

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Katedra za organsku hemijsku tehnologiju

Nedeljko Milosavljević

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA
HIDROGELOVA ZA IZDVAJANJE BAKRA, KADMIJUMA I
CINKA IZ VODENIH RASTVORA**

- DOKTORSKA DISERTACIJA -

Beograd, decembar 2010.

MENTOR: Dr Melina Kalagasidis Krušić, docent TMF-a

ČLANOVI KOMISIJE: Dr Aleksandra Perić-Grujić, van. prof. TMF-a

Dr Jovanka Filipović, naučni savetnik IHTM-a

Datum odbrane: _____

Ova doktorska disertacija je urađena na Katedri za organsku hemijsku tehnologiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, a rezultat je istraživanja na projektu „Sinteza i karakterizacija polimera i polimernih (nano)kompozita definisane molekulske i nadmolekulske strukture”, 142023, koji je finansiran od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije.

Zahvaljujem se svom mentoru, doc. dr Melini Kalagasidis Krušić na punoj stvaralačkoj slobodi i ukazanom poverenju, što mi je uz njene konstruktivne savete, ideje i uputstva omogućilo da ceo problem u potpunosti sagledam i što bolje obradim.

Ovom prilikom želim da izrazim zahvalnost mom prvobitnom mentoru, danas komentoru dr Jovanki Filipović, naučnom savetniku IHTM-a na istraživačkoj radoznalosti i entuzijazmu za realizaciju moje zamisli.

Posebnu zahvalnost dugujem komentoru van. prof. dr Aleksandri Perić-Grujić na ogromnoj i svesrdnoj pomoći, stručnom mišljenju i predlozima.

Izražavam takođe punu zahvalnost dr Mirjani Mihailović sa Instituta za biološka istraživanja "Siniša Stanković" na nesebičnoj pomoći tokom rada.

Pomoć u nedoumici oko pojedinih rezultata mikroskopije atomskih sila pružila mi je dr Svetlana Štrbac sa Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Centar za elektrohemiju.

Svojim prijateljima, dugujem zahvalnost na podršci i veri u ishod.

Neizrecivu zahvalnost dugujem svojim roditeljima Bošku i Veri na prenetoj ljubavi i usađenim životnim vrednostima koje su osnov moga bića.

Mom bratu Iliji hvala na toploj i iskrenoj podršci.

Najveću i posebnu zahvalnost dugujem mojoj najvećoj ljubavi, Aleksandri, na najiskrenijim osećanjima, podršci i ogromnoj pomoći da ovaj rad ugleda svetlost dana.

SADRŽAJ

SPISAK OZNAKA.....	vii
SPISAK SLIKA	ix
SPISAK TABELA	xvi
IZVOD	xviii
ABSTRACT.....	xix
POGLAVLJE I - UVOD	
UVOD.....	2
POGLAVLJE II - TEORIJSKI DEO	
1. HIDROGELOVI.....	5
1.1 Klasifikacija hidrogelova.....	6
1.2 Metode dobijanja hidrogelova	7
1.2.1. Hemijski umreženi hidrogelovi.....	7
1.2.2 Fizički umreženi hidrogelovi	10
1.3 Bubrenje hidrogelova.....	10
1.4 Struktura mreže.....	11
1.5 Parametri mreže	12
1.6 Mehanizam transporta tečnosti u gel	14
1.7 Mehanička svojstva hidrogelova.....	15
1.8 Hidrogelovi osetljivi na spoljne uticaje	16
1.8.1. pH-osetljivi hidrogelovi	16
1.8.2. Temperaturno-osetljivi hidrogelovi	18
1.8.3. Ostale vrste hidrogelova	19
2. HITOZAN.....	21
2.1. Hitin	21
2.2. Dobijanje i izolovanje hitina.....	21
2.3. Struktura hitina, hitozana i celuloze.....	21
2.4. Hitozan.....	22
2.5. Dobijanje hitozana	23
2.6. Fizičko-hemijske karakteristike hitozana	26
2.6.1. Step en deacetilovanja.....	26
2.6.2. Molarna masa.....	26
2.6.3. Raspodela molarnih masa	26

2.6.4.	Viskoznost.....	27
2.6.5.	Rastvorljivost	27
2.6.7.	Gustina	27
2.6.8.	Kristaliničnost hitozana	27
2.6.9.	Hemijska reaktivnost hitozana.....	28
2.6.10.	Kalemljeni kopolimeri hitina i hitozana.....	28
2.6.11.	Depolimerizacija hitozana	29
2.7.	Sinteza hidrogelova hitozana	30
2.7.1.	Fizičko umrežavanje	30
2.7.2.	Kovalentno umreženi sistemi.....	32
2.7.3.	Semi-interpenetrirajuće, interpenetrirajuće i hibridne polimerne mreže	35
2.8.	Primena	36
3.	PRIMENA HITOZANA ZA SORPCIJU TEŠKIH METALA	37
3.1.	Mehanizmi interakcije pri sorpciji metala na hitozan.....	38
3.1.1.	Obrazovanje helata.....	38
3.1.2.	Jonska izmena/Elektrostatičko privlačenje	39
3.1.3.	Vezivanje formiranjem ternarnih kompleksa.....	40
3.2.	Parametri koji utiču na sorpciju metala na hitozan.....	40
3.2.1.	Vezivanje metalnih anjona.....	41
3.2.2.	Efekat jonske jačine na vezivanje anjona	41
3.2.3.	Vezivanje katjona.....	41
4.	ADSORPCIJA	43
4.1.	Adsorpciona ravnoteža.....	43
4.1.1.	Langmuir-ova izoterma.....	44
4.1.2.	Freundlich-ova izoterma	45
4.1.3.	Redlich-Peterson-ova izoterma.....	45
4.1.4.	Temkin-ova izoterma	46
4.1.5.	Dubinin-Radushkevich-ova izoterma	46
4.1.6.	Toth-ova izoterma.....	46
4.1.7.	Sip-ova (Langmuir-Freundlich-ova) izoterma.....	47
4.2.	Kinetika adsorpcije	48
4.2.1.	Pseudo-prvi red reakcije	48
4.2.2.	Pseudo-drugi red reakcije	49

4.2.3.	Elovich-ev model	50
4.2.4.	Uprošćeni Crank-ov model	50
POGLAVLJE III - EKSPERIMENTALNI DEO		
5.	REAKTANTI.....	53
5.1.	Monomeri.....	53
5.2.	Inicijatori i ubrzivači.....	55
5.3.	Umreživači.....	56
5.4.	Interpenetranti	56
6.	SINTEZA HIDROGELOVA.....	59
6.1.	Sinteza hidrogelova hitozana, itakonske i metakrilne kiseline	59
6.2.	Sinteza semi-interpenetrirajućih mreža hitozana.....	59
6.3.	Sinteza hibridnih polimernih mreža hitozana i poli(vinil alkohola).....	61
7.	KARAKTERIZACIJA.....	62
7.1.	Karakterizacija hitozana.....	62
7.1.1.	Molarna masa hitozana	62
7.1.2.	Stepen deacetilovanja.....	63
7.2.	Karakterizacija hidrogelova	64
7.2.1.	Bubrenje hidrogelova.....	64
7.2.2.	Ispitivanje mehaničkih svojstava hidrogelova	65
7.2.3.	Termička analiza	65
7.2.4.	Skenirajuća elektronska mikroskopija	65
7.2.5.	Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama.....	65
7.2.6.	Rendgenska analiza.....	65
7.3.	Karakterizacija hidrogelova nakon adsorpcije jona teških metala kadmijuma, bakra i cinka iz vodenih rastvora	66
7.3.1.	Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama.....	66
7.3.2.	Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energetskom disperzionom spektroskopijom	66
7.3.3.	Analiza mikroskopijom atomskih sila	66
8.	IZDVAJANJE JONA TEŠKIH METALA KADMIJUMA, BAKRA I CINKA IZ VODENIH RASTVORA.....	67
8.1.	Analiza indukovano spregnutom plazmom sa masenom detekcijom	67
8.2.	Vodeno kupatilo sa mešanjem	67
8.3.	Adsorpcija jona metala Cu ²⁺ , Cd ²⁺ i Zn ²⁺	67

8.3.1. Ispitivanje uticaja pH na adsorpciju jona teških metala.....	67
8.3.2. Ispitivanje kinetike adsorpcije jona teških metala u šarži.....	67
8.3.3. Adsorpcione izoterme	68
8.4. Ispitivanje desorpcije	68
POGLAVLJE IV - REZULTATI I DISKUSIJA	
9. KARAKTERIZACIJA HITIZANA	70
9.1. Stepen deacetilovanja.....	700
9.1.1. Potenciometrijska titracija	70
9.1.2. Titracija.....	71
9.1.3. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama.....	72
9.1.4. Elementarna analiza	72
9.2. Molarna masa.....	73
9.3. Zaključak.....	74
10. SEMI-INTERPENETRIRAJUĆE MREŽE HITIZANA	75
10.1. Ispitivanje bubrenja semi-IPM.....	75
10.1.1. Uticaj pH medijuma	75
10.1.2. Uticaj koncentracije umreživača.....	76
10.1.3. Uticaj sadržaja interpenetranta.....	77
10.2. Kinetika bubrenja hidrogelova.....	79
10.3. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom	81
10.4. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama.....	83
10.5. Termička analiza	84
10.6. Mehanička svojstva.....	87
10.7. Zaključak.....	88
11. HIBRIDNE POLIMERNE MREŽE HITIZANA I POLI(VINIL ALKOHOLA)	90
11.1. Određivanje sadržaja itakonske kiseline u hidrogelu.....	91
11.2. Ispitivanje bubrenja HPM	91
11.2.1. Uticaj pH medijuma.....	91
11.2.2. Uticaj koncentracije umreživača i sadržaja PVA.....	92
11.3. Kinetika bubrenja HPM	94
11.4. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom	95
11.5. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama.....	95
11.6. Termička analiza	97

11.7. Rendgenska analiza.....	98
11.8. Mehanička svojstva.....	99
11.9. Zaključak.....	100
12. HIDROGELOVI NA BAZI HITAZANA, ITAKONSKE I METAKRILNE KISELINE ..	101
12.1. Ispitivanje bubrenja hidrogelova.....	101
12.1.1. Uticaj pH na stepen bubrenja Ch/IA/MAA hidrogelova	103
12.1.2. Uticaj temperature na stepen bubrenja Ch/IA/MAA hidrogelova	104
12.2. Poroznost hidrogelova	105
12.3. Parametri mreže	105
12.4. Kinetika bubrenja hidrogelova.....	106
12.5. Mehanička svojstva.....	107
12.6. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama.....	109
12.7. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom	111
12.8. Termička analiza	112
12.9. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija.....	113
12.10. Rendgenska analiza.....	113
12.11. Zaključak.....	114
13. UKLANJANJE JONA TEŠKIH METALA BAKRA, KADMIJUMA I CINKA IZ VODENIH RASTVORA.....	116
13.1. Karakterizacija hidrogelova nakon adsorpcije jona Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}	118
13.1.1. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama.....	118
13.1.2. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energetskom disperzionom spektroskopijom.....	119
13.1.3. Analiza mikroskopijom atomskih sila	122
13.2. Uticaj pH sredine na adsorpciju jona Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}	125
13.3. Uticaj mase adsorbenta na adsorpciju jona Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}	127
13.4. Kinetika adsorpcije	128
13.4.1. Uticaj početne koncentracije jona Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}	128
13.4.2. Uticaj temperature.....	129
13.5. Određivanje konstante brzine	131
13.6. Aktivacioni parametri	136
13.7. Adsorpcione izoterme	138
13.8. Ispitivanje desorpcije	147
13.9. Zaključak.....	148

POGLAVLJE V - ZAKLJUČAK

ZAKLJUČAK 151

POGLAVLJE VI - LITERATURA

LITERATURA 154

POGLAVLJE VII - PRILOG

I. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA BUBRENJA SEMI-IPM 168
ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA BUBRENJA HPM..... 171

II. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA BUBRENJA Ch/IA/MAA
HIDROGELOVA 173

III. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA ADSORPCIJE Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} NA
Ch/IA/MAA HIDROGELOVE 176

IV. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA ADSORPCIJE Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}
NA Ch/IA/MAA HIDROGELOVE PRIMENOM MODELA DIFUZIJE UNUTAR
ČESTICA 188

SPISAK OZNAKA

3D struktura	- Trodimenzionalna struktura
AA	- Akrilna kiselina
AFM	- Mikroskopija atomskih sila
AIBN	- Azobisisobutironitril
Ch	- Hitozan
CNT	- Ugljenične nano cevi
COs	- Oligosaharidi hitozana
EDX	- Energetska disperziona spektroskopija
DMA	- Dinamičko-mehanička analiza
DMAc	- Dimetilacetamid
DSC	- Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
DTG	- Diferencijalna termogravimetrijska analiza
FT-IR	- Infracrvena spektroskopija sa Furieovim transformacijama
GA	- Glutar aldehid
GPC	- Gel propusna hromatografija
GVB	- Granični viskozitetni broj
HEMA	- Hidroksietil metakrilat
HPM	- Hibridna polimerna mreža
HPMA	- N-(2-hidroksipropil) metakrilat
IA	- Itakonska kiselina
ICP-MS	- Indukovano spregnuta plazma sa masenom detekcijom
KPS	- Kalijum persulfat
KPyS	- Kalijum piro-sulfat
LCST	- Donja kritična temperatura rastvora
LMWC	- Hitozan male molarne mase
MAA	- Metakrilna kiselina
MBA	- N,N'-metilenbisakrilamid
MWCNT	- Višeslojne ugljenične nano cevi
NiPAAm	- N-izopropil akrilamid
NMR	- Nuklearna magnetna rezonanca
NVP	- N-vinil-2-pirolidon
PEG	- Poli(etilen glikol)
PEK	- Polielektrolitni kompleksi
PEO	- Poli(etilen oksid)
PI	- Indeks polidisperznosti
PLA	- Poli(mlečna kiselina)
PLGA	- Poli(laktid-ko-glikolid)
PPO	- Poli(propilen oksid)
PS-TETA smola	- Poli(stiren)-trietilentetraamin smola
PVA	- Poli(vinil alkohol)
PVP	- Poli(N-vinil-2-pirolidon)
p(AMPS)	- Poli(2-akrilamido-2-metil-1-propansulfonska kiselina)

P(AMPSG/AAc/ NVP/HEMA)	- Poli(guanidin 2-akrilamido-2-metilpropansulfonska kiselina /akrilna kiselina/ <i>N</i> -vinilpirolidon/2- hidroksietil metakrilat)
RMM	- Raspodela molarnih masa
SEM	- Skenirajuća elektronska mikroskopija
Semi-IPM	- Semi-interpenetrirajuće mreže
TGA	- Termogravimetrijska analiza
UCST	- Gornja kritična temperatura rastvora
VAc	- Vinil acetat
XRD	- Rendgenska analiza

SPISAK SLIKA

Slika 1.1. Formiranje gela i hidrogela i njihovo ponašanje u vodenoj sredini. Puni kružići predstavljaju kovalentna mesta umreženja, dok prazni kružići predstavljaju zamišljena mesta umreženja formirana preplitanjem polimernih lanaca.	5
Slika 1.2. Sinteza hidrogelova: (a) polimerizacijom preko slobodnih radikala -poli(2-hidroksietilmetakrilat), poli(etilen glikol); (b) polikondenzacijom-kolagen, poli(vinil alkohol), polisaharidi.....	8
Slika 1.3. Umrežavanje polimera koji sadrže alkoholnu, amino ili hidrazidnu grupu posredstvom aldehida. (R predstavlja polimerne lance, X razne grupe npr. $(CH_2)_3$ u slučaju glutar aldehida)	9
Slika 1.4. Grafički prikaz srednje molarne mase između dve tačke umreženja (M_c) i veličine porač.	12
Slika 1.5. Faktori koji utiču na bubrenje hidrogelova osetljivih na spoljne stimulanse.	16
Slika 1.6. Ponašanje pri bubrenju (a) anjonskih i (b) katjonskih hidrogelova u kiseloj i baznoj sredini.	17
Slika 2.1. Različito pakovanje polimernih lanaca u kristalnim regionima α -hitina, β -hitina i γ -hitina.	21
Slika 2.2. Molekulska struktura hitina, hitozana i celuloze.....	22
Slika 2.3. Proces deacetilovanja hitina.	23
Slika 2.4. Tradicionalni način dobijanja hitozana.	24
Slika 2.5. Uprošćeni način dobijanja hitozana.	25
Slika 2.6. Dobijanje hitozana i oligosaharida hitina i hitozana dejstvom enzima.	25
Slika 2.7. Šematski prikaz dobijanja fizički umreženih hidrogelova hitozana: (a) termoreverzibilne mreže hitozana dobijene interakcijama sa jonskim molekulima, polielektrolitima i neutralnim polimerima; (b) termoreverzibilna mreža kalemljenog kopolimera koja je u tečnom stanju na sobnoj temperaturi, a u polu-čvrstom stanju na temperaturi tela	30
Slika 2.8. Primeri različitih molekula umreživača i njihova struktura u kovalentno umreženom hidrogelu hitozana.....	34
Slika 3.1. Šematski prikaz kruženja teških metala u životnoj sredini i lancu ishrane.....	37
Slika 3.2. Koordinacioni modeli kompleksa Cu^{2+} -hitozan: (a) "Viseći" model (Pendant model) i (b) model mosta (Bridge model).	39
Slika 3.3. Predložena struktura kompleksa Cu^{2+} -hitozan: (a) na pH 5,3-5,8 i (b) na pH>5,8.	39
Slika 3.4. Prikaz strukture ternarnog kompleksa.....	40
Slika 4.1. Langmuir-ov model adsorpcije.	44
Slika 4.2. Tipovi izoterma.	47
Slika 5.1. Struktura hitozana.	53
Slika 5.2. Struktura metakrilne kiseline.	53
Slika 5.3. Struktura (a) akrilne, (b) metakrilne i (c) itakonske kiseline.	54
Slika 5.4. Struktura kalijum persulfata.	55

Slika 5.5. Struktura kalijum piro-sulfata.....	55
Slika 5.6. Struktura glutar aldehida.....	56
Slika 5.7. Struktura N,N'-metilenbisakrilamida.....	56
Slika 5.8. Struktura PVP-a.....	57
Slika 5.9. Struktura PEG-a.....	57
Slika 5.10. Struktura PVA-a.....	58
Slika 7.1. Ubbelohde-ov viskozimetar.....	62
Slika 9.1. Zavisnost pH od V (0,1 M NaOH) i dpH/dV za hitozan (završna tačka je na $V=5,4$ ml).....	70
Slika 9.2. Promena boje pri titraciji rastvora hitozana: (a) $V=5,2$ ml, (b) $V=5,4$ ml, (c) $V=5,6$ ml - završna tačka i (d) $V=6,3$ ml.....	71
Slika 9.3. FT-IR spektar hitozana.....	72
Slika 9.4. Zavisnost η_{sp}/c od koncentracije.....	73
Slika 10.1. Ravnotežni stepen bubrenja u zavisnosti od pH vrednosti rastvora za semi-IPM mreža hitozana i poli(etilen glikola): (a) uticaj koncentracije umreživača (b) uticaj sadržaja poli(etilen glikola).....	75
Slika 10.2. Ravnotežni stepen bubrenja u zavisnosti od pH vrednosti rastvora za semi-IPM mreža hitozana i poli(N-vinil-2-pirolidona): (a) uticaj koncentracije umreživača (b) uticaj sadržaja poli(N-vinil-2-pirolidona).....	76
Slika 10.3. Uticaj stepena umreženja na stepen bubrenja semi-IPM sa a) PEG-om , b) PVP-om.....	76
Slika 10.4. Uticaj sadržaja (a) PEG-a , (b) PVP-a na stepen bubrenja semi-IPM.....	77
Slika 10.5. Interakcije između hitozana i poli(N-vinil-2-pirolidona).....	78
Slika 10.6. Zavisnost q_e od mase interpenetranta za semi-IPM (a) PEG-a i (b) PVP-a.....	78
Slika 10.7. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln(t)$ za uzorak sIPM EGI-1.....	80
Slika 10.8. SEM mikrofografije uzoraka: (a) CLCh, (b) sIPM EGII-3, (c) sIPM EGII-4, (d) sIPM EGII-5 ($\bar{\mu}$ je 500 μ m, 100x), (e) sIPM VPI-1, (f) sIPM VPI-4, (g) sIPM VPII-5, (h) hitozan ($\bar{\mu}$ je 500 μ m, 150x).....	82
Slika 10.9. FT-IR spektar: (a) Ch; (b) sIPM VPI-1; (c) sIPM VPI-4; (d) sIPM VPII-5 (e) PVP.....	83
Slika 10.10. FT-IR spektar: (a) Ch; (b) sIPM EGI-1; (c) sIPM EGI-4; (d) sIPM EGII-5 (e) PEG.....	84
Slika 10.11. TG i DTG krive uzoraka Ch, CLCh, sIPM EGI-1, sIPM EGI-4 i PEG-a.....	85
Slika 10.12. TG i DTG krive uzoraka Ch, CLCh, sIPM VPI-1, sIPM VPI-4 i PVP-a.....	86
Slika 10.13. Modul sačuvane energije u zavisnosti od frekvencije za semi-IPM nabubrela do ravnoteže: a) uticaj koncentracije umreživača, b) uticaj sadržaja PEG u semi-IPM.....	87
Slika 10.14. Modul sačuvane energije u zavisnosti od frekvencije za semi-IPM nabubrela do ravnoteže: a) uticaj koncentracije umreživača, b) uticaj sadržaja PVP u semi-IPM.....	88
Slika 10.15. Modul sačuvane energije u zavisnosti od sadržaja interpenetranta: (a) PEG, (b) PVP pri frekvenciji od $\omega=100$ rad/s.....	88

Slika 11.1. Interakcije između hitozana i PVA.....	90
Slika 11.2. Ravnotežni stepen bubrenja u zavisnosti od pH vrednosti rastvora za HPM mreže hitozana i poli(vinil alkohola): (a) uticaj koncentracije umreživača (b) uticaj sadržaja poli(vinil alkohola).....	91
Slika 11.3. Stepen bubrenja u funkciji vremena: (a) uticaj koncentracije umreživača (b) uticaj sadržaja PVA na stepen bubrenja.	92
Slika 11.4. Umrežavanje PVA i hitozan/IA kompleksa sa GA.....	93
Slika 11.5. SEM mikrografije uzoraka: a) CLCh, (»bar« je 500 μm , 100x) b) HPM I-1 c) HPM II-5 i d) HPM I-4 (»bar« je 500 μm , 500x).....	95
Slika 11.6. FT-IR spektri: (a) Ch; (b) HPN I-1; (c) HPN I-4; (d) HPN II-5; (e) PVA.....	96
Slika 11.7. TG i DTG krive uzoraka IA, Ch, CLCh, HPM I-1, HPM I-4, HPM II-5 i PVA.....	97
Slika 11.8. XRD spektri (a) IA, (b) Ch, (c) CLCh, (d) HPM I-1, (e) HPM I-4, (f) HPM II-5 i (g) PVA.....	98
Slika 11.9. Modul sačuvane energije u zavisnosti od frekvencije za HPM nabubrele do ravnoteže: a) uticaj koncentracije umreživača, b) uticaj sadržaja PVA.....	99
Slika 11.10. Modul sačuvane energije HPM nabubrele do ravnoteže: (a) uticaj koncentracije umreživača, HPN I (b) uticaj sadržaja PVA za HPN II seriju, na $\omega=100$ rad/s.	99
Slika 12.1. Uticaj stepena umreženja i sadržaja MAA na bubrenje Ch/IA/MAA hidrogelova u rastvorima različitih pH vrednosti (a) 2,2; (b) 4,5 i (c) 6,8 na 25 $^{\circ}\text{C}$	102
Slika 12.2. Uticaj pH sredine na ravnotežni stepen bubrenja hidrogelova na 25 $^{\circ}\text{C}$	104
Slika 12.3. Uticaj temperature na ravnotežni stepen bubrenja u puferu pH=6,8.	104
Slika 12.4. Analiza bubrenja Ch/IA/MAA-1 hidrogela na pH 6,8 i 25 $^{\circ}\text{C}$ primenom Peppas-ovog i Hopfenberg-ovog modela.	107
Slika 12.5. Modul sačuvane energije Ch/IA/MAA hidrogelova bubrenih do ravnoteže: Uticaj koncentracije umreživača (Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-2) i sadržaja MAA (Ch/IA/MAA-1, Ch/IA/MAA-3 i Ch/IA/MAA-4) na (a) pH=2,2 (b) pH=4,5 (c) pH=6,8 pri $\omega=100$ rad/s.....	108
Slika 12.6. FT-IR spektar (a) hitozan, (b) Ch/HCl, (c) Ch/IA/MAA-1, (d) Ch/IA/MAA-2, (e) Ch/IA/MAA-3, (f) Ch/IA/MAA-4 (g) IA/MAA.	109
Slika 12.7. FT-IR spektri Ch/IA/MAA-1 nakon bubrenja u rastvorima različitih pH vrednosti: (a) pH=2,2; (b) pH=4,5 i (c) pH=6,8.	110
Slika 12.8. SEM mikrografije uzoraka: (a) Ch/IA/MAA-1 pH=2,2, (b) Ch/IA/MAA-2 pH=2,2 (c) Ch/IA/MAA-3 pH=2,2 i (d) Ch/IA/MAA-1 pH=6,8 (»bar« je 500 μm , 90 x; zumirana slika »bar« je 200 μm , 300 x).	111
Slika 12.9. TG i DTG termogrami hitozana i hidrogelova Ch/IA/MAA.	112
Slika 12.10. DSC termogram (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 i (c) Ch/IA/MAA-4.....	113
Slika 12.11. XRD spektri (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-2, (c) Ch/IA/MAA-3, (d) Ch/IA/MAA-4, (e) Ch.....	113
Slika 13.1. 3D struktura Ch/IA/MAA hidrogelova.	117
Slika 13.2. FT-IR spektar uzorka Ch/IA/MAA-1: pre adsorpcije (a) i nakon adsorpcije jona (b) Cd^{+2} ; (c) Cu^{+2} i (d) Zn^{+2}	118

