

(19) REPUBLIKA SRBIJA

(12) Patentni spis

(11) **58996 B1**



ZAVOD ZA  
INTELEKTUALNU SVOJINU  
B E O G R A D

(51) Int. Cl.  
*C02F 1/28* (2006.01)  
*C02F 1/62* (2006.01)  
*C02F 1/00* (2006.01)  
*C02F 1/64* (2006.01)  
*C08F 220/06* (2006.01)  
*C08F 220/56* (2006.01)

(21) Broj prijave: **P - 2016/1203**  
(22) Datum podnošenja prijave: **30.12.2016.**  
(43) Datum objavljivanja prijave: **31.08.2017.**  
(45) Datum objavljivanja patenta: **30.08.2019.**

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

(72) Pronalazači:  
**ZDRAVKOVIĆ, Aleksandar;  
NIKOLIĆ, Ljubiša;  
ILIĆ-STOJANOVIĆ, Snežana;  
NIKOLIĆ, Vesna;  
SAVIĆ, Saša;  
PETROVIĆ, Sanja**

(74) Zastupnik:

(54) Naziv: **POSTUPAK PRIMENE HIDROGELOVA OSETLJIVIH NA PROMENE  
TEMPERATURE I pH VREDNOSTI ZA ADSORPCIJU TEŠKIH METALA**

(57) Apstrakt:

Pronalazak je iz oblasti polimernih proizvoda i odnosi se na novi postupak primene kopolimernih hidrogelova osetljivih na promene temperature i pH vrednosti na bazi N-izopropilakrilamida i akrilne kiseline za adsorpciju jona teških metala iz rastvora, prvenstveno mangana, hroma, olova i gvožđa. Prednost primene hidrogelova poli(N-izopropilakrilamid-ko-akrilna kiselina) prema predmetnom pronalasku je u visokom kapacitetu adsorpcije teških metala, prvenstveno mangana, hroma, olova i gvožđa, boljoj efikasnosti i ponovnom korišćenju hidrogelova nakon adsorpcije.

**RS 58996 B1**

### OBLAST TEHNIKE

Predloženi pronalazak je iz oblasti polimernih proizvoda i odnosi se na novi postupak primene kopolimernih hidrogelova poli(A-izopropilakrilamid-*ko*-akrilne kiseline) osjetljivih na promene temperature i pH vrednosti za adsorpciju teških metala iz rastvora, prvenstveno za adsorpciju mangana, hroma, olova i gvožđa.

## TEHNIČKI PROBLEM

Predmetnim pronalaskom rešava se problem primene hidrogelova osetljivih na promene temperature i pH vrednosti, poli(*N*-zopropilakrilamid-*ko*-akrilne kiseline), p(NiPAAm/AAc), kao adsorbenata teških metala iz rastvora, prvenstveno mangana, hroma, olova i gvožđa. Mnoge konvencionalne tehnike se koriste za uklanjanje teških metala iz vode poput hemijske precipitacije, filtracije, ultrafiltracije, oksidacije, ekstrakcije rastvaračem, elektrolize, reverzne osmoze i jonske izmene. Sve ove tehnike karakteriše niska efikasnost, duže vreme trajanja procesa i potrošnja velike količine energije. Predmetnim pronalaskom rešavaju se navedeni nedostaci konvencionalnih tehnika primenom pH i temperaturno osetljivih hidrogelova p(NiPAAm/AAc) kao adsorbenata za uklanjanje teških metala iz vode. Prednost primene hidrogelova p(NiPAAm/AAc) u predmetnom pronalasku ogleda se u izuzetno visokom kapacitetu adsorpcije teških metala, efikasnosti i mogućem ponovnom korišćenju hidrogelova nakon procesa adsorpcije.

## STANJE TEHNIKE

Hidrogelovi su trodimenzionalne elastične polimerne mreže koje mogu da apsorbuju velike količine tečnosti pri čemu održavaju dimenzionalnu stabilnost (N.A. Peppas, et al, Hydrogels in: pharmaceutical formulations, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 50 (2000) 1:27-46; M. Ebara, et al, Smart Hydrogels, in: Smart Biomaterials, N. Ohashi, et al, (Eds.), *Springer Japan, Japan*, (2014) 9-65). Posebnu klasu predstavljaju hidrogelovi osetljivi na spoljne stimulanse koji reaguju na promene pH, temperature i jonske jačine, pri čemu dolazi do promena u strukturi mreže hidrogelova, npr. svojstava bubrenja (N.A. Peppas, Physiologically responsive gels. *J. Bioact. Compat. Polym.* 6 (1991) 241-246).

Elementi koji se u vodi nalaze u tragovima mogu biti esencijalni za ljudski život, poput Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Se i Zn, ali i potencijano toksični kao što su Ag, Al, As, Cd, Pb i Ni. Međutim, kako nedostatak, tako i povišene koncentracije esencijalnih elemenata, mogu imati negativan uticaj na zdravlje ljudi (D.Z. Antanasijević, et al, Analiza odabranih elemenata u vodi u pogonima za pripremu vode za piće u Beogradu. *Hem. Ind.* 65 (2011) 2:187-196). Dugotrajno delovanje hroma na pluća i digestivni trakt, posebno Cr(VI) koji je toksičniji u odnosu na Cr(III), uzrok je kancerogenih promena (R.G. Smith, Five of potential significance, in: *Metallic Contaminants and Human Health*, D.H.K. Lec (Eds.), *Academic Press, New York*, (1972) 139- 162; D.B. Kaufaman, Acute potassium dichromate poisoning in man. *Am. J. Dis. Child.* 119 (1970) 374-381). Ozbiljna oboljenja bubrega, jetre, mozga, nerava i reproduktivnih organa prouzrokuje trovanje olovom (T.K. Naiya, et al, The sorption of lead(II) ions on rice husk ash. *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 2-3:1254-1264). Neurološke poremećaje slične Parkinsonovoj bolesti može izazvati povećana koncentracija mangana (A. Takeda, Manganese action in brain function. *Brain. Res. Rev.* 41 (2003) 1:79-87). Veća koncentracija gvožđa u dužem vremenskom periodu kod čoveka može izazvati kancerogeni efekat usled procesa taloženja (depoi gvožđa) (M.B. Rajković, et al, Detekcija i određivanje nekih teških metala u vodi gradske vodovodne mreže naselja Vidikovac-Beograd preko izdvojenog kamenca iz vode. *Zaštita materijala* 50 (2009) 1:35-44).

Zagađenje vode teškim metalima predstavlja veliki ekološki problem zbog toksičnosti na živi svet, bioakumulacije i nemogućnosti biološke degradacije (P.B. Kelter, et al, A discussion of water pollution in the United States and Mexico; with high school laboratory activities for the

analysis of lead, atrazine, and nitrate. *J. Chem. Educ.* **74** (1997) 12:1413-1421; O.Jr. Kamitz, et al, Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Carbohydr. Polym.* **77** (2009) 643-650; K.P. Singh, et al, Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques - a case study. *Anal. Chim. Acta.* **538** (2005) 2:355-374). Metalurški procesi, proizvodnja baterija, municije, keramike, boja i kože najčešći su izvori kontaminacije voda teškim metalima, prvenstveno olovom, hromom, gvoždem i manganom (K. Mohanty, et al, Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from Terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride. *Chem. Eng. Sci.* **60** (2005) 11:3049-3059; M.K. Jamali, 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** (2007) 3:218-228; M. Ghaedi, et al, Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt, lead, and iron content using a surfactant-coated alumina. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79** (2006) 3:432-436; M.M. Nassar, Adsorption of Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> from ground water onto maize cobs using batch adsorber and fixed bed column. *Separ. Sci. Technol.* **41** (2006) 5:943-959).

