

(19) REPUBLIKA SRBIJA (12) **Prijava patenta** (11) **P-2019/0958 A2**



ZAVOD ZA
INTELEKTUALNU SVOJINU
BEOGRAD

(51) Int. Cl.
C02F 1/62 (2006.01)
C02F 1/00 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/64 (2006.01)
C08F 2/04 (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01)
C08F 2/10 (2006.01)
C08F 2/16 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)

(21) Broj prijave: **P-2019/0958**
(22) Datum podnošenja prijave: **23.07.2019.**
(43) Datum objavljivanja prijave: **29.11.2019.**

(73) Podnosilac prijave patenta:
**UNIVERZITET U NIŠU,
TEHNOLOŠKI FAKULTET,
Bulevar oslobođenja 124,
16000 Leskovac, RS**

(72) Pronalazači:
**ILIĆ-STOJANOVIĆ, Snežana;
ZDRAVKOVIĆ, Aleksandar;
NIKOLIĆ, Ljubiša;
UROŠEVIĆ, Maja;
NIKOLIĆ Vesna**

(54) Naziv pronalaska: **TERMO- I PH-OSETLJIVI HIDROGELOVI KAO ADSORBENTI JONA TEŠKIH METALA**

(57) Apstrakt:

Pronalazak je iz oblasti polimernih proizvoda i odnosi se na novu primenu kopolimernih termo- i pH- osetljivih hidrogelova na bazi N-izopropilakrilamida i metakrilne kiseline kao adsorbenta jona teških metala iz vodenih rastvora, prvenstveno mangana(II), hroma(VI) i/ili olova(II). Prednosti primene hidrogelova poli(N-izopropilakrilamid-ko-metakrilna kiselina) u ovom pronalasku su visok kapacitet adsorpcije jona teških metala, veća efikasnost i ponovna upotreba hidrogelova.

P-2019/0958 A2

TERMO-I pH- OSETLJIVI HIDROGELOVI KAO ADSORBENTI JONA TEŠKIH METALA

OBLAST TEHNIKE

Predmetni pronalazak se odnosi na novi postupak primene termo- i pH- osetljivih kopolimernih hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-metakrilna kiselina), p(NIPAM/MAC). za adsorpciju jona teških metala iz rastvora.

TEHNIČKI PROBLEM

Tehnički problemi koji se javljaju primenom konvencionalnih tehnika za uklanjanje teških metala iz vode su niska efikasnost, duže vreme trajanja procesa i potrošnja velike količine energije. Nedostaci primene navedenih tehnika hemijske precipitacije, filtracije, ultrafiltracije, oksidacije, ekstrakcije rastvaračem, elektrolize, reverzne osmoze i jonske izmene za adsorpciju teških metala iz rastvora mogu da se prevaziđu primenom hidrogelova osetljivih na stimulanse promene temperature i pH vrednosti, sintetisanih od monomera *N*-izopropilakrilamida i metakrilne kiseline. Primena hidrogelova p(NIPAM/MAC) prema predmetnom pronalasku je efikasna i omogućuje visoki kapacitet adsorpcije teških metala, prvenstveno mangana(II), hroma(VI) i/ili olova(II) jona i višestruko korišćenje hidrogelova za navedenu primenu.

STANJE TEHNIKE

Adsorpcija predstavlja obogaćenje površine čvrste supstance hemijskim vrstama (molekula, atoma, jona) iz tečne faze. Adsorpcija, prema Ruthven-u, predstavlja akumulaciju rastvorene supstance iz gasne ili tečne faze (adsorptiv) na površinu tečnosti ili čvrste materije (adsorbent) u obliku filma. Adsorbovana rastvorena supstanca na površinu tečnosti ili čvrste materije se naziva adsorbatom (Bandosz TJ. Activated carbon surfaces in environmental remediation. (2006) Oxford: Elsevier; Li Q et al. Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite. *Chem. Eng. J.* **158**(3) (2010) 489-497; Ruthven DM. Principles of adsorption & adsorption processes. (1984). Hoboken. NJ. USA: Wiley; Webb PA. Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis (2003) MIC Technical Publications, Norcross, Georgia; Worch E. Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling (2012). Berlin, Germany: Degruyter). Proces adsorpcije je u tretmanu voda efikasan način uklanjanja različitih hemijskih vrsta. Promenom svojstava tečne faze (koncentracija, temperatura, pH) adsorbovane hemijske vrste mogu se osloboditi sa površine i ponovo vratiti u tečnu fazu, a ovaj reverzni proces predstavlja desorpciju.

Adsorpcija teških metala iz vodenih rastvora hidrogelovima zavisi od površinske morfologije adsorbenta, temperature, pH vrednosti, kontaktnog vremena i početne koncentracije adsorbata (Al-qudah YHF et al. Radiation crosslinked poly(vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* **7**(2) (2014). 135-145). Mehanizmi interakcije katjona teškog metala sa hidrogelovima pri postupku sorpcije su: elektrostatičko privlačenje, obrazovanje helata i jonska izmena (Wu N and Li. Z. Synthesis and characterization of poly (HEA/MALA) hydrogel and its application in removal of heavy metal ions from water. *Chem. Eng. J.* **215-216** (2013) 894-902). Pretpostavka je da se mehanizam uklanjanja jona metala hidrogelovima može objasniti i fizičkom sorpcijom (Lo IMC et al. Combining material characterization with single and multi-oxyanion adsorption for mechanistic study of chromate removal by cationic hydrogel. *J. Environ. Sci.* **23**(6) (2011) 1004-1010). Hidrogelovi mogu da obrazuju helate sa jonima metala, jer se ponašaju kao Luisove baze (ligandi). Elektron donori u strukturi hidrogelova su atomi N, S, O i P tj. funkcionalne grupe kao npr. amino, amidna, hidroksilna, karboksilna i sulfonska grupa. (Ju XJ et al. Novel heavy-metal adsorption material: ion-recognition P(NIPAM-co-BCAm) hydrogels for removal of lead (II) ions. *J. Hazard. Mater.* **167**(1-3) (2009) 114-118; Warshawsky A. In: Streat M, Naden D (eds.). Ion exchange and sorption

processes in hydrometallurgy, *Critical Reports on Applied Chemistry* (1987). Vol 15. New York: John Wiley and Sons. pp. 166-225). U radu Irani i sardnika predloženi mehanizmi adsorpcije za uklanjanje Pb(II) jona iz vodenih rastvora kompozitnim hidrogelom na bazi polietilena male gustine. AAC, skroba i organo-montmorionita su elektrostatičko privlačenje, heliranje i jonska izmena. (Irani M et al. Synthesis of linear low-density polyethylene-g-poly(acrylic acid)-co-starch/organo-montmorillonite hydrogel composite as an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions. *J. Environ. Sci.* **27** (2015) 9-20).

Voda se kontaminira teškim metalima (najviše olovom, hromom, gvožđem i manganom) tokom metalurških procesa, pri proizvodnji baterija, municije, keramike, boja i kože (Ghaedi M et al. Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt, lead, and iron content using a surfactant-coated alumina. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**(3) (2006) 432-436; Nassar MM. Adsorption of Fe³⁺ and Mn²⁺ from ground water onto maize cobs using batch adsorber and fixed bed column. *Separ. Sci. Technol.* **41**(5) (2006) 943-959; Jamali MK et al. Heavy metal contents of vegetables grown in soil, irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Pakistan, using ultrasonic assisted pseudo-digestion. *J. Agron. Crop. Sci.* **193**(3) (2007) 218-228).

Jedinjenja hroma su stabilna u trovalentnom obliku, Cr(III), i nalaze se prirodi u rudama poput ferohromita (FeCr₂O₄). Šestovalentni hrom, Cr(VI), je nestabilniji od trovalentnog, zagaduje životnu sredinu i ima kancerogeno, mutageno i teratogeno delovanje na ljude i životinje (Arandelović M i Jovanović J. *Medicina rada.* (2009) Medicinski fakultet, Univerzitet u Nišu; Jacobs JA and Testa SM. In: Guertin J, Jacobs JA, Avakian CP (eds.). *Chromium (VI) Handbook.* (2005). Boca Raton, FL; CRC Press. pp. 1-22; Patlolla AK et al. Oxidative stress, DNA damage, and antioxidant enzyme activity induced by hexavalent chromium in Sprague-Dawley rats. *Environ. Toxicol.* **24**(1) (2009) 66-73). Udisanje šestovalentnog hroma kod ljudi može izazvati iritaciju sluzokože i čir nosa (Tchounwou PB et al. In: Luch A (ed.). *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, Experientia Supplementum,* (2012). Vol. 101. Berlin: Springer. pp. 133-164). U slučaju hroničnog trovanja najčešće posledice su: alergijski dermatitis, astma, hepatitis i tumor pluća i digestivnog trakta (Kaufman DB. Acute potassium dichromate poisoning in man. *Am. J. Dis. Child.* **119** (1970) 374-376; Smith RG. In: Lec DHK (ed.). *Metallic Contaminants and Human Health.* (1972). New York: Academic Press. pp. 139-162). Ekotoksičnost Cr(VI) ogleda se u ispoljavanju negativnog efekta na biljke, vodene životinje i mikroorganizme (Shanker AK et al. Chromium toxicity in plants. *Environ. Int.* **31**(5) (2005) 739-753, Velma V et al. Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: a critical review. *Rev. Environ. Health* **24**(2) (2009) 129-145; Petrilli

FL and De Flora S. Toxicity and mutagenicity of hexavalent chromium on *Salmonella typhimurium*. *Appl. Environ. Microbiol.* **33**(4) (1977) 805-809).

Mangan je metal neophodan za normalno funkcionisanje nervnog sistema. pravilan razvoj kostiju, za metabolizam energije, aktiviranje metaloenzima i kao antioksidant (Wedler FC. In: Klimis-Tavantzis DJ (ed.). *Manganese in health and disease*. (1994). Boca Raton. LA: CRC Press. pp. 1-36). U ljudskom mozgu povećana koncentracija mangana uzrokuje neurološke poremećaje slične Parkinsonovoj bolesti. Visoke koncentracije mangana kod sisara utiču na DNK oštećenja i izaziva mutacije u ćelijama, toksične su za embrion i fetus sisara (Gerber GB et al. *Carcinogenicity and teratogenicity of manganese compounds*. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **42**(1) (2002) 25-34; Takeda A. *Manganese action in brain function*. *Brain. Res. Rev.* **41**(1) (2003) 79-87). Mangan toksično deluje na kaspijsku belu ribu (Zahedi S et al. *Acute toxicity and accumulation of iron, manganese and, aluminum in Caspian kutum Fish (*Ruiilus kutum*)*. *Iran. J. Toxicol.* **8**(24) (2014) 1028-1033), a kod algi, prvenstveno plavo-zelenih, uzrokuje nedostatak gvožđa i dovodi do inhibicije sinteze hlorofila (Csatorday K et al. *Mn²⁺ and Co²⁺ toxicity in chlorophyll biosynthesis*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **81** (1984) 476-478).

Olovo se u prirodi retko nalazi u elementarnom obliku, već pretežno u dvovalentnom obliku. Pb(II), kao sulfidna, karbonatna i sulfatna ruda: galenit (PbS), ceruzit (PbCO₃) i anglezit (PbSO₄) (Flora G et al. *Toxicity of lead: a review with recent updates*. *Interdiscip. Toxicol.* **5**(2) (2012) 47-58; Tchounwou PB et al. In: Luch A (ed.). *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. *Experientia Supplementum*, (2012). Vol. 101. Berlin: Springer. pp. 133-164). Odrasle osobe apsorbuju preko vode za piće od 35 do 50% olova, dok stepen apsorpcije za decu može biti veći čak i od 50%. Prvenstveno se deponuje u kostima, a u manjem procentu u mekim tkivima: bubregu, jetri, plućima i slezini (Arandelović M i Jovanović J., *Medicina rada*. Niš: Medicinski fakultet. Univerzitet u Nišu; Flora SJS et al. In: Cascas SB, Sordo J (eds.). *Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impacts and Health Effects*. (2006). Netherlands: Elsevier Publication. pp. 158-228). Toksični efekti olova na centralni nervni sistem su izraženiji kod dece za razliku od odraslih, gde teški metal toksično deluje prvenstveno na periferni nervni sistem (Hubicki Z and Kolodyńska D. In: Mayfield C (ed.). *Techniques in Ion Exchange*. (2018). New York: University Publications. pp. 235-282). Izloženost olovu dovodi do raznih štetnih efekata na urinarni i hematopoetski sistem usled povećanog oksidativnog stresa. Vezivanjem olova za sulfhidrilne i amidne grupe enzima, menja njihovu strukturu i time smanjuje aktivnost (Flora SJS et al. *Response of lead-induced oxidative stress and alterations in biogenic amines in different rat brain regions to*

combined administration of DMSA and MiADMSA. *Chem. Biol. Interact.* 170(3) (2007) 209-220). Povećane količine olova kod biljaka dovode do hloroze (gubitak zelene boje lišća usled nemogućnosti biljke da sintetiše hlorofil), tamnjenja korenovog sistema i otežanog razvoja same biljke. Inhibira sintezu hlorofila i dovodi do poremećaja apsorbovanja vode i ishrane biljke mineralima (Sharma P and Dubey RS. Lead toxicity in plants. *Braz. J. Plant. Physiol* 17(1) (2005) 35-52).

Adsorpcija Cu(II) jona ispitivana je primenom mikro i nanočestica poli(*N*-izopropilakrilamid-&o-metakrilna kiselina) (Wu Q and Tian P. Adsorption of Cu²⁺ ions with poly(*iV*-isopropylacrylamide-*co*-methacrylic acid) micro/nanoparticles. *J Appl. Polym. Sci.* 109(6) (2008) 3470-3476). Katjon Cu(II) može da se koordinativno veže za dve karboksilne grupe mikro- i nanočestica p(NIPAM/MAc), a dva katjona bakra mogu da se vežu sa četiri karboksilne grupe pri čemu se gradi "interlocking" struktura helatnog kompleksa. Hu i Zhang su koristili termo- i pH- osetljiv mikrogel na bazi NIPAM-a, metakrilne kiseline i cirkonijum-dioksida za adsorpciju i razdvajanje proteina (CN 101704925).

Zdravković i saradnici su ispitivali adsorpcionu sposobnost temperaturno-osetljivih hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid)-a, p(NIPAM)-a, kao i pH i termo- osetljivih hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-&o-akrilna kiselina), p(NIPAM/AAc), za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora. Hidrogelovi su našli primenu u adsorpciji Cr(VI), Mn(II), Pb(II) i Fe(III) jona iz vodenih rastvora (RS-P-2017/0106; P-2016/1203; Zdravković A et al, The removal of heavy metal ions from aqueous solutions by hydrogels based on *N*-isopropylacrylamide and acrylic acid. *Polym. Bull.* 75(10) (2018) 4797-4821).

Primena temperaturno i pH osetljivih hidrogelova p(NIPAM/MAc) kao adsorbentnih materijala za adsorpciju teških metala je veoma malo ispitivana, što je bio motiv da se ispituju i njihova adsorpciona svojstva. U dostupnoj literaturi nisu pronađeni podaci o adsorpciji Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora hidrogelovima p(NIPAM/MAc). Predmetnim pronalaskom rešava se problem uklanjanja jona teških metala iz rastvora, prvenstveno mangana, hroma, olova i gvožđa, primenom hidrogelova p(NIPAM/MAc).