Slika 13.3. FT-IR spektar uzorka Ch/IA/MAA-3: pre adsorpcije (a) i nakon adsorpcije jona (b) Cd^{2+} ; (c) Cu^{2+} i (d) Zn^{2+}	119
Slika 13.4. (a') SEM mikrografija »bar« 500 μm , 90 x; zumirana slika »bar« 200 μm , 300 x i (a'') EDX spektar Ch/IA/MAA-1 hidrogela pre adsorpcije metala. (b') SEM mikrografija 200 μm , 250 x; zumirana slika »bar« 200 μm , 500 x i (b'') EDX spektar Ch/IA/MAA-1 hidrogela nakon adsorpcije kadmijuma iz rastvora kadmijum nitrata (314,6 mg L^{-1}). (c') SEM mikrografija »bar« 500 μm , 90 x; zumirana slika »bar« 200 μm , 300 x i (c'') EDX spektar Ch/IA/MAA-1 hidrogela nakon adsorpcije bakra iz rastvora bakar nitrata (319,0 mg L^{-1}). (d') SEM mikrografija »bar« 200 μm , 250 x; zumirana slika »bar« 100 μm , 500 x i (d'') EDX spektar Ch/IA/MAA-1 hidrogela nakon adsorpcije cinka iz rastvora cink nitrata (324,8 mg L^{-1}).	120
Slika 13.5. (a') SEM mikrografija »bar« 500 μm , 90 x; zumirana slika »bar« 200 μm , 300 x i (a'') EDX spektar Ch/IA/MAA-3 hidrogela pre adsorpcije metala. (b') SEM mikrografija 200 μm , 250 x; zumirana slika »bar« 200 μm , 500 x i (b'') EDX spektar Ch/IA/MAA-3 hidrogela nakon adsorpcije kadmijuma iz rastvora kadmijum nitrata (314,6 mg L^{-1}). (c') SEM mikrografija »bar« 500 μm , 90 x; zumirana slika »bar« 200 μm , 300 x i (c'') EDX spektar Ch/IA/MAA-3 hidrogela nakon adsorpcije bakra iz rastvora bakar nitrata (319,0 mg L^{-1}). (d') SEM mikrografija »bar« 200 μm , 250 x; zumirana slika »bar« 100 μm , 500 x i (d'') EDX spektar Ch/IA/MAA-3 hidrogela nakon adsorpcije cinka iz rastvora cink nitrata (324,8 mg L^{-1}).	122
Slika 13.6. 3D AFM slike: (a) morfologija referentnog uzorka i (b) odgovarajuća fazna slika; (c) morfologija nakon adsorpcije Cd^{2+} jona ($C_0=80 \text{ mg L}^{-1}$) i (d) odgovarajuća fazna slika; (e) morfologija nakon adsorpcije Cd^{2+} jona ($C_0=320 \text{ mg L}^{-1}$) i (f) odgovarajuća fazna slika. Za morfologiju slika z-opseg je 10 nm, dok je za fazne slike z-opseg 60°	123
Slika 13.7. 3D AFM slike: (a) morfologija referentnog uzorka i (b) odgovarajuća fazna slika; (c) morfologija nakon adsorpcije Cu^{2+} jona ($C_0=80 \text{ mg L}^{-1}$) i (d) odgovarajuća fazna slika; (e) morfologija nakon adsorpcije Cu^{2+} jona ($C_0=320 \text{ mg L}^{-1}$) i (f) odgovarajuća fazna slika. Za morfologiju slika z-opseg je 10 nm, dok je za fazne slike z-opseg 60°	124
Slika 13.8. 3D AFM slike: (a) morfologija referentnog uzorka i (b) odgovarajuća fazna slika; (c) morfologija nakon adsorpcije Zn^{2+} jona ($C_0=80 \text{ mg L}^{-1}$) i (d) odgovarajuća fazna slika; (e) morfologija nakon adsorpcije Zn^{2+} jona ($C_0=320 \text{ mg L}^{-1}$) i (f) odgovarajuća fazna slika. Za morfologiju slika z-opseg je 10 nm, dok je za fazne slike z-opseg 60°	125
Slika 13.9. Uticaj pH na ravnotežni kapacitet adsorpcije, Q_e , uzoraka Ch/IA/MAA-1, Ch/IA/MAA-2 i Ch/IA/MAA-3 na adsorpciju jona (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+}	126
Slika 13.10. Uticaj mase adsorbenta, m , na ravnotežni kapacitet adsorpcije, Q_e , jona (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+}	127
Slika 13.11. Kinetika adsorpcije Cd^{2+} na uzorak (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 pri različitim početnim koncentracijama rastvora Cd^{2+}	128
Slika 13.12. Kinetika adsorpcije Cu^{2+} na uzorak (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 pri različitim početnim koncentracijama rastvora Cu^{2+}	128
Slika 13.13. Kinetika adsorpcije Zn^{2+} na uzorak (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 pri različitim početnim koncentracijama rastvora Zn^{2+}	129
Slika 13.14. Kinetika adsorpcije Cd^{2+} na uzorak (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 na različitim temperaturama.	129

Slika 13.15. Kinetika adsorpcije Cu^{2+} na uzorak (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 na različitim temperaturama.	130
Slika 13.16. Kinetika adsorpcije Zn^{2+} na uzorak (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 na različitim temperaturama.	130
Slika 13.17. Uticaj temperature na ravnotežni kapacitet adsorpcije (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri različitim početnim koncentracijama.	131
Slika 13.18. Zavisnost $Q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 za adsorpciju (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} na 25 °C, 37 °C i 45 °C.	134
Slika 13.19. Zavisnost $Q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 za adsorpciju (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} na 25 °C, 37 °C i 45 °C.	134
Slika 13.20. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Cd^{2+} na (a) Ch/IA/MAA-1 i (b) Ch/IA/MAA-3 hidrogelove. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; temperatura: 25 °C; vreme kontakta: 48 h.	139
Slika 13.21. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Cu^{2+} na (a) Ch/IA/MAA-1 i (b) Ch/IA/MAA-3 hidrogelove. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; temperatura: 25 °C; vreme kontakta: 48 h.	139
Slika 13.22. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Zn^{2+} na (a) Ch/IA/MAA-1 i (b) Ch/IA/MAA-3 hidrogelove. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; temperatura: 25 °C; vreme kontakta: 48 h.	140
Slika 13.23. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Cd^{2+} na Ch/IA/MAA-3 hidrogelove pri temperaturi (a) 37 °C (b) 45 °C. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; vreme kontakta: 48 h.	142
Slika 13.24. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Cu^{2+} na Ch/IA/MAA-3 hidrogelove pri temperaturi (a) 37 °C (b) 45 °C. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; vreme kontakta: 48 h.	142
Slika 13.25. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Zn^{2+} na Ch/IA/MAA-3 hidrogelove pri temperaturi (a) 37 °C (b) 45 °C. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; vreme kontakta: 48 h.	143
Slika I.1. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za uzorak CLCh.	168
Slika I.2. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za seriju sIPM EGI.	168
Slika I.3. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za seriju sIPM EGII.	169
Slika I.4. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za seriju sIPM VPI.	169
Slika I.5. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za seriju sIPM VPII.	170
Slika II.1. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za seriju HPM I.	171
Slika II.2. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za seriju HPM II.	172

Slika III.1. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1.....	173
Slika III.2. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za uzorak Ch/IA/MAA-2.....	174
Slika III.3. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za uzorak Ch/IA/MAA-3.....	174
Slika III.4. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za uzorak Ch/IA/MAA-4.....	175
Slika IV.1. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od (a) 5 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,2 mg/L i temperaturi od 25 °C.....	176
Slika IV.2. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od (a) 5 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,2 mg/L i temperaturi od 25 °C.....	177
Slika IV.3. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od 10 mg/L.....	178
Slika IV.4. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od 10 mg/L.....	179
Slika IV.5. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od (a) 4,0 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 12,8 mg/L i temperaturi od 25 °C.	180
Slika IV.6. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od (a) 4,0 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 12,8 mg/L i temperaturi od 25 °C.	181
Slika IV.7. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od 10 mg/L.....	182
Slika IV.8. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od 10 mg/L.....	183
Slika IV.9. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od (a) 4,6 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,1 mg/L i temperaturi od 25 °C.....	184
Slika IV.10. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od (a) 4,6 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,1 mg/L i temperaturi od 25 °C.....	185
Slika IV.11. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od 10 mg/L.	186
Slika IV.12. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od 10 mg/L.	187
Slika V.1. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od (a) 5 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,2 mg/L i temperaturi od 25 °C.....	188
Slika V.2. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od (a) 5 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,2 mg/L i temperaturi od 25 °C.....	189
Slika V.3. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od 10 mg/L.....	189
Slika V.4. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od 10 mg/L.....	190
Slika V.5. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od (a) 4,0 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 12,8 mg/L i temperaturi od 25 °C.....	190
Slika V.6. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od (a) 4,0 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 12,8 mg/L i temperaturi od 25 °C.....	191

Slika V.7. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od 10 mg/L.	191
Slika V.8. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od 10 mg/L.	192
Slika V.9. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od (a) 4,6 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,1 mg/L i temperaturi od 25 °C.	192
Slika V.10. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od (a) 4,6 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,1 mg/L i temperaturi od 25 °C.	193
Slika V.11. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od 10 mg/L.	193
Slika V.12. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od 10 mg/L.	194

SPISAK TABELA

Tabela 1.1. Prirodni polimeri i monomeri koji se najčešće koriste za dobijanje hidrogelova. .6	
Tabela 1.2. Mehanizam transporta tečnosti u gel na osnovu vrednosti difuzionog eksponenta. .. 14	
Tabela 2.1. Hemijske strukture derivata hitozana.....29	
Tabela 2.2. Primena hitozana i njegovih derivata.....36	
Tabela 3.1. Uticaj kadmijuma, bakra i cinka na životnu sredinu i zdravlje čoveka.38	
Tabela 4.1. Opšte karakteristike fizisorpcije i hemisorpcije.....43	
Tabela 5.1. Fizička svojstva metakrilne kiseline, metil metakrilata i butil metakrilata.....54	
Tabela 5.2. Karakteristike itakonske kiseline.55	
Tabela 6.1. Potrebne količine reaktanata za sintezu Ch/ IA/MAA hidrogelova.....59	
Tabela 6.2. Potrebne količine reaktanata za sintezu sIPM EG- I.....60	
Tabela 6.3. Potrebne količine reaktanata za sintezu sIPM EG-II.60	
Tabela 6.4. Potrebne količine reaktanata za sintezu sIPM VP-I.....60	
Tabela 6.5. Potrebne količine reaktanata za sintezu sIPM VP-II.....60	
Tabela 6.6. Potrebne količine reaktanata za sintezu HPM I.61	
Tabela 6.7. Potrebne količine reaktanata za sintezu HPM II.61	
Tabela 8.1. Početne koncentracije teških metala za određivanje adsorpcionih izoterma.68	
Tabela 9.1. Rezultati elementarne analize.72	
Tabela 9.2. Vrednosti stepena deacetilovanja dobijene različitim metodama.73	
Tabela 10.1. Uticaj stepena umreženja na parametre mreže za semi-IPM EGI.....79	
Tabela 10.2. Uticaj stepena umreženja na parametre mreže za semi-IPM VPI.....79	
Tabela 10.3. Uticaj sadržaja PEG na parametre mreže za semi-IPM EGII.79	
Tabela 10.4. Uticaj sadržaja PVP na parametre mreže za semi-IPM VPPI.....79	
Tabela 10.5. Kinetički parametri bubrenja za semi-IPM EGI.80	
Tabela 10.6. Kinetički parametri bubrenja za semi-IPM EGII.....80	
Tabela 10.7. Kinetički parametri bubrenja za semi-IPM VPI.....81	
Tabela 10.8. Kinetički parametri bubrenja za semi-IPM VPPI.81	
Tabela 11.1. Uticaj stepena umreženja na parametre mreže, serija HPM I.93	
Tabela 11.2. Uticaj sadržaja PVA na parametre mreže, serija HPM II.94	
Tabela 11.3. Kinetički parametri bubrenja, serija HPM I.....94	
Tabela 11.4. Kinetički parametri bubrenja, serija HPM II.....94	
Tabela 12.1. Poroznost Ch/IA/MAA uzoraka..... 105	
Tabela 12.2. Parametri mreže Ch/IA/MAA hidrogelova..... 105	
Tabela 12.3. Kinetički parametri bubrenja Ch/IA/MAA hidrogelova. 106	

Tabela 13.1. Poređenje eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti za Q_e , primenom jednačina za pseudo-prvi i pseudo-drugi red, pri različitim temperaturama i početnim koncentracijama Cd^{2+} jona.	132
Tabela 13.2. Poređenje eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti za Q_e , primenom jednačina za pseudo-prvi i pseudo-drugi red, pri različitim temperaturama i početnim koncentracijama Cu^{2+} jona.	132
Tabela 13.3. Poređenje eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti za Q_e , primenom jednačina za pseudo-prvi i pseudo-drugi red, pri različitim temperaturama i početnim koncentracijama Zn^{2+} jona.	133
Tabela 13.4. Kinetički parametri adsorpcije jona Cd^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelove prema modelu difuzije unutar čestica.	135
Tabela 13.5. Kinetički parametri adsorpcije jona Cu^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelove prema modelu difuzije unutar čestica.	135
Tabela 13.6. Kinetički parametri adsorpcije jona Zn^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelove prema modelu difuzije unutar čestica.	136
Tabela 13.7. Aktivacioni parametri za adsorpciju Cd^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3.	137
Tabela 13.8. Aktivacioni parametri za adsorpciju Cu^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3.	137
Tabela 13.9. Aktivacioni parametri za adsorpciju Zn^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3.	138
Tabela 13.10. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Cd^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 25 °C.	140
Tabela 13.11. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Cu^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 25 °C.	141
Tabela 13.12. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Zn^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 25 °C.	141
Tabela 13.13. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Cd^{2+} na Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 37 °C i 45 °C.	143
Tabela 13.14. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Cu^{2+} na Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 37 °C i 45 °C.	144
Tabela 13.15. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Zn^{2+} na Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 37 °C i 45 °C.	144
Tabela 13.16. Vrednosti za R_L bazirane na Langmuir-ovom modelu za adsorpciju Cd^{2+} na 25, 37 i 45 °C za uzorak Ch/IA/MAA-3 hidrogela.	145
Tabela 13.17. Vrednosti za R_L bazirane na Langmuir-ovom modelu za adsorpciju Cu^{2+} na 25, 37 i 45 °C za uzorak Ch/IA/MAA-3 hidrogela.	145
Tabela 13.18. Vrednosti za R_L bazirane na Langmuir-ovom modelu za adsorpciju Zn^{2+} na 25, 37 i 45 °C za uzorak Ch/IA/MAA-3 hidrogela.	146
Tabela 13.19. Literaturne vrednosti za adsorpciju jona Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na različite adsorbente.	146
Tabela 13.20. Uticaj agensa za desorpciju na efikasnost desorpcije Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} sa uzoraka Ch/IA/MAA-3 hidrogelova.	148

IZVOD

U radu su polikondenzacijom sintetisane semi-interpenetrirajuće mreže (semi-IPM) na bazi hitozana i itakonske kiseline, a kao interpenetranti su korišćeni poli(etilen glikol) i poli(N-vinil-2-pirolidon). Polikondenzacijom su sintetisane i hibridne polimerne mreže hitozana (HPM), itakonske kiseline i poli(vinil alkohola), dok su hidrogelovi hitozana, itakonske i metakrilne kiseline (Ch/IA/MAA) sintetisani radikalnom polimerizacijom. Sinteza svih sistema je izvedena uz variranje odnosa monomera i koncentracije umreživača. Ispitan je uticaj reakcionih parametara na parametre mreže i stepen bubrenja dobijenih hidrogelova. Karakterizacija dobijenih uzoraka izvedena je ispitivanjem kinetike bubrenja u puferima različitih pH vrednosti, infracrvenom spektroskopijom sa Furieovim transformacijama (FT-IR), rendgenskom analizom (XRD), dinamičko-mehaničkom analizom (DMA), skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), energetskom disperzionom spektroskopijom (EDX), mikroskopijom atomskih sila (AFM), termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC).

Sistem koji je u prethodnim ispitivanjima imao najbolje karakteristike, hidrogelova Ch/IA/MAA, primenjen je za uklanjanje teških metala (Cu^{+2} , Cd^{+2} i Zn^{+2}) iz vodenih rastvora. Praćena je kinetika sorpcije metala i ispitivan uticaj pH sredine, mase sorbenta, temperature i početne koncentracije metala na stepen uklanjanja. Koncentracija metala, pre i nakon sorpcije, je merena indukovanom spregnutom plazmom sa masenom detekcijom (ICP-MS). Ispitana su tri najčešće upotrebljavana modela adsorpcionih izoterma: Lengmuir-ova, Freundlich-ova i Redlich-Peterson-ova. Na kraju je ispitana desorpcija metala sa sorbenta odgovarajućim reagensima, uz optimizaciju njihove koncentracije.

Rezultati ispitivanja su pokazali da bubrenje sintetisanih hidrogelova zavisi od sastava, pH vrednosti rastvora, temperature i koncentracije umreživača. Sastav hidrogelova i koncentracija umreživača utiču na mehanička svojstva, a u slučaju semi-IPM i HPM vrsta i sadržaj dodatog polimera. SEM analiza je pokazala da svi hidrogelovi imaju poroznu strukturu, kao i da nakon vezivanja metala dolazi do smanjenja pora u hidrogelu.

FT-IR analizom je utvrđeno jonsko umrežavanje između COO^- grupa iz kiseline i NH_3^+ grupa iz hitozana, kao i hemijsko umreženje između hitozana i poli(vinil alkohola). Takođe, FT-IR analiza je pokazala da se metal veže najverovatnije preko $-\text{NH}_2$ i $-\text{OH}$ grupa hitozana i karboksilnih grupa koje potiču iz ugrađenih kiselina.

Kapacitet sorpcije zavisi od pH sredine, mase sorbenta, početne koncentracije metala u rastvoru i temperature. Mehanizam sorpcije Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} se pretežno odvija preko pseudo-drugog reda, a najbolji rezultati su dobijeni za Redlich-Peterson-ov model. Vrednosti energije aktivacije ukazuju da je u pitanju fizisorpcija. Sva tri metala se desorbuju 100 % sa 0,01 mol/L HNO_3 i 0,1 mol/L HNO_3 . Tokom tri uzastopna procesa adsorpcije/desorpcije za sva tri metala je zadržana efikasnost desorpcije od 100,0 %.

Prikazani rezultati pokazuju da su Ch/IA/MAA hidrogelovi vrlo pogodni kao sorbenti za uklanjanje Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} iz vodenih rastvora, jer imaju zadovoljavajući kapacitet sorpcije, a mogu se više puta upotrebljavati uz potpunu regeneraciju što je veoma važno za praktičnu primenu.

Ključne reči: hitozan, hidrogelovi, semi-IPM, HPM, itakonska kiselina, metakrilna kiselina, sorpcija teških metala, desorpcija

ABSTRACT

The present work reports on the properties of semi-interpenetrating networks (semi-IPN) based on chitosan and itaconic acid with poly(ethylene glycol) and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and hybrid polymer network (HPN) based on chitosan, itaconic acid and poly(vinyl alcohol) synthesized by polycondensation reaction, as well as the hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid (Ch/IA/MAA) synthesized by radical polymerization. All hydrogels were synthesized with varying monomer content and crosslinking agent concentration. The swelling kinetics was carried out in buffers of different pHs. Further, the samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), dynamic-mechanical analysis (DMA), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

The best system, determined by previous studies, Ch/IA/MAA hydrogels, was applied as a sorbent for removal of heavy metals (Cu^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2}) from aqueous solutions. The kinetics of metals adsorption was investigated, as well as the influence of pH, adsorbent dosage, temperature and concentration of metals on the degree of heavy metal removal. Also, the three most commonly used models of adsorption isotherms: Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson were applied. Afterwards, desorption of metals from sorbent were tested with appropriate reagents, with optimization of their concentration.

The results showed that the swelling of the synthesized hydrogels depend on the hydrogel composition, pH, temperature and degree of the crosslinking. The hydrogel composition and the degree of crosslinking affect the mechanical properties, as well as the type and content of the added polymer in the case of semi-IPN and HPN. SEM analysis showed that all hydrogels had a porous structure. Sorption of the metal ions led to reduction of the hydrogel pore size.

FT-IR analysis showed the ionic crosslinking between the COO^- group of the acid and NH_3^+ groups of chitosan and chemical crosslinking between chitosan and poly(vinyl alcohol). Further, FT-IR analysis also showed that the metal is very likely bounded over $-\text{NH}_2$ and $-\text{OH}$ groups of chitosan and carboxyl groups originating from the incorporated acids. It was found that the adsorption capacity depend on the pH of solution, the adsorbent mass, initial solution metal concentration and temperature. The mechanism of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} adsorption predominantly followed the pseudo-second order kinetics, while the best results were obtained for the Redlich-Peterson's model. Based on the adsorption activation energy the adsorption process is considered as a physisorption. Both HNO_3 solutions, 0.1 mol/L and 0.01 mol/L, appeared to be effective for metal ions desorption (100.0 %). No significant loss of the capacity was observed during three cycles of adsorption-desorption.

According to the presented results, Ch/IA/MAA hydrogels could be used as sorbents for the removal of heavy metals (Cu^{+2} , Cd^{+2} and Zn^{+2}) from aqueous solutions due to their high adsorption capacity and the possibility of reuse, on account of complete recovery, which is very important for the practical application.

Keywords: *chitosan, hydrogels, semi-IPN, HPN, itaconic acid, methacrylic acid, sorption of heavy metals ions, desorption*

Poglavlje I

UVOD

UVOD

*„Želim da znam kako je Bog stvorio ovaj svet, hoću da znam njegove misli...“
Albert Einstein (1879-1955)*

Iako su teški metali prirodne komponente Zemljine kore, a neki od njih su neophodni za odigravanje metaboličkih procesa u organizmu čoveka, u većim koncentracijama dovode do trovanja, jer se ne mogu razgraditi ili uništiti, a teže da se bioakumuliraju. Do vodotokova i izvorišta vode mogu da dospeju na razne načine: direktnim ispuštanjem industrijskih i komunalnih otpadnih voda, kao i prolaskom kroz kontaminirano zemljište. Zbog toga je velika pažnja posvećena njihovom uklanjanju iz vode. U tu svrhu razvijeni su različiti sistemi, među kojima su pažnju istraživača privukli hidrogelovi.

Hidrogelovi imaju sposobnost građenja helatnih kompleksa ukoliko sadrže atome ili grupe koje mogu da se ponašaju kao Luisove kiseline ili baze, odnosno da daju ili primaju elektronski par. Zahvaljujući sposobnosti građenja ovakvih kompleksa, hidrogelovi elektrostatičkim silama vezuju jone teških metala na svojoj površini, pa se stoga koriste za njihovo izdvajanje iz vodenih rastvora. Jedna od prednosti primene hidrogelova u ove svrhe je njihova dostupnost jer se relativno lako i jednostavno mogu sintetisati. Lako se regenerišu i mogu se više puta upotrebljavati što je takođe veoma važno kod praktične primene. Najveća prednost primene većine hidrogelova sa ekološkog aspekta jeste njihova biorazgradljivost.

Hidrogelovi sintetisani od prirodnih polimera su biokompatibilni i biodegradabilni, ali nemaju dobra mehanička svojstva i mogu da sadrže patogene ili da izazovu imuno/inflamatoran odgovor. S druge strane, sintetički hidrogelovi ne poseduju ova svojstva, a obično imaju dobro definisanu strukturu koja se može modifikovati, kako bi se postigla njihova funkcionalnost i biodegradabilnost. Zbog toga su za praktičnu primenu vrlo interesantni hidrogelovi koji predstavljaju kombinaciju prirodnih i sintetskih polimera.

Jedan od najrasprostranjenijih prirodnih polimera je hitozan (Ch), linearni polisaharid, koji se dobija deacetilovanjem hitina. Hitozan je mukoadhezivni polikatjonski polimer, netoksičan, biokompatibilan i biodegradabilan. Njegova cena proizvodnje je niska, a i sa ekološke strane je veoma interesantan. Hidrogelovi sa hitozanom mogu biti različitog oblika, geometrije i formulacije, uključujući tečne gelove, prahove, zrna, filmove, tablete, kapsule, mikrosfere, mikročestice, nanovlakna, tekstilna vlakna i neorganske kompozite. U svakoj od navedenih formulacija hitozan je ili fizički povezan ili hemijski umrežen kako bi obrazovao hidrogel. Osnovni nedostatak hidrogelova hitozana su slaba mehanička svojstva koja se mogu poboljšati dodatkom komponente boljih mehaničkih svojstava.