Konvencionalne tehnike za uklanjanje teških metala karakteriše niska efikasnost, duže vreme trajanja procesa i potrošnja velike količine energije (Y.H.F. Al-qudah, 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** (2014) 2:135-145). Najčešće korišćene tehnike koje se primenjuju za uklanjanje teških metala iz vode su: elektroliza, reverzna osmoza i jonska izmena, hemijska precipitacija, filtracija, ultrafiltracija, oksidacija i ekstrakcija rastvaračima (C. Fei, et al, Adsorption behavior of amphoteric double-network hydrogel based on poly(acrylic acid) and silica gel. *J. Polym. Res.* **19** (2012) 8:9929-9935; B. Volesky, Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* **59** (2001) 2-3:203-216). Proces adsorpcije teških metala korišćenjem polimernih hidrogelova kao sorbenata predstavlja bolju alternativu zbog visokog kapaciteta adsorpcije velikih količina tečnosti (N.A. Peppas, et al, Hydrogels in pharmaceutical formulations. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **50** (2000) 1:27-46; P.K. Roy, et al, Removal of toxic metals using superabsorbent polyelectrolytic hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 4:2415-2423; E.K. Yetimoğlu, et al, N-vinylpyrrolidone/acrylic acid/2-

acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: Synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals. *React. Funct. Polym.* **67** (2007) 5:451-460). Prednosti primene polimernih hidrogelova za uklanjanje teških metala iz vode su i sposobnost vezivanja jona teških metala, efikasnost, mogućnosti ponovnog korišćenja (P. Souda, et al, Magnetic hydrogel for better adsorption of heavy metals from aqueous solutions. *JECE* **3** (2015) 3:1882- 1891; G.A. Mahmoud, et al, Removal of lead ions from aqueous solution using (sodium alginate/itaconic acid) hydrogel prepared by gamma radiation. *Aust. J. Basic. Appl. Sci.* **6** (2012) 6:262-273). Hidrogelovi sa amino, amidnom, hidroksilnom, karboksilnom ili sulfonskom funkcionalnom grupom formiraju komplekse ili helate sa teškim metalima (G.S. Chauhan, et al, Study on the synthesis, characterization, and sorption of some metal ions on gelatin- and acrylamide-based hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* **90** (2003) 14:3856-3871; J.J. Chen, et al, Thermo-responsive properties of poly(*N*-sopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogel and its effect on copper ion removal and fouling of polymer-enhanced ultrafiltration. *J. Membrane. Sci.* **469** (2014) 73-79; X.J. 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** (2009) 1- 3:114-118). Mehanizam uklanjanja jona teških metala hidrogelovima može se objasniti fizičkom adsorpcijom, vodoničnim vezama, kompleksacijom/heliranjem i jonskom izmenom (I.M.C. Lo, et al, Combining material characterization with single and multi-oxyanion adsorption for mechanistic study of chromate removal by cationic hydrogel. *J. Environ. Sci.* **23** (2011) 6:1004- 1010). Adsorpcija Cu(II) jona hidrogelovima p(NiPAAm/AAC) verovatno se odigrava kompleksacijom jona metala sa karboksilnom (COOH) ili amidnom (CONH<sub>2</sub>) funkcionalnom grupom (J.J. Chen, et al, Poly(A4sopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels for copper ion adsorption: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *JECE* **1** (2013) 339-348; X.J. 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** (2009) 1-3:114-118).

Hidrogelovi p(NiPAAm/AAC) se koriste u dijagnozi i praćenju razvoja tumora (H. Chen, et al, *In vivo* non-invasive optical imaging of temperature-sensitive co-polymeric nanohydrogel. *Nanotechnology* **19** (2008) 18:185707-185716) i kao nosači za isporuku lekovite supstance (N.H.A. Samah, et al, Enhanced *invitro* transdermal delivery of caffeine using a temperature- and pH-sensitive nanogel, poly(NIPAM-co-AAC). *Int. J. Pharm.* **453** (2013) 2:630-640).

Primena kopolimernih hidrogelova na bazi *N*-izopropilakrilamida (NiPAAm) i akrilne

kiseline (AAc) za adsorpciju teških metala je veoma malo ispitivana. S obzirom da hidrogelovi poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina) mogu da apsorbuju velike količine tečnosti, to je bio motiv da se ispituju i njihova adsorpciona svojstva. Predmetnim pronalaskom rešava se problem uklanjanja jona teških metala iz rastvora, prvenstveno mangana, hroma, olova i gvožđa, primenom temperaturno i pH osetljivih hidrogelova p(NiPAAm/AAc) kao adsorbentnih materijala.

## OPIS PRONALASKA SA PRIMERIMA IZVOĐENJA

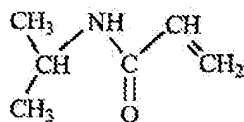
### Primena poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina) hidrogelova za adsorpciju teških metala

Predloženi pronalazak je iz oblasti polimernih proizvoda i odnosi se na novi postupak primene kopolimernih hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilne kiseline) osetljivih na promene temperature i pH vrednosti za adsorpciju teških metala iz rastvora. U cilju ispitivanja adsorpcije teških metala, prvenstveno mangana, hroma, olova i gvožđa iz rastvora, primenjeni su hidrogelovi p(NiPAAm/AAC) dobijeni prema postupku navedenom u prijavi patenta P-2016/1134 od 16. 12. 2016. godine na teritoriji Republike Srbije.

Pronalaskom rešavaju se nedostaci konvencionalnih tehnika primenom sintetisanih pH i temperaturno osetljivih hidrogelova p(NiPAAm/AAC) kao adsorbenata za uklanjanje teških metala iz rastvora, prvenstveno mangana, hroma, olova i gvožđa. Adsorpciona svojstava p(NiPAAm/AAC) hidrogelova za teške metale ispitivana su primenom metoda induktivne kuplovane plazme - optička emisiona spektrometrija (ICP-OES), infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR), energetskom disperzivnom spektroskopijom X-zracima (EDX) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Prednost primene hidrogelova p(NiPAAm/AAC) prema predmetnom pronalasku je u izuzetno visokom kapacitetu adsorpcije teških metala, boljoj efikasnosti i ponovnom korišćenju hidrogelova nakon adsorpcije.

### Sinteza hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina)

Predmet pronalaska je primena hidrogelova dobijenih prema postupku opisanom u patentnoj prijavi P-2016/1134 za sintezu kopolimernih temperaturno i pH osetljivih hidrogelova na bazi monomera *N*-izopropilakrilamida, strukturne formule I



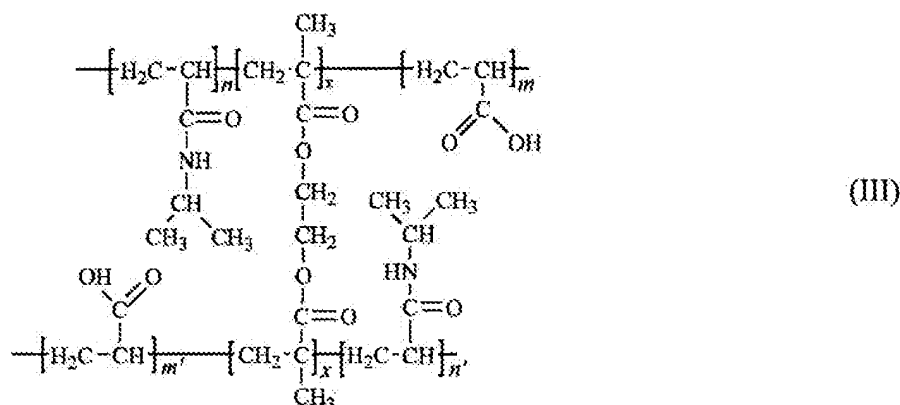
(I)

i akrilne kiseline, strukturne formule II





uz upotrebu adekvatnih umreživača i inicijatora, za apsorpciju velikih količina fluida i za adsorpciju teških metala iz rastvora. Sintetisani hidrogelovi poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina), potencijalne strukturne formule III,



okarakterisani su u pogledu hemijske strukture metodama infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i ponašanja pri bubrenju. Umreženi kopolimeri *N*-zopropilakrilamida, strukturne formule I, sa različitim sadržajem akrilne kiseline, strukturne formule II, (u opsegu od 0,01 do 50 mol%, prvenstveno u opsegu 5 do 15 mol%) sintetisani su korišćenjem umreživača, kao što su: *N,N*-metilen- bis(akrilamid), etilenglikoldimetakrilat, divinilbenzen. Molski sadržaj umreživača kreće se u opsegu 0,1-10 mol%, prvenstveno u opsegu 1-3 mol%. Za iniciranje polimerizacije korišćena su jedinjenja iz grupe peroksida, npr. 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 inicijatori za polimerizacije u vodi (kao što su kalijum persulfat ili amonijum persulfat u kombinaciji sa kalijum metabisulfitom ili natrijum metabisulfitom), ili *N,N,N',N'*- tetrametilendiamin. Reakciona smeša rastvarana je primenom rastvarača kao što su 1,4-dioksan, aceton, metanol, voda, ili etanol, prvenstveno metanol i aceton. Reaktanti su rastvoreni i nakon homogenizacije ubrizgani u staklene cevi. Reakciona smeša inicirana je termički ili UV-,  $\gamma$ -, ili X-zračenjem. Termičko iniciranje polimerizacije izvodi se pri sledećem režimu zagrevanja: od 10 do 60 min na temperaturi od 20 do 75°C, zatim 20 do 150 min na temperaturi u opsegu od 75 do 85°C i na kraju 10 do 60 min na temperaturi od 85 do 100°C. Dobijeni hidrogelovi

p(NiPAAm/AAc) se nakon hlađenja izdvajaju iz staklenih cevi, seku u vidu tankih diskova debljine 1 do 2 mm. Sintetisani hidrogelovi p(NiPAAm/AAc) prelivaju se rastvorom 99% metanola, tokom 3 dana radi uklanjanja neproreagovanih reaktanata nakon sinteze, a zatim rastvorom metanol/destilovana voda u zapreminskom odnosu 75/25, 50/50, 25/75 i 0/100%, po jedan dan. Sušenje se vrši na 20 do 40°C do konstantne mase. Nakon sušenja, uzorci sintetisanih hidrogelova p(NiPAAm/AAc) dovedeni u stanje kserogelova čuvaju se u eksikatoru.

