh (Purolite AP-250 from Purolite International Ltd.)

The chelating support was prepared by contacting 5g of Purasorb with 50 ml of 5.7- dibromo-8-hydroxy-quinoline solution. Then the mixture was stirred for 1h in order to reach a uniform distribution of the chelating reagent on the solid material. The loaded support was separated by filtration, washed with distilled water and air-dried.

Sorption of Ni(II) on impregnated sorbent was studied in batch conditions. Samples of about 0.1 g loaded support were equilibrated with 25 ml of solution containing various amounts of Ni(II). After a determined time, usually 4h, with intermittent stirring, the phases were separated by filtration and Ni(II) concentration in filtrate was determined by atomic absorption spectrometry.

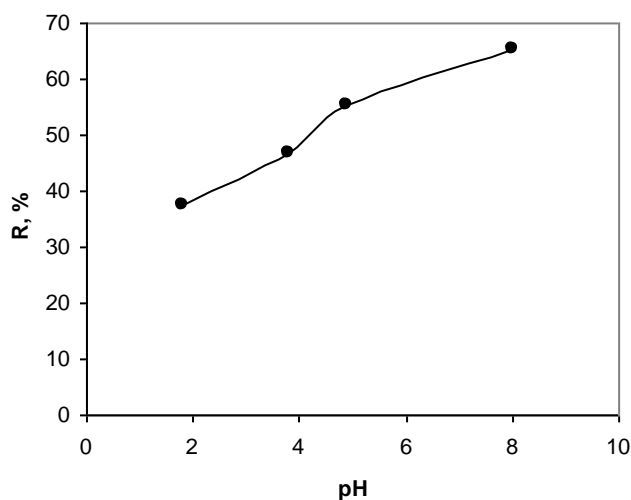
3. RESULTS AND DISCUSSION

The organic reagents in molecular form, particularly 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ), are strongly retained from neutral solutions on hydrophobic supports, such as Purasorb. The content in 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline of the impregnated support is of 0.1 mmol/g. The 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline loaded Purasorb behaves as a chelating resin; the ligand forms with divalent metals 1:1 and 1:2 metal-ligand complexes with relatively high stability. The Ni(II) batch sorption on Purasorb loaded with 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline under the influence of some experimental factors (amount of methanol and solution pH, the phases contact time, metal ion concentration and temperature) has been investigated in order to examine the basic behavior of the Purasorb - 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline chelating system.

The preliminary experiments showed that the formation of Ni(II) - 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline complex on the impregnated Purasorb is favored by the methanol presence in the solution (> 20% v/v); the major influence of methanol is to promote the solvation and swelling of the resin.

Deoarece 5,7-dibrom-8-hidroxicinolina acționează ca un acid slab în timpul sorbției, pH-ul are un efect important asupra caracteristicilor sale de reacție. Rezultatele sorbției Ni(II) din soluții cu diferite valori ale pH-ului, la o concentrație a Ni (II) de 28,7 mg/l și o doză de sorbent impregnat de 4g/l confirmă acest fapt (**Figura 1**).

Pe măsură ce pH-ul crește, cu atât mai mare este procentul de reținere a Ni(II); la pH ridicat, 5,7-dibrom-8-hidroxicinolina este transformată în anioni chinolinat care reacționează foarte eficient. În tampon amoniacal, gradul de reținere este mai mic decât în tamponul borat, această comportare fiind explicată pe baza tendinței Ni(II) de a forma complecși stabili cu amoniacul.

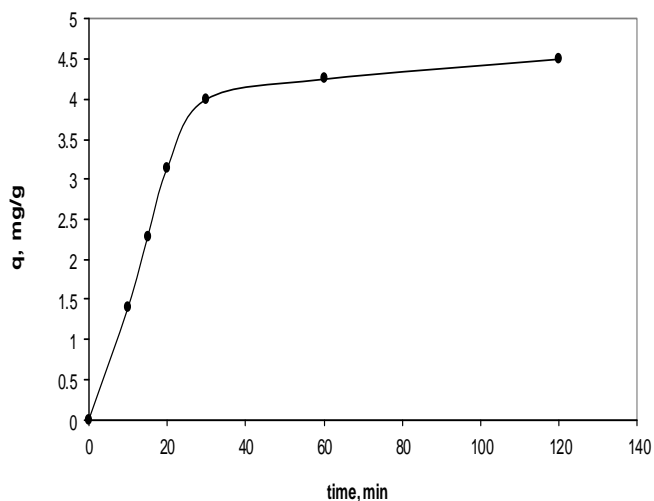


The following determinations were carried out in the 4:1 water: methanol mixtures.