Cilj rada

Predmet rada doktorske disertacije je sinteza i karakterizacija hidrogelova osjetljivih na spoljne uticaje koji bi se koristili kao sorbenti za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora.

Cilj rada bio je da se sintetišu hidrogelovi na bazi hitozana različitog sastava i stepena umreženja, da se ispituju njihova svojstva pomoću Furieovih transformacija infracrvene spektroskopije (FT-IR), rendgenske analize (XRD), mehaničke analize (DMA), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), mikroskopije atomskih sila (AFM), termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC).

Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata odabran je hidrogel sa najboljim svojstvima i primenjen kao sorbent za uklanjanje teških metala (Cu^{+2} , Cd^{+2} i Zn^{+2}) iz vodenih rastvora.

Poglavlje II

TEORIJSKI DEO

Hidrogelovi

Hitozan

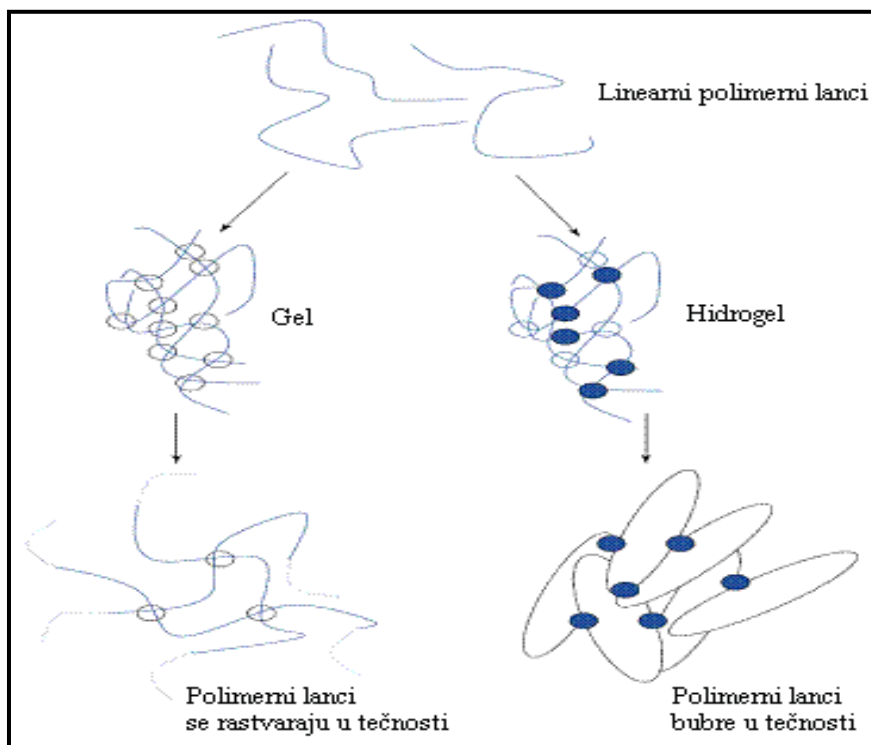
Primena hitozana za sorpciju teških
metala

Adsorpcija

1. HIDROGELOVI

Hidrogelovi su slabo umreženi hidrofilni polimeri sposobni da apsorbuju velike količine vode ili bioloških fluida, pri čemu bubre, ali se ne rastvaraju^{1,2}. Za razliku od hidrofobnih polimernih mreža degradabilnih polimera, kao što su poli(mlečna kiselina) (PLA) ili poli(laktid-ko-glikolid) (PLGA), koje imaju ograničenu sposobnost apsorbovanja vode (<5–10 mas.%), hidrogelovi imaju mnogo jedinstvenih fizičko-hemijskih svojstava koja ih čine korisnim za razne primene².

U nauci o polimerima se vrlo često termin „gel” i „hidrogel” koriste kao sinonimi što je pogrešno. Polimerne mreže i gela i hidrogela mogu biti slične po hemijskom sastavu, ali se fizički znatno razlikuju. Dorothy Jordan Loyd opisuje gel kao koloidno stanje koje je lakše prepoznati nego definisati³. Tehnički, gelovi su polučvrsti sistemi koji se sastoje od male količine čvrstog, dispergovanog u relativno velikoj količini tečnog, ali ipak imaju više čvrst nego tečan karakter³. Ponekad se hidrogel opisuje kao vodeni gel zbog njegovog prefiksa „hidro”. Mada se pod terminom „hidrogel” podrazumeva materijal koji je već nabubren u vodi, u pravom smislu hidrogelovi su umreženi hidrofilni polimeri. Oni poseduju sposobnost da apsorbuju velike količine tečnosti pri čemu bubre, dok zadržavaju njihovu trodimenzionalnu (3D) strukturu. Ova definicija pravi razliku između hidrogelova i gelova, koji su polimerne mreže već nabubrele do ravnoteže i daljim dodavanjem fluida dolazi do rastvaranja polimerne mreže (slika 1.1).



Slika 1.1. Formiranje gela i hidrogela i njihovo ponašanje u vodenoj sredini. Puni kružići predstavljaju kovalentna mesta umreženja, dok prazni kružići predstavljaju zamišljena mesta umreženja formirana preplitanjem polimernih lanaca.

Neki gelovi su dovoljno kruti da zadrže svoju strukturu pod dejstvom malog napona, ali već nakon prekoračenja granične vrednosti dolazi do tečenja gela i narušavanja njegove strukture.

Kod konvencionalnih gelova takođe može doći do slabog umreženja kao rezultat dobijanja energije pod uticajem napona smicanja, ali ovaj proces je reverzibilan zbog učestvovanja slabih fizičkih sila. Zbog toga što je osnovna struktura i gelova i hidrogelova polimerna mreža, mogu se dobiti sistemi različite krutosti, počevši od sol stanja ka lepljivom, želiranom, gel i hidrogel stanju³. Pošto su ovi polimerni sistemi analogni jedni drugima, nekoliko pogrešnih prikaza postoji u njihovoj nomenklaturi, koje se mogu sprečiti kroz razumevanje njihovih fizičkih, hemijskih, mehaničkih karakteristika i karakteristika ponašanja.

Hidrogelovi se mogu dobiti iz prirodnih polimera ili se mogu sintetizovati iz hidrofилnih monomera⁴. Iako hidrogelovi dobijeni iz prirodnih polimera poseduju niz korisnih svojstava, kao što su biokompatibilnost i biodegradabilnost, nemaju dobra mehanička svojstva i mogu da sadrže patogene ili da izazovu imuno/inflamatoran odgovor. Sintetički hidrogelovi, s druge strane, imaju dobro definisanu strukturu koja se može modifikovati kako bi se postigla degradabilnost, funkcionalnost i bioaktivna svojstva. U tabeli 1.1 dati su prirodni polimeri kao i monomeri koji se najčešće koriste za sintezu hidrogelova^{2,5}.

Tabela 1.1. Prirodni polimeri i monomeri koji se najčešće koriste za dobijanje hidrogelova.

<i>Prirodni polimer</i>	<i>Monomer</i>
Hitozan	Hidroksietil metakrilat (HEMA)
Alginat	N-(2-hidroksipropil) metakrilat (HPMA)
Fibrin	N-vinil-2-pirolidon (NVP)
Kolagen	N-izopropil akrilamid (NiPAAm)
Želatin	Vinil acetat (VAc)
Hijaluronska kiselina	Akrilna kiselina (AA)
Dekstran	Metakrilna kiselina (MAA)

Poznavanje strukture hidrogelova je izuzetno značajno za razumevanje njihovog ponašanja u različitim uslovima, a samim tim i za njihovu primenu. Odgovarajućim izborom monomernih komponenti za sintezu hidrogelova, moguće je uticati na hemijsku strukturu hidrogelova i samim tim na njihova svojstva⁶. Prirodni polimeri, uglavnom polisaharidi, su biodegradabilni, jeftini, prilično otporni na smicanje i lako se dobijaju iz obnovljivih prirodnih izvora. U novije vreme veliku pažnju su privukli modifikovani prirodni polimeri koji se koriste za dobijanje novih biomaterijala sa specifičnim svojstvima⁵.

1.1 Klasifikacija hidrogelova

Zbog svoje prirode hidrogelove je moguće klasifikovati na različite načine. Jedna od osnovnih podela je na tri grupe: hidrogelove izgrađene od prirodnih polimera, one koji su izgrađeni od sintetskih polimera i hidrogelove koji su kombinacija ova dva tipa mreža. Takođe je važna podela na konvencionalne hidrogelove i hidrogelove osetljive na spoljne uticaje koji, za razliku od konvencionalnih, pokazuju značajne promene stepena bubrenja kao odgovor na male promene pH vrednosti rastvora, temperature, jonske jačine, električnog polja, i dr. Podela hidrogelova na osnovu monomera koji ulaze u njihov sastav je na homopolimerne i kopolimerne hidrogelove. Na osnovu prirode umreženja dele se na hemijski i fizički umrežene. Hidrogelovi se mogu razlikovati i prema strukturi mreže, koje mogu biti jednostavne mreže, semi-interpenetrirajuće (semi-IPM), interpenetrirajuće i hibridne

polimerne mreže. Semi-IPM predstavljaju kombinaciju polimerne mreže i neumreženog polimera međusobno ispreplitanih lanaca, interpenetirajuće polimerne mreže (IPM) su kombinacija dva umrežena polimera međusobno ispreplitanana, a hibridne polimerne mreže (HPM) nastaju umrežavanjem strukturnih jedinica dva različita polimerna lanca. Važna podela je i na neutralne i jonske, pri čemu jonski hidrogelovi mogu biti anjonski, katjonski ili amfifilni. Postoji i podela hidrogelova na osnovu veličine pora na: superporozne (pore > 100 μm), makroporozne (pore od 0,1 - 1 μm), mikroporozne (pore od 0,1 do 0,01 μm) i neporozne hidrogelove (pore između 0,001 i 0,01 μm), kao i niz drugih podela^{1,7-9}.

1.2. Metode dobijanja hidrogelova

Kao što je već spomenuto, hidrogelovi se dele prema načinu dobijanja na hemijski i fizički umrežene sisteme. Obe ove metode su veoma zastupljene u procesima sinteze hidrogelova. Osnovna odlika hemijski umreženih hidrogelova je da pri njihovoj sintezi dolazi do formiranja kovalentnih mesta umreženja između polimernih lanaca. U fizički umreženim hidrogelovima proces formiranja umreženja se dešava usled uspostavljanja fizičkih interakcija koje se javljaju između različitih polimernih lanaca.

1.2.1. Hemijski umreženi hidrogelovi

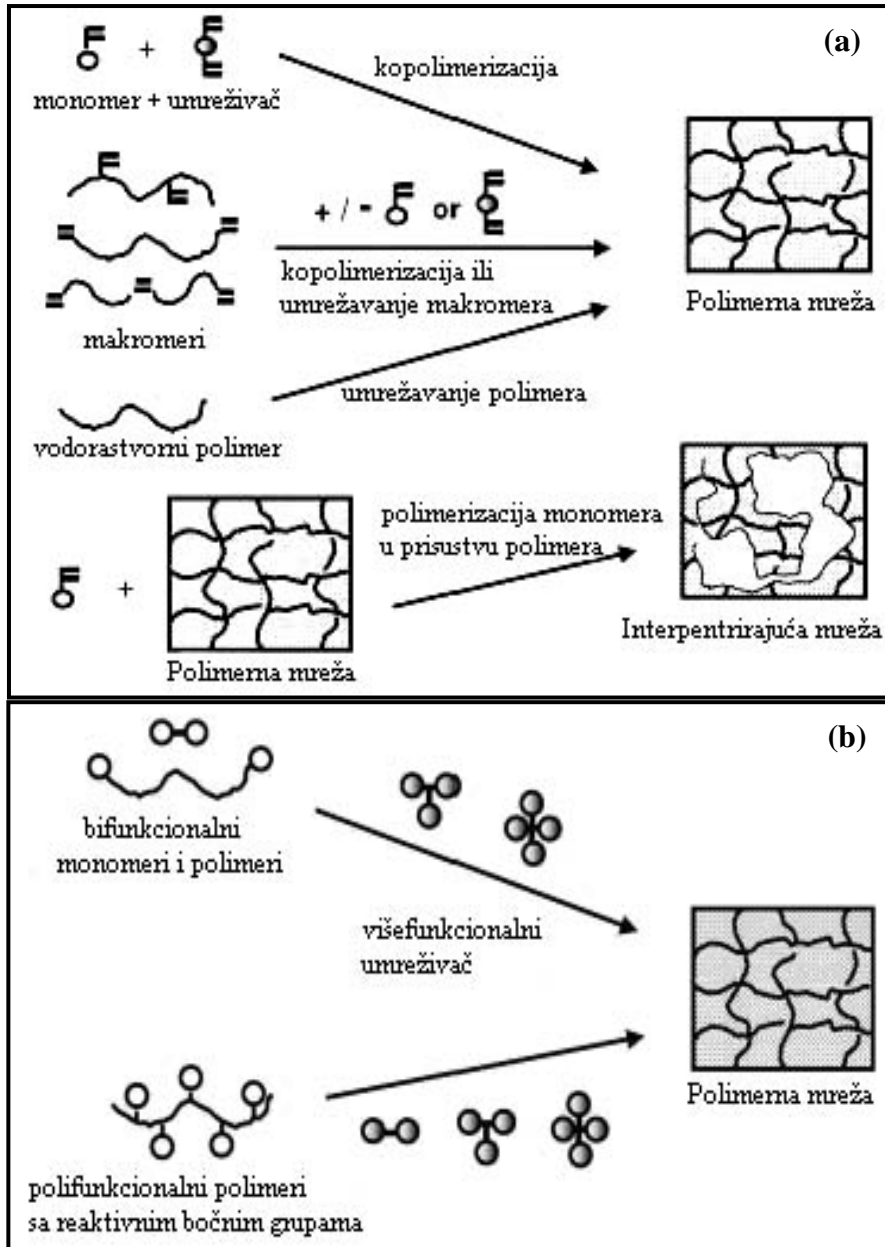
Reakcije koje dovode do nastajanja hemijski umreženih hidrogelova su: reakcije radikalne polimerizacije, polikondenzacije i reakcije sa enzimima.

1.2.1.1. Umrežavanje radikalnom polimerizacijom

Pri radikalnoj polimerizaciji u rastvoru monomeri i umreživač se rastvaraju u odgovarajućem rastvaraču, a polimerizacija može da se inicira termijski, zračenjem (UV, γ -zračenje) ili upotrebom odgovarajućeg inicijatora čiji izbor zavisi od sistema koji se koristi. Osnovna prednost u odnosu na polimerizacije u masi je u tome što se pomoću rastvarača lakše kontroliše temperatura. Nakon sinteze potrebno je odstraniti neproreagovale materije, monomere, oligomere, umreživač i druge nečistoće.

Prilikom sinteze hidrogelova u vodi važno je obratiti pažnju na količinu upotrebljene vode. Ako je upotrebljena veća količina vode nego što hidrogel nabubreo do ravnoteže može da primi tokom sinteze može doći do razdvajanja faza. Pri tome nastaje heterogena polimerna mreža koja se sastoji od jako umreženih delova, mikrogela. Ovaj fenomen je poznat kao 'mikrosinerezis'. Primer je polimerizacija 2-hidroksietilmetakrilata (HEMA). Ukoliko je količina vode veća od 43 mas %, dobija se zamućen, neproziran PHEMA gel sa velikim porama koje mogu da služe kao mikrozervoari proteina ili peptida¹⁰.

Za dobijanje hidrogelova u obliku sfera, mikro ili nano dimenzija, najčešće se koristi polimerizacija u suspenziji ili emulziji. Sfere hidrogela lako mogu da se izdvoje i prečiste od neproreagovanih materija. Veličina, oblik i raspodela veličina sfera zavise od upotrebljenog suspenzionog agensa, tipa mešalice i brzine mešanja.



Slika 1.2. Sinteza hidrogelova: (a) polimerizacijom preko slobodnih radikala -poli(2-hidroksietilmetakrilat), poli(etilen glikol); (b) polikondenzacijom-kolagen, poli(vinil alkohol), polisaharidi.

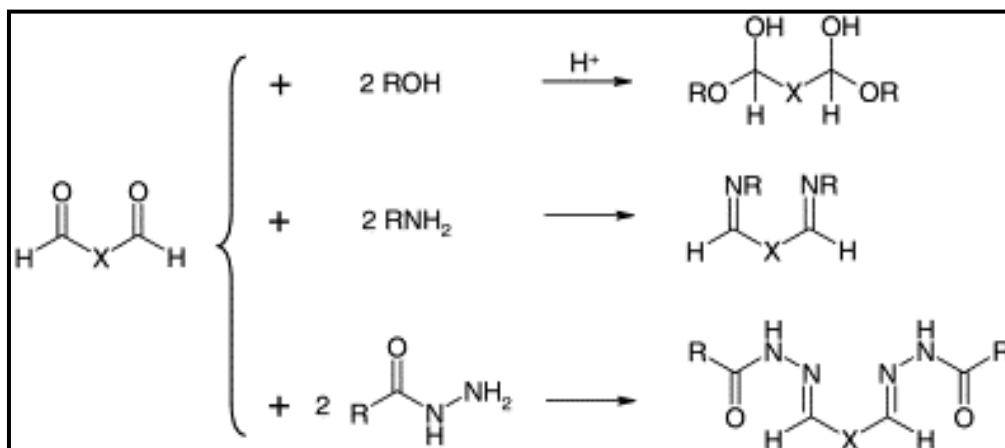
Sinteza hidrogelova se može izvesti i homopolimerizacijom prethodno sintetisanog višefunkcionalnog makromera ili kopolimerizacijom monomera i višefunkcionalnog makromera¹⁰. Poslednjih godina je sve veća primena zračenja za umrežavanje vodenih rastvora hidrofilnih monomera ili polimera (radijaciona polimerizacija). Ovaj vid umrežavanja ima nekih prednosti u odnosu na klasičan način umrežavanja jer nije potrebno prisustvo inicijatora i umreživača, a može se primeniti na sve vinilne monomere, pri čemu se reakcije polimerizacije i umrežavanja mogu odvijati na sobnoj ili nižoj temperaturi, a stepen umreženja hidrogelova zavisi od doze zračenja^{11,12}.

1.2.1.2 Umrežavanje polikondenzacijom (reakcija komplementarnih grupa)

Vodorastvorni polimeri svoju rastvorljivost duguju prisustvu funkcionalnih grupa (uglavnom OH, COOH, NH₂) koje se mogu koristiti za dobijanje hidrogelova. Umrežavanje između polimernih lanaca se može izvesti reakcijom između funkcionalnih grupa sa komplementarnom reaktivnošću, kao što su reakcije amin/karboksilna kiselina, izocijanat/OH-NH₂ ili formiranje Šifove baze.

Umrežavanje aldehidima

Vodorastvorni polimeri sa hidroksilnim grupama, npr. poli(vinil alkohol), se mogu umrežiti sa glutar aldehidom (slika 1.3)^{13,14}. Da bi došlo do umrežavanja neophodno je obezbediti visoku temperaturu i kiselu sredinu. S druge strane, polimeri koji sadrže amino grupu mogu se umrežiti sa istim reagensom pod blagim uslovima pri čemu se formiraju tzv. Šifove baze (slika 1.3). Ovaj način umrežavanja je posebno ispitivan za dobijanje umreženih proteina (npr. albumin¹⁵ i želatin¹⁶) i polisaharida koji sadrže amino grupe¹⁷. Pošto je glutar aldehid otrovan, čak i u malim koncentracijama, a takođe inhibira rast ćelija, velika pažnja je posvećena alternativnim metodama umrežavanja, kao što je umrežavanje želatina sa polialdehidima dobijenim parcijalnom oksidacijom dekstrana¹⁸. Ovakvi gelovi se primenjuju za brže zarastanje rana jer se u njih inkorporira epidermalni faktor rasta.



Slika 1.3. Umrežavanje polimera koji sadrže alkoholnu, amino ili hidrazidnu grupu posredstvom aldehida. (R predstavlja polimerne lance, X razne grupe npr. (CH₂)₃ u slučaju glutar aldehida)

Umrežavanje reakcijama adicije

Vodorastvorni polimeri mogu se umrežiti upotrebom višefunkcionalnih agenasa za umrežavanje koji reaguju sa funkcionalnim grupama vodorastvornih polimera u reakciji adicije. Polisaharidi se preko reakcija adicije mogu umrežiti sa 1,6-heksametilendiizocijanatima, divinilsulfonima, 1,6-heksandibromidima^{19,20}, itd. Svojstva mreže se mogu lako podešavati variranjem koncentracije rastvorenog polimera i količine umreživača. Reakcije umrežavanja se bolje izvode u organskim rastvaračima, zato što pri izvođenju reakcija u vodi može doći do reakcije vode i umreživača. Neproreagovali umreživači moraju da se uklone iz hidrogelova ekstrakovanjem pošto su uglavnom otrovni.

1.2.2 Fizički umreženi hidrogelovi

Poslednjih godina raste interes za fizički umreženim hidrogelovima jer se na taj način izbegava upotreba umreživača koji mogu da utiču na svojstva supstance ugrađene u gel (npr. proteine). To su često i otrovne komponente koje se moraju ekstrahovati, odnosno ukloniti iz hidrogela pre upotrebe. Istraživane su različite metode dobijanja fizički umreženih hidrogelova od kojih su najvažnije: umrežavanje jonskim interakcijama²¹⁻²⁶, hidrogelovi amfifilnih blok i kalemljenih kopolimera²⁷⁻²⁹, hidrofobizovani polisaharidi³⁰⁻³³, umrežavanje vodoničnim vezama³⁴⁻³⁶ i hidrogelovi dobijeni kristalizacijom dela polimernog lanca³⁷. Neke od ovih metoda su opisane u Poglavlju o hitozanu, koji je korišćen za dobijanje hidrogelova u ovoj disertaciji.

1.3 Bubrenje hidrogelova

Jedno od najvažnijih svojstava hidrogelova pri kontaktu sa vodom je bubrenje usled apsorpcije vode, pri čemu im se povećava zapremina. Kada se suv uzorak uroni u vodu, molekuli vode prvo hidratišu najpolarnije, hidrofilne grupe, jonske grupe (ako su prisutne) i grupe koje mogu da obrazuju vodonične veze. Tako vezana voda se ponekad naziva „primarno vezana voda”. Usled vezivanja vode dolazi do ekspanzije, odnosno širenja lanaca i do kontakta hidrofobnih grupa i molekula vode, koja se naziva „sekundarno vezana voda”. Primarna i sekundarna vezana voda nazivaju se još i „ukupno vezana voda”. Pošto su polarne i hidrofobne grupe vezale molekule vode, mreža će upiti dodatnu vodu usled osmotskog pritiska koji predstavlja pokretačku silu za bubrenje čemu se suprotstavljaju kovalentna ili fizička umreženja, odnosno sila otpora elastičnom širenju lanaca, koja dovodi do skupljanja elastične mreže. Izjednačavanjem ovih dveju sila, uspostavlja se ravnotežno stanje, odnosno ravnotežni stepen bubrenja^{6,38}. Voda koja je dovela do ravnotežnog bubrenja se naziva „slobodna voda” i ispunjava prostor između lanaca mreže i/ili centar većih pora, mikropore ili praznine. „Slobodna voda” se deli na „srednju vodu”, koja se nalazi u zoni između vezane vode i „prave” slobodne vode, koja ispunjava centar najvećih pora i šupljina. Količine slobodne vode i „vezane vode” variraju kroz unutrašnjost hidrogela. Diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) i nuklearnom magnetnom rezonancom (NMR) moguće je odrediti „slobodnu vodu”, a „vezana voda” se dobija iz razlike „ukupne” i „slobodne vode”^{39,40}.

U sistemima za otpuštanje lekova na bazi hidrogelova stepen bubrenja je vrlo važan parametar koji zavisi od veličine pora i ima veliki uticaj na transport leka iz hidrogela u spoljašnju sredinu.

Stepen bubrenja može da se definiše kao maseni ili kao zapreminski. Maseni stepen bubrenja se definiše kao odnos mase nabubrelog gela prema masi suvog uzorka. Zapreminski stepen bubrenja definiše se kao odnos zapremine nabubrelog gela prema zapremini suvog uzorka.

Stepen bubrenja se kontroliše preko strukture mreže, njene hidrofilnosti i stepena umreženja. Na bubrenje hidrogelova mogu uticati različiti faktori kao što su: hemijska struktura lanaca, fleksibilnost polimernih lanaca, koncentracija grupa koje mogu da jonizuju, stepen jonizacije tih grupa, slobodna zapremina, interakcije sa vodom i osmotski potencijal^{38,41}. Uticaj hemijske strukture polimera na bubrenje ogleda se u tome što

hidrogelovi koji sadrže hidrofilne grupe bubre u vodi više nego hidrogelovi koji sadrže hidrofobne grupe, jer se one kontrahuju u prisustvu vode i smanjuju stepen bubrenja. Što su interakcije polimernih lanaca sa molekulima vode jače, bubrenje je izraženije i obrnuto¹.