### Ispitivanje adsorpcionih karakteristika hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina)

Prema pronalasku, hidrogelovi p(NiPAAm/AAc) uronjeni u ratvore teških metala, pri čemu je vršeno ispitivanje adsorpcije. Ispitivanje je obuhvatilo adsorpciju hroma, mangana, olova i gvožđa. U cilju ispitivanja kapaciteta adsorpcije hidrogelova p(NiPAAm/AAc) korišćene su sledeće soli teških metala:  $K_2Cr_2O_7$ ,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Pb(CH_3COOH)_2 \cdot 3H_2O$  i  $FeCl_3 \cdot 4H_2O$ . Soli teških metala rastvarane su u adekvatnim rastvaračima ili u smeši rastvarača (npr. u vodi, etanolu, metanolu, acetonu) u prihvatljivoj koncentraciji, npr. 1-1000 mg dm<sup>-3</sup>. Pripremljeni su osnovni rastvori teških metala definisanih pH vrednosti od 1 do 10, prvenstveno 1, 2,2; 3; 3,5; 4,5; 5,5; 6,8; 8 i 9,1.

Uzorci kserogelova p(NiPAAm/AAc) preliveni su rastvorima teških metala, prvenstveno hroma, mangana, olova i/ili gvožđa, na sobnoj temperaturi. Adsorpcija jona teških metala od strane hidrogelova p(NiPAAm/AAc) 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 cm<sup>3</sup> rastvora, razblaženih u 4,95 cm<sup>3</sup> adekvatnog rastvarača. Svi uzorci su filtrirani na celuloznom membranskom filtru prečnika pora 0,45 μm (Econofilters, Agilent Technologies, Germany) i analizirani na ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ARCOS FHE12, SPECTRO, Germany) uređaju metodom kvantitativne analize, u skladu sa uputstvima proizvođača. Radni uslovi ICP-OES instrumenta i parametri za određivanje koncentracije odabranih elemenata prikazani su u tabeli 1, a kao noseći gas korišćen je Argon 5,0 (čistoće 99,999%).

**Tabela 1.** Operativni uslovi za ICP-OES

|   |                   |
|---|-------------------|
| Snaga plazme (W)  | 1500              |
| Protok gasa (dm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )        |                   |
| <i>Coolant</i>  | 13                |
| <i>Auxiliary</i>  | 0,80              |
| Tip nebulajzera   | <i>Cross flow</i> |
| Protok nebulajzera (dm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ) | 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, Pb i Fe u koncentracijama od 1000 mg dm<sup>-3</sup>. Odabrane talasne dužine detekcije za svaki ispitivani element, korelacioni koeficijent ( $R^2$ ), limit detekcije (LOD) i opseg linearnosti prikazani su u tabeli 2.

**Tabela 2.** Parametri kalibracione prave za određivane elemente:  $\lambda$ , nm;  $R^2$ ; LD ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) i opseg linearnosti ( $\text{mg dm}^{-3}$ )

| Naziv elementa | Talasne dužine za detekciju (nm) | Korelacioni koeficijent ( $R^2$ ) | Limit detekcije ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) | Opseg linearnosti ( $\text{mg dm}^{-3}$ ) |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| Cr             | 283,563                          | 0,99998                           | 0,435                                     | 0,000435–12,00                            |
| Mn             | 257,611                          | 0,99992                           | $3,57 \times 10^{-2}$                     | $3,57 \times 10^{-3}$ –12,00              |
| Pb             | 220,353                          | 0,99998                           | 1,78                                      | 0,00178–12,00                             |
| Fe             | 259,941                          | 0,99997                           | 0,118                                     | 0,000118–12,00                            |

Adsorbovana količina teškog metala od strane gela tokom vremena,  $Q(t)$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), izračunava se prema jednačini 1:

$$Q(t) = \frac{c_1 V_1 - c_2 V_2}{W} \quad (1)$$

gde su  $c_1$  i  $c_2$  početna koncentracija rastvora jona metala i koncentracija rastvora jona metala u trenutku vremena  $t$  ( $\text{mg dm}^{-3}$ ), respektivno.  $V_1$  je početna zapremina rastvora jona metala, a  $V_2$  zapremina rastvora jona metala u trenutku vremena  $t$  ( $\text{dm}^3$ ), dok je  $W$  masa suvog hidrogela (g).

**Karakterizacija hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilanid-*ko*-akrilna kiselina) sa adsorbovanim teškim metalima**

*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 su pre same izrade tableta prevedeni u obliku praha na amalgamatoru (WIG-L-BVG, 31210-3A, USA). Tablete su pripremljene od po 150 mg KBr i 1 mg uzoraka vakuumiranjem i presovanjem pod pritiskom od oko 200 Mpa. Snimanje uzoraka je vršeno u oblasti talasnih brojeva od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$  na FTIR spektrofotometru Bomem Hartmann & Braun MB-series i dobijeni spektri su obrađeni primenom softvera Win-Bomem Easy.

FTIR spektri hidrogelova p(NiPAAm/AAc) sa 5 mol% AAc i 1,5 mol% EGDM-a, uzorak 95/5/1,5, pre i nakon adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona prikazani su na slici 1. U oznaci uzorka npr. 95/5/1,5 prvi broj predstavlja mol% NiPAAm-a, drugi broj mol% AAc, a treći mol% umreživača EGDM-a.

U FTIR spektru kopolimera p(NiPAAm/AAc) (slika 1a) postoji široka apsorpciona traka sa dva prevoja, jedan na 3434  $\text{cm}^{-1}$  koji potiče od valencionih OH vibracija,  $\nu(\text{OH})$ , iz monomera AAc, a drugi na 3316  $\text{cm}^{-1}$  koji odgovara valencionim N-H vibracijama,  $\nu(\text{N-H})$ , iz monomera NiPAAm-a. Ova široka traka u oblasti talasnih brojeva 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  je rezultat vodonično vezane karboksilne i amino grupe, COO-H-N(C=O)H (J.A. Venegas-Sanchez, et al, Sono- respond on thermosensitive polymer microgels based on cross-linked poly(*N*- isopropylacrylamide-*ko*-acrylic acid). *Ultrason. Sonochem.* **20** (2013) 5:1271-1275). Dokaz postojanja akrilne kiseline u strukturi kopolimera p(NiPAAm/AAc) je apsorpciona traka sa maksimumom na 1715  $\text{cm}^{-1}$  koja odgovara valencionim C=O vibracijama karboksilne grupe (J.J. Chen, et al, Thermo-responsive properties of poly(*N*-isopropylacrylamide-*ko*-acrylic acid) hydrogel and its effect on copper ion removal and fouling of polymer-enhanced ultrafiltration. *J. Membrane. Sci.* **469** (2014) 73-79). Karakteristične apsorpcione trake od amidne grupe NiPAAm- a se u FTIR spektru hidrogela p(NiPAAm/AAc), slika 1a, javljaju sa maksimumima na 1651  $\text{cm}^{-1}$  (amidna traka I) i 1546  $\text{cm}^{-1}$  (amidna traka II). Amidna traka I je rezultat C=O valencionih

vibracija, dok je amidna traka II rezultat kuplovanja N-H deformacionih vibracija u ravni,  $\delta(\text{N-H})$ , i valencionih vibracija C-N veze,  $\nu(\text{C-N})$ . Apsorpcione trake srednjeg intenziteta sa maksimumima na 1388 i 1368  $\text{cm}^{-1}$ , odgovaraju deformacionim vibracijama u ravni C-H veze,  $\delta(\text{C-H})$ , iz izopropil grupe ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) (X. Hu, et al, Multifunctional hybrid silica nanoparticles for controlled doxorubicin loading and release with thermal and pH dual response. *J. Mater. Chem. B* 1 (2013) 8:1109-1118). Odsustvo apsorpcionih traka od valencionih vibracija C=C veza,  $\nu(\text{C=C})$  (Z.H. Farooqi, et al, Stability of poly(*N*-sopropyl acrylamide-*co*-acrylic acid) polymer microgels under various conditions of temperature, pH and salt concentration. *Arab. J. Chem.* 36 (2013) 423-429) i deformacionih vibracija u ravni vinilne grupe AAc i NiPAAm-a,  $\delta(=\text{C-H})$  u FTIR spektru p(NiPAAm/AAc), slika 1a, ukazuje na uspešno izvršenu polimerizaciju raskidanjem dvostrukih C=C veza.