*Because 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline acts as a weak acid during sorption, the pH has a significant effect on its reaction characteristics. The results of Ni(II) sorption from solutions with various pH values, a Ni(II) concentration of 28.7 mg/l and impregnated sorbent concentration of 4g/l confirm this fact (**Figure 1**). As pH increases, the higher is the Ni(II) recovery yield; at high pH, the 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline is converted in quinolinat anion which reacts very efficient. In ammonia buffer the retention degree is lower as in borate buffer, this behavior being explained on the basis of Ni(II) trends to form stable complexes with ammonia.*

Fig. 1. Efectul pH-ului soluției asupra sorbției de Ni(II) pe Purasorb impregnat cu 5,7-dibrom-8-hidroxicinolină
Effect of solution pH on the Ni(II) sorption by 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline impregnated Purasorb

Experimentele efectuate în soluții apoase-metanolice (4:1) de pH = 2 cu o concentrație inițială a Ni(II) de 28,7 mg/l au indicat că pentru atingerea echilibrului este suficient un timp de contact de 60 minute (**Figura 2**), care este convenabil pentru operare în sisteme dinamice de sorbție.



*The experiments carried out in aqueous-methanolic (4:1) solutions of pH = 2 with an Ni(II) initial concentration of 28.7 mg/l indicated a sufficient phases contact time of 60 minutes to reach equilibrium (**Figure 2**), convenient for the operation in dynamic sorption systems.*

Fig. 2. Efectul timpului de contact asupra sorbției Ni(II) pe Purasorb impregnat cu 5,7-dibrom-8-hidroxicinolină
Effect of contact time on Ni(II) sorption onto 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline impregnated Purasorb

Cantitatea de Ni(II) reținută pe Purasorb impregnat cu 5,7-dibrom-8-hidroxicinolină a crescut odată cu creșterea concentrației sale în faza lichidă, dar procentul de reținere a scăzut, probabil datorită cantității insuficiente de 5,7-dibrom-8-hidroxicinolină necesară formării chelatului Ni(II) (**Figura 3**).

Cu toate acestea, sorbentul impregnat a prezentat o capacitate de sorbție mai ridicată datorită contribuției semnificative a suportului Purasorb în reținerea fizică a speciilor neutre de NiCl₂ existente în medii de acid clorhidric de pH = 2 - 3 (experimentele pe suport neimpregnat au indicat un grad de reținere a Ni(II) de circa 20%)

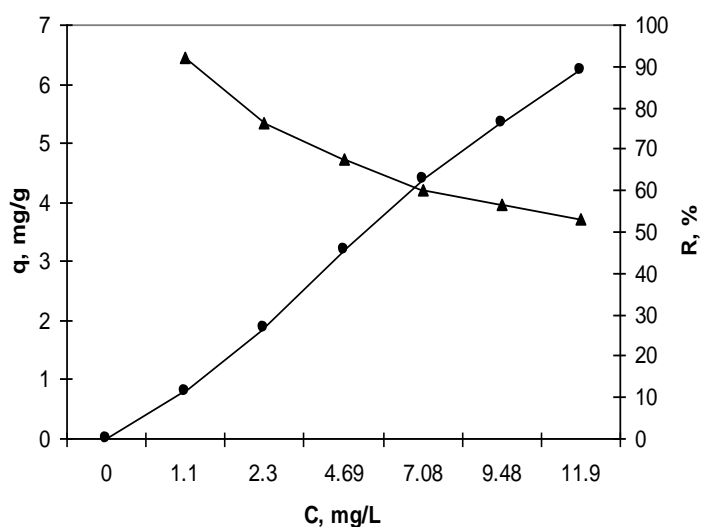


Fig. 3. Efectul concentrației inițiale a Ni(II) asupra sorbției pe Purasorb impregnat cu 5,7-dibrom-8-hidroxicinolină
Effect of the initial Ni(II) concentration on its sorption onto 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline loaded Purasorb

Experimentele de sorbție de echilibru au fost realizate în soluții apoase - metanolice (4:1) la pH = 2, timp de contact de 4 ore și cantități crescătoare de Ni(II) în soluția inițială.

Aceste date de sorbție sunt reprezentate grafic în funcție de concentrația de echilibru în **Figura 4**.