Stepen umreženja je jedan od najvažnijih faktora koji utiču na bubrenje hidrogelova. Teorijski stepen umreženja se definiše kao odnos broja molova umreživača prema broju molova osnovnih strukturnih jedinica u polimeru. Pri malim stepenima umreženja fleksibilnost polimernih lanaca je velika, kao i unutrašnja slobodna zapremina, a otpor elastičnom širenju lanaca mali, pa gel više bubri. Suprotan uticaj na bubrenje se postiže pri velikim stepenima umreženja.

Ukoliko hidrogel sadrži jonske grupe, na bubrenje utiče sadržaj jonskih grupa i stepen njihove jonizacije koji zavisi od pK vrednosti. Sa porastom sadržaja jonskih grupa u hidrogelu raste hidrofilnost mreže što doprinosi bržem bubrenju i dostizanju većeg ravnotežnog stepena bubrenja. Stepenu bubrenja jonskih hidrogelova se može podešavati dodatkom neutralnog monomera. Na bubrenje mogu da utiču i jonske interakcije, priroda suprotno naelektrisanog jona u sredini u kojoj bubri i dr. Što je valenca suprotno naelektrisanog jona veća, izraženije je privlačenje od strane hidrogela¹⁰.

U zavisnosti od komponenata koje ulaze u sastav hidrogela, na bubrenje utiče promena pH vrednosti sredine, temperature, jonske jačine, elektromagnetnog zračenja i dr^{38,42}.

1.4. Struktura mreže

Struktura hidrogelova je glavni faktor koji uslovljava njihova svojstva i primenu. Najvažniji parametri za karakterisanje mreže su: a) zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju ($\nu_{2,s}$) – koji je indirektna mera količine fluida koju je gel apsorbovao; b) molarna masa polimernih lanaca između dve tačke umreženja (M_c) – mera stepena umreženja; c) veličina pora (ξ) – predstavlja prostor između polimernih lanaca u koje difunduju molekuli tečnosti, odnosno razdaljinu između uzastopnih tačaka umreženja i određuje meru poroznosti mreže. Ovi parametri, koji su međusobno povezani, mogu se odrediti na osnovu različitih eksperimentalnih tehnika. Molarna masa između dve tačke umreženja, M_c , i veličina pora, ξ , su srednje vrednosti, koje se mogu odrediti računskim putem⁴³.

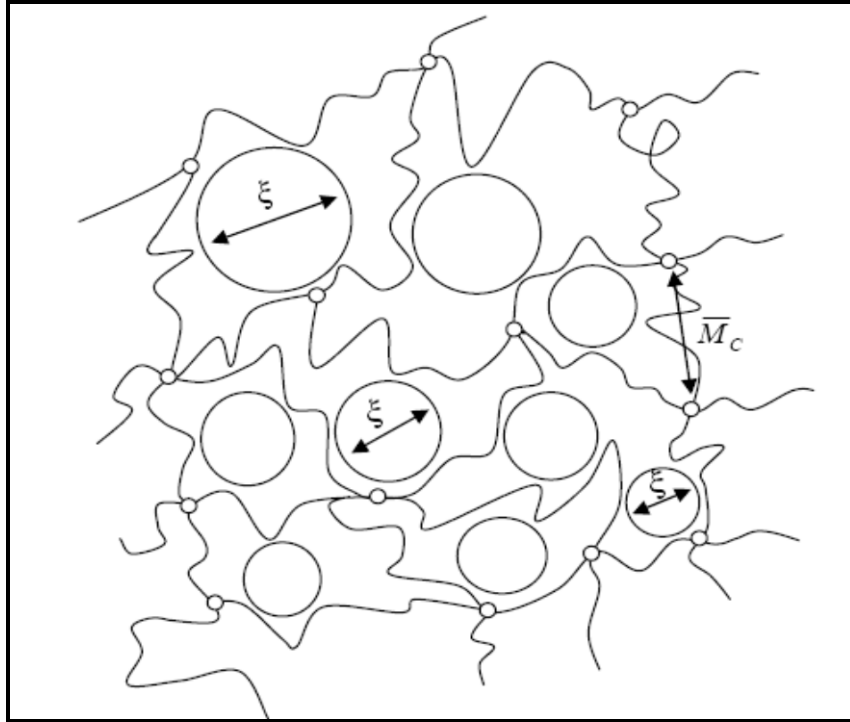
Zapreminski udeo polimera jednak je recipročnom stepenu bubrenja, q . Ovaj parametar je moguće odrediti iz rezultata merenja kinetike bubrenja kao odnos zapremine suvog uzorka i nabubrelog gela:

$$\nu_{2,s} = \frac{\text{zapremina suvog uzorka}}{\text{zapremina nabubrelog uzorka}} = \frac{V_p}{V_{gel}} = \frac{1}{q} \quad (1.1)$$

Veza između M_c i stepena umreženja, X , određena je sledećom relacijom:

$$X = \frac{M_r}{2M_c} \quad (1.2)$$

gde je M_r molarna masa osnovne jedinice polimernog lanca. Slika 1.4 ilustruje fizičko značenje M_c i ξ ⁴³.



Slika 1.4. Grafički prikaz srednje molarne mase između dve tačke umreženja (M_c) i veličine pora ξ .

Polimerna mreža hidrogelova nije homogena. Kod nje se mogu uočiti gusto umrežena područja, često zvana klasteri ili grozdovi, koja upijaju male količine vode i mogu biti dispergovana u područja koja su slabo umrežena i upijaju veliku količinu vode. U nekim slučajevima se tokom formiranja gela javljaju različite šupljine ili makropore što zavisi od sastava i koncentracije rastvarača. Ovi defekti ne doprinose elastičnosti polimerne mreže⁸.

1.5. Parametri mreže

Da bi se okarakterisala jedna polimerna mreža potrebno je odrediti molarnu masu polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja (M_c), veličinu pora (ξ), zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju ($\nu_{2,s}$), parametar interakcije polimer-rastvarač (χ) i efektivnu gustinu umreženja (V_e).

Molarna masa između dve tačke umreženja se izračunava pomoću Flory-Rehner-ove jednačine³⁸:

$$M_c = -d_p V_s^{1/3} [\ln(1 - \nu_{2,s}) + \nu_{2,s} + \chi \nu_{2,s}^2]^{-1} \quad (1.3)$$

d_p – gustina polimera,

V_s – molarna zapremina rastvarača,

χ – Flory-Huggins-ov parametar interakcije polimer-rastvarač³⁸:

$$\chi = \frac{\ln(1 - \nu_{2m}) + \nu_{2m}}{\nu_{2m}^2} \quad (1.4)$$

Zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju, $\nu_{2,s}$, se računa pomoću sledeće jednačine:

$$\nu_{2,s} = \left[1 + \left[\frac{d_p}{d_s} \left(\frac{M_a}{M_b} \right) - \frac{d_p}{d_s} \right] \right]^{-1} \quad (1.5)$$

d_s – gustina rastvarača,

m_a – masa polimera posle bubrenja,

m_b – masa polimera pre bubrenja.

Efektivna gustina umreženja se računa prema sledećoj formuli:

$$V_e = \frac{d_p N_A}{M_c} \quad (1.6)$$

Veličina pora mreže je jedan od najvažnijih parametara koji kontroliše svojstva hidrogela, a može se odrediti teorijski ili eksperimentalno. Dve tehnike za direktno merenje ovog parametra su kvazi-elastično lasersko rasipanje svetlosti i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). Veličina pora se može odrediti i indirektno pomoću živine porozimetrije, teorije gumolike elastičnosti i teorije ravnotežnog bubrenja^{1,43}.

Veličina pora, ξ , može se izračunati pomoću sledeće jednačine⁴⁵:

$$\xi = \alpha \cdot \left(r_o^{-2} \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

α je stepen izduženja polimernih lanaca u bilo kom pravcu, $\left(r_o^{-2} \right)^{1/2}$ je kvadratni koren srednjeg kvadrata rastojanja krajeva neporemećenog lanca između dva susedna mesta umreženja. Za izotropne nabubrele hidrogelove α se može izračunati iz jednačine:

$$\alpha = \nu_{2,s}^{-1/3} \quad (1.8)$$

gde je $\nu_{2,s}$ zapreminski udeo polimera u nabubrelom stanju: $\nu_{2,s} = V_p / V_{gel} = 1 / q_e$, V_p je zapremina polimera, V_{gel} zapremina nabubrelog gela, a q_e je ravnotežni stepen bubrenja gela.

Kvadratni koren srednjeg kvadrata rastojanja krajeva neporemećenog lanca između dva susedna mesta umreženja, $\left(r_o^{-2} \right)^{1/2}$ se može izračunati iz sledeće jednačine:

$$\left(r_o^{-2} \right)^{1/2} = l \cdot (C_n \cdot N)^{1/2}, \quad (1.9)$$

$$N = \frac{2\overline{M}_c}{M_r} \quad (1.10)$$

Kombinacijom gornjih jednačina dobija se izraz za proračun veličine pora⁴⁴:

$$\xi = \nu_{2,s}^{-1/3} \cdot \left(\frac{2C_n \overline{M}_c}{M_r} \right)^{1/2} \cdot l \quad (1.11)$$

gde je M_r molarna masa osnovnih jedinica od kojih je polimerni lanac sastavljen, M_c molarna masa polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja, C_n je karakterističan odnos

koji definiše konformaciju polimera i konstantan je za dati sistem polimer-rastvarač, N je broj umreženja po lancu, l dužina C-C veze ($1,54 \text{ \AA} = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

1.6. Mehanizam transporta tečnosti u gel

Kada suv uzorak dođe u kontakt sa vodom (ili rastvorom pufera) molekuli vode difunduju u polimernu mrežu, smeštaju se u prostore između polimernih lanaca i pri tome prouzrokuju njihovo razdvajanje i bubrenje mreže. Praćenje procesa bubrenja sa vremenom, do postizanja ravnoteže, se može izvesti primenom sledeće poluempirijske jednačine⁴⁶⁻⁵⁰:

$$\frac{M_t}{M_e} = kt^n \quad (1.12)$$

koja važi uz uslov $M_t/M_e < 0,6$.

U gornjoj jednačini M_t je masa vode koju je hidrogel apsorbovao posle nekog vremena; M_e je masa vode koju je gel apsorbovao u ravnotežnom stanju (kada dostigne ravnotežni stepen bubrenja); k je konstanta bubrenja, a n je difuzioni eksponent.

Logaritmovanjem jednačine (1.12) dobija se pravolinijska zavisnost između $\ln(M_t/M_e)$ i $\ln t$:

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_e}\right) = \ln k + n \cdot \ln t \quad (1.13)$$

koja važi uz uslov $M_t/M_e < 0,6$.

Iz odsečka na ordinatnoj osi izračunava se vrednost konstante k , a vrednost difuzionog eksponenta n se dobija iz nagiba ove prave. Poznavanjem vrednosti difuzionog eksponenta dobija se informacija o mehanizmu transporta vode u gel (Tabela 1.2).

Tabela 1.2. Mehanizam transporta tečnosti u gel na osnovu vrednosti difuzionog eksponenta.

<i>Difuzioni eksponent, n</i>	<i>Tip transporta</i>
0,5	Fick-ova difuzija
$0,5 < n < 1,0$	Ne-Fick-ova difuzija
1,0	Tip II (Case II)
$n > 1,0$	Tip III (Super Case II)

Koeficijent difuzije D se može odrediti iz sledeće jednačine⁴⁹:

$$\frac{M_t}{M_e} = 4\pi\sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi \cdot l^2}} - \frac{D \cdot t}{\pi l^2} - \frac{\pi}{3} \frac{(Dt)^{\frac{3}{2}}}{\pi l^2} \quad (1.14)$$

gde je t vreme, D koeficijent difuzije, M_t i M_e su masa vode u trenutku t i u ravnotežnom stanju, l je debljina suvog uzorka.

Pošto se u obzir uzima početna faza bubrenja, odnosno do 60 % procesa bubrenja, drugi i treći član se mogu zanemariti⁵¹⁻⁵³:

$$\frac{M_t}{M_e} = 4 \cdot \left(\frac{Dt}{\pi l^2}\right)^{1/2} \quad (1.15)$$

Logaritmovanjem jednačine (1.15) dobija se jednačina (1.16) koja predstavlja pravolinijsku zavisnost između $\ln(M_t/M_e)$ i $\ln t$.

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_e}\right) = \ln\left(4 \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot l^2}}\right) + \frac{1}{2} \ln t \quad (1.16)$$

Iz nagiba ove zavisnosti dobija se koeficijent difuzije, D . Koeficijent difuzije može da se izračuna i pomoću sledeće jednačine⁴⁸:

$$D = 0,049/(t/4l^2)^{1/2} \quad (1.17)$$

gde je t vreme za koje gel upije polovinu od ukupne količine vode.

1.7. Mehanička svojstva hidrogelova

Mehanička svojstva hidrogelova su veoma važna za njihovu primenu. Ona se mogu kontrolisati promenom stepena umreženja ili sastava hidrogela, odnosno sintezom kopolimernih hidrogelova pri čemu se promenom vrste komonomera i odnosa komonomera u kopolimeru postižu željena mehanička svojstva. Ove promene ne utiču samo na mehanička svojstva, već na celokupno ponašanje hidrogelova^{6,54,55}.

Stepen umreženja ima veliki uticaj na mehanička svojstva hidrogelova. Povećanjem stepena umreženja poboljšava se mehanička jačina i raste temperatura prelaska u staklasto stanje, ali to dovodi do smanjene elastičnosti i stepena bubrenja hidrogela. Porastom stepena umreženja do određene, kritične vrednosti, poboljšavaju se mehanička svojstva hidrogelova. Ukoliko je stepen umreženja veći od kritičnog, javlja se suprotan efekat: hidrogel postaje isuviše krt i gubi svoja elastična svojstva, a samim tim se smanjuje i stepen bubrenja. Prema tome, optimalni stepen umreženja daje polimernu mrežu zadovoljavajućih mehaničkih svojstava i stepena bubrenja⁵⁴.

Uslovi u kojima se odvija reakcija značajno utiču na svojstva hidrogelova. Najvažniji faktori su vreme reakcije, temperatura, vrsta i količina rastvarača. Ukoliko se sinteza hidrogelova odvija u većoj količini rastvarača gel će biti manje umrežen, pa će imati i manju jačinu. Promena temperature, kao i vreme odigravanja reakcije, takođe utiču na svojstva krajnjeg proizvoda. Promena vrste rastvarača može izazvati promenu strukture kopolimera. Jonska jačina i pH različito utiču na reaktivnost nekih monomera, tako da postoji mogućnost da promene ovih faktora dovedu do transformacije iz statističkog u blok kopolimer ili da izazovu značajnu promenu u strukturi samog kopolimera. Podešavanjem navedenih faktora može se kontrolisati struktura hidrogelova u cilju dobijanja željenih svojstava⁵⁵.

Kod kopolimernih hidrogelova se dodavanjem komponente sa boljim mehaničkim svojstvima poboljšava mehanička jačina, što se može regulisati količinom dodate komponente. Taj efekat se postiže bilo povećanjem krutosti polimernog lanca (npr. zamena akrilata metakrilatom), ili smanjenjem hidrofilitnosti mreže, npr. zamenom metakrilne kiseline 2-hidroksimetilmetakrilatom^{6,56}. Dodatak komonomera koji može da gradi vodonične veze može da utiče na poboljšanje mehaničkih svojstava jer obrazovane vodonične veze deluju kao dodatno fizičko umreženje. Mehanička svojstva polimernih mreža se mogu ojačati preplitanjem sekundarnih polimera unutar umreženog polimera (interpenetrirajuće, IPM i

semi-interpenetrirajuće mreže, semi-IPM) kao i međusobnim umrežavanjem strukturnih jedinica dva različita polimerna lanca (hibridne polimerne mreže, HPM).

1.8. Hidrogelovi osetljivi na spoljne uticaje

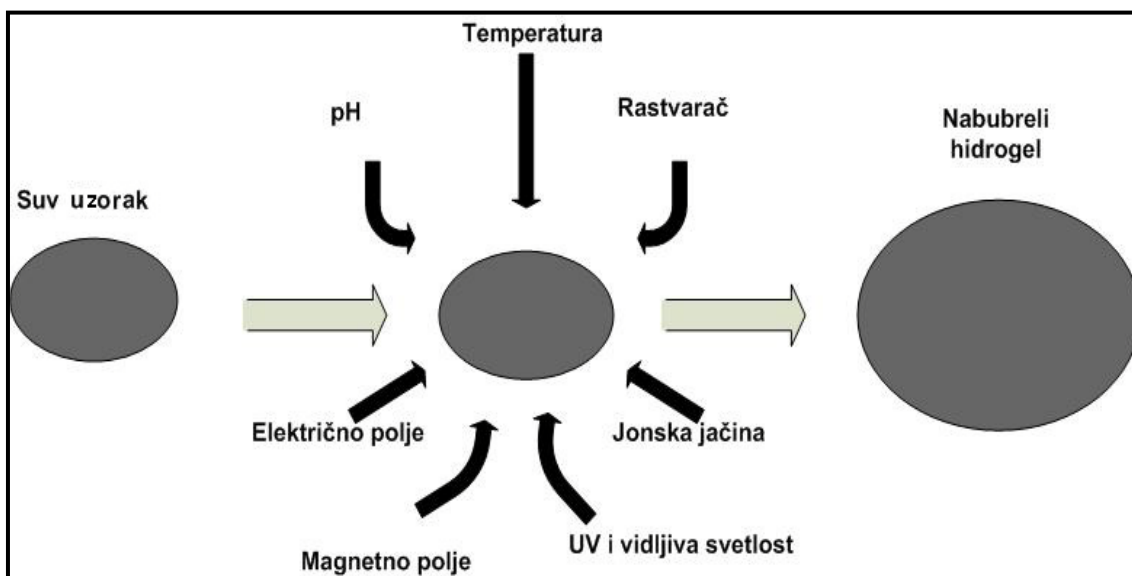
Značajnu grupu hidrogelova čine hidrogelovi osetljivi na spoljne uticaje. Promene u spoljašnjoj sredini izazivaju promene svojstava hidrogelova što se manifestuje promenama u bubrenju, strukturi mreže, mehaničkim svojstvima, itd.³⁷ Hidrogelovi mogu biti osetljivi na jedan ili više faktora iz okoline, što zavisi od njihove strukture i sastava.

Spoljni uticaji mogu biti fizički (temperatura, pritisak, električno polje, magnetno polje, zvuk, svetlost), hemijski (pH vrednost sredine, jonska jačina) i biološki (prisustvo biomolekula). Posebno je bitan uticaj temperature i pH vrednosti sredine, zato što su ova dva faktora tipična za fiziološke, biološke i hemijske sisteme⁵⁷.

Hidrogelovi mogu biti osetljivi na jedan faktor iz okoline ili na više njih, što zavisi od njihove strukture i sastava. Zavisno od vrste stimulansa na koji reaguju hidrogelovi se dele na: pH-, temperaturno-, elektro-osetljive hidrogelove, zatim hidrogelove osetljive na svetlost i ostale hidrogelove.

Zahvaljujući tome što menjaju svojstva sa promenama u svom okruženju, hidrogelovi se nazivaju „inteligentnim” materijalima^{1,58}.

Upravo zbog njihove prirode, ovi materijali imaju široku primenu, za biosenzore, separacione membrane, veštačke mišiće, sisteme za kontrolisano otpuštanje lekova, za izdvajanje teških metala i prečišćavanje otpadnih voda i slično⁵⁹.

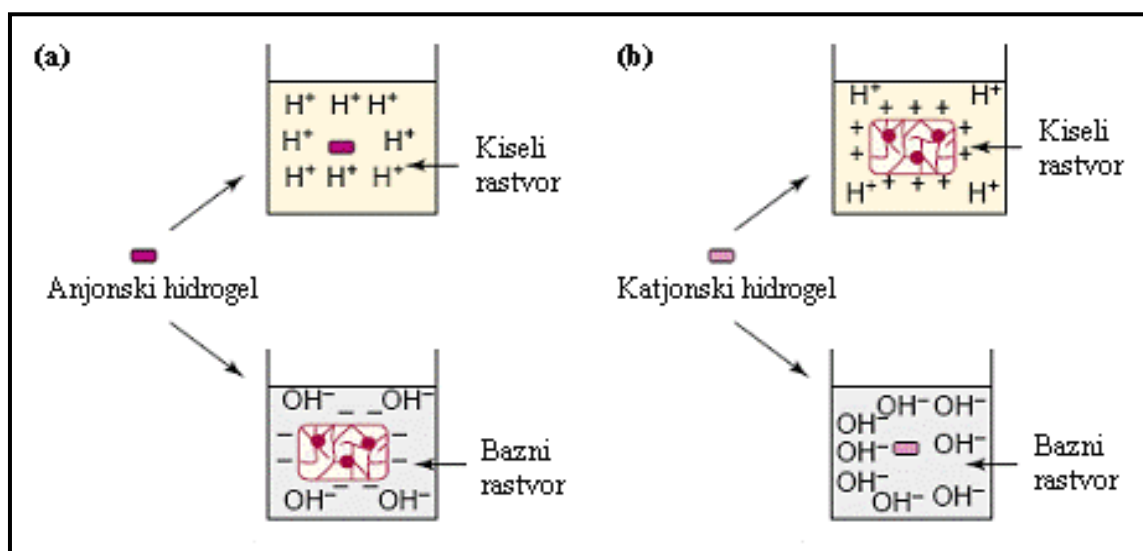


Slika 1.5. Faktori koji utiču na bubrenje hidrogelova osetljivih na spoljne stimulanse.

1.8.1. pH-osetljivi hidrogelovi

pH-osetljivi hidrogelovi se sastoje od polimernog kostura sa jonskim bočnim grupama. Najčešće istraživani jonski polimeri koji daju pH-osetljivost su poli(akrilna kiselina), poli(metakrilna kiselina) i poli(dietilaminoetilmetakrilat)⁴⁴. Zavisno od vrste jonskih grupa, gelovi mogu biti: katjonski, anjonski ili amfifilni. Katjonski hidrogelovi najčešće imaju amino bočne grupe, dok anjonski hidrogelovi imaju karboksilne ili sulfonske grupe. U

vodenim rastvorima odgovarajućeg pH i jonske jačine, bočne grupe jonizuju pri čemu se na polimernoj mreži obrazuju istoimena fiksna naelektrisanja koja dovode do međusobnog odbijanja lanaca mreže. Ove odbojne sile izazivaju bubrenje hidrogela⁶⁰. Male promene u pH mogu da rezultiraju značajnim promenama u bubrenju polimerne mreže. Bočne grupe anjonskih hidrogelova su jonizovane iznad pK_a kisele komponente, izazivajući bubrenje hidrogelova usled velikog osmotskog pritiska koji nastaje zbog prisustva jona. Suprotan slučaj je za katjonske hidrogelove, koji bubre na pH vrednostima nižim od pK_b baze, odnosno u kiseljoj sredini, dok se u neutralnoj i baznoj sredini gel kontrahuje. Bubrenje jonskih hidrogelova u kiseljoj i alkalnoj sredini prikazano je na slici 1.6. Amfifilni hidrogelovi sadrže i kisele i bazne grupe.



Slika 1.6. Ponašanje pri bubrenju (a) anjonskih i (b) katjonskih hidrogelova u kiseljoj i baznoj sredini.

Različiti prirodni polimeri, kao albumin⁶¹, želatin⁶², i dr. proteini, takođe pokazuju bubrenje osetljivo na promenu pH. Pod odgovarajućim uslovima pH i temperature, linearni polimeri formiraju spirale stabilizovane mnogobrojnim vodoničnim vezama. Spirale imaju ulogu umreživača držeći amorfne regione zajedno. Proteini imaju minimalno površinsko naelektrisanje na svojoj izoelektričnoj tački (pI), pa pokazuju i minimalno bubrenje na pH koje odgovara vrednosti pI. Njihovo bubrenje se povećava sa udaljavanjem od izoelektrične tačke, zavisno od pK_a i pK_b datog proteina, zbog razvijanja velikog površinskog naelektrisanja i povećane elektrostatičke odbojne sile.

1.8.1.1. Faktori koji utiču na bubrenje pH-osetljivih hidrogelova

Glavni faktori koji utiču na stepen bubrenja jonskih polimera uključuju svojstva polimera (naelektrisanje, koncentracija i pK_a jonizujućih grupa, stepen jonizacije, gustina umreženja, hidrofилnost ili hidrofobnost) i svojstva medijuma za bubrenje (pH, jonska jačina, kontra jon i njegova valentnost)⁶³. Pored spomenutih faktora, sastav pufera, odnosno valentnost anjona, takođe utiče na bubrenje polimera. Pokazano je da ravnotežni stepen bubrenja⁶⁴ i brzina bubrenja⁶⁵ poli(metil metakrilat-ko-N,N dimetil aminoetil metakrilata) zavise od prirode pufera. Pri bubrenju u rastvorima slabih organskih kiselina hidrogelovi dostižu ravnotežni stepen bubrenja za nekoliko sati, u poređenju sa bubrenjem u ne puferskim medijumima, gde se ravnoteža postiže tek nakon nekoliko nedelja ili meseci. Na konstantnom

pH i jonskoj jačini je utvrđeno da je bubrenje u puferima sa viševalentnim anjonima (citрати, fosfati, itd.) niže nego u puferima sa monovalentnim anjonima⁶⁴.