OPIS PRONALASKA SA PRIMERIMA IZVOĐENJA

Hidrogelovi poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-metakrilna kiselina) kao adsorbenti jona teških metala

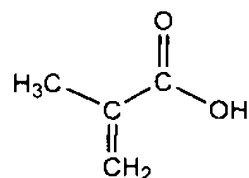
Predmetni pronalazak odnosi se na postupak sinteze poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-metakrilna kiselina), p(NIPAM/MAc), kopolimernih hidrogelova osetljivih na promene temperature i pH vrednosti i njihovu primenu za adsorpciju teških metala, prvenstveno mangana, hroma, i olova iz vodenih rastvora. Predmetni pronalazak omogućava rešavanje nedostataka konvencionalnih tehnika za uklanjanje teških metala iz rastvora. Ispitivanja svojstava p(NIPAM/MAc) hidrogelova za adsorpciju jona teških metala obuhvatila su primenu sledećih metoda: optičke emisije spektrometrije sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES), infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i energetske disperzivne spektroskopije X-zracima (EDX). Prema predmetnom pronalasku kopolimerni hidrogelovi p(NIPAM/MAc) pokazuju neočekivano visok kapacitet adsorpcije teških metala. bolju efikasnost i mogućnost ponovne upotrebe hidrogelova nakon adsorpcije.

Sinteza kopolimernih hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-metakrilna kiselina)

Radikalnom polimerizacijom monomera *N*-izopropilakrilamida, strukturne formule I

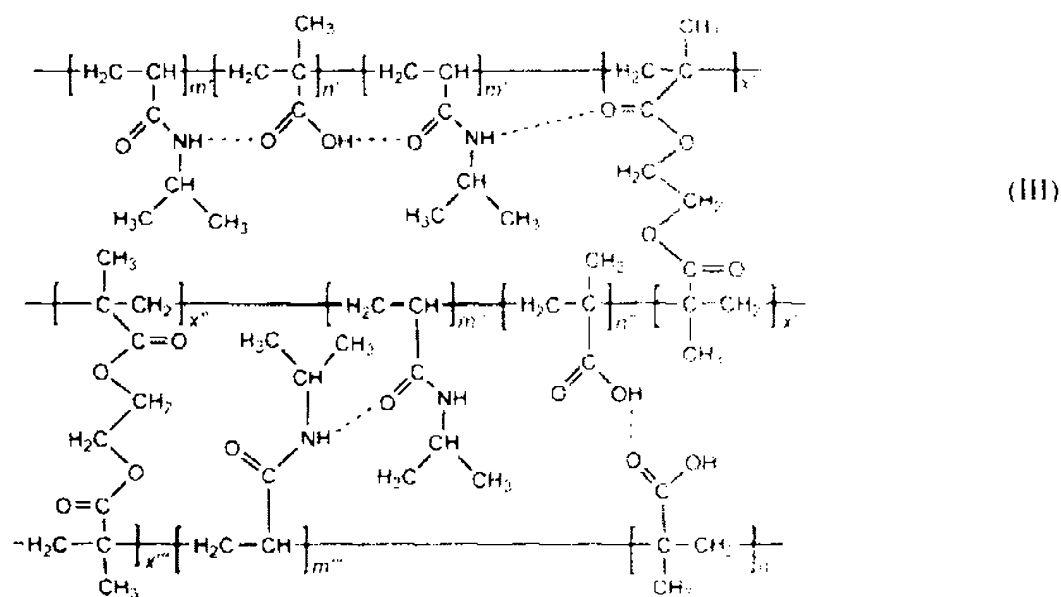
(I)

i metakrilne kiseline, MAc, strukturne formule II,



(II)

u opsegu od 0,01 do 50 mol%, prvenstveno 5 do 15 mol%, računato u odnosu na količinu NIPAM-a. uz upotrebu adekvatnih umreživača i inicijatora, sintetisana je serija hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-metakrilna kiselina), potencijalne strukturne formule III:



Umrežavanje kopolimera p(NIPAM/MAc), strukturne formule III, vršeno je primenom umreživača kao što su: *N,N*-metilen-bis(akrilamid), *N,N'*-etilen-bis(akrilamid).

etilenglikoldimetakrilat ili divinilbenzen u opsegu 0,1-10 mol%, prvenstveno u opsegu 1-3 mol%. u odnosu na količinu monomera. Iniciranje radikalne polimerizacije vršeno je jedinjenjima iz grupe peroksida, kao što su: benzoil-peroksid, *t*-butilperoktanoat, kumilhidroperoksid, dikumilperoksid, cikloheksil-hidroperoksid; ili persulfata, kao što su: kalijum persulfat, amonijum persulfat, natrijum metabisulfit, ili azo-jedinjenja, npr. 2,2'-azobis(2-metilpropionitril), ili redoks inicijatora za polimerizaciju u vodi (kalijum persulfat ili amonijum persulfat u kombinaciji sa kalijum metabisulfitom ili natrijum metabisulfitom), ili *N,N,N',N'*-tetrametilendiaminom. Nespareni elektron primarnog radikala reaguje sa elektronom suprotnog spina dvostruke veze monomera (NIPAM-a ili MAc) i dolazi do raskidanja slabije *n* veze (Stamenković et al. (2011). Hemija polimera. Leskovac: Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu). Rast polimernog lanca se odigrava raskidanjem nezasićenih veza vinil grupe monomera, dok se umrežavanje linearnih lanaca postiže preko dve vinil grupe umreživača. Rastvarač reakcione smeše je bio 1,4-dioksan, aceton, metanol, voda, ili etanol, prvenstveno metanol i aceton. Nakon rastvaranja reaktanta i homogenizacije, reakciona smeša je ubrizgana u staklene ampule, koje su nakon toga zatopljene. Iniciranje radikalne polimerizacije izvršeno je termički pri sledećem režimu zagrevanja: 20 do 40 min na temperaturi od 50 do 75 °C, 50 do 150 min na temperaturama od 75 do 85 °C i na 20 do 40 min na temperaturi od 85 do 95 °C. Dobijeni hidrogelovi p(NIPAM/MAc) su nakon hlađenja izdvojeni iz staklenih cevi, isečeni na tanke diskove prosečne debljine 2 mm. Verovatni raspored strukturnih monomera je proizvoljan

(statistički). U sintetisanim hidrogelovima (strukturna formula III) mogu se uspostaviti intramolekulske interakcije po tipu vodonične veze između amidnih funkcionalnih grupa monomera NIPAM-a i karboksilnih funkcionalnih grupa komonomera MAc. Vodonične veze mogu biti posledica interakcije OH grupe i protona karboksilnih grupa metakrilne kiseline ili NH i C=O grupa NIPAM-a, a imaju važnu ulogu pri bubrenju i kontrahovanju kopolimera u vodenom medijumu (Sun S et al. Spectral interpretation of thermally irreversible recovery of poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*- acrylic acid) hydrogel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13(11) (2011) 5061-5067). Sintetisani hidrogelovi p(NIPAM/MAc) su dovedeni u stanje kserogelova i čuvani u eksikatoru radi dalje karakterizacije i ispitivanja potencijalnih primena.

Karakterizacija hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-metakrilna kiselina)

FTIR spektroskopija

Hidrogelovi su usitnjeni u stanje praha na amalgamatoru (WIG-L-BVG. 31210-3A. USA). Tanke transparentne tablete su pripremljene od po 150 mg KBr (99%, Merck. Darmstadt. Germanv) i po 1 mg hidrogelova p(NIPAM/MAc) ili monomera NIPAM-a, vakuumiranjem i presovanjem pod pritiskom od oko 200 MPa. Tečni uzorci komonomera MAc i umreživača EGDM-a su snimani u obliku tankog filma između dve pločice od zink selenida (ZnSe). FTIR spektri su snimani u oblasti talasnih brojeva od 4000 do 400 cm⁻¹ na FTIR spektrofotometru Bomem Hartmann & Braun MB- series i obrađeni primenom softvera Win-Bomem Easy.

Na slici 1 prikazani su FTIR spektri monomera NIPAM-a, MAc, umreživača EGDM-a i sintetisanih kopolimera p(NIPAM/MAc), uzorci 95/5/1,5 i 90/10/1,5. U oznaci uzorka prvi broj predstavlja mol% NIPAM-a, drugi broj mol% MAc u odnosu na NIPAM, a treći mol% umreživača EGDM-a u odnosu na ukupnu količinu komonomera.

U FTIR spektru monomera NIPAM-a (slika 1a) postoji apsorpciona traka jakog intenziteta sa maksimumom na 3297 cm⁻¹ koja je rezultat N-H valencionih vibracija sekundarne amino grupe. $\nu(\text{N-H})$ (Kurečić M et al. UV polymerization of poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogel. *Mater. Technol.* 46(1) (2012) 87-91). U oblasti talasnih brojeva iznad 3000 cm⁻¹ karakteristična je i apsorpciona traka na 3072 cm⁻¹ koja se pripisuje asimetričnim vibracijama C-H veze iz vinilne grupe (CH=CH₂), $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$. Asimetrične i simetrične valencione vibracije C-H veze iz metil grupa daju trake sa maksimumima na 2971 i 2876 cm⁻¹, redom. Posledica vibriranja amidne grupe u

strukturi NIPAM-a su apsorpcione trake jakog intenziteta na 1658 cm^{-1} (amidna traka I) i 1550 cm^{-1} (amidna traka II), što je u skladu sa literaturnim podacima drugih autora (Saikia AK et al. Swelling dynamics of poly(NIPAM-co-AMPS) hydrogels synthesized using PEG as macroinitiator: effect of AMPS content. *J. Polym. Res.* 20 (2013) 1-9). Apsorpciona traka jakog intenziteta na 1619 cm^{-1} u FTIR spektru monomera (slika 1a) se pripisuje valencionim vibracijama dvostruke veze. $\nu(\text{C}=\text{C})$. (Jadhav SA et al. Synthesis of poly(N-isopropylacrylamide) by distillation precipitation polymerization and quantitative grafting on mesoporous silica. *J. Appl. Polym. Sci.* 133(44) (2016) 44181-44189). Deformacione vibracije C-H veza vinilnih grupa, $\delta(\text{C}=\text{H})$, daju trake na 1411 i 1246 cm^{-1} . U FTIR spektru NIPAM-a uočava se samo jedna apsorpciona traka od deformacionih vibracija C-H veze iz izopropil grupe, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, i to na 1368 cm^{-1} . Potvrdu postojanja izopropil grupe u strukturi monomera pružaju i apsorpcione trake na 1167 i 1130 cm^{-1} , kao i traka od asimetričnih deformacionih C-H vibracija u ravni $\text{CH}_3\text{-C}$ grupe na 1458 cm^{-1} .

Dobijeni FTIR spektar MAc (slika 1 b) je u skladu sa literaturno dostupnim spektrima (Arva A et al. Methacrylic acid-co-butylmethacrylate copolymers: design, characterization and evaluation as encapsulating material for colon targeted formulations. *Des. Monomers Polym.* 19(1) (2016). 34-46; Gupta NV and Shivakumar HG. Investigation of swelling behavior and mechanical properties of a pH-sensitive superporous hydrogel composite. *Iran. J. Pharm. Res.* 11(2) (2012) 481-493). U oblasti talasnih brojeva $2700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ spektar pokazuje široku traku od valencionih OH vibracija. $\nu(\text{OH})$. Rezultat valencionih i deformacionih vibracija C-H veze iz vinilne grupe jesu apsorpcione trake sa maksimumom na 3108 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{H})$), 1430 cm^{-1} ($\delta(\text{C}=\text{H})$ iz grupe CH_2) i 1204 cm^{-1} ($\delta(\text{C}=\text{H})$ iz CH grupe). Asimetrične valencione vibracije iz CH_3 i CH_2 grupe, $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$, daju apsorpcione trake na 2966 i 2929 cm^{-1} , redom. U FTIR spektru komonomera (slika 1b) postoji i apsorpciona traka jakog intenziteta sa maksimumom na 1698 cm^{-1} koja se pripisuje valencionim vibracijama $\text{C}=\text{O}$ grupe, $\nu(\text{C}=\text{O})$. Rezultat valencionih $\text{C}=\text{C}$ vibracija, $\nu(\text{C}=\text{C})$, je apsorpciona traka srednjeg intenziteta koja u FTIR spektru MAc (slika 1b) postoji sa maksimumom na 1634 cm^{-1} (Arya A et al. Methacrylic acid-co-butylmethacrylate copolymers: design, characterization and evaluation as encapsulating material for colon targeted formulations. *Des. Monomers Polym.* 19(1) (2016). 34-46). Apsorpciona traka sa maksimumom na 1300 cm^{-1} nastaje usled kuplovanja valencionih vibracija C-O veze, $\nu(\text{C}-\text{O})$, i deformacionih vibracija hidroksilne grupe. $\delta(\text{OH})$. Deformacione vibracije C-H veze, $\delta(\text{C}-\text{H})$, iz CH_3 grupe apsorbuju zračenje na 1454 cm^{-1} . Vibriranje veza vinilne grupe daje i najintenzivniju apsorpcionu traku u oblasti talasnih brojeva ispod 1000 cm^{-1} sa maksimumom na 947 cm^{-1} .

U FTIR spektru EGDM-a (slika 1c) u oblasti iznad 3000 cm^{-1} karakteristična je apsorpciona traka slabog intenziteta sa maksimumom na 3105 cm^{-1} koja odgovara valencionim vibracijama C-H veze vinilne grupe, $\nu(\text{C-H})$. Apсорpciona traka od valencionih vibracija C-O veze EGDM-a se javlja u oblasti talasnih brojeva od oko 1150 do 1180 cm^{-1} , što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u radu Ilić-Stojanović i saradnika (Ilić-Stojanović S et al, Synthesis and characterization of thermosensitive hydrogels and the investigation of modified release of ibuprofen. *Hem. Ind.* 67(6) (2013) 901-912). Karakteristične su i apsorpcione trake koje su rezultat valencionih vibracija keto grupe, $\nu(\text{C=O})$, na 1723 cm^{-1} i valencionih vibracija dvostruke veze, $\nu(\text{C=C})$, na 1636 cm^{-1} .

U FTIR spektrima kopolimera p(NIPAM/MAC), (slika 1d i e) prisustvo apsorpcionih traka jakog intenziteta sa maksimumima na oko 1547 cm^{-1} i 1650 cm^{-1} i u oblasti talasnih brojeva 3290 - 3320 cm^{-1} ukazuju na prisustvo C=O i N-H grupa NIPAM-a unutar strukture sintetisanih kopolimera. Apсорpciona traka od valencionih vibracija N-H veza, $\nu(\text{N-H})$, je pomeren za 15 jedinica ka višim talasnim brojevima u uzorku kopolimera 95/5/1,5 (slika 1d). odnosno za 3 jedinice ka nižim talasnim brojevima u uzorku 90/10/1,5 (slika 1e) u odnosu na položaj iste trake u FTIR spektru NIPAM-a (slika 1a). Na FTIR spektrima kopolimera javlja se i apsorpciona traka od valencionih vibracija OH grupe iz MAC, $\nu(\text{OH})$, sa znatnim pomeranjem ka većim talasnim brojevima (3000 - 3700 cm^{-1}). Apсорpciona traka koja se pripisuje valencionim vibracijama C=O veze MAC ili EGDM-a sa maksimumima na 1722 i 1713 cm^{-1} u FTIR spektrima kopolimera je takođe pomeren u odnosu na položaj traka u spektrima monomera (slika 1a) ili umreživača (slika 1c). Na osnovu pomeranja navedenih traka može se zaključiti da je moguća intramolekulska vodonična interakcija u kopolimeru između N-H grupe iz NIPAM-a i OH i C=O grupa iz MAC. U prilog konstataciji da N-H grupa iz NIPAM-a može učestvovati u vodoničnim interakcijama kao proton donorska grupa, ide i pomeranje apsorpcione amidne trake II. U kopolimeru i C=O grupa iz NIPAM-a može biti akceptor vodonika prilikom formiranja intramolekulskih interakcije po tipu vodonične veze. Rezultati FTIR analize pokazuju da inkorporirani umreživač može graditi vodonične veze preko C=O i C-O-C grupe sa proton donorskim N-H grupama NIPAM-a. Vezivanje monomera u reakciji polimerizacije je izvršeno raskidanjem dvostrukih C=C veza. Dokaz za to je odsustvo valencionih vibracija C=C veze i deformacionih vibracija vinilne grupe oba monomera (Farooqi ZH et al. Poly(*N*-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) microgel stabilized copper nanoparticles for catalytic reduction of nitrobenzene. *Mater Sci Poland* 33(3) (2015) 627-634.).