Uporednom analizom FTIR spektara čistog kopolimera p(NiPAAm/AAc) i kopolimera p(NiPAAm/AAc) sa adsorbovanim Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jonima (slika 1) uočavaju se pomeranja apsorpcionih traka koje su posledica vibriranja amidne i karboksilne grupe. U FTIR spektrima kopolimera sa teškim metalima (slika 1b-d) postoje pomeranja apsorpcionih traka od valencionih vibracija OH grupe od čak 40 jedinica ka nižim talasnim brojevima i apsorpcionih traka od C=O grupe karboksilnog dela strukture do 5 jedinica ka nižim talasnim brojevima u odnosu na iste trake u FTIR spektru čistog kopolimera (slika 1a). Navedena pomeranja centroida apsorpcionih traka ukazuju na mogućnost kompleksacije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona sa karboksilnom grupom kopolimera p(NiPAAm/AAc). Amidna grupa sadrži takođe elektron donorske atome N i O i postoji mogućnost adsorbovanja teških metala, što je u našem slučaju potvrđeno pomeranjem apsorpcionih traka koje se u FTIR spektru čistog kopolimera p(NiPAAm/AAc) nalaze na 3316, 1651 i 1546  $\text{cm}^{-1}$ . Na FTIR spektru kopolimera sa adsorbovanim Cr(VI) jonom (slika 1b) javljaju se dve nove apsorpcione trake jakog i srednjeg intenziteta na 942 i 885  $\text{cm}^{-1}$ , respektivno. Prema istraživanjima drugih autora trake su verovatno rezultat asimetričnih i simetričnih vibracija  $\text{CrO}_3$  strukture tj., Cr-O i Cr=O veza (C.M. Palopoli, et al, Vibrational and thermal behaviour of nicotinium dichromate. *Thermochim. Acta* 131 (1988) 273-277; J.B. Bates, et al, Vibrational spectra of crystalline, molten and aqueous potassium dichromate. *Spectrochim. Acta A* 29 (1973) 8:1585-1600).

Rezultati FTIR analize potvrđuju činjenicu da su karboksilna i amidna grupa odgovorne za adsorpciju teških metala, u ovom slučaju Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona, što je u skladu sa

istraživanjima drugih autora (J.J. Chen, 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. Membrane. Sci.* **469** (2014) 73-79); X.J. 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** (2009) 1-3:114-118).

### ***Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)***

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je primenjena u cilju ispitivanja morfologije sintetisanih hidrogelova i hidrogelova nakon adsorpcije teških metala. Uzorci su pre snimanja liofilizovani u nabubrelo stanju na uređaju Freeze Dryers Rotational-Vacuum-Concentrator-u (GAMMA 1-16 1SC, Germany). Liofilizovani uzorci su pre sečenja potopljeni u azot kako bi se sprečile njihovo lomljenje i deformacija. Nakon tretiranja azotom na uzorke je pod vakuumom raspršena legura zlata i paladijuma (85/15) 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).

Morfologije površinskih struktura nabubrelih hidrogelova p(NiPAAm/AAc), uzorak 95/5/1,5, pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) jona (d) prikazane su na slici 2. Uočava se porozna struktura hidrogelova p(NiPAAm/AAc) koja omogućava bolji transport jona teških metala u hidrogel. U trodimenzionalnoj strukturi hidrogelova p(NiPAAm/AAc) postoje pore različite veličine, od 100 do 150  $\mu\text{m}$ , što ukazuje da nije ostvaren uniforman proces umreženja u samoj strukturi polimera. Na SEM mikrografijama hidrogelova p(NiPAAm/AAc) sa adsorbovanim Cr (VI) i Pb(II) jonima (slika 2b i d) uočavaju se nakupine koje verovatno potiču od teških metala.

### ***Energetska disperzivna spektroskopija X-zracima (EDX)***

Semikvantitativna analiza sadržaja teških metala u hidrogelovima je određena EDX spektroskopijom. 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 analyzer v2<sup>©</sup> softverom.

Elementarna analiza hidrogelova p(NiPAAm/AAc) nakon adsorpcije jona metala urađena je primenom EDX spektroskopije. Na slici 3 prikazani su EDX spektri hidrogelova p(NiPAAm/AAc) nakon adsorpcije jona metala Mn(II), Pb(II) i Cr(VI) koji ukazuju na prisustvo sledećih elemenata: O (K $\alpha$  0,525 keV), N (K $\alpha$  0,392 keV), C (K $\alpha$  0,277 keV) i metala Mn (K $\alpha$  5,894, L $\alpha$  0,637 keV; slika 3a), Pb (L $\alpha$  10,550, M 2,342 keV; slika 3b) i Cr (K $\alpha$  5,411, L $\alpha$  0,573 keV; slika 3c).

### *Adsorcione karakteristike hidrogelova p(NiPAAm/AAc)*

Rezultati adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona, ispitivani u opsegu pH vrednosti od 2,2 do 9,1 na uzorak hidrogela p(NiPAAm/AAc) 95/5/1,5 prikazani su na slici 4.

Veći porast adsorpcionog kapaciteta hidrogela p(NiPAAm/AAc) za Mn(II) i Pb(II) jone javlja se sa povećanjem pH vrednosti rastvora od 2,2 do 4,5, dok se za Cr(VI) jone porast adsorpcionog kapaciteta javlja do pH vrednosti 6,8 (slika 4). Pri nižim pH vrednostima, amino i karboksilna grupa hidrogela p(NiPAAm/AAc) su protonovane (pK $a$  AAc je 4,3), usled čega dolazi elektrostatičkog odbijanja sa jonima metala i smanjenja kapaciteta adsorpcije metala procesom kompleksacije (Q. Lu, et al, A promising absorbent of acrylic acid/poly(ethylene glycol) hydrogel prepared by glow-discharge electrolysis plasma. *Cent. Eur. J. Chem.* **10** (2012) 4:1349-1359; C.Y. Chen, et al, Recovery of Cu(II) and Cd(II) by a chelating resin containing aspartate groups, *J.Hazard. Mater.* **152** (2008) 3:986-993).

Svi joni metala na višim pH vrednostima, naročito pH > 8, formiraju nerastvorljive metalne hidrokside (P.K. Roy, et al, Removal of toxic metals using superabsorbent polyelectrolytic hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 4:2415-2423). U ovom istraživanju adsorpcija Fe(III) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora na hidrogel p(NiPAAm/AAc) je praćena do pH vrednosti 3 i 5,5, respektivno. Na višim pH vrednostima dolazi do precipitacije Fe(OH) $_3$  i Pb(OH) $_2$ . Odabrana pH vrednost za dalja ispitivanja kapaciteta adsorpcije kopolimera p(NiPAAm/AAc) za Fe(III) jone je 2,2, Mn(II) i Pb(II) jone 4,5, a za adsorpciju Cr(VI) jona je pH vrednost 6,8.

Vremenska zavisnost kapaciteta adsorpcije Cr(VI), Mn(II), Pb(II) i Fe(III) jona na seriju hidrogelova p(NiPAAm/AAc) prikazana je na slikama 5, 6, 7 i 8, respektivno.

Najveći adsorpcioni kapacitet za Cr(VI) jone pokazuje hidrogel p(NiPAAm/AAc), uzorak

90/10/1,5 ( $Q = 460,24 \text{ mg g}^{-1}$ ), što je preko deset puta veći kapacitet adsorpcije u odnosu na sintetisani hidrogel poliakrilna kiselina, p(AAc), u radu Roy i saradnika ( $Q = 41,1 \text{ mg g}^{-1}$ ) (P.K. Roy, et al, Removal of toxic metals using superabsorbent polyelectrolytic hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 4:2415-2423).

Hidrogelovi p(NiPAAm/AAc) sa 5 mol% AAc manje adsorbuju Mn(II) jone iz vodenog rastvora, 35,04-232,30  $\text{mg g}^{-1}$  (slika 6). Kapaciteti uklanjanja Mn(II) jona dobijeni za hidrogelove p(NiPAAm/AAc) (slika 6) su znatno viši u poređenju sa istraživanjima Ali i saradnika za hidrogel p(vinilpirolidon/akrilna kiselina), PVP/AAc, koji je pokazao kapacitet uklanjanja od 14  $\text{mg g}^{-1}$  Mn(II) jona (A. El Hag Ali, 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**(2003) 12:2337-2344).

Najveći kapacitet uklanjanja jona teških metala iz vodenih rastvora ostvaren je za Pb(II) jone hidrogelom p(NiPAAm/AAc) sa 5 mol% AAc i 1,5 mol% EGDM-a, 507,63  $\text{mg g}^{-1}$ .