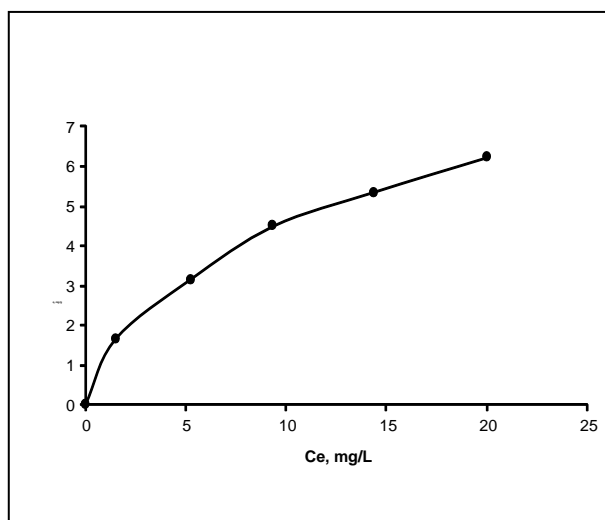


Fig. 4. Izoterma de sorbție a Ni(II) pe Purasorb impregnat cu 5,7-dibrom-8-hidroxicinolină
Isotherm of Ni(II) sorption on Purasorb loaded with 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline

*The amount of Ni(II) retained on the 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline loaded Purasorb increased as its concentration in the liquid phase increased, but the recovery yield decreased, probably due to the insufficient quantity of 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline to form Ni(II) - chelate (**Figure 3**).*

However, the impregnated sorbent exhibits higher sorption capacity due to the large contribution of Purasorb support in physical retention on neutral species NiCl₂ existing in acidic hydrochloric media of pH = 2 - 3 (experiments on non - loaded support indicated a Ni(II) recovery yield of about 20%).

Equilibrium sorption experiments were performed in aqueous - methanolic solutions (4:1) at pH = 2, contacting time of 4 hours and increasing amounts of Ni(II) in initial solution.

*These sorption data are plotted against equilibrium concentration in **Figure 4**.*

Datele privind echilibrul de sorbție din **Figura 4** sunt corelate foarte bine cu izoterma Langmuir, obținându-se coeficientul de corelație $R^2 = 0,9893$. Parametri q_0 și K_L , care reprezintă capacitatea de saturație (mmol metal/g rășină uscată) și, respectiv constanta de legare prin sorbție (l/mol), au fost determinate utilizând ecuația Langmuir liniarizată:

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{q_0} c + \frac{1}{K_L q_0}$$

Unde:

q - este sorbția de echilibru (mmol de Ni(II)/g de Purasorb impregnat);

c - este concentrația Ni(II) în soluție la echilibru (mmol/l).

Valorile parametrilor Langmuir, determinate prin metoda celor mai mici pătrate se potrivesc cu datele de sorbție din **Figura 4** ($y = 13,411x + 0,8278$), de unde $q_0 = 0,0722$ mmol/g și $K_L = 1000,87$ l/mol. Cantitatea maximă sorbită de Ni(II) corespunde unei acoperiri complete în monostrat. Datorită tendinței Ni(II) de a forma bis chelați s-a presupus că sunt prezenți acești complecși, deși nici prezența complecșilor 1:1 și nici adsorbția fizică a clorocomplecșilor moleculari nu pot fi neglijate.

Mai mult decât atât, o mare parte din cantitatea adsorbită de 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină rezidă în regiunile interioare ale polimerului poros, care sunt inaccesibile ionilor metalici solvatați voluminoși sau clorocomplecșilor. Afinitatea pentru sorbție, reflectată în valoarea K_L , reprezintă tăria legăturii grupărilor de 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină cu ioni de Ni(II), confirmând reacția de complexare. Pe baza constantei K_L , a fost calculată, cu ajutorul relațiilor uzuale, mărimea termodinamică ΔG , ca fiind de - 11,31 kJ/mol; valoarea negativă a variației energiei libere indică o reacție endotermă și o selectivitate sporită a suportului impregnat cu 5,7-dibrom-8-hidroxichinolină pentru ionii de Ni(II).

De asemenea, s-a stabilit că, creșterea temperaturii soluțiilor tinde să crească capacitatea maximă de sorbție a Ni(II) (**Tabelul 2**).

Tabelul 2. Efectul temperaturii asupra sorbției Ni(II) prin sorbentul impregnat studiat

Table 2. Effect of temperature on Ni(II) sorption by the impregnated sorbent under study

Temperature [°C]	Ni(II) sorbed [mmol/g]	Retention [%]
4	0.0213	33.5
25	0.0390	55
45	0.0526	73
60	0.0620	95

The equilibrium sorption data in **Figure 4** fitted well to the Langmuir isotherm, yielding correlation coefficient $R^2 = 0.9893$.