Difrakcija X-zraka (XRD)

Rendgenska difrakcija je izvršena je metodom difrakcije rendgenskih, X-zraka. Uzorci su samleveni u obliku praha i ispitivani na automatskom difraktometru za prah Phillips PW1030 sa monohromatskom CuK α radijacijom talasne dužine λ ,=0,154178 nm. Radni napon uređaja je iznosio 40 kV, a jačina struje 20 mA. Snimanje uzoraka je vršeno u opsegu od 3 - 48° sa korakom 0.05° i vremenom snimanja, τ = 5 s.

XRD difraktogrami praha kopolimera p(NIPAM/MAC) prikazuju dva široka difrakciona pika i to sekundarni, uži, na vrednostima ugla difrakcije 2θ od 8,43° i 8.64° i fundamentalni, širi, na vrednostima ugla difrakcije 2θ od 19,78 i 19,80°, za uzorke sa po 5 i 10 mol% komonomera MAC. redom (slika 2). Široki difrakcioni pikovi nemaju jasno definisane refleksije i ukazuju na nizak stepen kristaliničnosti (Ilić-Stojanović S et al. The structure characterization of thermosensitive poly(*N*-isopropylacrylamide-co-2-hydroxypropyl methacrylate) hydrogel. *Polym. Int.* 63(6) (2014) 973-981) tj. kopolimer p(NIPAM/MAC) poseduje semikristaličnu strukturu.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Uzorci hidrogelova p(NIPAM/MAC) u nabubrelom stanju su najpre liofilizovani na uređaju LH Leybold, Lyovac GT2 (Frenkendorf, Switzerland) i pre sečenja su potopljeni u tečni azot, da bi se sprečilo lomljenje i deformacija polimerne matrice, a nakon toga je pod vakuumom raspršen tanak sloj legure zlata i paladijuma (15/85) u rasprašivaču JEOL Fine Coat JFC-1100E Ion sputter (JEOL. Co. Japan). Metalizirani uzorci su snimani na uređaju JEOL Scanning Electron Microscope JSM- 5300 (JEOL. Co. Japan).

Morfologija nabubrelih hidrogelova p(NIPAM/MAC), uzorak 95/5/1.5 i 90/10/1.5. prikazana je na slici 3. U trodimenzionalnoj strukturi hidrogelova p(NIPAM/MAC) sa 5 mol% MAC više su zastupljene pore u opsegu 5-30 μ m. U strukturi sunderastog izgleda javlja se i nekoliko pora dimenzija 50-150 pm, tako da je u slučaju uzorka hidrogela p(NIPAM/MAC) 95/5/1.5 najizraženija neuniformnost procesa umrežavanja (slika 3a). U radu Qi i saradnika porozna struktura hidrogela p(NIPAM/MAC) u nabubrelom stanju je regularna sa ujednačenijim rasporedom pora veličine $28,3\pm 7,5$ μ m (Qi X et al. Development of novel hydrogels based on Salecan and poly(*N*- isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) for controlled doxorubicin release. *RSC Adv.* 6(74) (2016) 69869-69881). Morfologija površinskih i unutrašnjih struktura nabubrelih hidrogelova je u funkciji sastava i svojstava bubrenja kopolimera. Kopolimer p(NIPAM/MAC) sa 10 mol% MAC poseduje "iskidanu strukturu" poroznog karaktera sa srednjom veličinom pora oko 60 μ m (slika 3c i d), što je

posledica visokog ravnotežnog stepena bubrenja ili procesa liofilizacije (Panić V. Sinteza i svojstva hidrogelova na bazi metakrilne kiseline modifikovanih zeolitima. (2012). Doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.).

Bubrenje hidrogelova

Hidrogelovi u stanju kserogelova su potopljeni u rastvore različitih pH vrednosti (2.2, 4.5, 6,8 i 9,1) i temperature (u opsegu od 20-80 °C) i proces bubrenja je praćen gravimetrijski. Uzorci su vađeni iz rastvora, odstranjivan je višak rastvora sa njihove površine, a nakon toga je merena masa nabubrelih hidrogelova u određenim vremenskim intervalima do postizanja ravnotežnog stanja, tj. konstantne mase. Stepen bubrenja, α , je računat prema jednačini (I):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

gde je m_0 - masa suvog uzorka, a m - masa nabubrelog hidrogela u trenutku vremena t .

Uticaj temperature na karakteristike bubrenja hidrogelova p(NIPAM/MAC) je ispitan u vodenom kupatilu (Sutjeska, Beograd) u temperaturnom opsegu od 20 do 80 °C. Rastvori određenih pH vrednosti su pripremljeni dodatkom HCl (Zorka, Šabac, Srbija) i NaOH (Centrohem, Beograd, Srbija) uz merenje kiselosti, odnosno baznosti, digitalnim pH-metrom (HI9318-HI9219, HANNA, Portugal).

Stepen bubrenja hidrogelova p(NIPAM/MAC) je obrnuto proporcionalan koncentraciji umreživača EGDM-a na svim ispitivanim pH vrednostima i temperaturama, tj. sa povećanjem stepena umreženja opada stepen bubrenja (slika 4). Hidrogelove sa većim sadržajem umreživača karakteriše gušća polimerna mreža sa manjim kapacitetom apsorpcije vodenih rastvora različitih pH vrednosti i obratno manji sadržaj EGDM-a uzrokuje veći kapacitet apsorpcije. Izuzetak je serija hidrogelova p(NIPAM/MAC) sa 5 mol% MAC, gde u vodenom rastvoru pH vrednosti 6.8 i 9.1 hidrogel sa 2 mol% EGDM-a ima veći ravnotežni kapacitet bubrenja od hidrogela sa 1,5 mol% umreživača (slika 4e i g).

Ravnotežni stepeni bubrenja svih uzoraka kopolimera p(NIPAM/MAC) u rastvorima ispitivanih pH vrednosti (2,2; 4,5; 6,8 i 9,1) na temperaturi 37 °C u zavisnosti od sadržaja komonomera prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1: Ravnotežni stepeni bubrenja hidrogelova p(NIPAM/MAC) sa 5 i 10 mol% MAC u rastvorima različitih pH vrednosti na 37 °C

Uzorak	α_e			
	pH=2,2	pH=4,5	pH=6,8	pH=9,1
95/5/1,5	2,712	3,032	13,013	43,833
95/5/2	2,312	2,834	20,585	117,673
95/5/3	2,156	2,601	9,479	23,333
90/10/1,5	1,257	2,022	6,532	12,116
90/10/2	1,123	1,493	4,376	10,864
90/10/3	0,989	1,199	3,338	9,689

Iz tabele 1 se može zaključiti da su hidrogelovi p(NIPAM/MAC) pH-osetljivi na povišenoj temperaturi od 37 °C i da imaju manje ravnotežne stepene bubrenja u odnosu na dostignute vrednosti bubrenja na 25 °C. Na 37 °C povećanje sadržaja MAC ima antagonistički efekat na apsorpciju vodenog medijuma. Antić i saradnici objašnjavaju da smanjenje stepena bubrenja hidrogelova poli(N-zopropilakrilamid-*ko*-itakonska kiselina), p(NIPAM/IA), u dejonizovanoj vodi sa povećanjem udela itakonske kiseline u kopolimeru je rezultat formiranja intermolekulskih vodoničnih interakcija. Ove interakcije dovode do povećanja ukupne gustine umreženja hidrogela (Antić KM et al. Preparation and characterization of novel P (HEA/IA) hydrogels for Cd²⁺ ion removal from aqueous solution. *Appl. Surf Sci.* **338** (2015) 178-189.). Dodatna metil grupa u strukturi anjonskog komonomera doprinosi većoj hidrofobnosti sintetisanih kopolimera p(NIPAM/MAC) i smanjenju kapaciteta bubrenja u odnosu na kopolimere p(NIPAM/AAC), što je u skladu sa ispitivanjima drugih autora (Gao X et al. pH- and thermo-responsive poly(N- isopropylacrylamide-co-acrylic acid derivative) copolymers and hvdrogels with LCST dependent on pH and alkyl side groups. *J. Mater. Chem. B* **41** (2013) 5578-5587). Neki uzorci hidrogelova p(NIPAM/MAC) dostižu ravnotežno bubrenja tek za 2 dana, prvenstveno iz serije sa 10 mol% MAC (slika 4b, d, f i h).

Uticaj temperature na bubrenje p(NIPAM/MAC) hidrogelova

Osetljivost hidrogelova p(NIPAM/MAC) na promene temperature od 20 do 80 °C u rastvoru pH vrednosti 6 prikazana je na slici 5. Kopolimerni hidrogelovi p(NIPAM/MAC) reaguju na promenu temperature u vodenom medijumu obrazovanjem ili disocijacijom vodoničnih veza sa molekulima vode. U građenju vodoničnih veza učestvuju funkcionalne grupe: karbonilna.

karboksilna i amino (Chen JJ et al. Thermo-responsive properties of poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogel and its effect on copper ion removal and fouling of polymer-enhanced ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* 469 (2014) 73-79; Sun S et al. Spectral interpretation of thermally irreversible recovery of poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogel. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**(11) (2011) 5061-5067). Na slici 5 se može videti da temperatura ima antagonistički efekat na stepen bubrenja svih hidrogelova u ispitivanom opsegu. Povišenjem temperature iznad 30 °C dolazi do značajnog smanjenja stepena bubrenja, tako da se hidrogelovi mogu svrstati u grupu negativno temperaturno-osetljivih. Na temperaturama ispod temperatura zapreminskog faznog prelaza (VPTT) u hidrogelovima dolazi do hidratacije bočnih grupa tj. ostvarivanja intermolekulskih vodoničnih interakcija sa molekulima vode. Na temperaturama iznad faznog prelaza se raskidaju vodonične veze sa molekulima vode i postaju dominantnije hidrofobne interakcije između bočnih grupa polimerne mreže, stoga dolazi do kontrahovanja kopolimera i izbacivanja vode iz njegove strukture (Zhang XZ et al. Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels with expanded network structures and improved oscillating swelling-deswelling properties. *Langmuir* **18**(6) (2002) 2013-2018).

Postupak liofilizacije p(NIPAM/MAC) hidrogelova

Prema pronalasku, hidrogelovi p(NIPAM/MAC) nabubrela do ravnoteže podvrgnuti su procesu liofilizacije, tj. sušenju u vakuumu pri vrlo niskim temperaturama, kojim se obezbeđuje očuvanje strukture polimernih lanaca i nizak sadržaj vlage. Liofilizacija je izvršena na uređaju LH Leybold, Lyovac GT2 (Frenkendorf, Switzerland). Hidrogelovi su najpre brzo zamrznuti na temperaturi od -30 do -70 °C za vreme od 5 do 50 min. U fazi primarnog sušenja na temperaturi od -30 do 0 °C i pritisku od 50 μ bar tokom 3 do 40 h, prvenstveno 24 do 36 h, vrši se sublimacija, tj. zamrznuta tečnost pretazi direktno u gasovito stanje bez prolaza kroz tečnu fazu i na taj način se količina rastvora smanjuje. Nabubrela hidrogelovi p(NIPAM/MAC) postepeno dehidriraju sublimacijom leda pod vakuumom bez bitne promene oblika, pri čemu sublimira približno 90% vode. U fazi izotermne desorpcije, ili sekundarnog sušenja, sa normalnim vakuum sušenjem, hidrogelovi još uvek sadrže kapilarnu, vezanu vodu koja nije zamrznuta, pri čemu se izdvaja para iz komore za sušenje pretvaranjem u led. Hidrogelovi se zagrevaju od -20 do 0 °C tokom 2 do 24 h i pritisku od 60 μ bar. U ovoj fazi sporog procesa sušenja, uklanja se još oko 5% vezane vode, do vrednosti koja ne podržava hemijske reakcije. Liofilizovani hidrogelovi se pakuju pod vakuumom ili suvim inertnim gasom i čuvaju se u frižideru na 4 do 8 °C.

Bubrenje p(NIPAM/MAC) hidrogelova nakon liofilizacije

Uzorci serije hidrogelova p(NIPAM/MAC) pre i posle 1 iofilizacije su uronjeni u rastvore pU vrednosti 6 na temperaturi 25 °C pri čemu je praćen proces bubrenja u toku 72 h (slika 6). Liofilizovani hidrogelovi p(NIPAM/MAC) sa 5 i 10 mol% MAC u rastvoru pH 6 i na temperaturi 25 °C (slika 6b i d) brže apsorbuju medijum za bubrenje i pokazuju manje vrednosti ravnotežnih stepena bubrenja u odnosu na hidrogelove koji nisu podvrgnuti ovoj tehnici sušenja pri niskim temperaturama (slika 6a i c). Posledica procesa bubrenja i liofilizacije hidrogelova p(NIPAM/MAC) je smanjena fleksibilnost polimernih lanaca koji doprinose manjoj apsorpciji rastvora pri ponovnom bubrenju.

Za analizu prirode procesa difuzije rastvarača unutar hidrogelova koristi se jednačina 2 koja daje zavisnost promene mase hidrogelova sa vremenom u toku procesa bubrenja. Jednačina 2 važi za uslov $M_t/M_e \leq 0,6$ (Bajpai SK et al. Swelling-deswelling behavior of poly(acrylamide-co-maleic acid) hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* 80(14) (2001) 2782-2789; Ritger PL and Peppas NA. A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices. *J. Control. Release* 5(1) (1987) 37-42).

$$F = \frac{M_t}{M_e} = kt^n \quad (2)$$

gde su F -frakciona sorpcija, M_t -masa apsorbovanog rastvarača u trenutku t , M_e -masa apsorbovanog rastvarača u stanju ravnoteže, k -konstanta karakteristična za određenu vrstu polimerne mreže ($\text{min}^{1/n}$) i n -difuzioni eksponent. Logaritmovanjem jednačine 2 dobija se jednačina 3.

$$\ln F = \ln(M_t / M_e) = \ln k + n \ln t \quad (3)$$

Iz nagiba pravolinijske zavisnosti između $\ln F$ i $\ln t$ izračunava se vrednosti difuzionog eksponenta n , a iz odsečka konstanta k . Vrednost difuzionog eksponenta n određuje mehanizam difuzije vode, odnosno rastvarača ($n < 0,5$ transport rastvarača odgovara "manje Fick-ovom" mehanizmu difuzije; $n = 0,5$ transport rastvarača odgovara Fick-ovom mehanizmu difuzije (Slučaj I); $0,5 < n < 1$ transport rastvarača odgovara anomalnom mehanizmu difuzije (ne-Fick-ova difuzija); $n = 1$ transport rastvarača odgovara mehanizmu difuzije Tipa II (Slučaj II) i $n > 1$ transport rastvarača odgovara mehanizmu difuzije Tipa III (Super Slučaj II)).

Koeficijent difuzije molekula rastvarača u hidrogel (D) se određuje metodom koji uzima u obzir samo početnu fazu bubrenja (60% bubrenja) tokom koje debljina polimera u osnovi ostaje konstantna, jednačina 4 (Wang J et al. Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels *J. Appl. Polym. Sci.* 109(5) (2008) 3018-

3023).

$$\frac{M_t}{M_c} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{1/2} \quad (4)$$

D predstavlja koeficijent difuzije (cm^2/min), a l debljinu suvog hidrogela (cm).