Adsorpcioni kapacitet hidrogelova p(NiPAAm/AAc) sa 10 mol% za Fe(III) jone je u opsegu od 151,94-218,76  $\text{mg g}^{-1}$  (slika 8), koji je znatno viši u odnosu na adsorpcioni kapacitet Fe(III) jona od 41,20  $\text{mg g}^{-1}$  hidrogelom p(N-vinilpirolidon/akrilna kiselina/2-akrilamido-2- metilpropan sulfonska kiselina), p(NVP/AAc/AMPS) (E.K. Yetimoğlu, et al, N- vinylpyrrolidone/acrylic acid/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: Synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals. *React. Funct. Polym.* **67** (2007) 5:451-460).

Stepen umreženja hidrogelova p(NiPAAm/AAc) ima uticaja na adsorpciju teških metala iz vodenih rastvora određenih pH vrednosti. Bolja penetracija jona metala je zapažena kod hidrogelova p(NiPAAm/AAc) sa manjom gustinom umreženja (slike 5-8).

Maksimalni kapaciteti adsorpcije hidrogelova na bazi NiPAAm-a i AAc za jone teških metala opadaju sledećim redom: Pb(II) > Cr(VI) > Mn(II) > Fe(III).

Prednost primene p(NiPAAm/AAc) 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(NiPAAm/AAc) za adsorpciju teških metala iz rastvora, prvenstveno jona Mn, Pb, Cr i Fe. U dostupnim literaturnim podacima pronađena je jedino primena hidrogelova p(NiPAAm/AAc) za uklanjanje jona bakra postupkom ultrafiltracije sa maximumalnim



kapacitetom adsorpcije od  $58,95 \text{ mg g}^{-1}$  (J.J. Chen, et al, Poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylic acid) hydrogels for copper ion adsorption: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *J. Environ. Chem. Eng.* **1** (2013) 3:339-348).

**Prednosti primene poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina) za adsorpciju teških metala** prema predmetnom pronalasku u odnosu na poznate postupke adsorpcije jona primenom drugih hidrogelova, kao što je adsorpcija za Fe(III) jona hidrogelom p(NVP/AAc/AMPS) (E.K. Yetimoğlu, et al, *N*-vinylpyrrolidone/acrylic acid/2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid based hydrogels: Synthesis, characterization and their application in the removal of heavy metals. *React. Funct. Polym.* **67** (2007) 5:451-460), adsorpcija Mn(II) jona PVP/AAc hidrogelovima (El Hag Ali, 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** (2003) 12:2337-2344) ili adsorpcija Cr(VI) i Pb(II) jona hidrogelom p(AAc) (P.K. Roy, et al, Removal of toxic metals using superabsorbent polyelectrolytic hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.* **122** (2011) 4:2415-2423) su sledeći:

- nova primena hidrogelova p(NiPAAm/AAc) za adsorpciju teških metala, prvenstveno hroma, mangana, olova i gvožđa;
- visok kapacitet adsorpcije teških metala, prvenstveno hroma, mangana, olova i gvožđa, primenom hidrogelova p(NiPAAm/AAc) sintetisanih po postupku opisanom u patentnoj prijavi P-2016/1134, koji je skoro 5 do 17 puta veći u odnosu na kapacitet adsorpcije teških metala hidrogelovima različitog sastava opisanih u radovima Yetimoğlu i saradnika, El Hag Ali i saradnika i Roy i saradnika;
- bolja efikasnost i iskorišćenost hidrogelova za adsorpciju većih količina teških metala;
- mogućnost ponovnog korišćenja hidrogelova nakon adsorpcije;
- novi proizvod hidrogel p(NiPAAm/AAc) kao adsorbent teških metala, prvenstveno mangana, hroma, olova i/ili gvožđa.

#### **Kratak opis slika nacрта:**

Slika 1. FTIR spektri hidrogela p(NiPAAm/AAc), uzorak 95/5/1,5, pre (a) i nakon adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) jona (d)

Slika 2. SEM mikrografije liofilizovanog hidrogela: p(NiPAAm/AAc), uzorak 95/5/1,5, pre (a) i nakon adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) Pb(II) jona (d)

Slika 3. EDX spektri hidrogela p(NiPAAm/AAc), uzorak 95/5/1,5, nakon adsorpcije Mn(II) (a), Pb(II) (b) i Cr(VI) (c) jona

Slika 4. Efekat pH na adsorpciju Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona na hidrogel p(NiPAAm/AAc), uzorak 95/5/1,5

Slika 5. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpcioni kapacitet Cr(VI) jona serije hidrogelova p(NiPAAm/AAc) sa 10 mol% AAc

Slika 6. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpcioni kapacitet Mn(II) jona serije hidrogelova p(NiPAAm/AAc) sa 5 mol% AAc

Slika 7. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpcioni kapacitet Pb(II) jona serije hidrogelova p(NiPAAm/AAc) sa 5 mol% AAc

Slika 8. Uticaj kontaktnog vremena na adsorpcioni kapacitet Fe(III) jona serije hidrogelova p(NiPAAm/AAc) sa 10 mol% AAc

Slika 9. Dijagram površine odgovora za uzorak hidrogela p(NiPAAm/AAc) 90/10/3

Da bi se olakšalo razumevanje predmeta zaštite ovog pronalaska, u nastavku su dati primeri koji detaljnije objašnjavaju različite faze postupka sinteze i primene hidrogelova za adsorpciju teških metala.

#### **PRIMER 1: Sinteza hidrogelova p(NiPAAm/AAc)**

Odmereno je 530 mg *N*-izopropilakrilamida, formule I, 34 mg akrilne kiseline, formule II, 15 mg benzoil-peroksida i 3 mol% umreživača etilenglikoldimetakrilata u prisustvu acetona kao rastvarača. Reakciona smeša je nakon homogenizacije ubrizgana u staklenu cev, zatopljenu sa jedne strane, a potom je cev zatopljena i sa druge strane. Stavljena je u peć za sušenje 50 min na temperaturi od 70°C, 110 min na temperaturi od 83°C i 40 min na temperaturi od 95°C. Nakon hlađenja je dobijeni hidrogel p(NiPAAm/AAc), potencijalne strukturne formule III, izdvojen iz staklene cevi i sečen u vidu tankih diskova debljine 2 mm, a zatim preliven 99% metanolom.

#### **PRIMER 2: Modelovanje procesa bubrenja hidrogelova p(NiPAAm/AAc)**

Kserogelovi p(NiPAAm/AAc) su potopljeni u rastvore različite pH vrednosti (2,2, 4,5 i 6,8) i proces bubrenja je praćen gravimetrijski na temperaturama od 25, 31 i 37°C. Uzorci su

vađeni iz rastvora i odstranjen je višak rastvora sa njihove površine, nakon čega je merena masa u određenim vremenskim periodima do postizanja ravnoteže tj. konstantne mase. Stepen bubrenja,  $\alpha$ , je računat prema jednačini (2):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (2)$$

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

U tabeli 3 prikazani su rezultati ravnotežnog bubrenja,  $\alpha_e$ , hidrogelova p(NiPAAm/AAc) na definisanim pH vrednostima.

**Tabela 3:** Ravnotežni stepen bubrenja,  $\alpha_e$ , hidrogelova p(NiPAAm/AAc) na definisanim pH vrednostima

| pH vrednost | Ravnotežni stepen bubrenja, $\alpha_e$ , p(NiPAAm/AAc) |         |         |
|-------------|--|---------|---------|
|             | 90/10/1,5  | 90/10/2 | 90/10/3 |
| 2,2         | 8,312  | 8,08    | 7,882   |
| 4,5         | 19,053   | 16,743  | 14,85   |
| 6,0         | 229,41   | 161,67  | 51,147  |
| 6,8         | 259,851  | 175,328 | 55      |
| 9,1         | 372,389  | 234,897 | 88,399  |

Faktori i nivoi primenjeni kod faktorijalnog dizajna sa tri nivoa dati su u tabeli 4.

**Tabela 4:** Faktori i nivoi za puni faktorijalni dizajn sa tri nivoa

| Br. exp. | $X_1$<br>$t$ (°C) | $X_2$<br>pH | $Y_{exp}(\alpha_e)$ |
|----------|-------------------|-------------|---------------------|
|          |                   |             | 90/10/3             |
| 1        | 25                | 2,2         | 7,88                |
| 2        | 31                | 2,2         | 7,02                |
| 3        | 37                | 2,2         | 1,78                |
| 4        | 25                | 4,5         | 14,85               |
| 5        | 31                | 4,5         | 13,94               |
| 6        | 37                | 4,5         | 8,28                |
| 7        | 25                | 6,8         | 55,00               |
| 8        | 31                | 6,8         | 49,73               |
| 9        | 37                | 6,8         | 8,52                |

Odgovor sistema je ravnotežni stepen bubrenja,  $\alpha_e$ , kopolimernih hidrogelova p(NiPAAm/AAc). Eksperimentalni podaci su obrađeni primenom softvera Design-Expert,

version 7.0.0 (Stat-Ease Inc., Minnesota, USA). Dvo-faktorsko interakcioni (2FI) model je bolji i prihvatljiviji u odnosu na linearni i kvadratni model eksperimentalnog dizajna sa dva faktora na tri nivoa za reprezentovanje uticaja temperature i pH vrednosti rastvora na ravnotežno bubrenje kopolimernih hidrogelova p(NiPAAm/AAC). Rezultati analiza varijanse (ANOVA) za 2FI model ravnotežnog bubrenja hidrogela p(NiPAAm/AAC), uzorak 90/10/3, prikazani su u tabeli 5.