Primena pH-osekljivih gelova je veoma široka u medicini i farmaciji. Kao što je ranije pomenuto, najčešće se koriste u sistemima za kontrolisano otpuštanje kao nosači lekova, pri čemu lekovi mogu biti smešteni unutar kapsula ili siloksanskih matrica. Prednosti ovakvog načina doziranja lekova u odnosu na klasične metode oralnog ili injektivnog doziranja ogledaju se u održavanju koncentracije leka na željenom nivou za određeni vremenski period i na željenom mestu. Lek se nalazi zaštićen u mreži gela sve dok se uslovi u spoljašnjoj sredini ne promene i ne izazovu njeno bubrenje, a time i otpuštanje leka⁶⁶.

1.8.2. Temperaturno-osekljivi hidrogelovi

Temperaturno-osekljivi hidrogelovi reaguju na promenu temperature vode ili fiziološkog rastvora. Ono što je zajedničko za sve temperaturno-osekljive hidrogelove jeste prisustvo hidrofobnih grupa, kao što su metil, etil i propil grupe⁶⁶⁻⁶⁸. Kod većine polimera se sposobnost upijanja vodenog rastvora povećava sa porastom temperature. Postoje tri vrste temperaturno-osekljivih hidrogelova⁶⁹:

- pozitivno temperaturno-osekljivi hidrogelovi
- negativno temperaturno-osekljivi hidrogelovi i
- termoreverzibilni hidrogelovi.

Pozitivno temperaturno-osekljivi hidrogelovi imaju gornju kritičnu temperaturu rastvora (Upper Critical Solution Temperature - UCST). Na temperaturama višim od UCST bubre, a na nižim temperaturama se skupljaju. Negativno temperaturno-osekljivi hidrogelovi, za razliku od njih, imaju donju kritičnu temperaturu rastvora (Lower Critical Solution Temperature - LCST), iznad koje se skupljaju pri zagrevanju⁶⁹⁻⁷¹.

Hidrogelovi koji imaju LCST su izgrađeni od polimernih lanaca koji sadrže hidrofobne grupe ili sadrže više hidrofobnih i hidrofilnih segmenata. Na nižim temperaturama dominira stvaranje vodoničnih veza između hidrofilnih segmenata polimernog lanca i molekula vode, što dovodi do veće rastvorljivosti u vodi. Sa porastom temperature preovladavaju interakcije između hidrofobnih segmenata polimernog lanca, a slabe vodonične veze sa vodom. Rezultat je kontrahovanje gela zahvaljujući hidrofobnim interakcijama između polimernih lanaca i njihovom povezivanju. Može se zaključiti da je LCST utoliko niža, ukoliko polimerni lanac sadrži više hidrofobnih grupa. Na vrednost LCST se može uticati promenom odnosa hidrofilnih i hidrofobnih segmenata lanca. Jedan od načina regulacije LCST-a kod polimernih hidrogelova je sinteza kopolimera sačinjenog od hidrofilnih i hidrofobnih monomera^{69,71}.

Ukoliko polimerni lanci u hidrogelu nisu kovalentno umreženi, temperaturno-osekljivi hidrogelovi mogu da se podvrgnu promenama faza sol-gel umesto da bubre i da se kontrahuju. Termički reverzibilni gelovi koji poseduju LCST prelaze u sol fazu na višim temperaturama. Ovakvo ponašanje pokazuju blok kopolimeri poli(etilen oksid) (PEO) i poli(propilen oksid) (PPO).

Najčešće korišćeni termoreverzibilni hidrogelovi su Pluronic[®] i Tetronics[®]. Neki od njih se koriste kao aditivi za hranu, kao farmaceutske komponente i za poljoprivredne proizvode. Jedno od najvažnijih svojstava ovih hidrogelova je biodegradabilnost³⁷.

Primena temperaturno-osetljivih hidrogelova ima ograničenja. Naime, biokompatibilnost monomera i umreživača koji se koriste za sintezu hidrogelova nije dovoljno ispitana, ne zna se da li su toksični ili kancerogeni. Za polimere na bazi N-iPAAm-a i njegovih derivata se zna da nisu biodegradabilni. U novije vreme, naučna istraživanja se usmeravaju ka razvoju biokompatibilnih i biodegradabilnih temperaturno-osetljivih hidrogelova⁶.

1.8.3. Ostale vrste hidrogelova

Od ostalih vrsta hidrogelova bitno je pomenuti hidrogelove osetljive na: električno polje, svetlost, glukozu, magnetno polje, ultrazvuk, jonsku jačinu, pritisak, antigene i specifične jone.

Elektro-osetljivi hidrogelovi su hidrogelovi koji bubre i kontrahuju pod uticajem električnog polja. Oni mogu da konvertuju hemijsku, električnu i termičku energiju u mehaničku. To su uglavnom polielektroliti kao i pH-osetljivi hidrogelovi^{6,67}. Primena elektro-osetljivih hidrogelova je velika. Koriste se kao sistemi za kontrolisano otpuštanje lekova, mogu poslužiti kao veštački mišići ili kao pokretači postojećih mišića zbog sposobnosti transformisanja hemijske energije u mehaničku.

Hidrogelovi čije se bubrenje i kontrahovanje odvija pod dejstvom svetlosti nazivaju se hidrogelovi osetljivi na svetlost. Osnovna prednost u odnosu na druge vrste hidrogelova je ta da je svetlost trenutni stimulans i da se može osloboditi u željenoj količini. Međutim, iako je svetlost trenutni stimulans reakcija gela na nju je suviše spora^{6,59,72}. Hidrogelovi osetljivi na svetlost dele se na dve grupe: UV-osetljive i hidrogelove osetljive na vidljivu svetlost. Za razliku od UV-osetljivih, hidrogelovi osetljivi na vidljivu svetlost su lako dostupni, jeftini, bezbedni, čisti i jednostavni za upotrebu⁵⁹. Ova vrsta hidrogelova najčešće se primenjuje za optičke prekidače, sredstva za otpuštanje lekova, za razvoj foto-osetljivih veštačkih mišića, razvoj memorijskih uređaja, itd.

Velika pažnja istraživača usmerena je na ispitivanje hidrogelova koji bi se koristili za kontrolisano otpuštanje insulina. S obzirom na to da oslobađanje insulina treba da se odvija u određenom trenutku i u određenoj količini, hidrogelovi za ovu vrstu primene treba da budu osetljivi na koncentraciju glukoze u krvi. Princip rada hidrogelova osetljivih na glukozu je sledeći: enzim glukoza oksidaza se uklapa u toku reakcije polimerizacije u katjonski hidrogel koji sadrži amino grupe. Pri kontaktu hidrogela sa glukozom, enzim glukoza oksidaza prevodi glukozu u glukonsku kiselinu pri čemu pH vrednost medijuma opada. To izaziva protonaciju amino grupe iz katjonskog hidrogela, dolazi do bubrenja hidrogela i otpuštanja insulina. Ukoliko se koristi anjonski hidrogel, do oslobađanja insulina dolazi usled kontrakcije hidrogela izazvane nastankom glukonske kiseline³⁷.

Hidrogelovi osetljivi na specifične antigene su interesantni za biomedicinsku primenu. Sintetiše se jedna semi-interpenetrirajuća mreža sa antitelom, a druga sa odgovarajućim antigenom. Do formiranja hidrogela dolazi usled interakcija antigen-antitelo. Ukoliko nema slobodnih antigena hidrogel je kontrahovan. Prisustvo slobodnog antigena dovodi do disocijacije ovih veza usled razmene slobodnog i vezanog antigena što izaziva bubrenje hidrogela. Ove promene su reverzibilne. Očekuje se da će ovi hidrogelovi imati značajnu primenu u okviru imunoloških istraživanja³⁷.

Hidrogelovi mogu biti osetljivi na specifične jone. Prisustvo soli ne bi trebalo da utiče na bubrenje neutralnih hidrogelova. Međutim, ispitivanja nejonskog hidrogela poli(N-izopropilakrilamida) su pokazala da postoji kritična koncentracija natrijum-hlorida u vodi pri kojoj dolazi do njegove kontrakcije. Pošto se natrijumovi joni nalaze u mnogim solima u čijem prisustvu nije uočeno ovakvo ponašanje, ova pojava je pripisana prisustvu hloridnih jona i iskorišćena za sintezu biosenzora osetljivih na prisustvo hlorida³⁷.

2. HITOZAN

2.1. Hitin

Hitin je drugi polisaharid po rasprostranjenosti u prirodi posle celuloze. Nalazi se u oklopu ljuskara kao što su krabe, račići i jastozi, u egzoskeletu insekata i mekušaca i u ćelijskom zidu jedne vrste gljiva^{73,74}. Bracomot je prvi izolovao hitin 1811. godine i nazvao ga fungin⁷⁵. Odier ga 1823. godine izoluje iz insekata i naziva hitin. Hitin se najviše dobija iz oklopa kraba i račića koji predstavljaju veliki otpadni materijal industrije morske hrane. Otpad oklopa ljuskara sadrži 30-50 % kalcijum karbonata, 30-40 % proteina i 20-30 % hitina, računato na suhu masu⁷⁶.

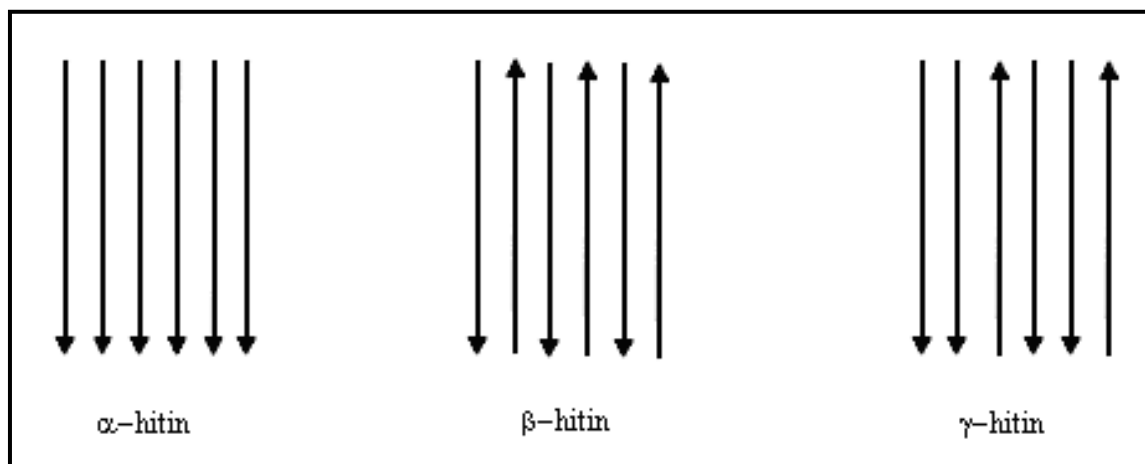
2.2. Dobijanje i izolovanje hitina

Dobijanje hitina iz otpada oklopa ljuskara uključuje tri osnovna koraka:

1. Demineralizacija kalcijum karbonata i kalcijum fosfata razblaženim rastvorom kiselina (HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH i HCOOH) na sobnoj temperaturi⁷⁷.
2. Deproteinizacija sa NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃, Na₂SO₃, NaHSO₃, CaHSO₃, Na₃PO₄ ili Na₂S. Najčešće se upotrebljava razblaženi natrijum hidroksid na povišenoj temperaturi (65-100 °C). U literaturi se vrlo često spominje i upotreba enzima⁷⁸.
3. Dekolorizacija u etanolu, acetonu, zagrejanom 50 % rastvoru sirćetne kiseline ili izbeljivanjem sa NaOCl, H₂O₂, SO₂, Na₂S₂O₄, NaHSO₄ i KMnO₄⁷⁹.

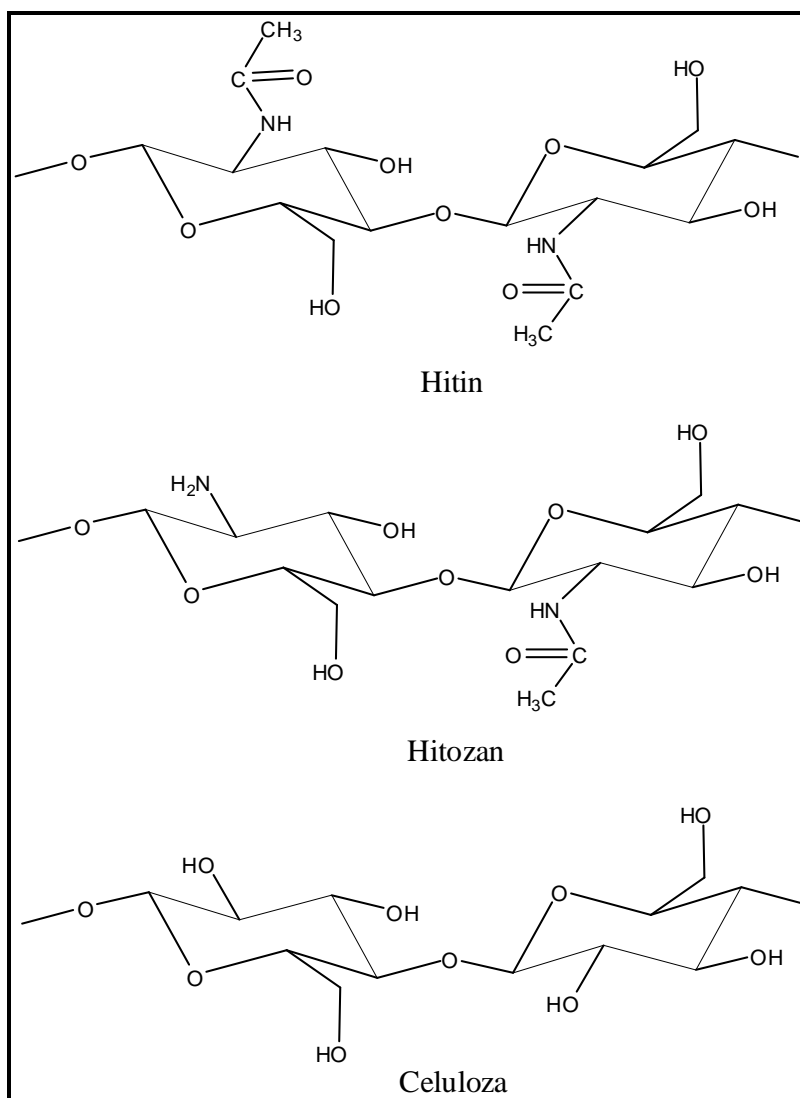
2.3. Struktura hitina, hitozana i celuloze

Hitin je homopolimer 2-acetamid-2-deoksi-β-D-glukopiranoze sa ostacima 2-amino-2-deoksi-β-D-glukopiranoze. Njegova molarna masa, čistoća i kristalna morfologija zavise od njegovog porekla⁸⁰. Hitin postoji kao jedna od tri kristalne polimorfne forme: α-, β- ili γ-hitin koji se razlikuju prema pakovanju lanaca u kristalnim regionima⁸¹. Kod α-hitina se javljaju grupe paralelnih lanaca, kod β-hitina anti paralelni lanci, dok je za γ-hitin predložena struktura koju čine dva paralelna lanca i jedan anti paralelni lanac (slika 2.1).



Slika 2.1. Različito pakovanje polimernih lanaca u kristalnim regionima α-hitina, β-hitina i γ-hitina.

I α - i β -hitin poseduju $C=O \cdots \cdots HN$ intermolekulske vodonične veze, dok su intermolekulske vodonične veze između CH_2OH grupa prisutne u α -hitinu, a nisu u β -hitinu⁸². Usled toga β -hitin lako bubri u vodi i daje hidrate za razliku od α -hitina koji ima jaku 3-D mrežu vodoničnih veza β -hitin se nalazi u lignjama i veoma je redak dok je α -hitin zastupljeniji i nalazi se u ljuskarima, insektima i gljivama. Prema tome hitozan se komercijalno dobija iz α -hitina.



Slika 2.2. Molekulska struktura hitina, hitozana i celuloze.

Hitin, hitozan i celuloza su linearni polisaharidi slične strukture (slika 2.2). Hitin ima istu osnovu kao celuloza, ali poseduje i acetamidnu grupu na C – 2 poziciji umesto hidroksilne grupe. Hitozan je N-deacetilovani derivat hitina i većina glukopiranoznih ostataka su 2-amino-2-deoksi- β -D-glukopiranoze.

2.4. Hitozan

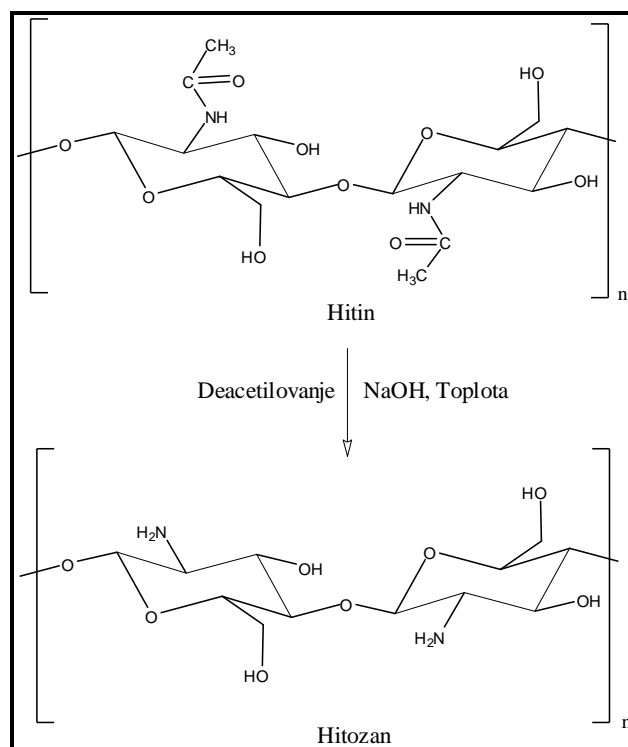
Hitin je semikristaliničan polimer sa mnogobrojnim inter- i intra-molekulskim vezama. Zbog toga je teško rastvoran u organskim rastvaračima ili razblaženim kiselinama pod blagim uslovima. Deacetilovani hitin se naziva hitozan. Kada je stepen deacetilovanja

hitina iznad 60 % on se lakše rastvara u razblaženim rastvorima kiselina i naziva se hitozan ili deacetilovani hitin.

Hitozan je prvi otkrio Rouget 1859. godine ključanjem rastvora hitina sa koncentrovanim kalijum hidroksidom pri čemu je došlo do deacetilovanja hitina⁸³. Rigby je 1934. godine patentirao dobijanje hitozana iz hitina i dobijanje filmova i vlakana hitozana. Clark i Smith^{84,85} su prvi napravili rendgenski snimak (XRD) vlakna hitozana. Zahvaljujući raznovrsnim fizičkim i hemijskim svojstvima, jedinstvenoj katjonskoj prirodi, biodegradabilnosti, biokompatibilnosti, netoksičnosti i antimikrobiološkoj aktivnosti, hitozan se intezivno istražuje poslednje tri decenije.

2.5. Dobijanje hitozana

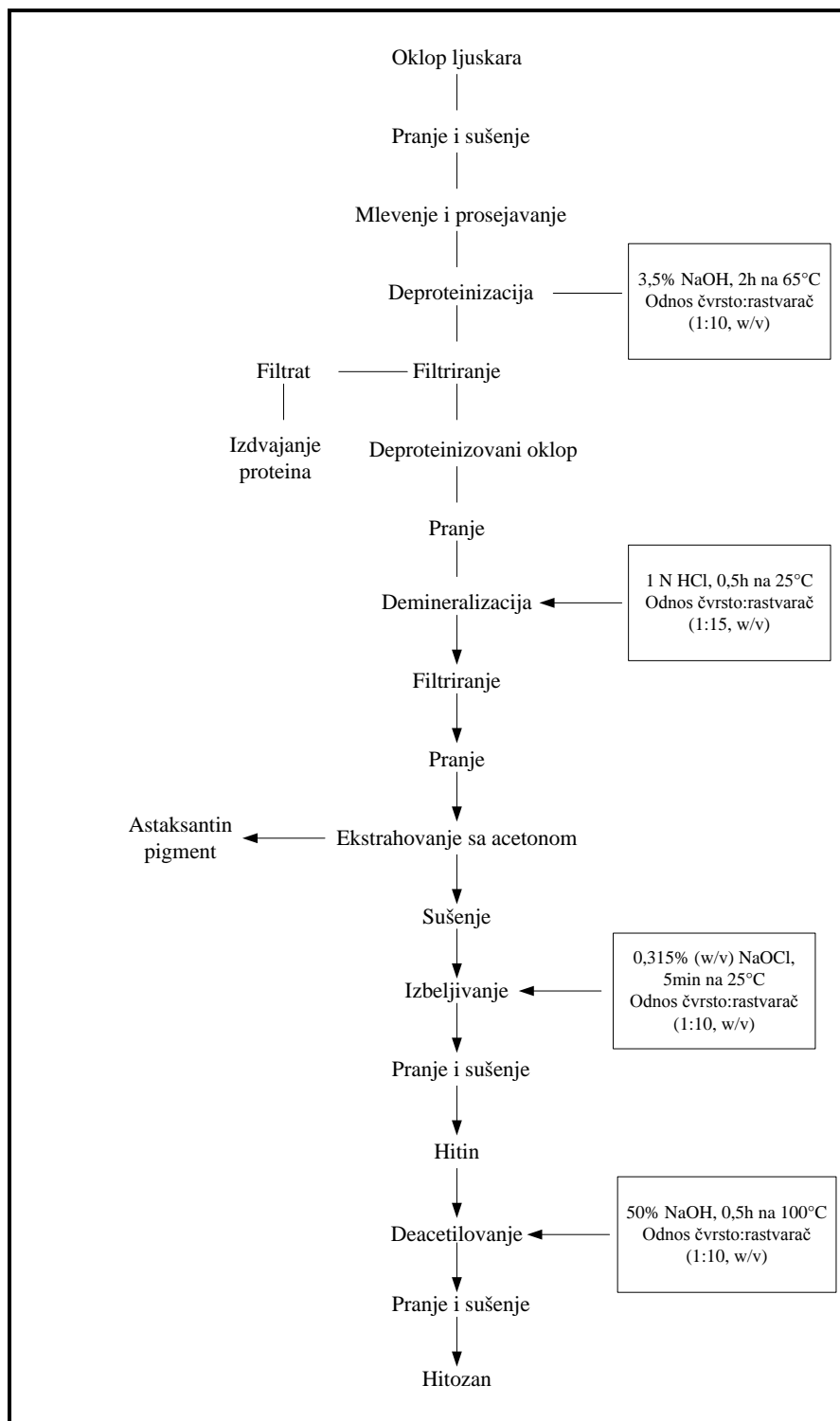
Hitozan se nalazi u nekim gljivama, ali u ograničenim količinama. Zbog toga se hitozan komercijalno dobija alkalnim deacetilovanjem hitina⁷⁴. Svrha deacetilovanja je da se dobije hitozan koji se lako rastvara u razblaženoj sirćetnoj kiselini. Deacetilovanje se definiše kao proces koji uključuje reakciju hitina sa 40-50 % vodenim rastvorom NaOH na temperaturi od 100 °C ili višoj, najmanje 30 minuta, kako bi se hidrolizovale N-acetil veze. Ponavljanjem procesa mogu se dobiti različiti stepeni deacetilovanja, do 98 %, ali je teško postići potpuno deacetilovanje sa ovakvim heterogenim procesom. Mima i saradnici su dobili 100 % deacetilovan hitozan alkalnim tretmanom hitozana u obliku gela umesto praha⁸⁶. Slika 2.3 prikazuje tipičan proces deacetilovanja. Može se videti da je hitin uglavnom sastavljen od acetamidnih grupa, dok je hitozan kopolimer koji sadrži acetamidne i primarne amino grupe.



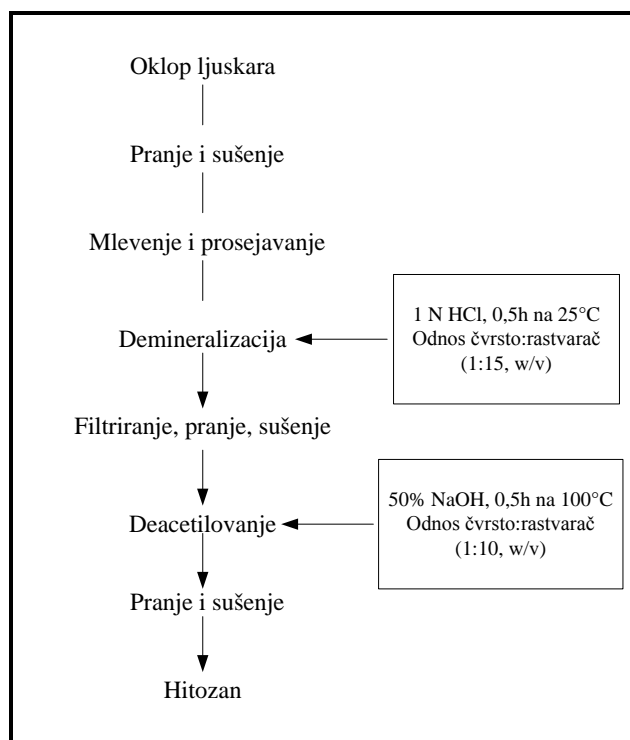
Slika 2.3. Proces deacetilovanja hitina.