Logaritmovanjem jednačine 4 dobija se pravolinijska zavisnost između $\ln(M_t/M_c)$ i $\ln t$ (jednačina 5) iz čijeg nagiba se izračunava D .

$$\ln \left(\frac{M_t}{M_c} \right) = \left(\frac{4D^{1/2}}{\pi^{1/2}l} \right) \ln t + \frac{1}{2} \ln t \quad (5)$$

U tabeli 2 prikazane su vrednosti kinetičkih parametara (n , k i D) procesa bubrenja serije hidrogelova p(NIPAM/MAC). Povećanjem sadržaja komonomera MAC sa 5 na 10 mol% menja se mehanizam difuzije vodenog rastvora unutar hidrogelova p(NIPAM/MAC) od Super Case II tipa do anomalnog tipa difuzije (tabela 2). Ovo znači da promena sastava hidrogelova p(NIPAM/MAC) određuje koji proces kontroliše bubrenje polimera, odnosno penetraciju rastvora. Kod svih liofilizovanih uzoraka hidrogelova p(NIPAM/MAC) je stepen penetracije vode u polimerni matriks znatno manji u odnosu na stepen relaksacije polimernih lanaca ("manje Fick-ova" difuzija) (Bajpai SK et al. Swelling-deswelling behavior of poly(acrylamide-co-maleic acid) hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* 80(14) (2001) 2782-2789; Wang J et al. Kinetics and thermodynamics of the water sorption of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene copolymer hydrogels *J. Appl. Polym. Sci.* 109(5) (2008) 3018-3023).

Veće vrednosti koeficijenta difuzije D kod liofilizovanih hidrogelova p(NIPAM/MAC) se objašnjavaju činjenicom da ovi uzorci imaju veća rastojanja između čvorova polimerne mreže, što omogućava bržu difuziju rastvora.

Tabela 2: Kinetički parametri bubrenja p(NIPAM/MAC) hidrogelova u rastvoru pH 6 na 25 °C

Uzorak	Pre liofilizacije				Posle liofilizacije			
	n	$k \times 10^4$ ($\text{min}^{1/n}$)	R^2	$D \times 10^9$ (cm^2/min)	n	k ($\text{min}^{1/n}$)	R^2	$D \times 10^5$ (cm^2/min)
95/5/1,5	1,278	2,782	0,995	0,152	0,273	0,178	0,975	6,228
95/5/2	1,409	1,389	0,994	0,038	0,345	0,136	0,988	3,632
95/5/3	1,025	11,183	0,969	2,454	0,303	0,134	0,959	3,521
90/10/1,5	0,733	25,072	0,985	12,336	0,411	0,106	0,986	2,198
90/10/2	0,906	19,228	0,984	7,256	0,444	0,094	0,980	1,753
90/10/3	0,741	24,777	0,999	12,048	0,198	0,202	0,977	8,045

Ispitivanje reverzibilnosti bubrenja hidrogelova

Za ispitivanje reverzibilnosti odabrani su uzorci kopolimernih hidrogelova p(NIPAM/MAC) podvrgnuti kroz 3 ciklusa naizmjeničnog bubrenja i kontrahovanja u rastvoru pH vrednosti 6. variranjem temperature od 25 do 70 °C. Na ovaj način je određena i mogućnost ponovne primene sintetisanih hidrogelova. Na slici 7 prikazani su rezultati ispitivanja koji predstavljaju ravnotežne stepene bubrenja uzoraka hidrogelova p(NIPAM/MAC) u rastvoru pH 6 na 25 °C u svakom ciklusu naizmjeničnog bubrenje i kontrahovanja. Hidrogelovi u nabubrelom stanju na 25 °C imaju meku, proziru strukturu, a povišenjem temperature iznad faznog prelaza dobijaju belu čvrstu konzistenciju. U II ciklusu bubrenja javlja se smanjenje stepena bubrenja hidrogela sa 5 mol% MAC za 3,685%, dok za hidrogel sa 10 mol% MAC smanjenje stepena bubrenja iznosi 2.238%. Ovakav trend smanjenja kapaciteta apsorpcije rastvora nastavlja se i u III ciklusu, s tim da su stepeni bubrenja hidrogelova na 25 °C manji u odnosu na I ciklus za 8,360% i 5.148%. Evidentno je da hidrogelovi p(NIPAM/MAC) pri ponovnom ciklusu bubrenja postižu i dalje izuzetno visoke apsorpcione kapacitete rastvora.

Adsorpciona svojstva p(NIPAM/MAC) hidrogelova

Za ispitivanje kapaciteta adsorpcije prema predmetnom pronalasku, hidrogelovi p(NIPAM/MAC) su uronjeni u rastvore teskih metala hroma, mangana, i olova. Soli sledećih teških metala: $K_2Cr_2O_7$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ i $Pb(CH_3COOH)_2 \cdot 3H_2O$ rastvarane su u adekvatnim rastvaračima ili u smeši rastvarača (npr. u vodi, etanolu, metanolu, acetonu) u prihvatljivoj koncentraciji, npr. I- 500 mg dm^{-3} . Pripremljeni su osnovni rastvori teških metala definisanih pH vrednosti od I do 10, prvenstveno 2,2; 3; 3,5; 4,5; 5,5; 6,8 i 8. Tačno odmerene količine uzoraka kserogelova p(NIPAM/MAC) prelivene su pripremljenim rastvorima teških metala na sobnoj temperaturi i kinetika adsorpcije jona teških metala je praćena u vremenskom periodu od 0 h do 120 h. U cilju određivanja preostale koncentracije teških metala u rastvorima oko hidrogelova, uzorkovano je po $0,05 \text{ cm}^3$ rastvora. Alikvoti su razblaživani dodavanjem $4,95 \text{ cm}^3$ adekvatnog rastvarača. filtrirani na celuloznom membranskom filtru prečnika pora $0,45 \mu\text{m}$ i nakon toga analizirani na uređaju ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ARCOS FHE12. SPECTRO. Germany) metodom kvantitativne analize, u skladu sa uputstvima proizvođača. Radni uslovi ICP- OES instrumenta i parametri za određivanje koncentracije odabranih elemenata prikazani su u tabeli 3, a kao noseći gas korišćen je Argon 5,0 (čistoće 99,999%).

Tabela 3: Operativni uslovi za ICP-OES

Snaga plazme (W)	1500
Protok gasa (dm ³ /min)	
Coolant	13
Auxiliary	0,80
Tip nebulajzera	Cross flow
Protok nebulajzera (dm ³ /min)	0,95
Brzina pumpe	30
Stabilizaciono vreme (s)	0
Broj proba za svako merenje	3
Pravac posmatranja plazme	aksijalni

Pored uzoraka za analizu, pripremljeni su i kalibracioni standardi na osnovu kojih je izračunavana koncentracija jona teških metala. Za pripremu rastvora za kalibraciju korišćen je Multistandard IV multielementarni standardni rastvor (Merck), koji sadrži Cr, Mn i Pb u koncentracijama od 1000 mg/dm³. Odabrane talasne dužine detekcije za svaki ispitivani element, korelacioni koeficijent (R^2), limit detekcije (LOD) i opseg linearnosti prikazani su u tabeli 4.

Adsorbovana količina teškog metala od strane gela tokom vremena, q_t (mg/g), izračunava se premajednačini 6:

$$q_t = \frac{c_1 V_1 - c_2 V_2}{W} \quad (6)$$

gde su C_1 i C_2 početna koncentracija rastvora jona metala i koncentracija rastvora jona metala u trenutku vremena t (mg/dm³), respektivno. V_1 je početna zapremina rastvora jona metala, a V_2 zapremina rastvorajona metala u trenutku vremena t (dm³), dok je W masa suvog hidrogela (g).

Tabela 4: Parametri kalibracione prave za određivane elemente:

λ , nm; R^2 ; LD ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) i opseg linearnosti (mg/dm³)

Naziv elementa	Talasne dužine za detekciju (nm)	Korelacioni koeficijent (R^2)	Limit detekcije ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	Opseg linearnosti (mg/dm ³)
Cr	283,563	0,99998	0,435	0,000435–12,00
Mn	257,611	0,99992	$3,57 \times 10^{-2}$	$3,57 \times 10^{-5}$ –12,00
Pb	220,353	0,99998	1,78	0,00178–12,00

Karakterizacija hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilainid-*ko*-metakriina kiselina) nakon adsorpcije teških metala

FTIR spektroskopija

FTIR spektri sintetisanih hidrogelova i hidrogelova sa adsorbovanim jonima teških metala. Cr(VI), Mn(II) i Pb(II), su snimljeni tehnikom tankih transparentnih tableta sa kalijum bromidom (99%, Merck, Darmstadt, Germany). Uzorci hidrogelova su prevedeni u oblik praha na amalgamatoru (WIG-L-BVG, 31210-3A, USA) i tablete su pripremljene od po 150 mg KBr i 1 mg uzoraka vakuumiranjem i presovanjem pod pritiskom od oko 200 Mpa. Snimanje je vršeno u oblasti talasnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} na FTIR spektrofotometru Bomem Hartmann & Braun MB- series i dobijeni spektri su obrađeni primenom softvera Win-Bomem Easy.

FTIR spektri uzorka hidrogela p(NIPAM/MAC) sa 5 i 10 mol% MAC i 1.5 mol% EGDM-a. pre i nakon adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona prikazani su na slikama 8 i 9. redom. Radi utvrđivanja promene apsorpcionih traka u pogledu pomeranja i jačine kao i nastajanja novih traka. na slikama je prikazan i FTIR spektar hidrogela p(NIPAM/MAC) bez teških metala. U FTIR spektrima kopolimera sa teškim metalima javljaju se pomeranja apsorpcionih traka od valencionih vibracija OH grupe i C=O grupe karboksilnog dela strukture u odnosu na iste trake u FTIR spektru čistog kopolimera, čime ukazuju na mogućnost učestvovanja karboksilne grupe kopolimera u vezivanju Cr(VI), Mn(II) i Pb(II)jona. Amidna grupa takođe može vezati jone teških metala, što je u ovom slučaju potvrđeno pomeranjem apsorpcionih traka koje se u FTIR spektru čistog kopolimera p(NIPAM/MAC) sa 5 mol% MAC nalaze na 3312, 1649 i 1547 cm^{-1} (slika 8a) odnosno spektru kopolimera sa 10 mol% MAC na 3294, 1650 i 1547 cm^{-1} (slika 9a).

Valencione vibracije CrO_3 strukture adsorbovanog anjona hroma daju apsorpcione trake sa maksimumima na 951 i 885 cm^{-1} u FTIR spektrima hidrogelova p(NIPAM/MAC) nakon adsorpcije teškog metala (slika 8b i 9b).

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) nakon adsorpcije teških metala

U cilju ispitivanja morfologije sintetisanih hidrogelova p(NIPAM/MAC) i hidrogelova nakon adsorpcije teških metala primenjena je metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Uzorci hidrogelova p(NIPAM/MAC) nabubrela do ravnotežnog stanja nakon adsorpcije teških metala su pre snimanja liofilizovani i zatim potopljeni u tečni azot, kako bi se sprečilo lomljenje i deformacija polimerne matrice prilikom sečenja. Na uzorke je raspršen tanak sloj legure zlata i paladijuma

(15/85) pod vakuumom u rasprašivaču JEOL Fine Coat JFC-1100E Ion sputter (JEOL Co. Japan) i nakon toga su metalizirani uzorci snimani na uređaju JEOL Scanning Electron Microscope JSM-5300 (JEOL Co. Japan). Morfološki izgled uzoraka hidrogelova p(NIPAM/MAC). 95/5/1.5. pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) (d) jona prikazan je na slici 10. Liofilizovani uzorci hidrogelova p(NIPAM/MAC) nakon bubrenja u rastvorima soli metala (slika 10b-d) poseduju drugačiju mikrostrukturu u odnosu na iste uzorke hidrogelova nakon bubrenja u vodenom rastvoru (slika 10a).

Energetska disperzivna spektroskopija X-zracima (EDX)

Semikvantitativna analiza sadržaja teških metala u hidrogelovima p(NIPAM/MAC) nakon adsorpcije je određena EDX spektroskopijom (slika 11). Snimanja EDX spektara su vršena korišćenjem Link-Analytical QX-2000 mikroprobe, postavljene na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM, JEOL JSM-5300), koja radi na 20 kV. EDX spektri su analizirani EDS analizzer v2^c softverom. EDX spektroskopskom elementarnom analizom dokazano je prisustvo svih ispitivanih jona teških metala u strukturi hidrogelova p(NIPAM/MAC).

Adsorciona svojstva hidrogelova p(NIPAM/MAC)

Uticaj pH vrednosti

pH vrednost sredine utiče na poroznost i stepen jonizacije funkcionalnih grupa hidrogela. kao i na hemijsku vrstu metala i određuje koncentraciju H⁺ i OH⁻ jona u vodenom rastvoru. Protoni i pozitivni joni metala pri malim pH vrednostima su konkurentni jedni drugima. dok pri većim pH vrednostima hidroksilni joni sa metalima grade nerastvorljive hidrokside. Iz navedenih razloga se pH vrednost smatra jednim od procesnih parametara koji utiče na kapacitet uklanjanja teških metala (Al-qudah YHF et al. Radiation crosslinked poly(vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 7(2) (2014). 135-145; Hua R and Li Z. Sulfhydryl functionalized hydrogel with magnetism: Synthesis, characterization, and adsorption behavior study for heavy metal removal. *Chem. Eng. J.* 249 (2014) 189-200; Irani M et al. Synthesis of linear low-density polyethylene-g-poly(acrylic acid)-co- starch/organo-montmorillonite hydrogel composite as an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions. *J. Environ. Sci.* 27 (2015) 9-20; Lu Q et al. A promising absorbent of acrylic acid/poly(ethylene glycol) hydrogel prepared by glow-discharge electrolysis plasma. *Cent. Eur. J. Chem.* 10(4) (2012) 1349-1359; Merrikhpour H and Jalali M. Waste calcite sludge as an adsorbent

for the removal of cadmium, copper, lead, and zinc from aqueous solutions. *Clean Techn. Environ. Policy* 14(5) (2012) 845-855; Pierrard JC et al. Experimental study and modelling of lead solubility as a function of pH in mixtures of ground waters and cement waters. *Water Res.* 36(4) (2002) 879-890; Roy PK et al. Removal of toxic metals using superabsorbent polyelectrolytic hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* 122(4) (2011) 2415-2423; Zhang H et al. Leaching behavior of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash and its geochemical modeling. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 10(1) (2008) 7-13). Adsorpcija Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona hidrogelovima p(NIPAM/MAC) je ispitana u opsegu pH vrednosti od 2,2 do 8 na temperaturi 25 °C. kao što je prikazano na slici 12. Uticaj pH vrednosti rastvora ispitivanih metala prikazan je kapacitetima adsorpcije hidrogelova p(NIPAM/MAC) tokom 72 h uklanjanja.

Povećanje pH vrednosti rastvora od 2,2 do 4,5 uzrokuje rast adsorpcionih kapaciteta hidrogelova p(NIPAM/MAC) (slika 12). U rastvoru pH vrednosti 2,2 amino grupe su u protonovanom stanju, što dovodi do elektrostatičkog odbijanja jona olova i mangana i smanjenja adsorpcionih kapaciteta hidrogelova p(NIPAM/MAC). Karboksilna grupa hidrogelova ima mali stepen jonizacije, stoga i ne predstavlja slobodno adsorpciono mesto za metal (Chen CY et al. Recovery of Cu(II) and Cd(II) by a chelating resin containing aspartate groups. *J. Hazard. Mater.* 152(3) (2008) 986-993; Lu Q et al. A promising absorbent of acrylic acid/poly(ethylene glycol) hydrogel prepared by glow-discharge electrolysis plasma. *Cent. Eur. J. Chem.* 10(4) (2012) 1349-1359). Za mali broj jonizovanih karboksilnih grupa postoji konkurentnost jona olova i mangana i H⁺ jona. Veći kapaciteti sorpcije hidrogelova u slabo kiseloj sredini (pH=4,5) se objašnjavaju većim brojem dostupnih karboksilnih grupa u jonizovanom stanju za uspostavljanje elektrostatičkih interakcija sa jonom metala. pH vrednost 4,5 je optimalna za uklanjanja jona mangana i olova iz rastvora hidrogelovima p(NIPAM/MAC) (slika 12b i c). Što se tiče jona šestovalentnog hroma, adsorpcioni kapaciteti hidrogelova p(NIPAM/MAC) su najveći u rastvorima pH vrednosti 4,5 (slika 12a). Za hidrogelove p(NIPAM/MAC) adsorpcija anjona hroma je najveća na pH 4,5 što može ukazati na veći doprinos elektrostatičkih interakcija anjona hroma sa protonovanim amino grupama hidrogela p(NIPAM/MAC) u procesu uklanjanja teškog metala iz vodenih rastvora.