**Tabela 5:** Analiza varijanse (ANOVA) za 2FI model ravnotežnog bubrenja p(NiPAAm/AAC)

| Izvor    | Suma kvadrata odstupanja | Broj stepena slobode | Srednji kvadrat odstupanja | F-test | P-vrednost > F |          |
|----------|--------------------------|----------------------|----------------------------|--------|----------------|----------|
| Model    | 2545,05                  | 3                    | 848,35                     | 8,08   | 0,0231         | značajan |
| $X_1$    | 583,12                   | 1                    | 583,12                     | 5,56   | 0,0650         |          |
| $X_2$    | 1554,29                  | 1                    | 1554,29                    | 14,81  | 0,0120         |          |
| $X_1X_2$ | 407,64                   | 1                    | 407,64                     | 3,88   | 0,1058         |          |
| Ostatak  | 524,78                   | 5                    | 104,96                     |        |                |          |
| Ukupno   | 3069,83                  | 8                    |                            |        |                |          |

2FI model dobijen za hidrogel p(NiPAAm/AAC) je statistički značajan i vrednosti koeficijenta determinacije ( $R^2$ ) i prilagođenog koeficijenta determinacije (adj.  $R^2$ ) za hidrogel p(NiPAAm/AAC) sa 3 mol% EGDM-a iznose 0,83 i 0,73, respektivno. Statistički značajni članovi (faktori i interakcije) imaju  $p$ -vrednost manju od 0,05, a za 2FI model kod hidrogela p(NiPAAm/AAC), uzorak 90/10/3, to je pH vrednost rastvora ( $X_2$ ),  $p = 0,0120$ , dok temperatura ( $X_1$ ) nije statistički značajan faktor,  $p = 0,0650$  (tabela 5).

Dijagram površine odgovora za uzorak hidrogela p(NiPAAm/AAC) 90/10/3 prikazan je na slici 9. Finalne jednačine faktorialnog modela za ravnotežno bubrenje hidrogelova p(NiPAAm/AAC) sa 3 mol% EGDM-a u funkciji od temperature i pH vrednosti u vidu kodiranih i stvarnih vrednosti prikazane su jednačinama 3 i 4.

$$Y = 18,56 - 9,86X_1 + 16,09X_2 - 10,09X_1X_2 \quad (3)$$

$$\alpha_c = -64,04 + 1,65t + 29,67\text{pH} - 0,73t\text{pH} \quad (4)$$

### PRIMER 3: Adsorpcija Cr(VI) jona na hidrogelove p(NiPAAm/AAC)

Serijski osnovnih rastvora Cr(VI) jona, koncentracije  $500 \text{ mg dm}^{-3}$ , pripremljena je rastvaranjem soli  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  u redestilovanoj vodi i podešavanjem pH vrednosti na 2,2; 3,5; 4,5; 5,5; 6,8; 8 i 9,1. Uzorci serije kserogelova p(NiPAAm/AAC) sa 5 i sa 10 mol% AAC (po 0,01 g)

prelivani su osnovnim rastvorom Cr(VI) jona (po 25 cm<sup>3</sup>) definisanih pH vrednosti na sobnoj temperaturi. Adsorpcija Cr(VI) jona od strane hidrogelova p(NiPAAm/AAC) 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 cm<sup>3</sup> rastvora, razblaženih u 4,95 cm<sup>3</sup> redestilovane vode. Svi uzorci su filtrirani na celuloznom membranskom filtru prećnika pora 0,45 µm i analizirani na uređaju ICP-OES. Koncentracija jona hroma izraćunavana je pomoću kalibracionog standarda (tabela 2). Adsorbovana kolićina Cr(VI) hidrogelovima p(NiPAAm/AAC) tokom vremena, (mg g<sup>-1</sup>), raćunata je prema jednaćini 1.

Uzorak hidrogela p(NiPAAm/AAC) sa 5 mol% AAC i 1,5 mol% EGDM-a (95/5/1,5) u rastvoru pH vrednosti 6,8 na sobnoj temperaturi, pokazuje najveći adsorpcioni kapacitet za Cr(VI) jone iz vodenih rastvora (slika 4).

Najveći adsorpcioni kapacitet hidrogelova za Cr(VI) jone dostiže hidrogel p(NiPAAm/AAC) sa 10 mol% AAC i 1,5 mol% EGDM-a, u rastvoru pH vrednosti 6,8 na sobnoj temperaturi,  $Q = 460,24 \text{ mg g}^{-1}$ , dok najmanji hidrogel sa 3 mol% EGDM-a,  $Q = 168,607 \text{ mg g}^{-1}$  (slika 5). Stepem umreženja ima uticaj na adsorpciona svojstva hidrogelova p(NiPAAm/AAC) i sa povećanjem kolićine umreživaa EGDM-a opada adsorpcioni kapacitet za Cr(VI) jone.

#### **PRIMER 4: Adsorpcija Mn(II) jona na hidrogelove p(NiPAAm/AAC)**

Seriya osnovnih rastvora Mn(II) jona, koncentracije 500 mg dm<sup>-3</sup>, pripremljena je rastvaranjem soli MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O u redestilovanoj vodi i podešavanjem pH vrednosti na 2,2; 3,5; 4,5; 5,5; 6,8; 8 i 9,1. Uzorci serije kserogelova p(NiPAAm/AAC) sa 5 mol% AAC i sa variranim sadržajem umreživaa (1, 1,5, 2 i 3 mol% EGDM-a) (po 0,01 g) prelivani su osnovnim rastvorom Mn(II) jona definisanih pH vrednosti (po 25 cm<sup>3</sup>) na sobnoj temperaturi. Adsorpcija Mn(II) jona od strane hidrogelova p(NiPAAm/AAC) 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 cm<sup>3</sup> rastvora, razblaženih u 4,95 cm<sup>3</sup> redestilovane vode. Svi uzorci su filtrirani na celuloznom membranskom filtru prećnika pora 0,45 µm i analizirani primenom metode ICP-OES. Koncentracija jona mangana raćunata je na osnovu kalibracionog standarda za mangan (tabela 2). Adsorbovana kolićina jona mangana hidrogelovima p(NiPAAm/AAC) tokom vremena,  $Q(t)$  (mg g<sup>-1</sup>), raćunata je prema jednaćini 1.

Sa slike 4 se uočava da hidrogel p(NiPAAm/AAc), uzorak 95/5/1, najbolje adsorbuje Mn(II) jone iz rastvora pH 4,5 i na sobnoj temperaturi. Povećanje stepena umreženja takođe ima antagonistički efekat na adsorpcioni kapacitet hidrogelova p(NiPAAm/AAc) sa 5 mol% AAc, tako da najveći adsorpcioni kapacitet za Mn(II) jone ima hidrogel sa 1 mol% EGDM-a,  $Q = 232,30 \text{ mg g}^{-1}$  (slika 6). Na površinskoj strukturi kopolimera sa adsorbovanim Mn(II) jonima ne postoje nakupine od teškog metala (slika 2c), ali je dokazano prisustvo Mn(II) jona EDX spektroskopijom (slika 3a), što može ukazivati da je teški metal najverovatnije adsorbovan u unutrašnjosti hidrogela.

#### **PRIMER 5: Adsorpcija Pb(II) jona na hidrogelove p(NiPAAm/AAc)**

Osnovni rastvori Pb(II) jona, koncentracije  $500 \text{ mg dm}^{-3}$ , pripremljeni su rastvaranjem  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u redestilovanoj vodi i podešavanjem pH vrednosti (2,2; 3,5; 4,5; 5,5). Po 0,01 g uzoraka kserogelova p(NiPAAm/AAc) sa 5 mol% AAc i variranim sadržajem umreživača (1, 1,5, 2 i 3 mol% EGDM-a) prelivani su sa po  $25 \text{ cm}^3$  osnovnog rastvora  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  definisane pH vrednosti na sobnoj temperaturi. Adsorpcija Pb(II) jona od strane hidrogelova p(NiPAAm/AAc) je praćena na sobnoj temperaturi u određenim vremenskim intervalima od 0 h do 120 h. Za određivanje preostale koncentracije Pb(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  $0,45 \mu\text{m}$  i analizirani na ICP-OES uređaju. Koncentracija jona olova izračunavana je na osnovu kalibracionog standarda (tabela 2). Adsorbovana količina jona olova od strane hidrogela p(NiPAAm/AAc) tokom vremena,  $Q(t)$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), računata je prema jednačini 1.