The parameters q_0 and K_L , representing the saturation capacity (mmol metal/g dry resin) and sorption binding constant (l/mol) respectively, were determined by using the Langmuir linearised equation:

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{q_0} c + \frac{1}{K_L q_0}$$

Where:

q - is the equilibrium sorption (mmol of Ni(II)/g of impregnated Purasorb);

c - is the equilibrium Ni(II) concentration in solution (mmol/l).

The values of Langmuir parameters determined by least squares fit of the sorption data in **Figure 4** ($y = 13.411x + 0.8278$) were of $q_0 = 0.0722$ mmol/g and $K_L = 1000.87$ l/mol. The maximum amount of Ni(II) sorbed corresponds to a complete monolayer coverage. Owing to the tendency of Ni(II) to form bis chelates it was assumed that these complexes are present, but neither complexes 1:1 as well as the physical sorption of molecular chlorocomplexes are not negligible.

Furthermore, much of the adsorbed 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline resides within inner regions of the porous polymer which are inaccessible to bulky solvated or chlorocomplexed metal ion. The sorption affinity, represented by the K_L value, reflects the binding strength of 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline groups with Ni(II) ions, confirming the complexation reaction. On the basis of the sorption binding constant, the thermodynamic quantity ΔG was calculated by means of usual relation, the result being of - 11.31 kJ/mol; the negative value of free energy change shows an endothermic reaction and an enhanced selectivity of the 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline loaded support for Ni(II) ions.

It was also established that the temperature solutions increasing tends to increase the maximum capacity of Ni(II) sorption (**Table 2**).

Această tendință indică o chemisorpție de Ni(II) pe Purasorb impregnat cu 5,7-dibrom-8-hidroxi-chinolină (reținerea are loc printr-un mecanism de complexare).

This trend indicates a chemisorption of Ni(II) on Purasorb impregnated with 5.7-dibromo-8-hydroxy-quinoline (the retention takes place by a complexation mechanism).

4. CONCLUZII

Rezultatele experimentale privind sorbția ionilor de Ni(II) pe sorbentul Purasorb 5,7-dibrom-8-hidroxi-chinolină conduc la următoarele concluzii:

1. Prin impregnarea cu 5,7-dibromo-8-hidroxi-chinolină a suportului polimeric nepolar Purasorb a fost obținut un sorbent chelatizant cu selectivitate față de Ni(II).
2. Sorbția Ni(II) este favorizată de prezența a minimum 20% metanol în soluție și crește odată cu creșterea pH-ului.
3. Echilibrul de sorbție a Ni(II) este atins după un timp de contact de minim 30 minute.
4. Echilibrul de sorbție este bine descris prin izoterma Langmuir.
5. Valorile constantei K_L și a variației energiei libere arată un mecanism de sorbție a Ni(II) prin complexare, care este favorizată de creșterea temperaturii.

4. CONCLUSIONS

The experimental results concerning the sorption behavior of Ni(II) ions on Purasorb 5.7-dibromo-8-hydroxyquinoline chelating system leads to the following conclusions:

1. *By impregnation with 5.7-dibromo-8-hydroxy-quinoline of the polymeric non - polar support, a chelating sorbent with selectivity against Ni(II) was prepared.*
2. *The Ni(II) sorption is favored by the presence of minimum 20% methanol in solution and increases with increase of pH.*
3. *The equilibrium of Ni(II) sorption is reaching after the contacting time of minimum 30 minutes.*
4. *The parameter monolayer isotherm of the Langmuir is adequate for describing the isotherm data.*
5. *The values of binding energy and free energy change show a complexation mechanism of Ni(II) sorption, facilitated by higher temperature.*

BIBLIOGRAFIE / REFERENCES

- [1] **F. GONEN, D.S. SERIN** - *Adsorption study on orange peel. Removal of Ni(II) from aqueous solutions*, Afr. J. Biotechnol. 11(2010), 1250-1258.
- [2] **S. GHAZY, A. EI-ASMY, A.M. EI-NOKRASHY** - *Batch removal of nickel by eggshell as a low-cost sorbent*, Int. J. Ind. Chem. 2(2011), 242-252.
- [3] **D. BILBA, D. BEJAN, L. TOFAN** - *Absorbanti de chelare în analize chimice anorganice*, Croatica Chemica Acta 71(1998), 155-178.
- [4] **R.A. BEAUVAIS, S.D. ALEXANDRATOS** - *Polymers-supported reagents for selective complexation of metal ions: an overview*, React. Funct. Polym. 36(1998), 113-123.
- [5] **B.C. MANDAL, A.K. DAS** - *Functionalized chelating resins for selective sorption of metal ions: an overview*, J. Indian Chem. Soc. 81(2004), 95-110.
- [6] **S.D. ALEXANDRATOS** - *Ion exchange resins: a retrospective from industrial and engineering chemical research*, Ind. Eng. Chem. Res. 48(2009), 388-398.
- [7] **G.V. MYASOEDOVA, S.B. SAVVIN, E. BLASIUS** - *Chelating sorbents in analytical chemistry*, Crit. Rev. Anal. Chem. 17(1986), 1-63.