Dalja ispitivanja adsorpcije teških metala su vršena iz vodenih rastvora na navedenim optimalnim pH vrednostima. Ispitani su adsorpcioni kapaciteti hidrogelova p(NIPAM/MAC) za Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jone. Joni metala na visokim pH vrednostima, naročito iznad pH 8, grade nerastvorljive hidrokside (Roy PK et al. Removal of toxic metals using superabsorbent polyelectrolytic hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* 122(4) (2011) 2415-2423). Adsorpcija Pb(II) jona iz

vodenih rastvora na hidrogelove p(NIPAM/MAC) je praćena do vrednosti 5,5 (slika 12c). zato što se pri većim pH vrednostima javlja zamućenje rastvora teškog metala, odnosno dolazi do taloženja Pb(OH)₂.

Uticađ kontaktnog vremena

Promena kapaciteta adsorpcije jona teških metala na hidrogelove p(NIPAM/MAC) sa vremenom prikazana je na slici 13. Hidrogelovi p(NIPAM/MAC) sa većim stepenom umreženja pokazuju manje adsorpcione kapacitete, što potvrđuje da je molski udeo umreživaća važan parametar koji određuje uklanjanje Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona. Povećanje sadržaja komonomera MAC u kopolimeru ima negativan efekat na proces adsorpcije Cr(VI) i Mn(II) jona jer dolazi do smanjenja adsorpcionog kapaciteta kod uzoraka pri molskom odnosu NIPAM/MAC, 90/10 (slika 13). Najveći stepen adsorpcije jona teških metala iz rastvora ima uzorak hidrogela p(NIPAM/MAC) 95/5/1,5: $q_e=289,35$ mg/g za Cr(VI) jone i $q_e=190,59$ mg/g za Mn(II) jone. Kopolimer sa 10 mol% MAC i sa 1,5 mol% EGDM-aje adsorbavao najveću količinu Pb(II) jona. $q_e=449,90$ mg/g.

Kontaktno vreme procesa pokazuje uticaj na adsorpciju jona teških metala sintetisanim hidrogelovima p(NIPAM/MAC) iz vodenih rastvora (slika 13) i znaćajan porast adsorpcionog kapaciteta hidrogelova postoji u toku prvih 5 odnosno 24 h, zavisno od vrste jona metala i primenjenog adsorbenta. Maksimalni kapaciteti uklanjanja Cr(VI), Mn(II) i Pb(II)jona hidrogelovi p(NIPAM/MAC) dostižu za kontaktno vreme od 72 h.

U tabeli 5 prikazane su maksimalne vrednosti adsorpcionog kapaciteta hidrogelova p(NIPAM/MAC) za jone teških metala u zavisnosti od pH vrednosti rastvora pri početnoj koncentraciji jona teškog metala 500 mg/dm³ na temperaturi 25 °C.

Tabela 5: Maksimalni adsorpcioni kapaciteti hidrogelova p(NIPAM/MAC) za jone Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) u funkciji pH vrednosti rastvora pri početnoj koncentraciji adsorbata 500 mg/dm³ na 25 °C

Jon teškog metala	Uzorak hidrogela p(NIPAM/MAC)	pH	q_{max} (mg/g)
Cr(VI)	95/5/1,5	4,5	289,35
	90/10/1,5	4,5	225,12
Mn(II)	95/5/1,5	4,5	190,59
	90/10/1,5	4,5	131,92
Pb(II)	95/5/1,5	4,5	349,71
	90/10/1,5	4,5	449,90

Najveći kapaciteti uklanjanja jona teških metala dobijeni su za vremenski period od 72 h pri pH vrednosti rastvora 4,5 i koncentraciji adsorbata 500 mg/dm³ i na temperaturi 25 °C. Sintetisani hidrogelovi p(NIPAM/MAC) vezuju putem adsorpcije veću količinu Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona u odnosu na strukturno slične hidrogelove dostupne u literaturi (El-Hag Ali A et al. Synthesis and characterization of PVP/AAC copolymer hydrogel and its applications in the removal of heavy metals from aqueous solution. *Eur. Polym. J.* 39(12) (2003) 2337-2344; Ju et al. Novel heavy-metal adsorption material: ion-recognition P(NIPAM-co-BCAm) hydrogels for removal of lead(II) ions. *J. Hazard. Mater.* 167(1-3) (2009) 114-118; Roy PK et al. Removal of toxic metals using superabsorbent polyelectrolytic hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* 122(4) (2011) 2415-2423).

Kinetički modeli pseudo-prvog reda (Lagergren S. About the Theory of so Called Adsorption of Soluble Substances. *K. Sven. Vetensk. akad. Handl.* 24(4) (1898)1-39). pseudo- drugog reda (Ho YS and McKay G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process. Saf. Environ. Prot.* 76(4) (1998). 332-340) i model difuzije unutar čestice (Weber WJ and Morris JC. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* 89(2) (1963) 31-59) u linearnom obliku za adsorpcione sisteme čvrsto/tečno dati su jednačinama 7, 8 i 9, respektivno.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (9)$$

Gde je k_1 je konstanta brzine pseudo-prvog reda (1/min), k_2 konstanta brzine pseudo-drugog reda (g/mg min) i k_{id} konstanta brzine difuzije unutar čestica (mg/g min^{1/2}). q_e i q_t predstavljaju adsorpcione kapacitete u stanju ravnoteže i u trenutku vremena t , redom.

Rezultati slaganja dobijenih eksperimentalnih podataka adsorpcije jona teških metala na hidrogelove p(NIPAM/MAC) i teorijskih vrednosti po modelima pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i difuzije unutar čestica (kinetički parametri: konstante, ravnotežni adsorpcioni kapaciteti i koeficijenti korelacije) prikazani su u tabeli 6.

Na osnovu visokih vrednosti koeficijenta korelacije (R^2) i slaganja eksperimentalnih i izračunatih kapaciteta adsorpcije ($q_{e,eks}$ i $q_{e,izr}$), može se zaključiti da adsorpciju jona teških metala iz vodenih rastvora na hidrogelove p(NIPAM/MAC) najbolje opisuje model pseudo-drugog reda. Difuzija unutar čestica je jedini ograničavajući korak u procesu adsorpcije zagađivača ako linearna

prava zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ prolazi kroz koordinatni početak (AI-qudah YHF et al. Radiation crosslinked poly(vinyl alcohol)/acrylic acid copolymer for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 7(2) (2014). 135-145). To nije slučaj za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora hidrogelovima na bazi NIPAM-a i MAc. Zavisnost q_t od $t^{1/2}$ pokazuje multilinearost (slika 14) i ukazuje da se adsorpcija jona teških metala na hidrogelove p(NIPAM/MAc) odigrava u dva koraka.

Tabela 6: Kinetički parametri adsorpcije jona teških metala na hidrogelove p(NIPAM/MAc)

Uzorak hidrogela	$q_{e, eks.}$ mg/g	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red			Difuzija unutar čestica			
		$k_1 \times 10^4$, l/min	$q_{e, izr}$, mg/g	R^2	$k_2 \times 10^6$, g/mg min	$q_{e, izr}$, mg/g	R^2	k_{int} , mg/g min ^{1/2}	C, mg/g	R^2	
Cr(VI)											
95/5/1,5	289,35	8,19	170,47	0,965	12,73	301,20	0,996	3,14	101,04	0,877	
95/5/2	217,34	9,72	97,67	0,771	2,44	225,73	0,999	2,38	85,22	0,616	
95/5/3	120,12	9,41	63,01	0,756	2,66	128,20	0,996	1,52	35,24	0,659	
90/10/1,5	225,12	7,27	135,40	0,940	14,19	234,74	0,993	2,54	71,88	0,862	
90/10/2	165,54	8,69	137,38	0,981	0,95	185,18	0,994	2,40	20,58	0,930	
90/10/3	62,04	8,86	37,53	0,904	5,19	65,62	0,998	0,77	17,68	0,766	
Mn(II)											
95/5/1,5	190,59	8,33	147,43	0,989	8,37	213,22	0,999	2,63	31,52	0,922	
95/5/2	148,875	13,46	97,99	0,904	2,03	160,77	0,996	1,79	47,08	0,793	
95/5/3	115,283	8,37	74,67	0,917	1,99	124,67	0,995	1,42	30,71	0,818	
90/10/1,5	131,92	6,21	43,40	0,444	29,73	137,74	0,991	1,26	59,73	0,383	
90/10/2	34,90	7,82	27,77	0,993	4,00	39,463	0,997	0,49	4,79	0,944	
90/10/3	29,58	7,45	22,58	0,977	5,07	33,091	0,996	0,41	4,42	0,942	
Pb(II)											
95/5/1,5	349,71	11,42	302,82	0,983	5,17	390,62	0,990	5,03	55,23	0,884	
95/5/2	156,86	20,08	96,22	0,945	3,99	163,40	0,999	1,62	67,91	0,758	
95/5/3	90,30	9,16	63,62	0,976	2,90	96,71	0,997	1,17	21,35	0,879	
90/10/1,5	449,90	9,59	377,45	0,947	3,09	515,46	0,993	6,97	40,36	0,899	
90/10/2	77,32	6,05	41,79	0,888	4,59	79,55	0,992	0,82	126,68	0,838	
90/10/3	33,03	10,67	15,56	0,864	18,30	34,14	0,999	0,34	14,06	0,728	

Maksimalni kapaciteti adsorpcije hidrogelova p(NIPAM/MAc) za jone teških metala opadaju sledećim redom: Pb(II) > Cr(VI) > Mn(II). Prednost primene p(NIPAM/MAc) hidrogelova za uklanjanje teških metala iz vode su i bolja efikasnost i iskorišćenost, kao i mogućnosti ponovnog korišćenja hidrogelova.

Novost predmetnog pronalaska u odnosu na dostupno stanje tehnike je nova primena hidrogelova p(NIPAM/MAC) za adsorpciju teških metala iz rastvora, prvenstveno jona mangana(II), hroma(VI) i olova(II). U dostupnim literaturnim podacima nije pronađena primena hidrogelova p(NIPAM/MAC) za uklanjanje jona teških metala, osim primene za adsorpciju jona bakra (Wu Q and Tian P. Adsorption of Cu²⁺ ions with poly(*N*-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) micro/nanoparticles. *J Appl. Polym. Sci.* 109(6) (2008) 3470-3476)).

Prednosti primene poli(*N*-izopropilakrilamid-/*ko*-metakriIna kiselina) za adsorpciju teških metala prema predmetnom pronalasku u odnosu na poznate postupke adsorpcije jona primenom drugih hidrogelova su sledeći:

- novi postupak sinteze hidrogelova p(NIPAM/MAC), sa visokim kapacitetom adsorpcije:
 - nova primena hidrogelova p(NIPAM/MAC) za adsorpciju teških metala. prvenstveno mangana(II), hroma(VI) i/ili olova(II);
 - visok kapacitet adsorpcije teških metala, prvenstveno mangana(II), hroma(VI) i/ili olova(II);
 - bolja efikasnost i iskorišćenost hidrogelova za adsorpciju većih količina teških metala;
 - mogućnost ponovnog korišćenja hidrogelova;
- novi proizvod hidrogel p(NIPAM/MAC) kao adsorbent jona teških metala, prvenstveno mangana(II), hroma(VI) i/ili olova(II).

Kratak opis slika nacрта:

Slika 1 prikazuje FTIR spektre NIPAM-a (a), MAc (b), EGDM-a (c), p(NIPAM/MAC) sa 95/5/1.5 (d) i 90/10/1,5 (e)

Slika 2 prikazuje difraktograme uzoraka kopolimera p(NIPAM/MAC) 95/5/1,5 i 90/10/1,5

Slika 3 prikazuje SEM mikrofografije liofilizovanih uzoraka hidrogelova p(NIPAM/MAC) 95/5/1.5 (a i b) i 90/10/1,5 (c i d)

Slika 4 prikazuje zavisnost stepena bubrenje hidrogelova p(NIPAM/MAC) sa 5 i 10 mol% MAc od vremena u rastvorima pH vrednosti: 2,2 (a i b), 4,5 (c i d), 6,8 (e i f) i 9,1 (g i h) na 25 °C

Slika 5 prikazuje zavisnost stepena bubrenja hidrogelova p(NIPAM/MAC) od temperature u rastvoru pH 6

Slika 6 prikazuje zavisnosti procesa bubrenja serije hidrogelova p(NIPAM/MAC) sa 5 i 10 mol% MAc od vremena pre (a i c) i posle 1 h liofilizacije (b i d) u rastvoru pH vrednosti 6 na 25 °C

Slika 7 Reverzibilnost bubrenja hidrogelova p(NIPAM/MAC) sa promenom temperature od 25 do 70 °C kroz 3 ciklusa naizmeničnog bubrenja i kontrahovanja

Slika 8 prikazuje FTIR spektre uzorka hidrogela p(NIPAM/MAC) 95/5/1.5 pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) (d) jona

Slika 9 prikazuje FTIR spektre uzoraka hidrogelova p(NIPAM/MAC) 90/10/1.5 pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) (d) jona

Slika 10 prikazuje SEM mikrografije liofilizovanog hidrogela p(NIPAM/MAC), uzorak 95/5/1,5, pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) (d) jona

Slika 11 prikazuje EDX spektre hidrogelova p(NIPAM/MAC) posle adsorpcije Cr(VI) (a), Mn(II) (b) i Pb(II) (c) jona

Slika 12 prikazuje uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju Cr(VI) (a), Mn(II) (b) i Pb(II) (c) jona hidrogelovima p(NIPAM/MAC) na 25 °C

Slika 13 prikazuje uticaj kontaktnog vremena na adsorpcioni kapacitet p(NIPAM/MAC) hidrogelova za Cr(VI) (a i b), Mn(II) (c i d) i Pb(II) (e i f) jone na 25 °C

Slika 14 prikazuje kinetički model difuzije unutar čestica za adsorpciju Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona na uzorak hidrogela p(NIPAM/MAC) 90/10/3.

U nastavku su dati primeri koji detaljnije objašnjavaju različite faze postupka sinteze i primene hidrogelova p(NIPAM/MAC) za adsorpciju teških metala.

PRIMER 1: Sinteza hidrogelova p(NIPAM/MAC) sa 5 mol % MAC

Za sintezu serije hidrogelova p(NIPAM/MAC) odmereno je po 490 mg *N* izopropilakrilamida, formule I, kao i adekvatne mase metakrilne kiseline, formule II, u količini od 5 mol%, dodato je po 10 mg inicijatora benzoil-peroksida i 1,5, 2 i 3 mol% umreživača etilenglikoldimetakrilata, računato u odnosu na količinu monomera. Reakcione smeše su rastvorene u acetonu i nakon homogenizacije su ubrizgane u staklene ampule, zatvorene zatapanjem stakla. Termički režim polimerizacije trajao je 40 min na 60 °C, 60 min na 80 °C i 40 min na 90 °C. Sintetisani hidrogelovi p(NIPAM/MAC) izdvojeni su iz staklenih ampula, isečeni na tanke diskove debljine oko 2 mm i preliveni 99% metanolom radi ekstrakcije neproreagovanih reaktanata. Nakon 48 h se dekantuje metanolni rastvor, hidrogelovi se ispiraju rastvorima metanol/destilovana voda u odnosu 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 i 0/100% v/v po 24 h, nabubrela hidrogelovi se suše na 40°C do konstantne mase.