Najveći kapacitet adsorpcije Pb(II) jona hidrogelom p(NiPAAm/AAc), uzorak 95/5/1,5, je postignut u rastvoru pH 4,5 na sobnoj temperaturi (slika 4). Najveći stepen uklanjanja Pb(II) jona iz vodenog rastvora pokazuje hidrogel p(NiPAAm/AAc) sa 5 mol% AAc i 1,5 mol% EGDM-a,  $Q = 507,63 \text{ mg g}^{-1}$ , dok najmanji hidrogel sa 3 mol% EGDM-a,  $Q = 86,94 \text{ mg g}^{-1}$  (slika 7).

#### **PRIMER 6: Adsorpcija Fe(III) jona na hidrogelove p(NiPAAm/AAc)**

Osnovni rastvori Fe(III) jona, koncentracije  $500 \text{ mg dm}^{-3}$ , pripremljeni su rastvaranjem  $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u redestilovanoj vodi i podešavanjem pH vrednosti (1; 2,2; 3). Uzorci serije

ksrogelova p(NiPAAm/AAC) sa 10 mol% AAC i sa 1,5, 2 i 3 mol% umreživača EGDM-a (po 0,01 g) prelivani su osnovnim rastvorom FeCl<sub>3</sub> (25 cm<sup>3</sup>) definisane pH vrednosti. Adsorpcija Pb(II) jona od strane hidrogelova p(NiPAAm/AAC) je praćena na sobnoj temperaturi u određenim vremenskim intervalima od 0 h do 120 h. Za određivanje preostale koncentracije Fe(III) jona u rastvoru oko hidrogela uzorkovano je po 0,05 cm<sup>3</sup> rastvora, razblaženih u 4,95 cm<sup>3</sup> redestilovane vode. Svi uzorci su filtrirani na celuloznom membranskom filtru prečnika pora 0,45 μm i analizirani primenom ICP-OES metode. Koncentracija jona gvožđa izračunavana je na osnovu kalibracionog standarda. Adsorbovana količina Fe(III) jona hidrogelovima p(NiPAAm/AAC) tokom vremena,  $Q(t)(\text{mg g}^{-1})$ , računata je pomoću jednačine 1.

Fe(III) jon se taloži pri pH vrednostima većim od 3, zato je proces adsorpcije jona ovog teškog metala hidrogelovima p(NiPAAm/AAC) praćen na nižim vrednostima pH rastvora (1-3) na sobnoj temperaturi. Od svih ispitivanih teških metala najmanji maksimalni kapacitet adsorpcije hidrogelovima p(NiPAAm/AAC) postignut je za Fe(III) jone,  $Q = 218,76 \text{ mg g}^{-1}$  u rastvoru pH vrednosti 2,2 na sobnoj temperaturi (slika 8). Adsorpcija Fe(III) jona hidrogelovima p(NiPAAm/AAC) se intenzivno odigrava do 24 h.

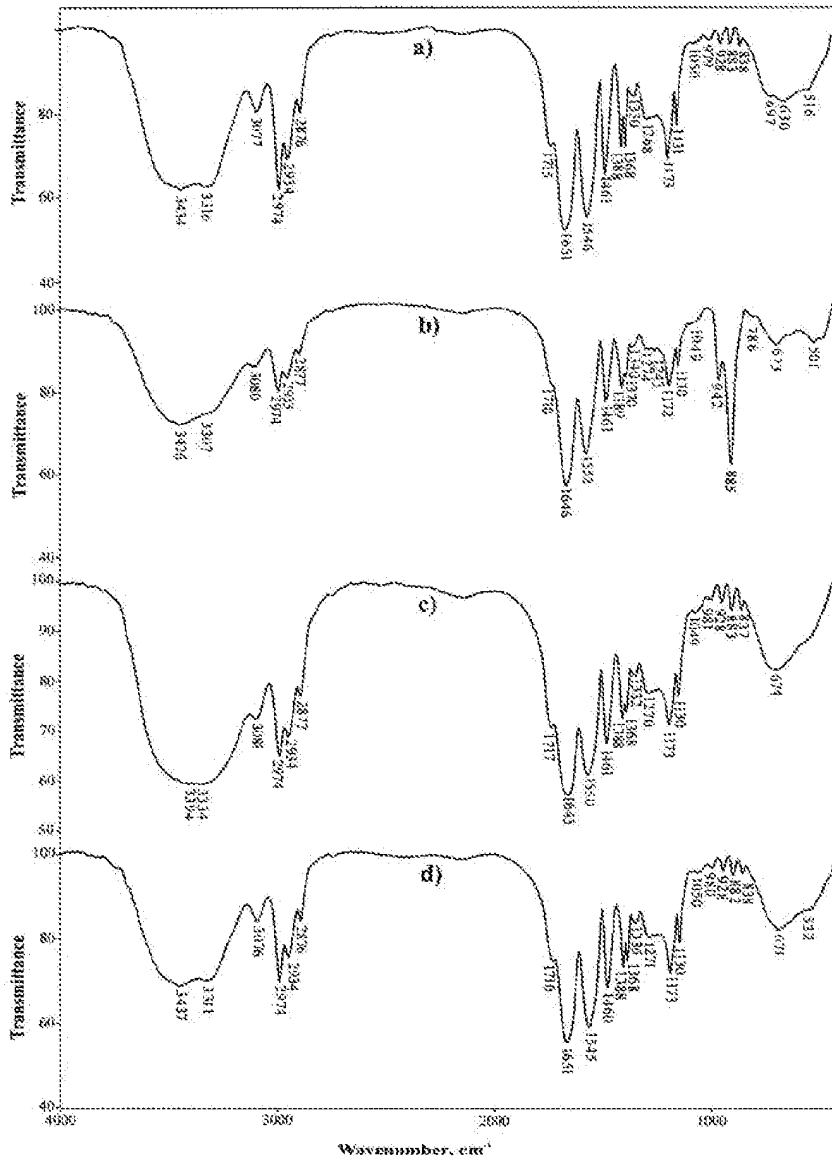
Hidrogelovi na bazi NiPAAm-a i AAC imaju znatno veće adsorpcione kapacitete za jone mangana, hroma, olova i gvožđa u odnosu na adsorpcione kapacitete sličnih hidrogelova u dostupnoj literaturi.

Adsorpcija teških metala hidrogelovima poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina) prikazana je primenom uzoraka hidrogelova sintetisanih po postupku navedenom u patentnoj prijavi P-2016/1134, ali ne isključuju primenu ostalih hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina) koji su dobijeni postupcima drugačijim od navedenog.

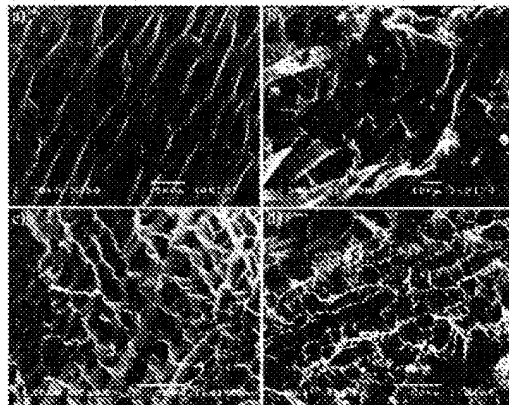
## PATENTNI ZAHTEVI

1. Postupak primene kopolimernih hidrogelova osetljivih na promene temperature i pH vrednosti poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina) dobijenih postupkom radikalne polimerizacije termičkim iniciranjem sa 1-3 mol% etilenglikoldimetakrilata i 5-10 mol% komonomera akrilne kiseline za adsorpciju teških metala iz rastvora, **naznačen time**, što su hidrogelovi poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina) prelivani rastvorima jona teških metala, prvensteno mangana(II), hroma(VI), olova(II) i/ili gvožđa(III), koncentracije  $500 \text{ mg dm}^{-3}$ , 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 jona hroma(VI) pri pH vrednosti rastvora od 3 do 10, prvenstveno od 5 do 9.
3. Postupak prema patentnom zahtevu 1, **naznačen time** što je adsorpcija jona mangana(II) pri pH vrednosti rastvora od 1 do 9, prvenstveno od 3,5 do 7.
4. Postupak prema patentnom zahtevu 1, **naznačen time** što je adsorpcija jona olova(II) pri pH vrednosti rastvora od 1 do 6, prvenstveno 3 do 5.
5. Postupak prema patentnom zahtevu 1, **naznačen time** što je adsorpcija jona gvožđa(III) pri pH vrednosti rastvora od 1 do 3.