Proizvodnja hitina i hitozana stvara velike količine tečnog hemijskog otpada. Za veliku proizvodnju hitozana potrebno je da proces deacetilovanja bude što prostiji, a da se pri tome zadrže željene karakteristike hitozana. Redukovanje broja koraka u proizvodnji čini

proces ekonomičnijim i ekološki prihvatljivijim. Tradicionalna i uprošćena šema proizvodnje hitozana su prikazane na slikama 2.4 i 2.5, redom.

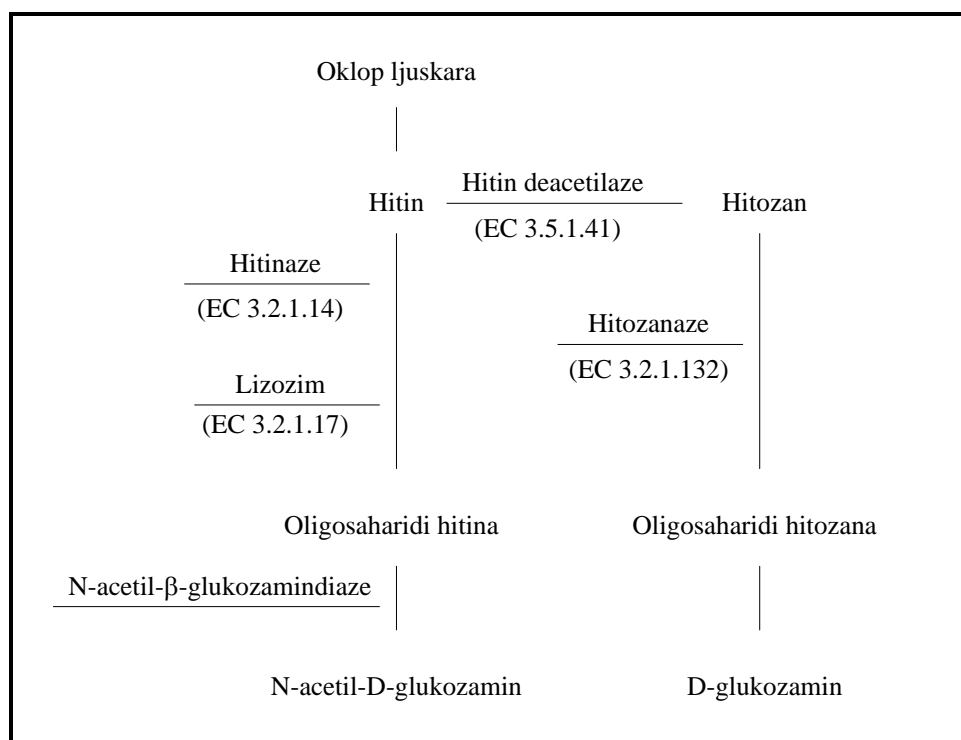


Slika 2.4. Tradicionalni način dobijanja hitozana.



Slika 2. 5. Uprošćeni način dobijanja hitozana.

Hirano je izveo konverziju hitina u hitozan pomoću enzima hitin-N-deacetilaze i dobio oligosaharide hitina i hitozana. Kao što je prikazano na slici 2.6, hitinaze i lizozim katalizuju hidrolizu hitina, dok hitozanaze katalizuju dobijanje oligosaharida hitina i hitozana⁸⁷.



Slika 2.6. Dobijanje hitozana i oligosaharida hitina i hitozana dejstvom enzima.

2.6. Fizičko-hemijske karakteristike hitozana

2.6.1. Stepen deacetilovanja

Proces deacetilovanja predstavlja uklanjanje acetil grupe iz molekula hitina. Step deacetilovanja (*DD*) je definisan kao prosečan broj jedinica D-glukozamina na 100 strukturnih jedinica monomera, izražen u procentima. On određuje sadržaj slobodnih $-NH_2$ grupa u hitozanu i predstavlja jedan od najvažnijih faktora koji utiče na fizičko-hemijska svojstva, biološka svojstva, antibakterijsku aktivnost i na primenu hitozana⁸⁸. U zavisnosti od metode dobijanja i izvora korišćenog hitina, step deacetilovanja se kreće u opsegu od 56 % do 99 %. Da bi se postigla dobra rastvorljivost u slabo kiseloj sredini step deacetilovanja bi trebalo da bude najmanje 85 %⁸⁹. Oštra granica između hitina i hitozana bazirana na stepu deacetilovanja nije definisana.

Step deacetilovanja se može odrediti direktno iz sadržaja amino grupa hitozana ili indirektno iz sadržaja acetil grupa hitozana (step N-acetilovanja). Kiselo-bazna titracija je jedna od najprostijih metoda za određivanje stepena deacetilovanja koja obuhvata rastvaranje poznate količine hitozana u višku razblažene kiseline (npr. hlorovodonične kiseline), titraciju standardnim rastvorom natrijum hidroksida i merenje pH vrednosti⁹⁰. Ostale metode koje se koriste za određivanje stepena deacetilovanja su infracrvena spektroskopija sa Furieovim transformacijama (FT-IR)⁹³, UV spektroskopija⁹⁴, ¹H NMR spektroskopija^{95,96}, ¹³C NMR spektroskopija⁹⁷, titracione metode^{90,98,99}, elementarna analiza^{100,101}, termičke analize¹⁰², piroliza-masena spektrometrija¹⁰³, degradacija kiselinom¹⁰⁴.

2.6.2. Molarna masa

Molarna masa (M_w) hitozana je još jedno važno svojstvo koje određuje njegovu pogodnost za pojedine primene. Molarna masa hitina i hitozana varira u zavisnosti od izvora i metoda dobijanja. Vrednost za M_w prirodnog hitozana je obično veća od milion daltona, dok je ta vrednost za komercijalni hitozan u opsegu od 100000 do 1200000 daltona. Molarna masa hitozana je jedan od najvažnijih faktora koji utiču na njegovu antimikrobiološku aktivnost⁸⁸. Metode koje se najčešće koriste za određivanje molarne mase hitozana su viskozimetrija¹⁰⁵⁻¹⁰⁷, gel propusna hromatografija^{108,109} i rasipanje svetlosti¹¹⁰.

2.6.3. Raspodela molarnih masa

Odnos M_w/M_n se naziva indeks polidisperznosti (*PI*). Procesi koji se odvijaju tokom procesa dobijanja ili obrade sirovog materijala usled ekstrakcije mogu uticati na raspodelu molarnih masa (*RMM*). Za nasumično degradirani polimer važi sledeći odnos $M_w=2M_n$. Indeks polidisperznosti manji od 2,0 sugeriše da je došlo do frakcionisanja tokom procesa proizvodnje, usled operacija kao što su taloženje, filtracija, delimično rastvaranje ili drugi procesi separacije koji mogu da izazovu selektivan gubitak delova polimera sa velikim ili malim molarnim masama. *PI* veći od 2,0 ukazuje na širu raspodelu i može da sugeriše da je došlo do nenasumične degradacije ili ukazuje na prisustvo agregata. Kombinovanjem klasične gel propusne hromatografije (GPC) sa detektorom rasipanja svetlosti može se dobiti raspodela molarnih masa. Vrlo je važno da GPC kolona razdvaja molekule duž cele *RMM* što može biti problem za uzorke velikih molarnih masa¹¹¹.

2.6.4. Viskoznost

Viskoznost rastvora hitozana predstavlja još jedno svojstvo koje određuje njegovu komercijalnu primenu i u funkciji je stepena deacetilovanja, molarne mase, koncentracije, jonske jačine, pH i temperature¹¹². Viskoznost hitozana se povećava sa povećanjem molarne mase i koncentracije. Takođe i antimikrobiološka aktivnost je uslovljena njegovom viskoznošću. Cho i saradnici su utvrdili da se antimikrobiološka aktivnost protiv *Escherichia coli* i *Bacillus sphaericus* povećava sa smanjenjem viskoznosti od 1000 do 10 cP¹¹³. Viskoznost rastvora hitozana skladištenog na 40 °C je veoma stabilna. No i Meyers⁸⁹ su istraživali efekte tretmana mlevenja, grejanja, zamrzavanja, ultrazvuka i ozona na viskoznost hitozana i utvrdili da na viskoznost utiču svi tretmani, izuzev zamrzavanja. Pomoću viskoznosti moguće je odrediti molarnu masu hitozana. No i Meyers su pokazali da se viskoznost hitozana može precizno dobiti metodom linearne regresije merenjem vremena protoka rastvora kroz pipete⁹⁰. Ovaj način merenja je predložen kao zamena za uobičajenu metodu koja zahteva upotrebu viskozimetra.

2.6.5. Rastvorljivost

Usled inter- i intra-molekulskih vodoničnih veza hitin je nerastvoran u vodi, razblaženim vodenim rastvorima soli, razblaženim kiselinama i većini organskih rastvarača. Hitin depolimerizuje pod dejstvom jakih mineralnih kiselina i delimično je rastvoran u mešavini dimetilacetamida (DMAc) i litijum hlorida (LiCl)⁸⁹. Slaba rastvorljivost hitina je glavna prepreka za njegovu primenu. Većina rastvarača za hitin su toksični, korozivni ili poseduju mutagena svojstva. Zbog ovih ograničenja hitozan se češće koristi za komercijalnu primenu. Na rastvorljivost hitozana utiču stepen deacetilovanja i molarna masa¹¹⁴. Uopšteno, rastvorljivost hitozana i hitina se smanjuje sa povećanjem molarne mase. Oligomeri hitina i hitozana sa stepenom polimerizacije manjim od osam su rastvorni u vodi bez obzira na pH¹¹⁵. Hitozan je rastvoran u razblaženoj azotnoj i horovodoničnoj kiselini, delimično rastvoran u fosfornoj kiselini i nerastvoran u sumpornoj kiselini bilo koje koncentracije na sobnoj temperaturi. Sirćetna kiselina se najčešće koristi kao rastvarač za istraživanje i primenu hitozana. Pri rastvaranju hitozana u razblaženim organskim i mineralnim kiselinama dolazi do protonovanja slobodnih amino grupa, a katjonski polimer koji tada nastaje je pogodan za veliki broj primena¹¹⁶.

2.6.7. Gustina

Gustina hitina iz račića i kraba se obično kreće između 0,06 i 0,17 g/ml¹¹⁷, što ukazuje da je hitin iz račića više porozan nego hitin iz kraba. Rout (2001) je pokazao da gustina hitozana zavisi od izvora hitozana, stepena deacetilovanja i metode pripreme¹¹⁸. Takođe, Rout je pokazao da povećanje stepena deacetilovanja dovodi do smanjenja gustine.

2.6.8. Kristaliničnost hitozana

Ogawa i saradnici (1993, 1991) su pokazali da postoje tri strukturne forme hitozana (hidratisani kristal, anhidrovani kristal i amorfni hitozan) i da se mogu dokazati merenjem pomoću XRD. Hidratisani kristal pokazuje jak signal refleksije pri uglu (2θ) 10,4° i slabiji na 20° i 22°. Anhidrovani kristal daje jak pik na 2θ od 15° i dodatni pik na 20°, dok amorfni

hitozan pokazuje široki pik na $20^\circ 2\theta$ ^{119,120}. Piron i saradnici (1997) su izvestili da rastvaranje hitozana progresivno utiče na nestajanje pika na $2\theta \approx 22^\circ$ i predložili da polimer bubrenjem uništava preostalu kristaliničnost, povećavajući dostupnost rastvora mestu sorpcije. Ogawa i Yui (1993) su poredili delimično N-deacetilovan hitin i delimično N-acetilovani hitozan i primetili da su ove modifikovane forme hitozana manje kristalinične od potpuno deacetilovanog hitozana, kao i da se N-acetilovanjem čistog hitozana dobija manje kristaliničan uzorak nego deacetilovanjem hitina u čvrstom stanju¹²¹. Guibal, Milot i Roussy (1999) su pokazali da maksimalni kapacitet sorpcije molibdata zavisi uglavnom od kristaliničnosti i stepena deacetilovanja hitozana. Lošije sorbente karakteriše veći indeks kristaliničnosti (na oko $2\theta \approx 22^\circ$ dolazi do pojave grupe na XRD-u). Da bi smanjili kristaliničnost sorbenta oni su predložili da se umesto pahulja hitozana koriste zrna gelova hitozana¹²².

2.6.9. Hemijska reaktivnost hitozana

Hitozan poseduje tri reaktivne grupe, primarnu (C-6) i sekundarnu (C-3) hidroksilnu grupu na svakoj ponavljajućoj jedinici i amino grupu na C-2 poziciji svake deacetilovane jedinice. Ove reaktivne grupe se mogu hemijski modifikovati i uticati na promenu mehaničkih i fizičkih svojstava i rastvorljivosti hitozana (tabela 2.1).

2.6.10. Kalemljeni kopolimeri hitina i hitozana

Sinteza kalemljenih kopolimera hitina i hitozana je pogodna metoda za modifikovanje njihovih svojstava koja se mogu kontrolisati preko strukture, dužine i broja kalemljenih lanaca. Veliki broj autora se bavio proučavanjem uticaja ovih faktora na svojstva kalemljenih kopolimera hitozana. Kalemljeni kopolimeri se često dobijaju polimerizacijom preko slobodnih radikala, pri kojoj se radikali prvo obrazuju na osnovnom lancu hitozana, koji zatim služe kao makroinicijatori najčešće za vinilne ili akrilne monomere. Radikali mogu nastati hemijskim ili radijacionim iniciranjem. Kao hemijski reagensi za iniciranje kopolimerizacije najčešće se koriste cerijum amonijum nitrat, kalijum ili natrijum persulfat i Fenton-ov reagens, kao najvažniji redoks sistemi. Parametri reakcije kalemljenja kao što je procenat kalemljenja i efikasnost kalemljenja se regulišu tipom i koncentracijom inicijatora, koncentracijom monomera, kao i temperaturom i vremenom trajanja reakcije¹²³.

Kalemljeni kopolimeri hitina i hitozana se još mogu dobiti kopolimerizacijom polikondenzacijom, kopolimerizacijom preko oksidativnog kuplovanja, kopolimerizacijom sa cikličnim monomerom uz otvaranje prstena i drugim načinima.

Tabela 2.1. Hemijske strukture derivata hitozana.

Derivati hitozana	R_1	R_2	R_3
Reakcije na amino grupi			
Acil	-NHC(=O)-R	-OH	-CH ₂ OH
Alkil+aril	-NHCH ₂ R	-OH	-CH ₂ OH
Imido	-NC(=O) ₂ =R	-OH	-CH ₂ OH
Metal helat	-NH ₂ Me	-OH	-CH ₂ OH
Nitro	-NHNO ₂	-OH	-CH ₂ OH
Soli	-NH ₃ ⁺ R	-OH	-CH ₂ OH
Sulfati	-NHS(=O) ₂ ONa	-OH	-CH ₂ OH
Sulfonil	-NHS(=O) ₂ R	-OH	-CH ₂ OH
(Tiol)tiokarbonil	-NH(C=S)SH	-OH	-CH ₂ OH
Reakcije na hidroksilnoj grupi			
Acil	-NHAc	-OC(=O)-R	-CH ₂ O(C=O)-R
Alkil + aril	-NHAc	-O-R	-CH ₂ O-R
Metal alkoholat	-NHAc	-ONa	-CH ₂ ONa
Nitro	-NHAc	-ONO ₂	-CH ₂ ONO ₂
Fosfat	-NHAc	-OP(=O)(ONa) ₂	-CH ₂ OP(=O)(ONa) ₂
Sulfat	-NHAc	-OS(=O) ₂ (ONa)	-CH ₂ OS(=O) ₂ (ONa)
Sulfonil	-NHAc	-O-S(=O) ₂ R	-CH ₂ O-S(=O) ₂ R
(Tiol)tiokarbonil	-NHAc	-OC(=S)SR	-OC(=S)SR
Reakcije na ugljeničnom lancu			
3,6-Anhidro	-NHC(=O)CH ₃	-OH	-CH ₂ N ₃
Azido	-NHAc	-OH	-CH ₂ X
Halo	-NHAc	-OH	-CH ₂ SH
Merkapto	-NHAc	-OH	-COOH
Oksidacija	-NHAc	-OH	-CH ₂ OH
Redukcija	-NHAc ili -NH ₂	-OH	-CH ₃

*Ac-acetil; R-alkil ili aril; X-halogen

2.6.11. Depolimerizacija hitozana

Pojedinačne primene hitozana i njegovih derivata zavise od njihove molarne mase i stepena deacetilovanja. Molarna masa hitozana komercijalno dobijenog iz otpada oklopa kraba i račića je obično u opsegu 10^5 - 10^6 , a viskoznost je veličine 1500 cP^{124} . Depolimerizacija je proces smanjenja molarne mase hitozana koji se može postići hemijskim, fizičkim i enzimskim putem. Hemijska depolimerizacija se postiže upotrebom

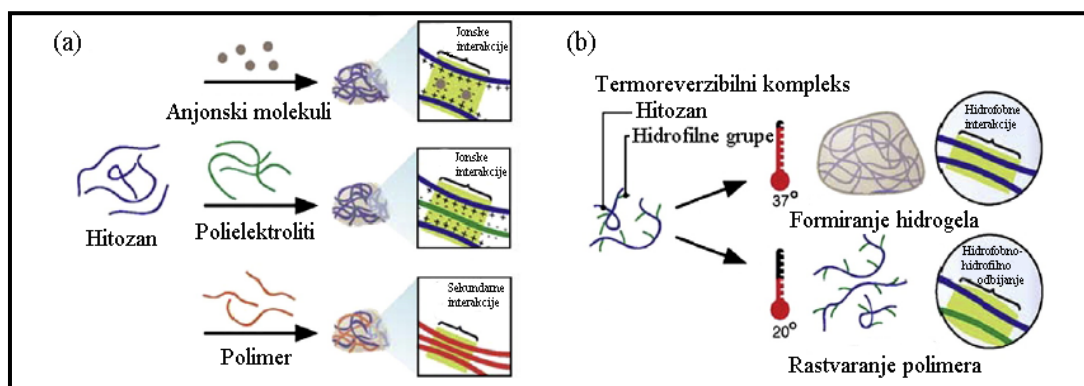
hlorovodonične, azotne, fosforne i fluorovodonične kiseline. Ovo je najčešći i najbrži metod koji ima nekoliko nedostataka kao što su mali prinos, visoka cena, dobijanje velike količine monomera (D-glukozamina) i zagađenje okoline¹²⁵. Oksidativna depolimerizacija upotrebom ozona, natrijum nitrata i hidrogen peroksida je takođe istraživana¹²⁶⁻¹²⁸. Fizičke metode kao što su ultrazvuk, zračenje i autoklav se takođe istražuju¹²⁹⁻¹³¹. Depolimerizacija hitozana u autoklavu na 121 °C tokom 15 minuta je jednostavan, vremenski kratak i homogen proces. Enzimaska depolimerizacija sa hitozanazama ili proteazama je blaža i lakše se kontroliše, ali je skuplja metoda^{132,133}. Produkti degradacije hitozana kao što su hitozan male molarne mase (LMWC), oligosaharidi hitozana (COs) i monomeri imaju veliku primenu u biomedicini.

2.7. Sinteza hidrogelova hitozana

Prirodni polimeri, kao što su polisaharidi i proteini, se u velikoj meri koriste za dobijanje hidrogelova. To je velikim delom zbog njihovih interesantnih svojstava kao što su biokompatibilnost, mala toksičnost i osetljivost na enzimsku degradaciju. Među ovim polimerima, polisaharidi imaju neke prednosti u odnosu na druge prirodne materijale, a među njima se izdvaja hitozan. Hitozan degradira pod dejstvom lizozima, a ne utiče na imunogeni odgovor^{134,135}. Odličan je nosač za aktivne supstance jer nije toksičan, stabilan je, biodegradabilan i može da se sterilizuje. Ova svojstva ga čine veoma interesantnim materijalom za široku primenu^{136,137}. Hidrogelovi sa hitozanom se mogu dobiti u više različitih oblika, geometrija i formulacija uključujući tečne gelove, prahove, zrna, filmove, tablete, kapsule, mikrosfere, mikročestice, nanovlakna, tekstilna vlakna i neorganske kompozite¹³⁸. U svakoj od navedenih formulacija hitozan je fizički ili hemijski umrežen kako bi obrazovao hidrogel.

2.7.1. Fizičko umrežavanje

Fizički umreženi gelovi mogu se dobiti nekovalentnim postupcima umrežavanja koji se zasnivaju na jonskim, elektrostatičkim, hidrofobnim i vodoničnim vezama između polimernih lanaca^{139,140}.



Slika 2.7. Šematski prikaz dobijanja fizički umreženih hidrogelova hitozana:

(a) termoreverzibilne mreže hitozana dobijene interakcijama sa jonskim molekulima, polielektrolitima i neutralnim polimerima; (b) termoreverzibilna mreža kalemljenog kopolimera koja je u tečnom stanju na sobnoj temperaturi, a u polu-čvrstom stanju na temperaturi tela.

Slika 2.7 daje šematski prikaz četiri najvažnije fizičke interakcije (jonske, polielektrolitičke, interpolimerni kompleks i hidrofobno povezivanje) koje dovode do želiranja rastvora hitozana. Zbog toga što je formirana mreža čisto fizičkim interakcijama,

formiranje gela je reverzibilan proces. U fizički obrazovanom gelu kontrola ponašanja gelova pri bubrenju može se postići podešavanjem koncentracije i prirode druge komponente korišćene u procesu umrežavanja. Fizički gel baziran na hitozanu često se može dobiti jednostavnim mešanjem komponenti koje obrazuju gel pod odgovarajućim uslovima. Ovakvi gelovi imaju kratak životni vek u fiziološkom medijumu, koji se kreće od nekoliko dana do jednog meseca. Upravo zbog toga fizički gelovi su dobri za otpuštanje lekova koji zahtevaju kraća vremena otpuštanja. Pošto proces želiranja ne zahteva toksične kovalentne umreživače, ovi hidrogelovi se mogu koristiti u medicinske svrhe. Međutim, njihova šira primena je ograničena zbog slabih mehaničkih svojstava i nemogućnosti kontrolisanog rastvaranja¹⁴¹.

2.7.1.1. Jonski kompleksi

Zahvaljujući katjonskim amino grupama hitozana, jonske interakcije mogu nastati između hitozana i negativno naelektrisanih molekula i anjona. Jonske interakcije se mogu formirati između hitozana i malih anjonskih molekula kao što su sulfati, citrati i fosfati^{142,143}, ili anjona metala Pt (II), Pd (II) i Mo (VI)^{144,145}. Ovakvim interakcijama se mogu dobiti hidrogelovi sa različitim svojstvima koja zavise od gustine naelektrisanja i veličine anjonskog agensa, kao i od stepena deacetilovanja i koncentracije hitozana.

Anjoni i mali molekuli umrežavaju hitozan preko protonovanih grupa, dok metalni joni formiraju koordinativno kovalentne veze sa polimerom^{144,145}. Ove veze su jače od veza koje nastaju između anjonskih molekula i polikatjona. Gustina naelektrisanja metalnih anjona je nezavisna od pH, za razliku od naelektrisanja malih molekula i hitozana koja zavisi od pH okoline i odgovarajućih pK_a vrednosti¹⁴⁶. S obzirom da je $pK_a \approx 6,3$, u rastvorima iznad $pH=6$ hitozan nije naelektrisan ili ima zanemarljiv broj protonovanih amino grupa, što ograničava njegovu sposobnost da formira jonski kompleks. Anjonski molekuli koji zadržavaju veliku gustinu naelektrisanja moraju se izabrati tako da osiguraju jake jonske interakcije i da imaju dovoljno malu molarnu masu kako bi mogli slobodno da difunduju kroz polimernu matricu i da brzo uspostave elektrostatičke veze. Jonsko kompleksiranje može biti praćeno i sekundarnim interakcijama uključujući vodonične veze između hidroksilnih grupa hitozana i jonskih molekula, ili interakcija između deacetilovanih lanaca hitozana posle neutralizacije njihovog katjonskog naelektrisanja^{142,147}. Ove interakcije mogu poboljšati fizička svojstva hidrogela i mogu se podešavati kako bi se povećala pH osetljivost materijala.

2.7.1.2. Polielektrolitni kompleksi

Polielektrolitni kompleksi (PEK) nastaju formiranjem elektrostatičkih interakcija polielektrolita sa hitozanom. Polielektroliti se razlikuju od jona ili jonskih molekula koji se koriste u jonskom kompleksiranju po tome što su oni veći molekuli sa širim opsegom molarnih masa (npr. polisaharidi, proteini, sintetički polimeri (slika 2.7)). Povezivanje između hitozana i polielektrolita je jače nego interakcije sekundarnih veza kao što su van der Valsove interakcije ili vodonične veze. Prednosti ovakvog tipa kompleksiranja su značajne jer se kompleksiranje izvodi bez upotrebe organskih prekursora, katalizatora ili reaktivnih agenasa. PEK na bazi hitozana se mogu dobiti sa vodorastvornim anjonskim makromolekulima kao što su DNK, anjonski polisaharidi (npr. alginati, celuloza, pektin, dekstran sulfat, ksantan, itd.), proteini (npr. želatin, albumin, keratin, fibroin i kolagen) i

anjonskim sintetičkim polimerima (npr. poli(akrilna kiselina)). Stabilnost ovih komponenata zavisi od gustine naelektrisanja, rastvarača, jonske jačine, pH i temperature¹⁴⁸. Izbor anjonskog molekula za formiranje PEK u velikoj meri zavisi od njegovog naelektrisanja pod fiziološkim uslovima zbog toga što pH okoline hidrogela utiče na jonske interakcije i time na svojstva PEK hidrogela. Ako su elektrostatičke interakcije polimera dovoljno jake, fizičko povezivanje između polimera se može sačuvati na fiziološkom pH.