PRIMER 2: Sinteza hidrogelova p(NIPAM/MAC) sa 10 mol % MAC

Serijski hidrogelovi p(NIPAM/MAC) sintetisani su odmeravanjem po 550 mg NIPAM-a, formule I, adekvatnih masa metakrilne kiseline, formule II, u količini od 10 mol%. Dodavanjem po 9 mg inicijatora 2,2'-azobis(2-metilpropionitrila) i 1,2 i 3 mol% umreživača etilenglikoldimetakrilata, računato u odnosu na ukupnu količinu monomera. Reakcione smeše su rastvorene u metanolu i nakon homogenizacije su ubrizgane u staklene ampule, zatvorene zatapanjem stakla. Termički režim polimerizacije trajao je 20 min na 50 °C, 50 min na 76 °C i 20 min na 95 °C. Sintetisani hidrogelovi p(NIPAM/MAC) su tretirani prema postupku opisanom u primeru I.

PRIMER 3: Sinteza hidrogelova p(NIPAM/MAC) sa 8 mol % MAC

Odmereno je po 650 mg NIPAM-a, formule I, dodata je adekvatna masa metakrilne kiseline, formule II, u količini od 8 mol%, zatim po 13 mg inicijatora dikumilperoksida i 1, 2 i 3 mol% umreživača divinilbenzena, računato u odnosu na ukupnu količinu monomera. Reakcione smeše su rastvorene u 1,4-dioksanu i nakon homogenizacije su ubrizgane u staklene ampule, koje su zatvorene zatapanjem stakla. Termički režim polimerizacije trajao je 50 min na 70 °C, 110 min na 83 °C i 40 min na 95 °C. Hidrogelovi p(NIPAM/MAC) su tretirani prema postupku iz primera 1.

PRIMER 4: Sinteza hidrogelova p(NIPAM/MAC) sa 6 mol % MAC

Za sintezu p(NIPAM/MAC) hidrogelova odmereno je po 530 mg *N*-izopropilakrilamida, formule I, adekvatne mase metakrilne kiseline, formule II, u količini od 6 mol%. Dodato je po 8 mg inicijatora natrijum metabisulfita i 1, 2 i 3 mol% umreživača *N*, *N'*-etilen-bis(akrilamida) računato u odnosu na količinu komonomera. Reakcione smeše su rastvorene u vodi i nakon homogenizacije su ubrizgane u staklene ampule, koje su zatvorene zatapanjem stakla. Termički režim polimerizacije trajao je 50 min na 70 °C, 110 min na 83 °C i 40 min na 95 °C. Sintetisani hidrogelovi p(NIPAM/MAC) su tretirani prema postupku opisanom u primeru 1.

PRIMER 5: Bubljenje hidrogelova p(NIPAM/MAC)

Nakon ekstrakcije neporeagovanih reaktanata, odmerene količine kserogelova p(NIPAM/MAC) su prelivene rastvorima pH vrednosti 2,2; 4,5, 6,8 i 9,1. Proces bubrenja je praćen gravimetrijski na temperaturama od 25, 31 i 37 °C. Uzorci su vađeni iz rastvora, odstranjivan je višak rastvora sa površine i merena je masa u određenim vremenskim periodima do postizanja ravnoteže tj. konstantne mase. Stepen bubrenja, α , je izračunavan prema jednačini (I). U tabeli 7

prikazani su rezultati ravnotežnog bubrenja, α_c , hidrogelova p(NIPAM/MAC) sa 10 mol% MAC na definisanim pH vrednostima.

Tabela 7: Ravnotežni stepeni bubrenja, α_c , hidrogelova p(NIPAM/MAC) na definisanim pH vrednostima i temperaturama

Temperatura	pH vrednost	Ravnotežni stepen bubrenja, α_c , p(NIPAM/MAC)		
		95/10/1,5	90/10/2	90/10/3
25	2,2	16,547	12,110	6,282
31	2,2	14,874	10,651	5,767
37	2,2	1,257	1,123	0,989
25	4,5	51,378	26,300	6,520
31	4,5	46,478	22,362	5,934
37	4,5	2,022	1,493	1,199
25	6,8	89,718	69,081	49,396
31	6,8	78,917	60,654	41,359
37	6,8	2,532	4,376	1,338
25	9,1	212,025	197,348	102,646
31	9,1	176,589	166,741	89,257
37	9,1	12,116	10,864	9,689

PRIMER 6: Adsorpcija Cr(VI) jona na hidrogelove p(NIPAM/MAC)

Seriya osnovnih rastvora Cr(VI) jona, koncentracije 500 mg/dm³, pripremljena je rastvaranjem soli K₂Cr₂O₇ u redestilovanoj vodi i podešavanjem pH vrednosti na 2,2; 3,5; 4,5; 5,5; 6,8 i 8. Uzorci kserogelova p(NIPAM/MAC) sa 5 i sa 10 mol% MAC (po 0,01 g) prelivani su osnovnim rastvorom Cr(VI) jona (po 25 cm³) definisanih pH vrednosti na sobnoj temperaturi. Adsorpcija Cr(VI) jona od strane hidrogelova p(NIPAM/MAC) je praćena na sobnoj temperaturi u određenim vremenskim intervalima u periodu od 0 h do 120 h. Za određivanje preostale koncentracije Cr(VI) jona u rastvoru oko hidrogela uzorkovano je po 0,05 cm³ rastvora, razblaženih u 4,95 cm³ redestilovane vode. Svi uzorci su filtrirani na celuloznom membranskom filtru prečnika pora 0,45 μm i analizirani na uređaju ICP-OES. Koncentracija jona hroma izračunavana je pomoću kalibracionog standarda (tabela 4). Adsorbovana količina Cr(VI) hidrogelovima p(NIPAM/MAC) tokom vremena, q_t (mg/g), računata je prema jednačini 6.

Najveći adsorpcioni kapacitet hidrogelova za Cr(VI) jone dostiže hidrogel p(NIPAM/MAC) sa 5 mol% MAC i 1,5 mol% EGDM-a, u rastvoru pH vrednosti 4,5 na sobnoj temperaturi. $q=289.35$ mg/g, dok najmanji hidrogel sa 10 mol% MAC i 3 mol% EGDM-a, $q=62.04$ mg/g (slika 13). Stepem umreženja ima uticaj na adsorpciona svojstva hidrogelova p(NIPAM/MAC) i sa povećanjem količine umreživača EGDM-a opada adsorpcioni kapacitet za Cr(VI) jone.

PRIMER 7: Adsorpcija Mn(II) jona na hidrogelove p(NIPAM/MAC)

Najpre je pripremljena serija osnovnih rastvora Mn(II) jona, koncentracije 500 mg/dm^3 , rastvaranjem soli $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ u redestilovanoj vodi i podešavanjem pH vrednosti na 2.2; 3.5; 4.5; 5.5; 6,8 i 8. Uzorci kserogelova p(NIPAM/MAC) sa 5 i 10 mol% MAC i sa variranim sadržajem umreživača (1,5, 2 i 3 mol% EGDM-a) (po 0,01 g) preliveni su osnovnim rastvorom Mn(II) jona definisanih pH vrednosti (po 25 cm^3). Adsorpcija Mn(II) jona od strane hidrogelova p(NIPAM/MAC) je praćena u određenim vremenskim intervalima u periodu od 0 h do 120 h na sobnoj temperaturi. Za određivanje preostale koncentracije Mn(II) jona u rastvoru oko hidrogela uzorkovano je po $0,05 \text{ cm}^3$ rastvora, razblaženih u $4,95 \text{ cm}^3$ redestilovane vode. Svi uzorci su filtrirani na celuloznom membranskom filtru prečnika pora $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ i analizirani primenom metode ICP-OES. Koncentracija Mn(II) jona izračunavana je na bazi kalibracionog standarda za mangan (tabela 4). Adsorbovana količina jona mangana(II) hidrogelovima p(NIPAM/MAC) tokom vremena, q_t (mg/g), izračunata je prema jednačini 6.

Povećanje stepena umreženja ima antagonistički efekat na adsorpcioni kapacitet hidrogelova p(NIPAM/MAC), tako da najveći adsorpcioni kapacitet za Mn(II) jone ima hidrogel sa 1.5 mol% EGDM-a, $q = 190,59 \text{ mg/g}$ (slika 13).

PRIMER 8: Adsorpcija Pb(II) jona na hidrogelove p(NIPAM/MAC)

Pripremljeni su osnovni rastvori Pb(II) jona koncentracije 500 mg/dm^3 rastvaranjem $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \times 3\text{H}_2\text{O}$ u redestilovanoj vodi i podešavanjem pH vrednosti na 2.2; 3.5; 4.5; 5.5. Odmerene količine uzoraka kserogelova p(NIPAM/MAC) (po 0,01 g) sa 5 i 10 mol% MAC i variranim sadržajem umreživača (1,5, 2 i 3 mol% EGDM-a) preliveni su sa po 25 cm^3 osnovnog rastvora $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ definisane pH vrednosti. Adsorpcija Pb(II) jona od strane hidrogelova p(NIPAM/MAC) je praćena na sobnoj temperaturi u određenim vremenskim intervalima od 0 h do 120 h. Određivanje preostale koncentracije Pb(II) jona u rastvoru oko hidrogela vršeno je uzorkovanjem po $0,05 \text{ cm}^3$ rastvora, razblaženih u $4,95 \text{ cm}^3$ redestilovane vode. Svi uzorci su filtrirani na celuloznom membranskom filtru prečnika pora $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ i analizirani na ICP-OES uređaju. Koncentracija jona olova(II) izračunavana je na osnovu kalibracionog standarda (tabela 4). Adsorbovana količina jona olova od strane hidrogela p(NIPAM/MAC) tokom vremena, q_t (mg/g), izračunavana je prema jednačini 6.

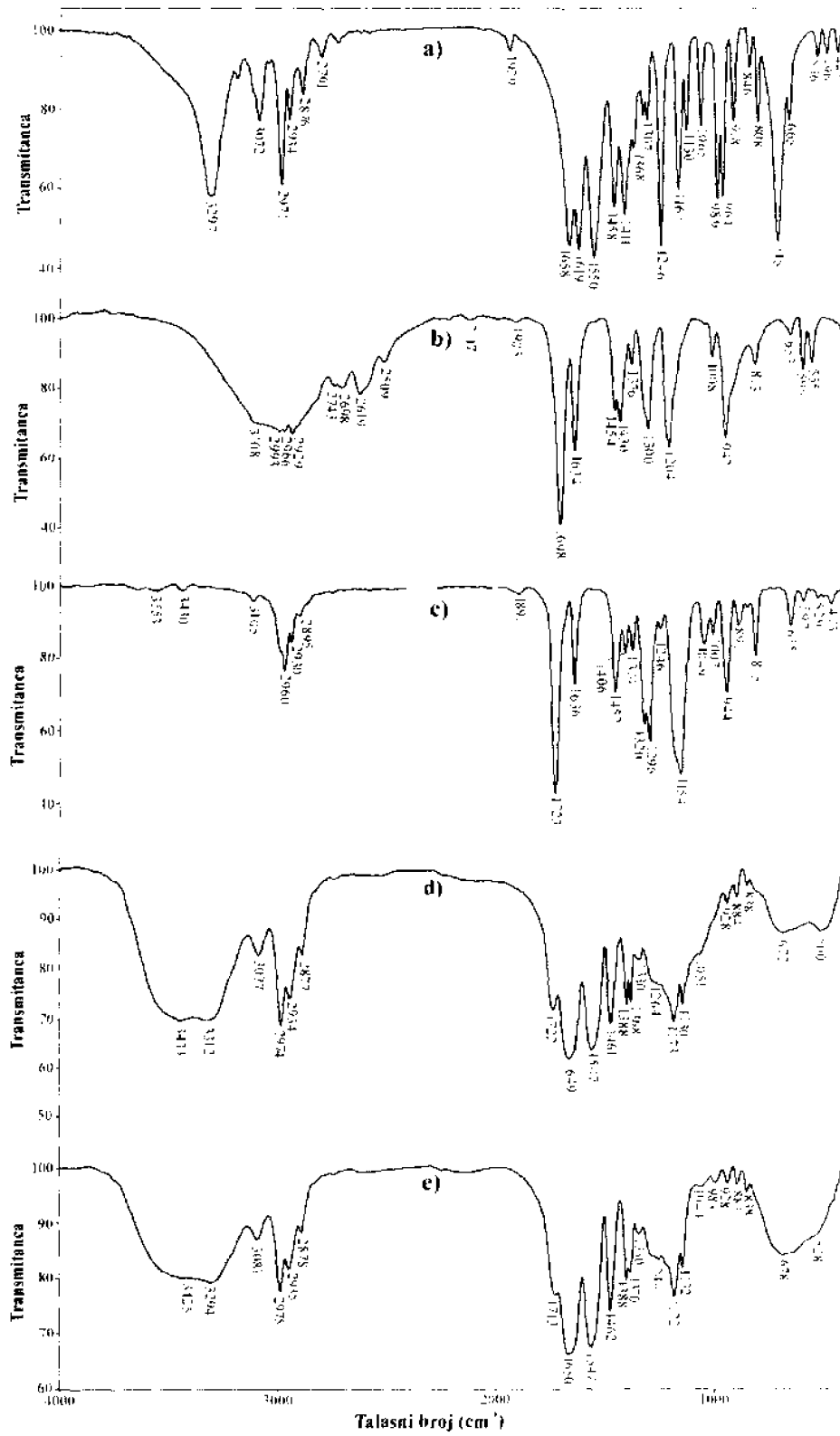
Najveći stepen ukianjanja Pb(II) jona iz vodenog rastvora pokazuje hidrogel p(NIPAM/MAC) sa 10 mol% MAC i 1,5 mol% EGDM-a, $q=449,90$ mg/g, dok najmanji hidrogel sa 3 mol% EGDM-a, $q= 33,03$ mg/g (tabela 6).

Hidrogelovi na bazi NIPAM-a i MAC imaju znatno veće adsorpcione kapacitete za jone mangana(II), hroma(VI) i/ili olova(II) u odnosu na adsorpcione kapacitete sličnih hidrogelova u dostupnoj literaturi.

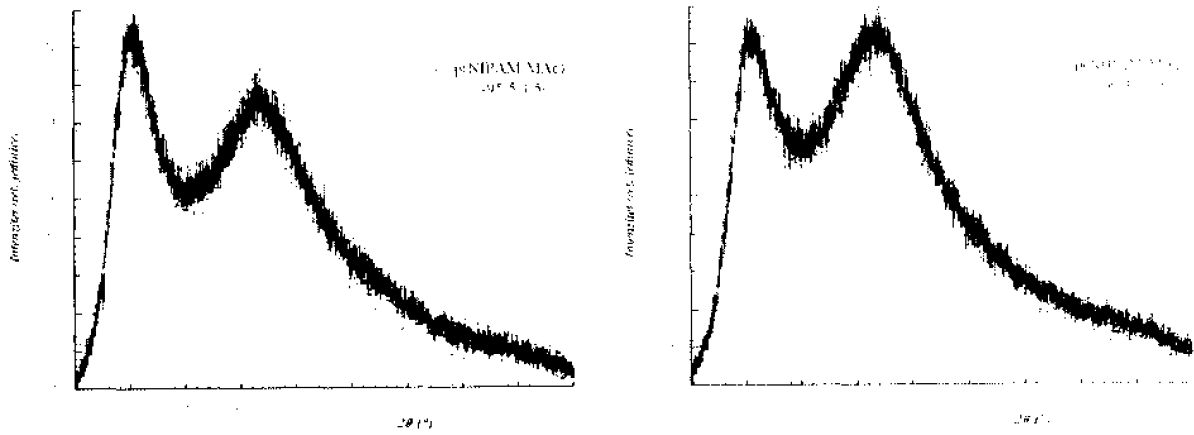
Adsorpcija teških metala hidrogelovima poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-metakrilna kiselina) prikazana je primenom uzoraka hidrogelova sintetisanih po postupku navedenom u patentnoj prijavi. ali ne isključuju primenu ostalih hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-metakriIna kiselina) koji su dobijeni postupcima drugačijim od navedenog.