- [8] **I. NARIN, M. SOYLAK, K. KAYAKIRILMAZ , L. ELCI, M. DOGAN** - Preparation of a chelating resin by immobilizing 1 - (2 - Pyridylazo) - 2 - Naphtol on Amberlite XAD - 16 and its applications of solid - phase extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Cr(III) in natural water samples, Anal. Lett. 36(2003), 641-658.
- [9] **M.S. HOSSEINI, M.HOSSEINI, A. HOSSEINI-BANDEGHARARI** - Solvent impregnated resin containing Quinizarin: preparation and application to batch - mode separation of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Zn(II) in aqueous media prior to the determination by FAAS, Sep. Sci. Technol. 42(2007), 3465-3480.
- [10] **O. HAZER, S. KARTAL, S. TOKAHOGLU** - Atomic absorption spectrophotometric determination of Cd(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) ions in water, fertilizer and tea Samples after preconcentration on Amberlite XAD - 1180 loaded 1- (2 - Pyridylazo) - 2 - Naphtol, J. Anal. Chem. 64(2009), 609-614.
- [11] **V. THHARANITHARAN, K. SRINIVASAN** - Removal of Ni(II) from water and wastewater using modified Duolite XAD - 761 resin, Indian J. Chem. Technol. 16(2009) 245-253.
- [12] **M. HOSEIN, N. DALAL, A. KARIMI, K. DASTAURA** - Solid - phase extraction of copper, nickel and cobalt in water samples using surfactant coated alumina modified with Indane - 1,2,3 - Trione - 1,2 - Dioxime and determination by FAAS, Turk. J. Chem. 34(2010), 805-810.
- [12] **S. MURTHY, R. MARRAYA** - Studies on the removal of heavy metal ions from industrial effluents using Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate loaded polyurethane foams, World. Appl. Sci. J. 12(2011), 358-363.
- [12] **H. FILIK** - Metal ion preconcentration with Amberlite XAD-2 functionalized with 5-palmitoyl-8-hydroxyquinoline and its analytical applications, Anal. Lett. 35(2002), 881-894.
- [12] **H. TIAN, X. CHIANG, Z. HU, K. YANG, Q. HE, L. ZHANG, Z. TU** - Activated carbon modified with 4-(8-hydroxyquinoline-azo) benzamide for selective solid - phase extraction and preconcentration of trace lead from environmental samples, Microchim. Acta 171(2010), 22-225.
- [12] **D. BILBA, Carmen PĂDURARU, Lavinia TOFAN** - Schimbător de anioni macroporoși Purolite A - 500 încărcat cu Ferron pentru recuperarea de paladiu (II), J. Iran. Chem. Soc. 7(2010), 608-614.
- [12] **A.O. ALSUHAMI, T. MCCREADY** - Rapid immobilization of -8-hydroxyquinoline onto silica materials and its application for on - line solid - phase extraction of transition metals from environmental samples before ICP - OES determination, Global Nest J. 14(2012), 55-65.
- [12] **V.R. DOSS, S.P. KODOLIKAR** - A comparative study of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid and its 7-nitro derivative loaded on F-400 granular activated carbon for removal of copper ions from aqueous solutions, Int. J. Environ. Sci. 3(2013), 2048-2067.
- [12] **V.R. DOSS, S.P. KODOLIKAR** - A comparative study of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid and its 7-nitro derivative loaded on F-400 granular activated carbon for removal of copper ions from aqueous solutions, Int. J. Environ. Sci. 3(2013), 2048-2067.
- [12] **Carmen PĂDURARU, D. BILBA, I. SARGHIE, Lavinia TOFAN** - Adsorbția de paladiu (II) cu suport Purasob impregnat cu bromoxină, Analele Științifice ale Universității "Al. I. Cuza", din Iași - Seria Chimie, X(2002), 213-218.