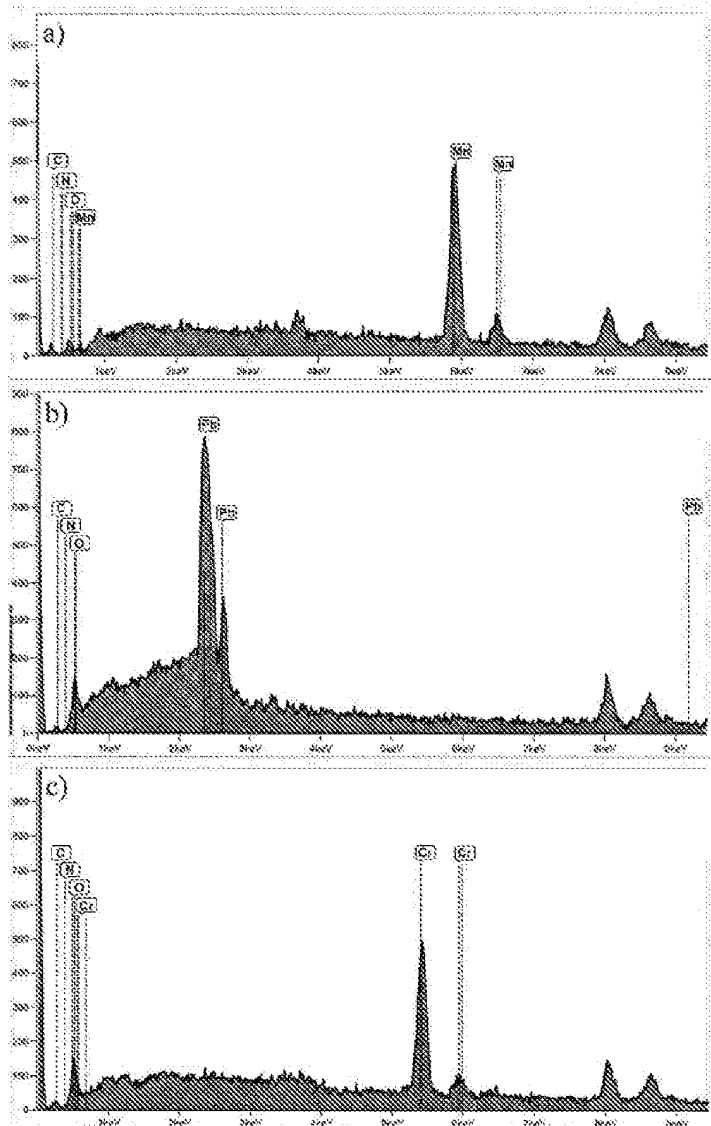




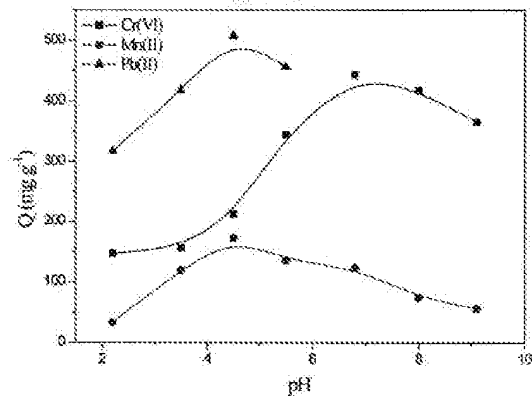
Slika 1.



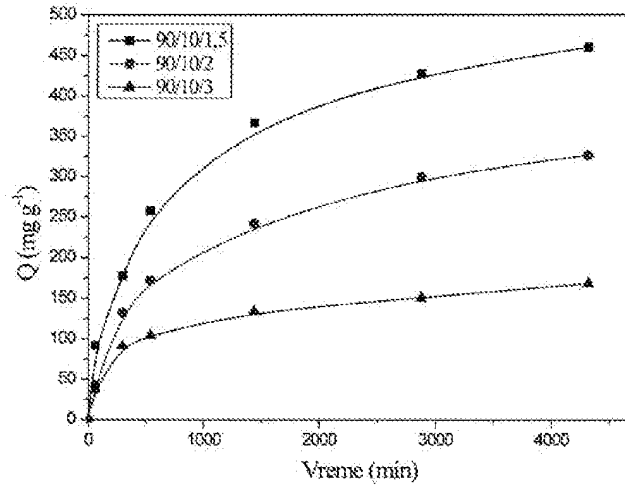
Slika 2.



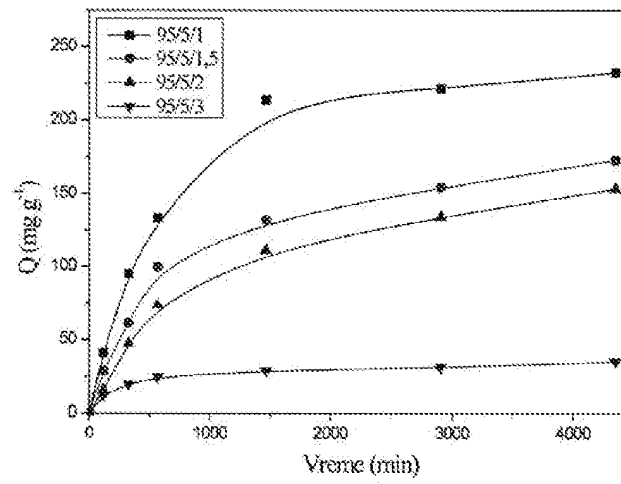
Slika 3.



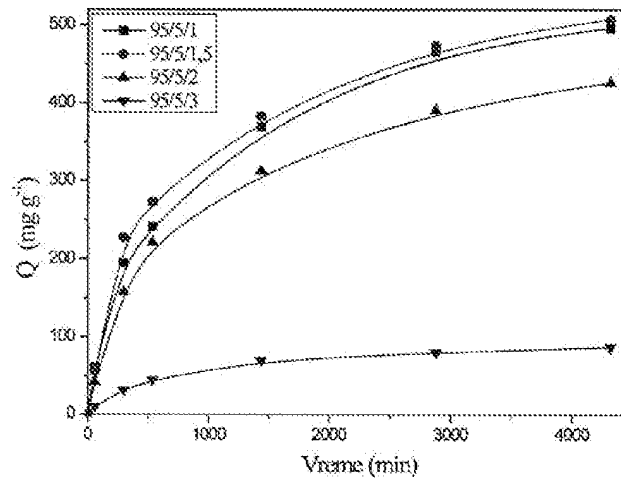
Slika 4.



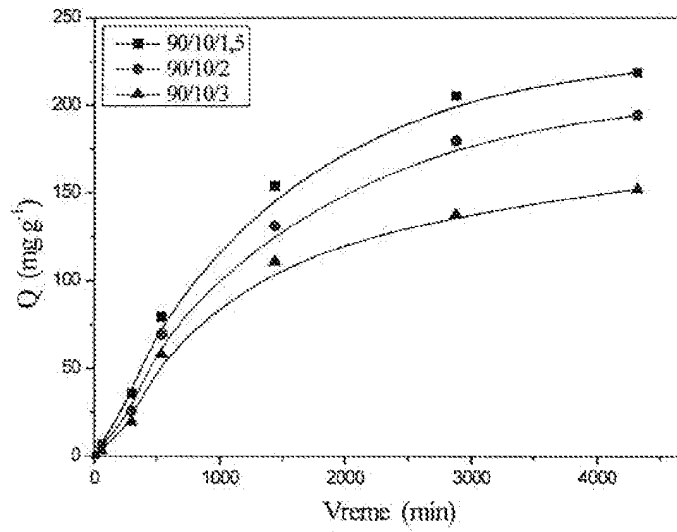
Slika 5.



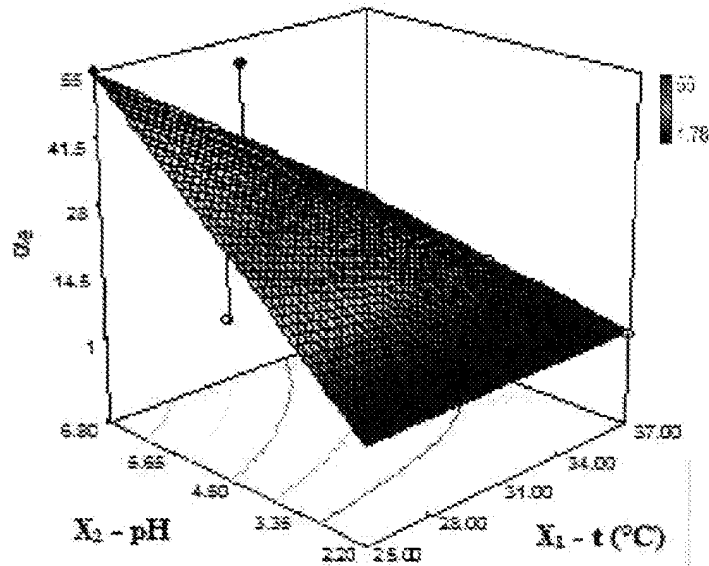
Slika 6.



Slika 7.



Slika 8.



Slika 9.