PATENTNI ZAHTEVI

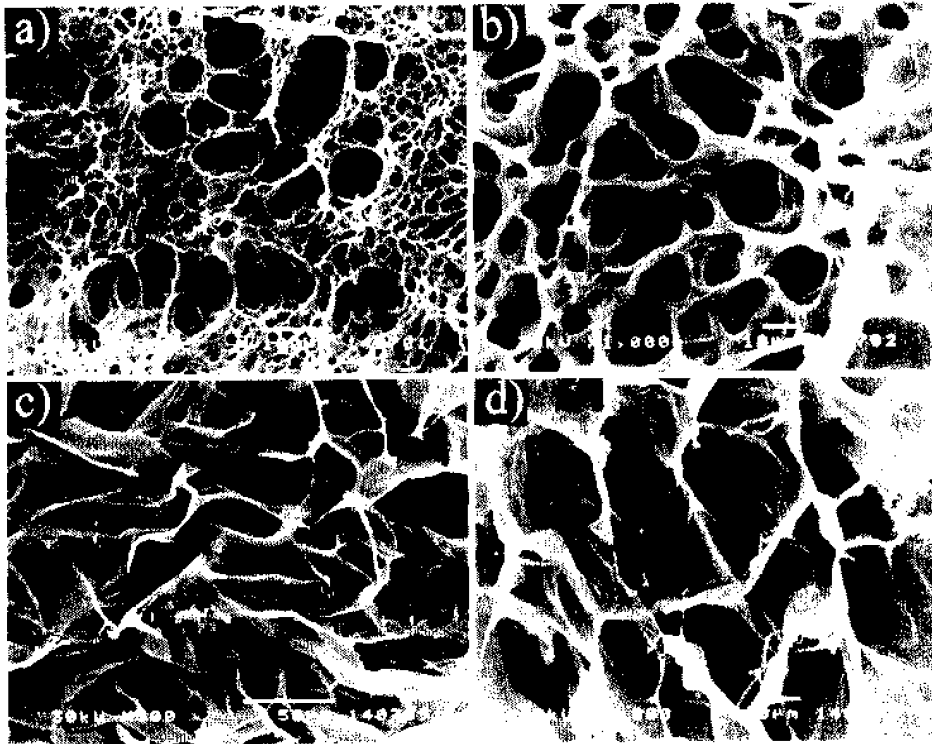
1. Postupak primene kopolimernih hidrogelova osjetljivih na promene temperature i pH vrednosti poli(*N*-izopropilakrilamid-*A:O*-metakrilna kiselina) dobijenih postupkom radikalne polimerizacije termičkim iniciranjem sa 1-3 mol% umreživača *N*, *N*-metilen-bis(akrilamida), *N*, *N'*-etilen-bis(akrilamida), etilenglikoldimetakrilata ili divinilbenzena i inicijatora iz grupe: azo-jedinjenja, kao što je 2,2'-azobis(2-metilpropionitril), peroksida, kao što su: benzoil-peroksid, *t*-butilperoktanoat, kumilhidroperoksid, dikumilperoksid, cikloheksil-hidroperoksid; ili persulfata, kao što su: kalijum persulfat, amonijum persulfat, ili natrijum metabisulfit, ili redoks inicijatori za polimerizacije u vodi (kalijum persulfat ili amonijum persulfat u kombinaciji sa kalijum metabisulfitom ili natrijum metabisulfitom), ili *N*, *N*, *N'*, *N'*-tetrametilendiamin; u prisustvu rastvarača, kao što su: 1,4-dioksan, aceton, metanol, voda, ili etanol, prvenstveno metanol ili aceton, sa 5-10 mol% komonomera metakrilne kiseline za adsorpciju teških metala iz rastvora. **naznačen time**, što su hidrogelovi poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-metakrilna kiselina) prelivani rastvorima jona teških metala, prvensteno mangana(II), hroma(VI) i/ili olova(II), koncentracije 500 mg/dm³, pH vrednosti optimalnoj za svaki jon teškog metala pojedinačno, na sobnoj temperaturi tokom vremena od 24 do 72 h.
2. Postupak prema patentnom zahtevu 1, **naznačen time** što je adsorpcija hroma(VI) jona pri pH vrednosti rastvora od 3 do 10.
3. Postupak prema patentnom zahtevu 1, **naznačen time** što je adsorpcija mangana(II) jona pri pH vrednosti rastvora od 1 do 7.
4. Postupak prema patentnom zahtevu 1, **naznačen time** što je adsorpcija olova(II) jona pri pH vrednosti rastvora od 1 do 6.



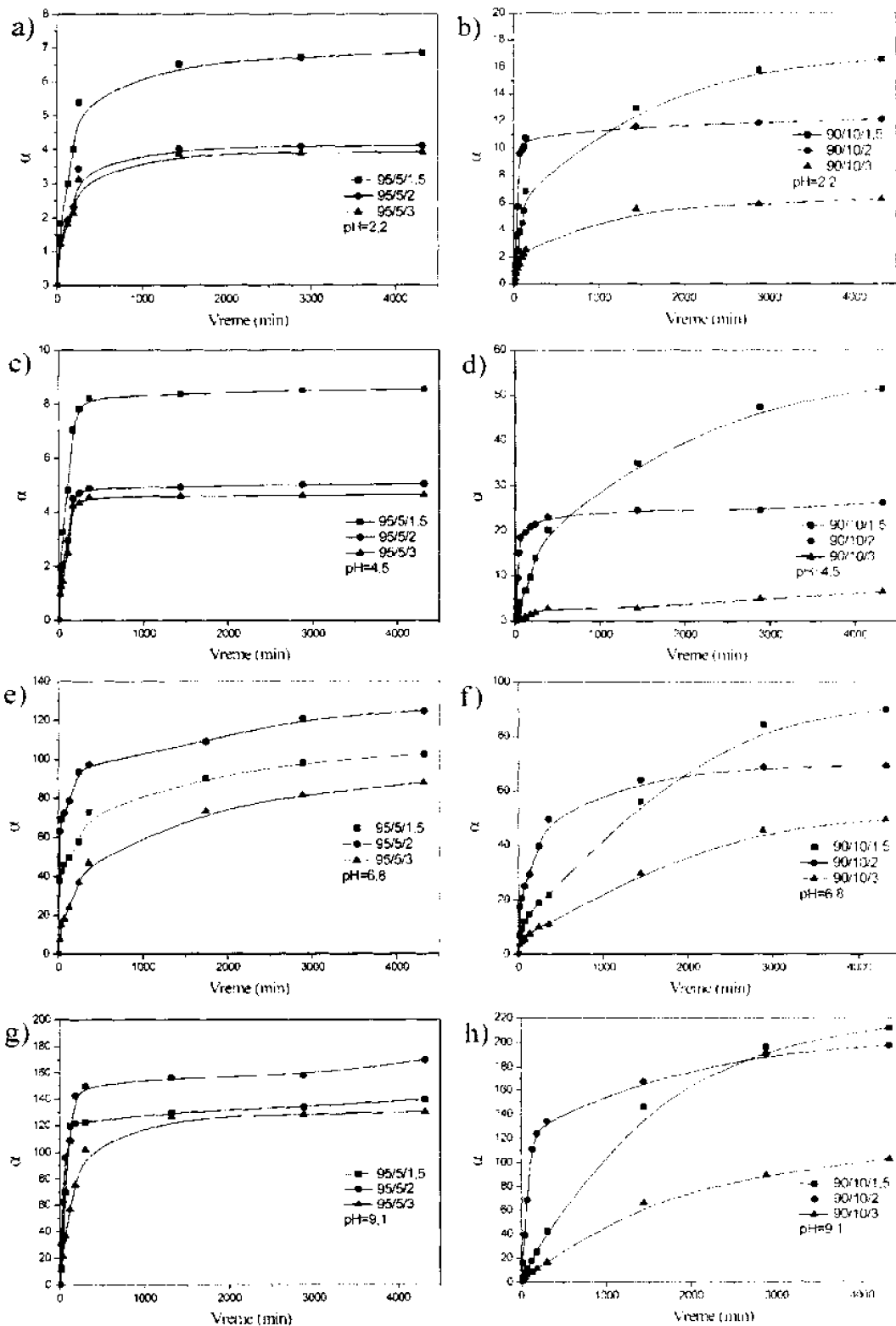
Slika 1.



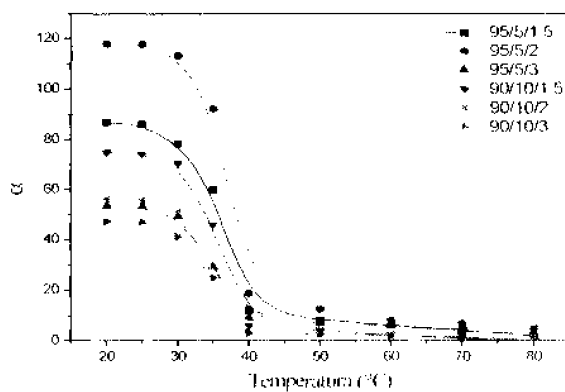
Slika 2.



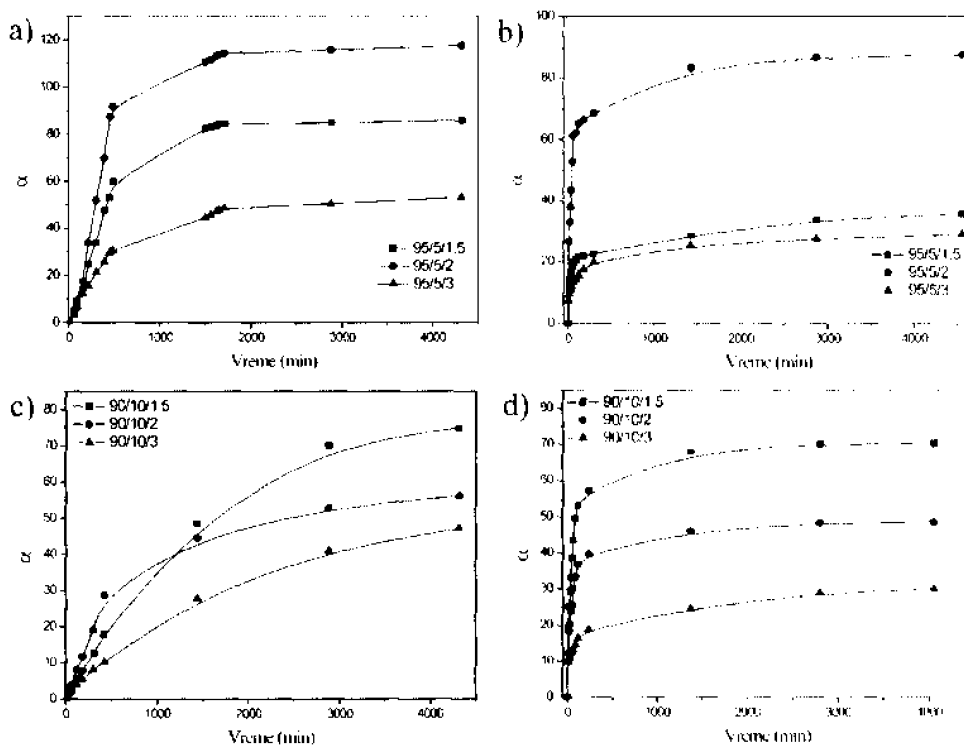
Slika 3.



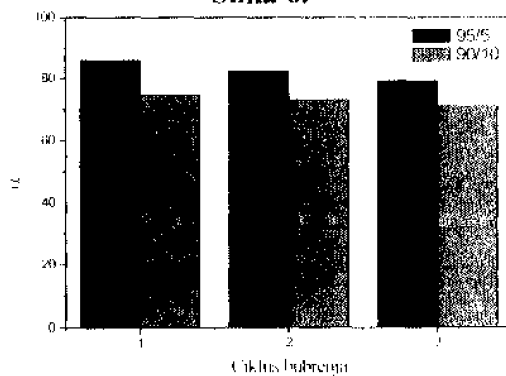
Slika 4.



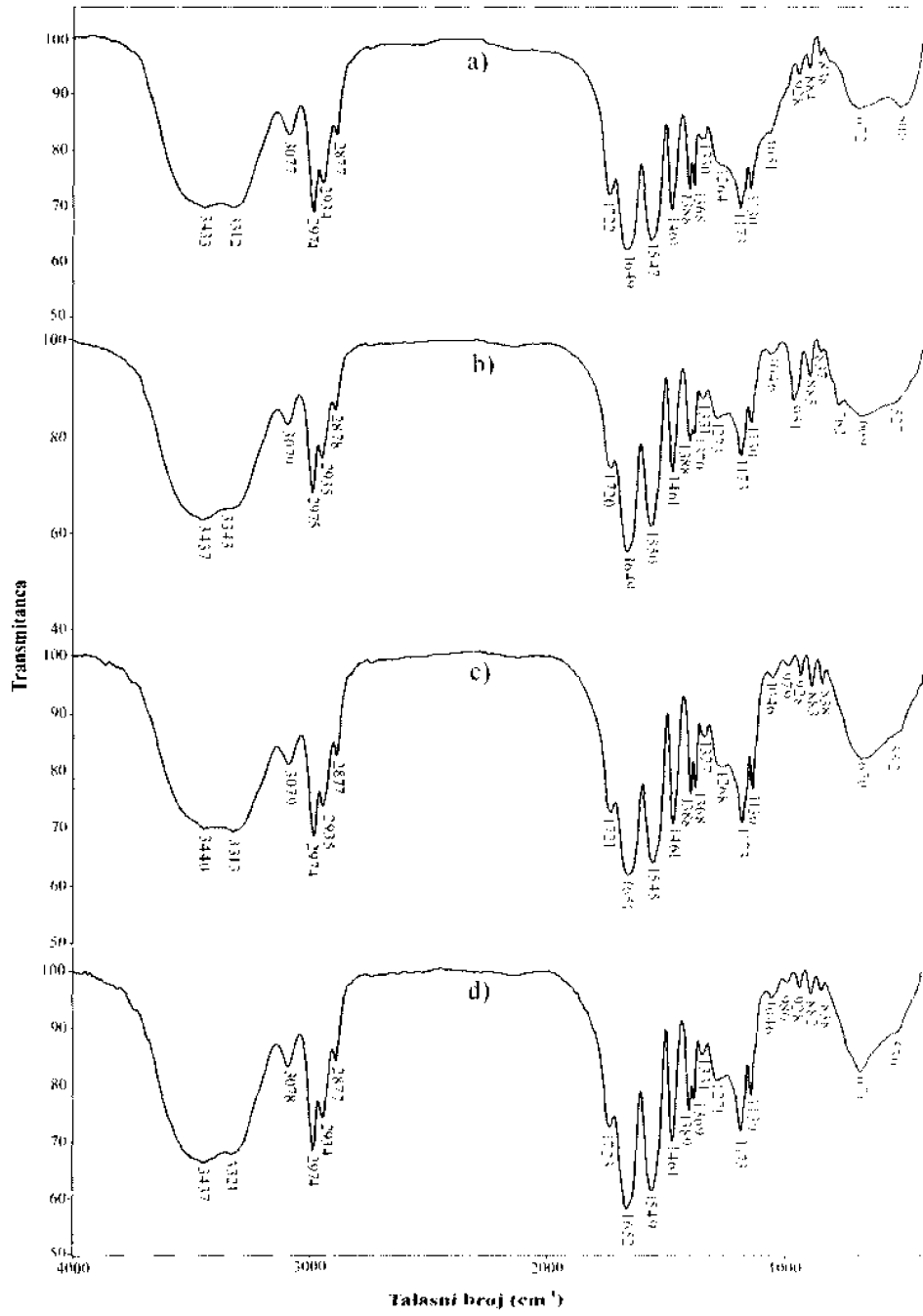
Slika 5.