2.7.1.3. Fizičke smeše i sekundarno vezivanje

Pored opisanih specifičnih fizičkih interakcija, hidrogelovi se mogu dobiti kao polimerne blende između hitozana i nekog drugog vodorastvornog nejonskog polimera (npr. PVA). Ovakve polimerne smeše formiraju tačke spajanja u obliku kristalita i interpolimerne komplekse nakon liofilizacije ili nakon serije ciklusa mržnjenja i topljenja¹⁴⁹. Hitozan može da oformi hidrogel bez dodatka polimera ili kompleksirajućeg molekula. Ladet-a i saradnici su prikazali formiranje gela metodom hidro-alkohol koja se zasniva na neutralizaciji amino grupa hitozana natrijum hidroksidom¹⁵⁰. Na ovaj način je sprečeno jonsko odbijanje između lanaca polimera, a pri čemu dolazi do stvaranja vodoničnih veza, hidrofobnih interakcija i kristalita hitozana.

2.7.1.4. Termoreverzibilni hidrogelovi i hidrofobno povezivanje

Kao što je pomenuto, termoreverzibilni gelovi pokazuju sol/gel prelaz u zavisnosti od temperature okoline. Termoreverzibilne gelove obrazuju polimeri kod kojih se formiraju veze između lanaca usled hidrofobnih interakcija ili sekundarnog vezivanja dajući polu-tvrde gelove iz tečnih rastvora. Kada temperatura sistema pređe donju kritičnu temperaturu rastvora (LCST), materijal podleže hidrofilno-hidrofobnim prelazima. Za biomedicinsku primenu je važno da polimerni rastvor ima nisku viskoznost na sobnoj temperaturi, a da iznad LCST formira gel. Ovi materijali se mogu ubrizgati u telo kao tečni, da bi *in situ* formirali gel, odnosno na mestima gde je temperatura tela iznad LCST polimera. Ovi polimeri imaju veliki potencijal kao injektibilne matrice za primenu u medicini i farmaciji¹⁵¹.

Hidrogelovi dobijeni agregacijom hitozana i polimera ili sa solima poliola pokazuju termoreverzibilna svojstva u vodenoj sredini¹⁵¹⁻¹⁵⁵. Primer temperaturno-osetljivog sistema je smeša hitozana i dinatrijumove soli glicerol fosfata. Fosfati ove soli neutrališu amonijum grupe hitozana i na taj način povećavaju hidrofobno i vodonično povezivanje između lanaca hitozana na povišenoj temperaturi. Mešavina je tečna na sobnoj temperaturi, a na 37 °C prelazi u gel¹⁵⁵.

2.7.2. Kovalentno umreženi sistemi

Iako je prednost fizički umreženih hidrogelova u tome da formiraju gel bez upotrebe umreživača, postoje i izvesna ograničenja. Veoma je teško kontrolisati veličinu pora fizički umreženog hidrogela, degradaciju i rastvaranje, što predstavlja problem kod primene ovih hidrogelova *in vivo*. Da bi se to prevazišlo prave se hidrogelovi hitozana kod kojih se lanci međusobno povezuju pomoću malih molekula umreživača ili do umrežavanja dolazi putem zračenja. Na slici 2.8 su prikazani molekuli umreživača koji se najčešće koriste za dobijanje kovalentnih hidrogelova hitozana, moguća hemija povezivanja i reakcioni uslovi. Većina

ovih umreživača reaguje sa primarnom amino grupom hitozana i formira nepovratne inter- ili intramolekulske veze između lanaca hitozana. Kovalentno umreženi hidrogelovi se mogu dobiti i vezivanjem foto-reaktivnih ili enzim-osetljivih molekula na hitozan, uz izlaganje UV zracima ili osetljivim enzimima. Svojstva ovako umreženih hidrogelova uglavnom zavise od njihove gustine umreženja i molskog odnosa molekula umreživača i ponavljajuće jedinice monomera¹⁵⁶. U daljem tekstu opisane su različite metode dobijanja ireverzibilnih hidrogelova hitozana.

2.7.2.1. Hemijsko umreženje

Hemijsko umrežavanje je direktna metoda za dobijanje permanentnih hidrogelova pri čemu dolazi do kovalentnog povezivanja između polimernih lanaca. Mreže hitozana mogu nastati u reakciji dostupnih amino i hidroksilnih grupa sa umreživačima koji mogu formirati veliki broj veza uključujući vezivanje karboksilna grupa-amino grupa i formiranje Šifove baze^{157,158}. Konkretno, ove mreže se mogu formirati pomoću malih molekula umreživača, polimer-polimer reakcijama između aktiviranih funkcionalnih grupa, kao i foto osetljivih agenasa ili reakcija koje se enzimski katališu.


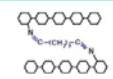

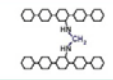
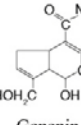
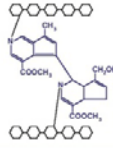

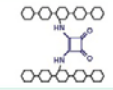

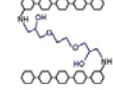
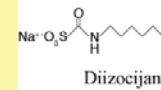
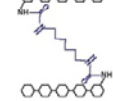

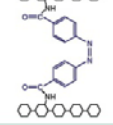

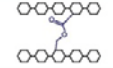

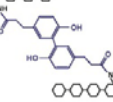

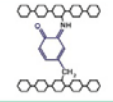
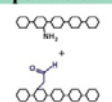
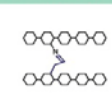
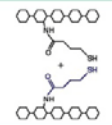
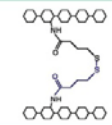
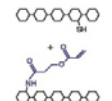
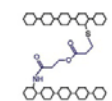
2.7.2.2. Umrežavanje malim molekulima umreživača

Veliki broj malih bifunkcionalnih molekula se koristi za umrežavanje hitozana, kao što su glutar aldehyd, diglicidil etar, diizocijanat, diakrilat itd.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹, slika 2.8. Ovako dobijeni hidrogelovi imaju poboljšana mehanička svojstva u poređenju sa hidrogelovima dobijenim fizičkim umrežavanjem. Međutim, iako ovi hidrogelovi imaju dobra svojstva, biokompatibilnost mnogih umreživača je nepoznata, dok su pojedini i toksični. Kako bi se sprečilo zadržavanje neproregovalog umreživača *in vivo*, sintetisani hidrogelovi se podvrgavaju strogom prečišćavanju pre upotrebe. Agensi za umrežavanje mogu da reaguju i sa supstancom koja se nalazi u hidrogelu i na taj način deaktiviraju ili ograničavaju terapeutsko otpuštanje. Trenutno je izbor bezbednog, biokompatibilnog kovalentnog umreživača ograničen što predstavlja glavni nedostatak ovih sistema.

Genipin, novi umreživač, dobija se iz gardenie i pokazuje znatnu biokompatibilnost¹⁶⁰. Otkriveno je da genipin vezuje biološka tkiva i biopolimere (hitozan, želatin) kovalentnim vezama¹⁶¹. Veoma je efikasan agens za umrežavanje polimera koji sadrže amino grupe i mnogo je manje citotoksičan od glutar aldehyda¹⁶². Takođe, treba napomenuti da hidrogelovi hitozana umreženi genipinom pokazuju sporiju degradaciju nego oni koji su umreženi glutar aldehydom¹⁶³. Upotrebom genipina je postignuto produženo otpuštanje iz hidrogelova hitozana¹⁶⁴. Iako genipin pokazuje dobru biokompatibilnost i dalje ima negativan uticaj na inkapsulirane lekove, neizbežan problem pri želiranju u prisustvu lekova.

2.7.2.3. Polimer-polimer umrežavanje

S ciljem da se eliminiše upotreba toksičnih umreživača tokom geliranja, istraživači su funkcionalizovali polimerne lance sa reaktivnim grupama. Na ovaj način je moguće dobiti *in situ* kovalentno povezane hidrogelove. Moguće je formirati nekoliko tipova kovalentnih veza u zavisnosti od željene brzine umrežavanja i izbora ciljanih reaktivnih funkcionalnih grupa.

	Agensi	Funkcionalne grupe	Uslovi reakcije	Umreženje	Komentari
Mali molekul	 Glutar aldehyd	Primarni amini i aldehidi	Reakcija favorizovana u baznoj i neutralnoj sredini (pH)		Vreme reakcije je 1 h; Teško ukloniti tragove glutar aldehida
	 Formaldehid	Primarni amini i aldehidi	Bazno i neutralno pH		Vreme reakcije je 1 h; Teško ukloniti tragove formaldehida
	 Genepin	Primarni amini i aldehidi	Nezavisni od pH		Netoksičan umreživač; Može da homopolimerizuje
	 Diethyl Squarate (DES)	Primarni amini	pH 4,5-5,5; Rastvor se taloži na višim pH; Reakcija je favorizovana na višim temperaturama		Reaguje pod blagim uslovima, netoksičan
	 Etilenglikol diglicidiletar (EGDE)	Primarni amini i oksirani	Bazno pH; Reakcija je favorizovana na višim temperaturama		Teško se uklanja zaostali EDGE; Duga vremena reakcije i bazno pH daju zrna hidrogelova
Foto-osetljiv	 Diizocijanat	Primarni amini	Bazno pH; Reakcija je favorizovana na višim temperaturama		Duga vremena reakcije i bazno pH sprečavaju <i>in situ</i> geliranje
	 Funktionalni azidi	Primarni amini	Nezavisni od pH		Više stepeni umreživač
	 Funktionalni akrilati	Ostale akrilne kiseline	Nezavisni od pH		Više stepeni umreživač
Enzimski	 Phloretic acid	Primarni amini	Fiziološko pH		Brzo geliranje; Pogodni za <i>in situ</i> geliranje
	 Aktivirani hinon	Primarni amini	pH 5,8-6 na 35°C		Geliranje za 2 h; Pogodni za <i>in situ</i> geliranje
Polimer-Polimer	Reakcija	Uslovi reakcije	Reaktivne grupe polimera	Umreženje	Komentari
	Formiranje Schiff-ove baze	Neutralno pH			Geliranje za 10 min; Pogodni za <i>in situ</i> geliranje
	Povezivanje disulfida	Neutralno pH			Dobar kandidat za <i>in situ</i> formiranje gela; Hidrogelovi imaju poboljšana mukoadhezivna svojstva
Michael-ova adicija	Slabo bazna sredina; Pristvo katalizatora			Dobar kandidat za <i>in situ</i> formiranje gela; Hidrogelovi imaju poboljšana mukoadhezivna svojstva	

Slika 2.8. Primeri različitih molekula umreživača i njihova struktura u kovalentno umreženom hidrogelu hitozana.

Biodegradabilni hidrogel koji se sastoji od hitozana i hijaluronske kiseline je dobijen *in situ* polimer-polimer vezivanjem. Šifove baze se formiraju između polimera kada se N-sukcinat hitozan i hijaluronska kiselina sa aldehidnim završetkom pomešaju na fiziološkom pH tokom par minuta¹⁶⁵. Šifove baze se takođe koriste u pripremi hidrogelova sa oksidovanim dekstranima koji se koriste za umrežavanje lanaca hitozana¹⁶⁶. Slični pristupi su

primenjeni i na sisteme hidrogelova celuloze i alginata^{167,168}. Na hidrogelove hitozana se takođe primenjuje Michael-a reakcija adicije za formiranje polimer-polimer veza. Ovde, nukleofilna grupa (npr. primarna amino grupa hitozana) reaguje sa vinilnom grupom drugog polimera. Ovaj pristup je veoma popularan za dobijanje hidrogelova zbog brze reakcije i mogućnosti dobijanja različitih tipova veza. Iako sistemi polimer-polimer imaju mnogo prednosti, oni zahtevaju pripremu iz više koraka i proces prečišćavanja. Dalje, funkcionalizovan hitozan sa reaktivnim grupama može biti citotoksičan, čak i pored toga što je hitozan biokompatibilan.

2.7.2.4. Foto umrežavanje

Pored navedenih, razvijene su i polimerne smeše koje formiraju hidrogelove *in situ* koristeći foto osetljive funkcionalne grupe. Dodatkom ovih reaktivnih grupa na hitozan, umrežavanje se može izvesti sa UV zracima. Ova tehnika ima velike prednosti (lako formiranje mreže, brzina, sigurnost, niska cena, itd.) nad konvencionalnim hemijskim metodama, koje generalno zahtevaju učestvovanje različitih reaktivnih vrsta, inicijatora ili katalizatora¹⁶⁹.

2.7.3. Semi-interpenetrirajuće, interpenetrirajuće i hibridne polimerne mreže

Polimerne mreže se mogu ojačati preplitanjem sekundarnih polimera unutar umreženog polimera. Umreženi hitozan bubri u vodenom rastvoru monomera, zatim se oni polimerizuju formirajući fizički isprepletenu polimernu mrežu koja se naziva interpenetrirajuća polimerna mreža. Pri sintezi semi-interpenetrirajućih mreža (semi-IPM) jedan polimer se umrežava, dok drugi ostaje linearan. Ako je i drugi polimer umrežen, tada se dobijaju prave interpenetrirajuće mreže (IPM). Kod hibridnih polimernih mreža (HPM) reakcija umrežavanja se odigrava između strukturnih jedinica dva različita polimerna lanca. Semi-IPM na bazi hitozana se najčešće pripremaju sa polietrima¹⁷⁰, poli(etilen oksidom), PEO,¹⁷¹ i poli(N-vinil-2-pirolidonom), PVP,¹⁷² a prave IPM sa PNiPAAm-om¹⁷³. Ova tehnika omogućava specifičnu selekciju polimera koji mogu da dopunjuju nedostatke pojedinačnog polimera. Na primer, odabirom hidrofilnog polimera mogu se poboljšati strukturne karakteristike hidrogela, dok se biokompatibilnim polimerom može ograničiti imunološki odgovor. Kod hibridnih polimernih mreža reakcija umrežavanja se odigrava između strukturnih jedinica dva različita polimerna lanca.

U zavisnosti od ciljne primene IPM hidrogelova, gustina umreženja, poroznost hidrogela i čvrstoća gela se može kontrolisati. Jedan od glavnih nedostataka ovih sistema je taj što priprema IPM zahteva upotrebu otrovnih agenasa kako za inicijaciju, tako i za katalizu polimerizacije ili katalizu umrežavanja. Kompletno uklanjanje zaostalih agenasa iz gela je veoma sporo, što predstavlja problem za kliničku primenu.

2.8. Primena

Hitozan ima širok opseg primena koje zavise od njegovih fizičkih, hemijskih i bioloških svojstava. Najvažnije i osnovne oblasti primene su u poljoprivredi, prečišćavanju pijaćih i otpadnih voda, tehnologiji hrane i pića, kozmetike, biomedicine i farmacije, vlakana, industriji tekstila i papira^{174,175}. Pregled glavnih primena hitozana dat je u tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Primena hitozana i njegovih derivata.

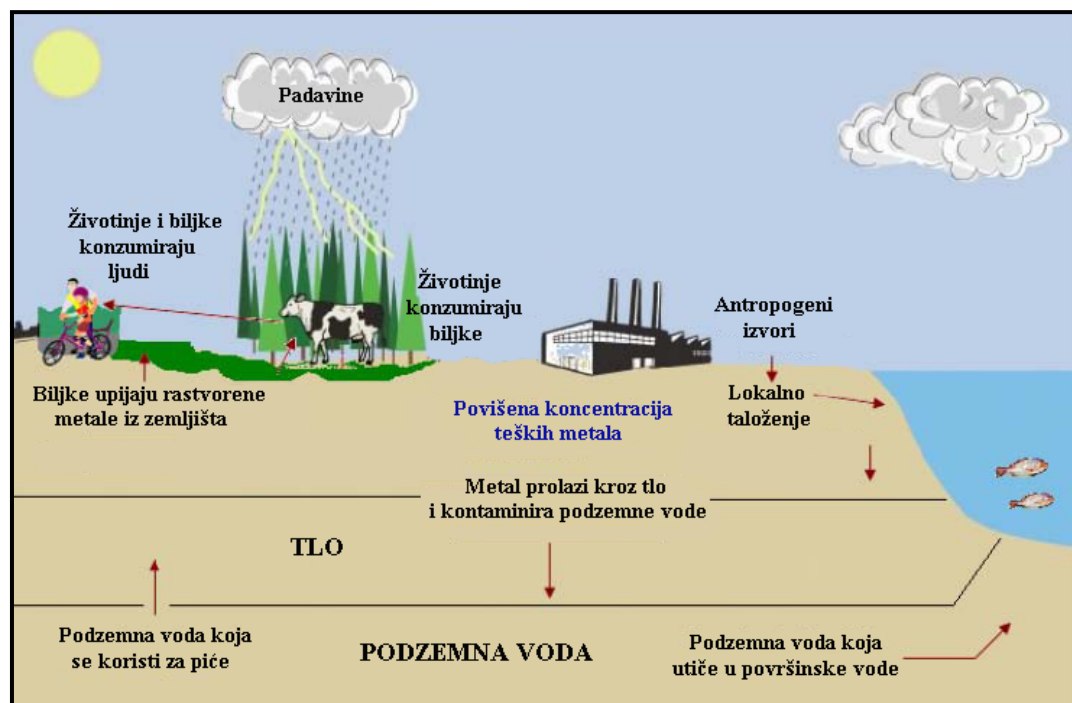
<i>Oblast</i>	<i>Primena</i>
Poljoprivreda	Kontrolisano otpuštanje pesticida, herbicida, insekticida. Prevlake za semena i listove kako bi se sprečile mikrobne infekcije ¹⁷⁶ .
Biomedicina i farmacija	Inženjerstvo tkiva i sistemi za kontrolisano otpuštanje lekova. Za snižavanje holesterola, imobilizaciju enzima i ćelija, materijal za dobijanje kontaktnih sočiva ili zavoja za oči ^{177,178} .
Kozmetika	Komponenta pasti za zube, krema za ruke i telo, šampona, kozmetike ¹⁷⁹ .
Životna sredina	Za tretman prečišćavanja pijaćih i otpadnih voda. Hitozan se koristi kao agens za flokulaciju i helataciju, za uklanjanje teških metala i boja, kao ekološki polimer (uklanja sintetičke polimere i uklanja mirise) ¹⁸⁰⁻¹⁸² .
Industrija hrane	Dobijanje biodegradabilnih filmova za pakovanje, antimikrobiološki agens, stabilizator teksture, ukusa i boje ¹⁷⁶ .
Industrija papira	Kao papir za kopiranje, za površinski tretman i za inkorporiranje u fotografski papir ¹⁸⁰ .
Tekstilna industrija	Umešavanje hitozana u smeše, blende i prevlake nekih tekstilnih materijala kao što su svila, vuna, viskoza, pamuk idr. Primena je bazirana na činjenici da hitozan odbija vodu ¹⁸⁰ .

3. PRIMENA HITOZANA ZA SORPCIJU TEŠKIH METALA

Precizno definisanje pojma „teški metal” je prilično teško. Davies¹⁸³ definiše teške metale kao metale i nemetale atomske gustine od 6 g/cm^3 . Drugi autori opisuju metale kao „teške” ukoliko je gustina veća od $3,5 \text{ g/cm}^3$, odnosno 4,5, 5 ili čak 7 g/cm^3 ^{184,185}. Teški metali su, takođe, definisani prema njihovoj atomskoj težini, atomskom broju, hemijskoj reaktivnosti i toksičnosti¹⁸⁶.

U ovoj disertaciji će se koristiti termin “teški metali” jer su istraživanja izvedena sa kadmijumom ($8,65 \text{ g/cm}^3$), bakrom ($8,96 \text{ g/cm}^3$) i cinkom ($7,14 \text{ g/cm}^3$). Ovi metali se mogu svrstati u grupu teških metala i prema vrednosti atomskih gustina i prema gustini.

Iako su teški metali prirodne komponente Zemljine kore, njihova koncentracija u vodenoj sredini se povećava zbog rudarstva i industrijskih aktivnosti, kao što su proizvodnja pesticida, baterija, legura, boja itd. Živi organizmi u svom sastavu sadrže neke od teških metala u tragovima, npr. gvožđe, bakar i cink. Oni su neophodni za odigravanje metaboličkih procesa u organizmu čoveka, ali u većim koncentracijama dovode do trovanja, jer se ne mogu razgraditi ili uništiti, a teže da se bioakumuliraju¹⁸⁷. Do vodotokova i izvorišta vode mogu da dospeju na razne načine: direktnim ispuštanjem industrijskih i komunalnih otpadnih voda, kao i prolaskom kroz kontaminirano zemljište.



Slika 3.1. Šematski prikaz kruženja teških metala u životnoj sredini i lancu ishrane.

Tabela 3.1 pokazuje glavne posledice prisustva kadmijuma, bakra i cinka na životnu sredinu i na zdravlje čoveka. Teški metali u telo čoveka mogu da dospeju preko lanca ishrane, pijaće vode, vazduha ili apsorpcijom kroz kožu (slika 3.1)¹²⁸.

Tabela 3.1. Uticaj kadmijuma, bakra i cinka na životnu sredinu i zdravlje čoveka.

<i>Element</i>	<i>Metal u životnoj sredini</i>	<i>Uticaj na zdravlje</i>
Kadmijum	Rude koje sadrže kadmijum su retke i sadrže male količine ovog metala. Veliku količinu kadmijuma u sebi sadrže rude cinka i fosilnih goriva (npr. kameni ugalj). Usled njihovog eksploatacija znatne količine kadmijuma se oslobađaju u atmosferu i hidrosferu.	Kadmijum je element velike toksičnosti (nekoliko puta veće od arsena). Ima kancerogeno dejstvo, oštećuje bubrege, izaziva anemiju i bolesti kostiju. Štetno deluje i na sistem za kruženje materija.
Bakar	Prirodni izvori bakra su vetrom naneta prašina, proces truljenja biljaka, požari u šumama itd. Antropogeni izvori bakra su posledica rudarstva, proizvodnja metala i drveta, proizvodnja fosfatnih đubriva itd.	Pri većim dozama izaziva anemiju, oštećenja bubrega i jetre i izaziva iritaciju stomaka i intestinalnog trakta.
Cink	Uglavnom se javlja kao posledica rudarstva i proizvodnje metala. Velike količine cinka mogu se naći u tlu iz koga ga mogu apsorbovati i biljke i životinje. Oni mogu uneti cink u koncentracijama koje mogu narušiti njihovo zdravlje.	Može da izazove zdravstvene probleme, kao što su grčevi u stomaku, iritacija kože, mučnina, povraćanje i anemija. Veoma visoke doze cinka mogu da oštete pankreas, poremete metabolizam proteina i da izazovu arteriosklerozu. Obimna izlaganja cink hloridu mogu da izazovu poremećaje u disajnim organima

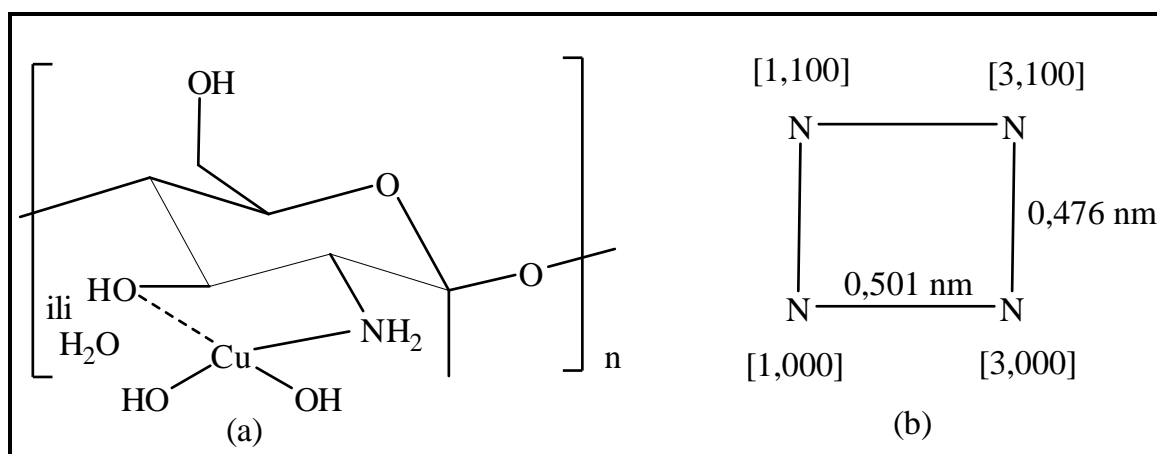
3.1. Mehanizmi interakcije pri sorpciji metala na hitozan

Opšte je poznato da hitozan može da gradi komplekse sa određenim metalnim jonima. Najreaktivnije grupe za metalne jone su amino grupe, mada i hidroksilne grupe (naročito u položaju C3) mogu da doprinesu sorpciji¹⁸⁸. Do formiranja kompleksa dolazi usled adsorpcije, jonske izmene i obrazovanja helata. Tip interakcije zavisi od sastava rastvora, pH vrednosti rastvora i svojstava jona metala¹⁸⁹. Afinitet hitozana za adsorbovanjem katjona na film hitozana je dat sledećim redom: $\text{Cu}^{+2} > \text{Hg}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Cd}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Co}^{+2} \sim \text{Ca}^{+2}$, i $\text{Eu}^{+3} > \text{Nd}^{+3} > \text{Cr}^{+3} \sim \text{Pr}^{+3}$.