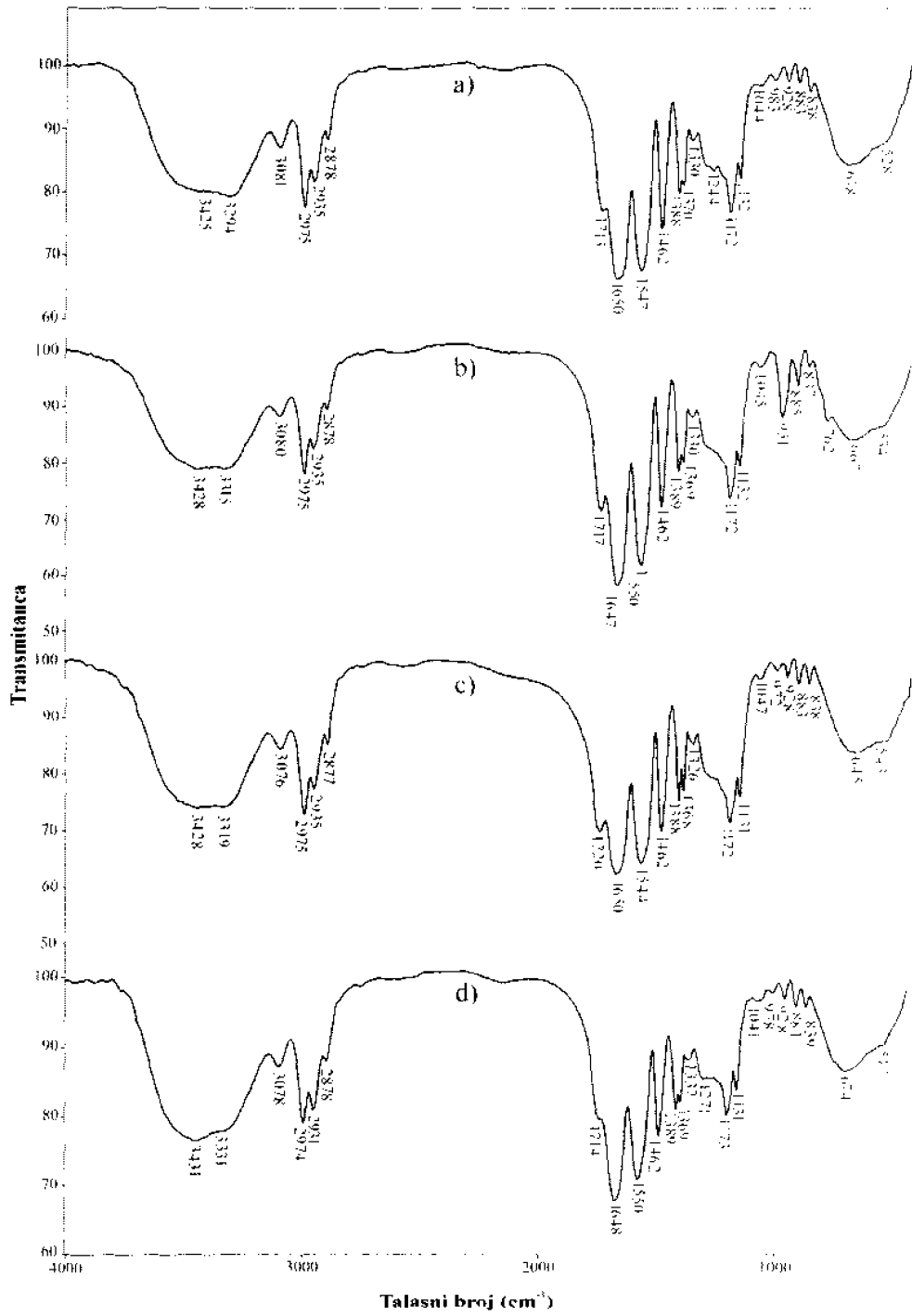
Slika 6.



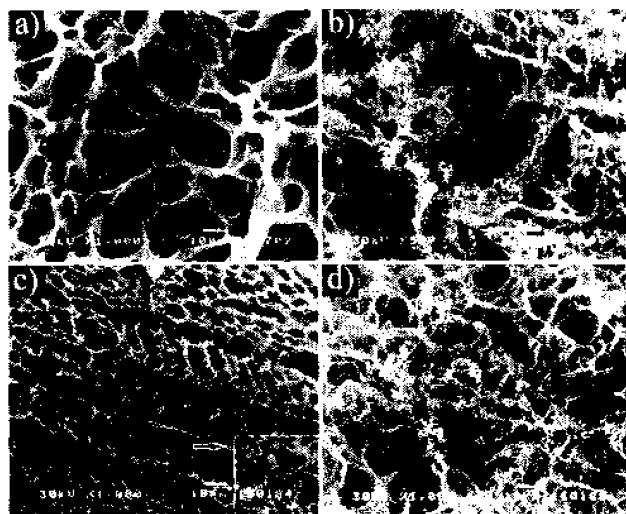
Slika 7.



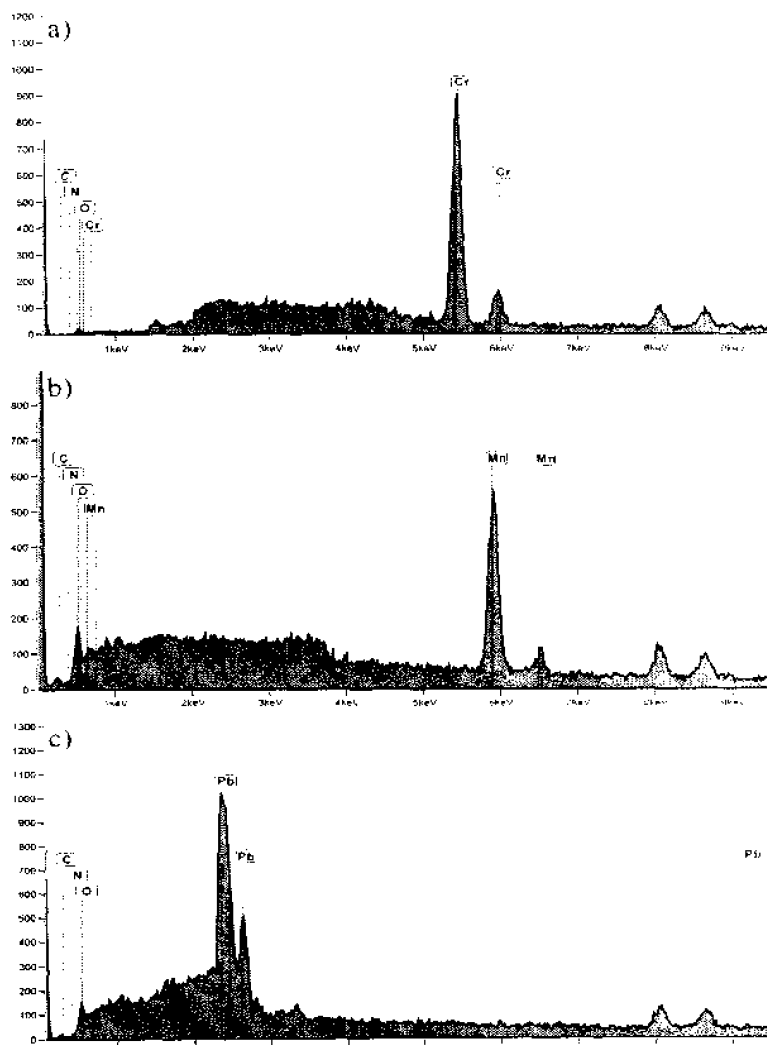
Slika 8.



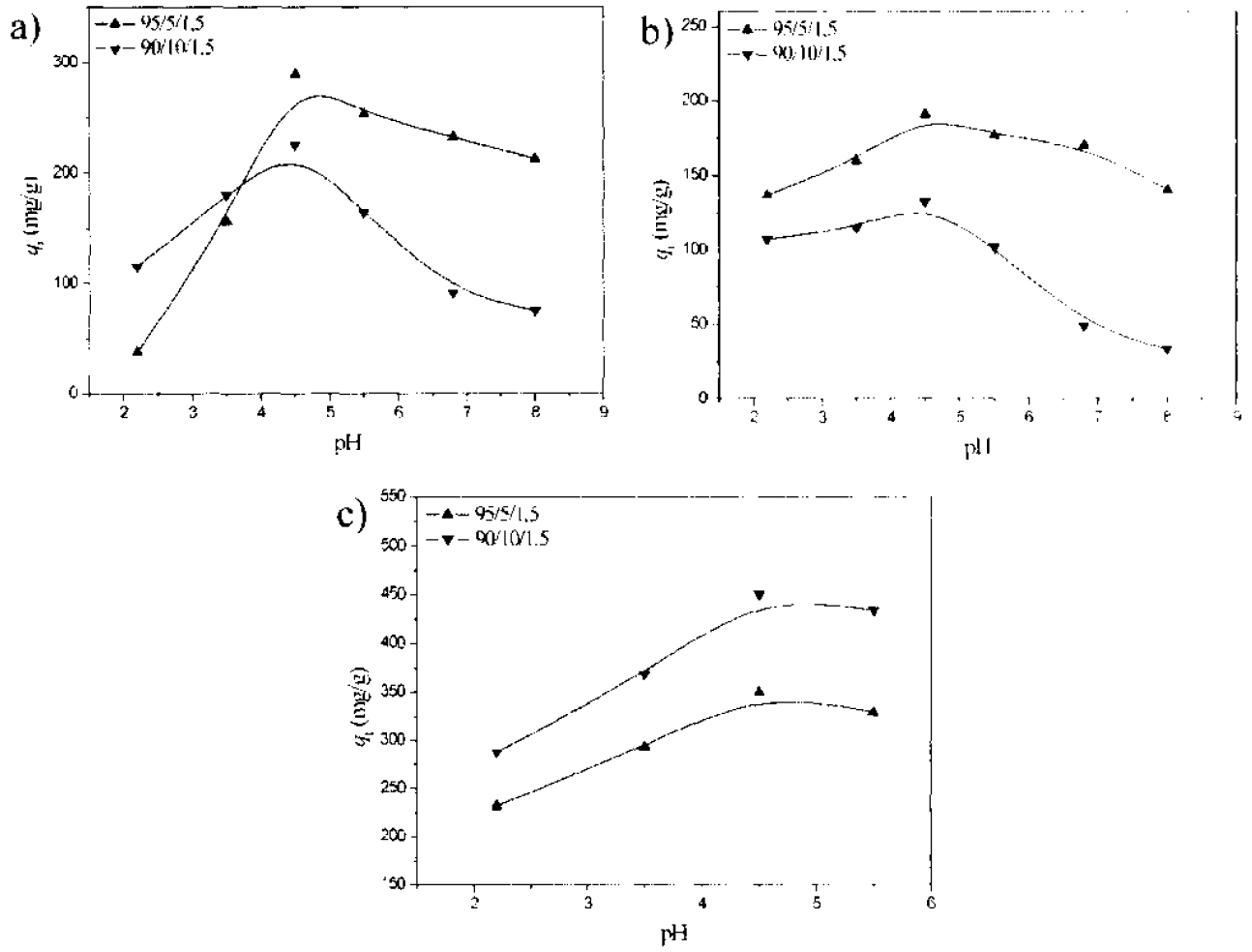
Slika 9.



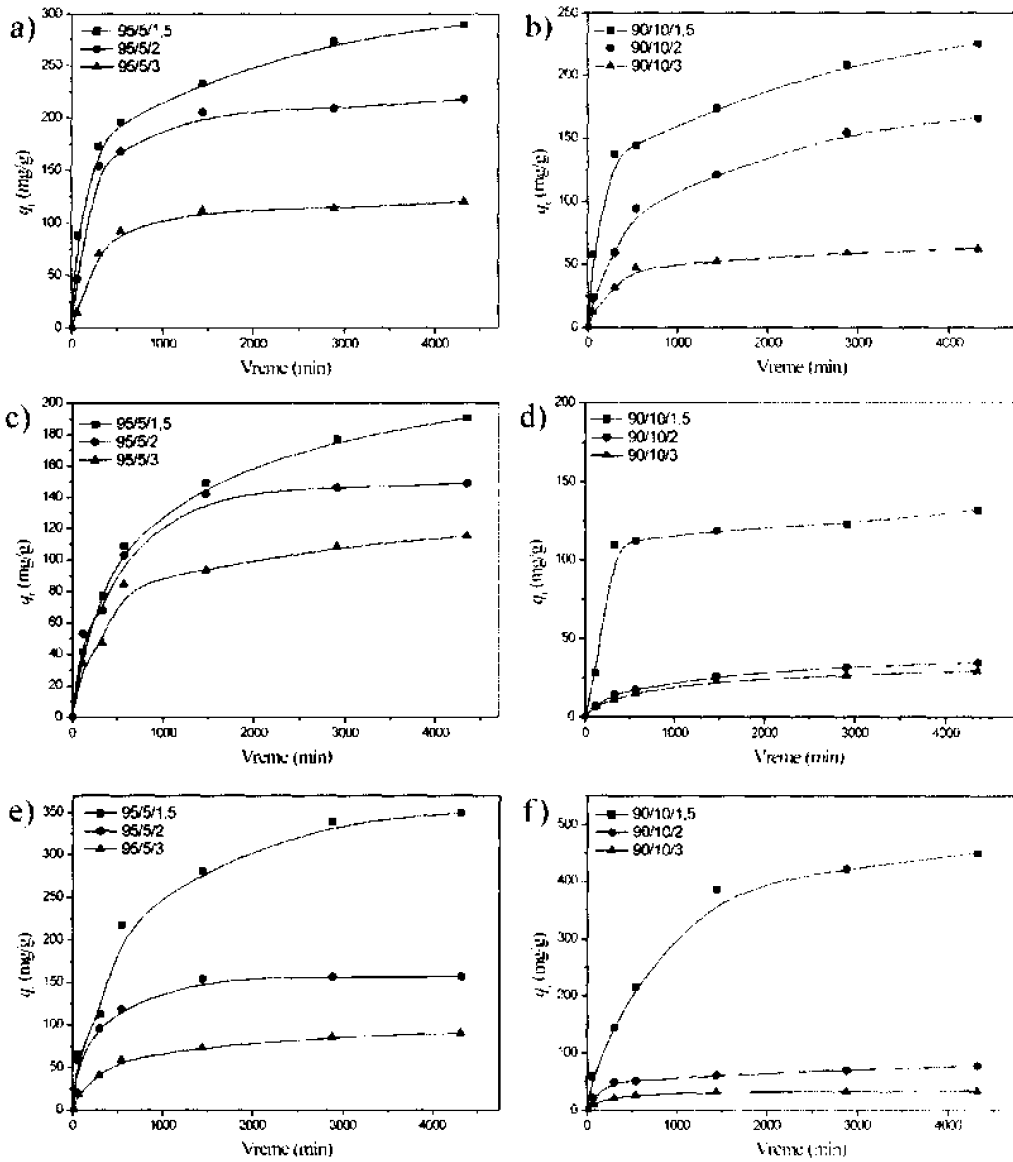
Slika 10.



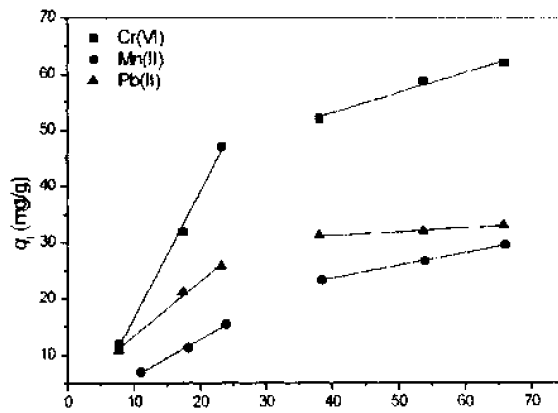
Slika 11.



Slika 12.



Slika 13.



Slika 14.