3.1.1. Obrazovanje helata

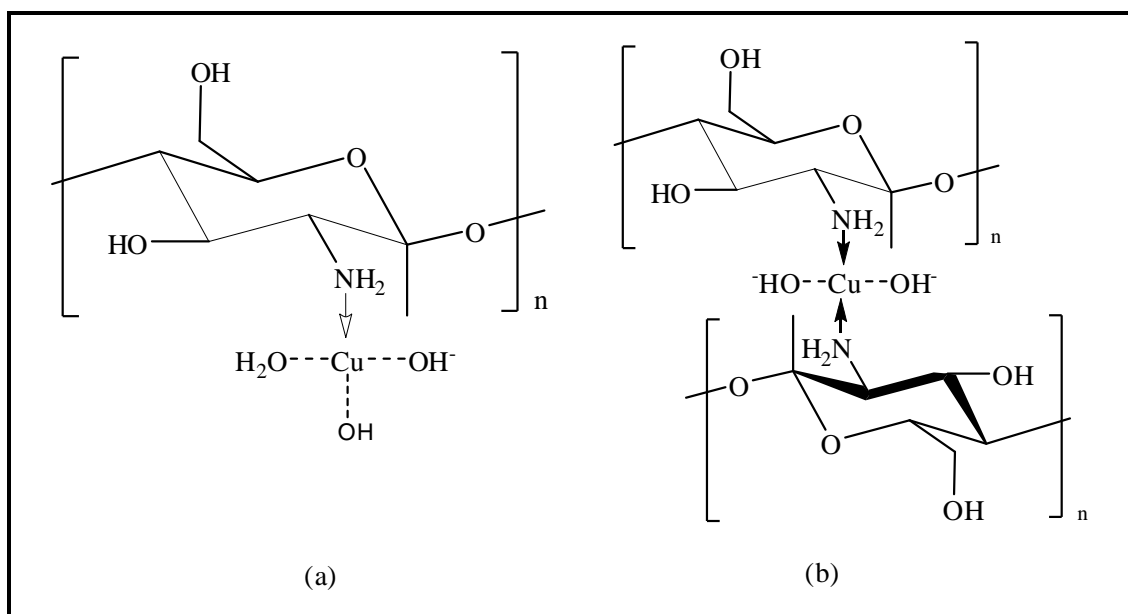
Većina ispitivanja mehanizma obrazovanja helata je fokusirana na adsorpciju bakra. Predložena su dva koordinaciona modela za kompleksiranje hitozana i metala. Na osnovu XRD istraživanja kompleksa hitozana sa Cd^{+2} , Zn^{+2} i Cu^{+2} Ogawa i Oka su predložili „viseći” model (engl. pendant model) po kome su metalni joni vezani za amino grupu lanca hitozana poput visuljka¹⁹⁰. Ovaj model je podržao Domard. On je predložio $[\text{Cu NH}_2 (\text{OH})_2]_0$

kao strukturu, gde kompleks nema naelektrisanje i ima dve OH⁻ i jednu NH₂ kao ligande, pri čemu četvrto mesto može biti zauzeto molekulom vode ili OH⁻ grupom na C3 (slika 3.2)¹⁹¹.



Slika 3.2. Koordinacioni modeli kompleksa Cu²⁺-hitozan: (a) "Viseći" model (Pendant model) i (b) model mosta (Bridge model).

Model mosta (engl. bridge model) polazi od toga da metalni jon, kao što je jon bakra, koordinira sa četiri atoma azota iz hitozana formirajući četvorouglaonu planarnu strukturu¹⁹².



Slika 3.3. Predložena struktura kompleksa Cu²⁺-hitozan: (a) na pH 5,3-5,8 i (b) na pH > 5,8.

Sa druge strane Rhazi i saradnici su predložili dva tipa kompleksa za hitozan-Cu(II) koji zavisi od pH rastvora. Na pH vrednosti između 5,3-5,8 predložen je kompleks strukture ([Cu(-NH₂)]²⁺, 2OH⁻, H₂O) (slika 3.3(a)), a na pH > 5,8 kompleks oblika ([Cu(-NH₂)₂]²⁺, 2OH⁻) (slika 3.3(b))¹⁹³.

3.1.2. Jonska izmena/Elektrostatičko privlačenje

Hitozan je slaba baza i njegova ravnotežna disocijacija se može prikazati jednačinom:



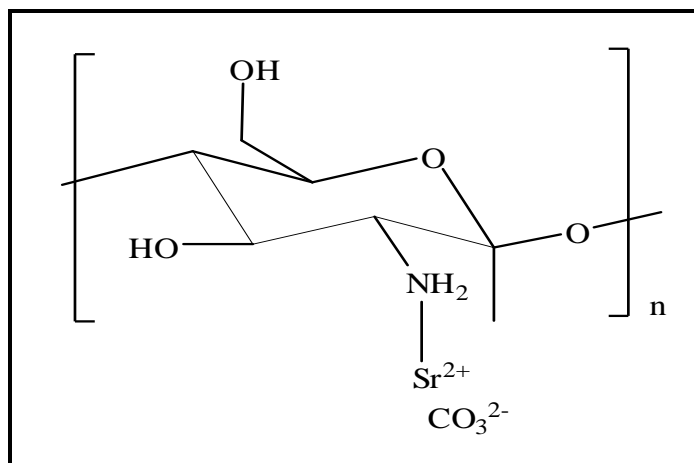
gde je ravnotežna konstanta disocijacije,

$$K_a = \frac{[\text{Hitozan} - \text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Hitozan} - \text{NH}_3^+]} \quad (3.2)$$

Vrednost pK_a hitozana kontroliše protonovanje amino grupe u kiselim rastvorima i u funkciji je stepena deacetilovanja hitozana i njegove gustine naelektrisanja¹⁸⁸. Sorlier i saradnici su pokazali da vrednost pK_a hitozana varira direktno sa promenom stepena deacetilovanja između 6,0 i 6,5 pri kompletnoj disocijaciji. Ovo svojstvo je veoma važno za razumevanje elektrostatičkih interakcija hitozana sa katjonima i anjonima¹⁹⁴. Jednačina 3.1. uzima u obzir uticaj pH vrednosti rastvora u formiranju $-\text{NH}_3^+$ grupa. Na nižim pH, amino grupe su u velikoj meri protonovane pri čemu je efikasnost interakcije sa metalnim anjonima povećana. Optimalna pH vrednost je između 2 i 4. Elektrostatičko privlačenje se dešava direktnom interakcijom sa slobodnim metalnim anjonima. Ovo svojstvo se koristi za želiranje hitozana¹⁸⁸. Kako se pH povećava, ukupni broj protonovanih amino grupa se smanjuje i one postaju dostupne za vezivanje metalnih katjona.

3.1.3. Vezivanje formiranjem ternarnih kompleksa

Mada hitozan nije efikasan za adsorpciju alkalnih i zemnoalkalnih jona, Piron i Domard su pokazali da je adsorpcija stroncijuma (Sr^{2+}) i barijuma (Ba^{2+}) na hitozan moguća usled formiranja ternarnih kompleksa¹⁹⁵. Predloženi mehanizam podrazumeva postojanje interakcija koje uključuju hitozan, karbonatne jone i katjone. Oni su zaključili da interakcije između $-\text{CO}_3^{2-}$ – Sr^{2+} nisu elektrostatičke prirode s obzirom da se jonski par Sr^{2+} i CO_3^{2-} prvi formira i tek onda kompleksira sa amino grupom hitozana. Predloženi model je prikazan na slici 3.4.



Slika 3.4. Prikaz strukture ternarnog kompleksa.

3.2. Parametri koji utiču na sorpciju metala na hitozan

Na interakcije metala sa hitozanom utiče nekoliko parametara. Jedan od njih je udeo acetilovanih jedinica koji određuje broj slobodnih amino grupa dostupnih za vezivanje. Da bi hitozan bio dobar sorbent potrebno je da ima visok stepen deacetilovanja, odnosno nizak udeo acetilovanih jedinica¹⁸⁸. Rhazi je pokazao da hitin dobijen acetilovanjem hitozana ne

može da formira komplekse sa Cu^{2+} , Co^{2+} ili Ni^{2+} ¹⁹³. Još jedan bitan parametar je dužina lanca, odnosno stepen polimerizacije. Rastvorljivost hitozana je važno svojstvo koje se može kontrolisati molarnom masom polimera, tipom i koncentracijom kiseline korišćene za rastvaranje hitozana i prisustva metalnih jona u rastvoru. Metal prisutan u rastvoru može da se veže za hitozan i da utiče na njegovu rastvorljivost ¹⁹⁵.

3.2.1. Vezivanje metalnih anjona

Elektrostatičko privlačenje između hitozana i anjona i anjonskih boja se obično javlja na niskim pH vrednostima rastvora. Veliki broj studija se bavio proučavanjem vezivanja anjona kao što su selenat SeO_4^{2-} , vanadat VO_4^{3-} i molibdat MoO_4^{2-} . U slučaju molibdata primećena je upadljiva prednost hitozana za kompleksiranje polinuklearnih i polianjonskih vrsta. Za polinuklearne vrste kao što je heptamolibdat pronađeno je da su visoko adsorbabilne na protonovani hitozan ¹⁹⁶. U slučaju hroma, Cr (VI), joni su prisutni u rastvoru u obliku dihromatnih jona koji su negativno naelektrisani ¹⁹⁷. Oni se mogu lako vezati za katjonske amino grupe hitozana na niskim pH vrednostima. pK_a amino grupa je 6,0-6,5 i zbog toga na pH vrednostima nižim od tih veći deo amino grupa hitozana će biti protonovan i katjonski. Usled toga na nižim pH, uklanjanje anjona će uglavnom biti elektrostatičkim privlačenjem dok će se uklanjanje katjona odigravati stvaranjem helata ili kovalentnim vezivanjem ¹⁹⁸. Iznad pK_a vrednosti, sorbent podleže deprotonaciji pri čemu postaje negativno naelektrisan i usled toga dolazi do smanjenja adsorpcionog kapaciteta i procenta uklanjanja hroma.

3.2.2. Efekat jonske jačine na vezivanje anjona

Uklanjanje jona metala se smanjuje sa smanjenjem jonske jačine. Promena jonske jačine utiče na adsorpciju tako što utiče na aktivnost jona elektrolita izazivajući takmičenje između jona elektrolita i anjona koji se adsorbuju za dostupna mesta sorpcije. Velika vrednost jonske jačine ima značajan uticaj na sorpciju selenata i hromata što potvrđuje pretpostavku da se sorpcija ovih anjona dešava pomoću elektrostatičkog privlačenja ¹⁹⁹. Ispitivano je i uklanjanje arsenata pomoću različitih katjonskih polimera pri čemu je utvrđeno da je uklanjanje skoro potpuno kada se koristi rastvor arsenata u dejonizovanoj vodi, ali se smanjuje u prisustvu ostalih anjona kao što su sulfati, hloridi i nitrati ²⁰⁰. Takođe je primećeno da hloridi na niskim koncentracijama omogućavaju formiranje hlor-anjonskih vrsta za platinu i paladijum pri čemu poboljšavaju kapacitet sorpcije.

3.2.3. Vezivanje katjona

Vezivanje katjona metala za hitozan odvija se prema različitim mehanizmima. Mesto vezivanja u slučaju katjona je takođe amino grupa, koja inicira koordinativnu vezu sa metalnim jonima. Veza se formira između slobodnog elektronskog para azota na amino grupi i nepopunjenih orbitala metala. Utvrđeno je da je optimalno pH za vezivanje jona bakra u opsegu 5-7. S obzirom da nizak pH favorizuje protonovanje amino grupa, promena naelektrisanja će uticati na sposobnost da se stvore helati metalnih katjona. Ovo pokazuje da se vezivanje katjona favorizuje više na neutralnom pH. Poznato je da hitozan formira helate sa metalima pri čemu otpušta jon vodonika. Zbog toga adsorpcija metalnih katjona na hitozan dovodi do smanjenja pH ²⁰¹. Primećeno je da proces vezivanja kadmijuma obično uključuje

difuziju kroz pore čvrste matrice praćeno adsorpcijom²⁰². Kada se pH smanji na 4, Cd^{2+} se otpušta i hitozan se regeneriše u alkalnom rastvoru. Proučavan je i uticaj pH na vezivanje cinka. Optimalno vezivanje za derivate hitozana je oko pH 6,0, s obzirom da više vrednosti pH omogućavaju adsorpciju Zn^{2+} na neprotonovane amino grupe. Vezivanje cinka je redukovano pri vrednosti pH 7,0 jer dolazi do taloženja Zn^{2+} ²⁰³.

4. ADSORPCIJA

Adsorpcija je proces gde su jedna ili više komponenti (adsorbat) privučene i vezane za površinu čvrste supstance (adsorbent) sa kojom su u kontaktu. Priroda vezivanja (jonsko, kovalentno ili metalno) zavisi od vrsta koje stupaju u međusobnu interakciju. Uobičajeno je da se adsorbovani materijal klasifikuje prema tome da li je izložen fizisorpciji, hemisorpciji ili elektrostatičkoj sorpciji.

U tabeli 4.1 su data pojedina svojstva pomoću kojih se mogu prepoznati fizisorpcija i hemisorpcija²⁰⁴.

Tabela 4.1. Opšte karakteristike fizisorpcije i hemisorpcije.

<i>Fizisorpcija</i>	<i>Hemisorpcija</i>
Niska toplota adsorpcije (<2 ili 3 puta od latentne toplote isparavanja)	Visoka toplota adsorpcije (>2 ili 3 puta od latentne toplote isparavanja)
Relativno niska temperatura, uvek ispod kritične temperature adsorbata	Visoka temperatura
Nespecifična	Jaka interakcija; kovalentna veza između adsorbata i površine
Adsorpcija se dešava u monosloju ili multisloju	Adsorpcija se dešava samo u monosloju
Niska energija aktivacije	Visoka energija aktivacije
Nema transfera elektrona mada može da dođe do polarizacije adsorbata	Povećanje u gustini elektrona na granici adsorbent-adsorbat
Brz, reverzibilan proces	Reverzibilna samo na visokim temperaturama

Procesi separacije adsorpcijom se koriste na industrijskom nivou. Međutim, da bi se proces adsorpcije primenio u komercijalne svrhe moraju postojati velike količine pogodnog adsorbenta po niskoj ceni²⁰⁴. Pravilno shvatanje procesa adsorpcije i dizajna opreme za adsorpciju zahteva znanje o ravnotežnim izotermama, koje određuju kapacitet adsorpcije i kinetici adsorpcije, koja određuje njenu brzinu.

4.1. Adsorpciona ravnoteža

Adsorpcija se obično prikazuje izotermama koje pokazuju koliko rastvorene supstance (adsorbata) može da se adsorbuje na adsorbentu na datoj temperaturi. Adsorpciona izoterma povezuje koncentraciju rastvorka na površini adsorbenta sa koncentracijom rastvorene supstance u rastvoru sa kojim je adsorbent u kontaktu. Ove vrednosti se najčešće određuju eksperimentalno, ali postoje i modeli pomoću kojih ih je moguće predvideti, kako za adsorpciju jednog metala tako i za multikomponentnu adsorpciju. Preduslov za izradu komercijalnih sistema za tretman otpadnih voda je da se usklade podaci o ravnotežnim izotermama za različite metalne jone i ispitivani adsorbent u cilju dobijanja kapaciteta vezivanja različitih jona metala. Sastav otpadnih voda je veoma kompleksan i zbog toga je

potrebna velika preciznost kako bi se odredile izoterme. Većina istraživanja baziranih na adsorpciji hitozana, prikazuju testiranje i rezultate za jedan metal. Jednačine ravnotežnih izotermi se koriste za opisivanje eksperimentalnih podataka sorpcije. Parametri jednačine i fundamentalne termodinamičke pretpostavke ovih ravnotežnih modela često daju uvid i u mehanizam sorpcije, svojstva površine i afinitet sorbenta. Za dizajniranje sistema za tretman otpadnih voda potreban je što tačniji i potpuniji opis izotermi. Na primer, za dizajn multikomponentnog sistema jona metala potrebne su multikomponentne ravnotežne izoterme koje se obično izvode iz teorije idealne adsorpcije iz rastvora. Ova teorija zahteva poznavanje ravnotežnih podataka za jednokomponentne sisteme, pa se zbog toga više pažnje posvećuje analizama jednokomponentnih izotermi. Najvažnije vrste izotermi su prikazane u daljem tekstu.

4.1.1. Langmuir-ova izoterma

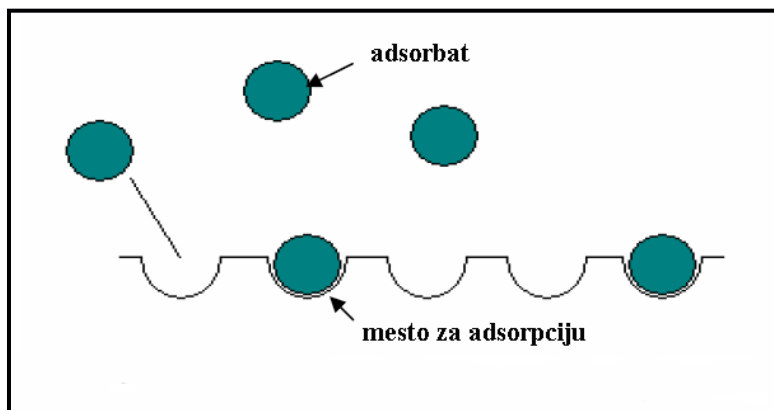
Langmuir je razvio teorijsku ravnotežnu izotermu povezujući količinu gasa adsorbovanog na površini sa pritiskom gasa. Langmuir-ov model je najviše primenjivan model izotermne adsorpcije jer se dobro slaže sa nizom različitih eksperimentalnih podataka, a može se prikazati na sledeći način²⁰⁵:

$$Q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + b C_e} \quad (4.1)$$

gde je K_L (mg/g) maksimalna vrednost količine metala po jedinici mase adsorbenta potrebna za formiranje kompletnog monosloja na površini adsorbenta. Langmuir-ova konstanta, b (L/mg) se odnosi na afinitet mesta za vezivanje metala. Q_e (mg/g) je količina adsobovanog metala po jedinici mase adsorbata u ravnoteži.

Langmuir -ov model polazi od sledećih pretpostavki²⁰⁶:

- Energija je ista preko cele površine
- Adsorbovani molekuli nemaju međusobni uticaj
- Molekuli su adsorbovani na fiksnim mestima i ne migriraju duž površine
- Pri maksimalnoj adsorpciji formiran je samo monosloj. Molekuli adsorbata su smešteni samo na slobodnoj površini adsorbenta (slika 4.1).



Slika 4.1. Langmuir-ov model adsorpcije.

Ovi uslovi su retko zadovoljeni. Uvek postoji nesavršenost na površini, adsorbovani molekuli nisu inertni i mehanizam adsorpcije očigledno nije isti za prvi i poslednji adsorbovani molekul. Četvrta pretpostavka je možda i najproblematičnija, pošto često više molekula može da se adsorbuje na monosloj.

Na nižim koncentracijama, kada je $C_e=0$, dolazi do uprošćavanja ove izoterme tako da prati Henry-ev zakon. Suprotno, na visokim koncentracijama adsorbata, ona predviđa konstantni monoslojni kapacitet sorpcije definisan sa K_L , koji je koristan parametar za poređenje kapaciteta adsorbenta.

4.1.2. Freundlich-ova izoterma

Freundlich je 1906. godine izveo jednu od prvih empirijskih jednačina koje se koriste za opisivanje ravnotežnih podataka. Ovaj empirijski model se primenjuje na neidealne sorpcije na heterogenim površinama kao i za višeslojnu sorpciju, a izražava se sledećom jednačinom:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}, \quad (4.2)$$

gde je Q_e (mg/g) količina adsorbovanog metala po jedinici mase adsorbata, C_e ravnotežna koncentracija metala, K_F (mg/g(L/mg)^{1/n}) grubi pokazatelj kapaciteta adsorpcije i $1/n$ faktor homogenosti²⁰⁷.

Kritikovana je jer se ne ponaša prema Henry-om zakonu na niskim koncentracijama, ali u specijalnom slučaju kada je $1/n=1$ ova jednačina postaje Henry-ev zakon. Najčešće se prikazuje u poređenju sa Langmuir – ovom izotermom, a rezultati su u većini slučajeva manje precizni nego rezultati dobijeni Langmuir – ovom izotermom.

4.1.3. Redlich-Peterson-ova izoterma

Jossens i saradnici su modifikovali troparametarsku izotermu koju su prvi predložili Redlich i Peterson, kako bi objedinili karakteristike Langmuir-ove i Freundlich-ove jednačine izoterme:

$$Q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (4.3)$$

gde su K_R (L/g) i a_R (L/mg) R-P konstantne, a β eksponent čija se vrednost nalazi između 0 i 1²⁰⁶.

Zbog njene dvojne prirode, primena Redlich-Petersonove izoterme na određene sisteme je veoma uspešna. Ona se primenjuje posebno na adsorbente koji su heterogeni. Dobar primer je adsorpcija metalnih jona na treset, koji je višestruki adsorber/izmenjivač i sastoji se od nekoliko tipova karboksilnih grupa²⁰⁸. Još jedan dobar primer je adsorpcija metalnih jona na kompozitni materijal (tzv. „bone char”) koji se sastoji od izmenjivih jona kalcijuma, aktivnih ugljeničnih mesta i mreže hidroksi apatita, koji doprinose povećanju kapaciteta izmene metalnih jona na tom materijalu²⁰⁹.

4.1.4. Temkin-ova izoterma

Osnova Temkin-ove izoterme je pretpostavka da je pad u toploti sorpcije pre linearan nego logaritamski, kao što je pretpostavljeno Freundlich-om jednačinom 4.2. Temkinova izoterma se obično primenjuje u sledećoj formi²⁰⁷:

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (4.4)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta, T apsolutna temperatura, a A_T i b_T konstante.

Mada nije široko primenjena u literaturi, Temkin-ova izoterma opisuje ponašanje adsorpcionih sistema na heterogenim površinama, a primenjuje se za sorpciju enzima na modifikovane membrane hitozana²¹¹. Međutim, slaganje eksperimentalnih rezultata sa Temkin-om izotermom je lošije nego u slučaju Langmuir-ove izoterme.

4.1.5. Dubinin-Radushkevich-ova izoterma

Opšti oblik ove izoterme je prikazan sledećim jednačinama²¹²:

$$Q_e = Q_D \exp(-B_D \varepsilon^2) \quad (4.5)$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (4.6)$$

gde je Q_D Dubinin-Radushkevich-ov monoslojni kapacitet, ε je Poliani potencijal koji je povezan sa ravnotežnom koncentracijom, P je pritisak adsorbovane vrste, P_0 je pritisak zasićene pare, a B_D je konstanta koja se odnosi na srednju slobodnu energiju sorpcije po molu sorbata kada se prenese na čvrstu površinu sa beskonačnog rastojanja u rastvoru i može se izračunati preko sledeće jednačine²¹⁰:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (4.7)$$

Ova izoterma se obično primenjuje za visoko porozne sorbente. Dubinin-Radushkevich-ova izoterma se može primeniti na adsorpciju bakra na hitozan, čak iako ljuspice hitozana nemaju visoko poroznu strukturu. Ova izoterma se upotrebljava i za sisteme na bazi biomase i hitozana pri čemu je korelacija sa ravnotežnim podacima dobra, ali lošija u poređenju sa Langmuir-om izotermom²¹³.

4.1.6. Toth-ova izoterma

Ova izoterma opisuje sorpciju u heterogenim sistemima kao što je slučaj sa fenolnim jedinjenjima na ugljenik. Može se prikazati sledećom jednačinom²¹²:

$$Q_e = \frac{Q_{e,\max} a_T C_e}{\left(1 + (a_T C_e)^{t_T}\right)^{1/t_T}} \quad (4.8)$$

gde je a_T konstanta koja ima ulogu inverznog potencijala adsorpcije, a eksponent t_T karakteriše heterogenost adsorbenta. Vrednost za t_T je obično manja od jedan. Ova izoterma pretpostavlja asimetričnu kvazi Gaussian-ovu raspodelu energije sa proširenom levom stranom, što znači da većina mesta za sorpciju ima sorpcionu energiju manju od maksimalne vrednosti. Toth-ova izoterma nije do sada testirana na sistemima hitozan-metalni joni i verovatno bi imala vrlo ograničenu primenu jer je vrlo kompleksna i pretpostavlja da raspodela energije nije Gaussian-ova.

4.1.7. Sip-ova (Langmuir-Freundlich-ova) izoterma

Langmuir je takođe razmotrio slučaj kada molekul zauzima dva mesta, na primer za disocijativnu sorpciju vodonika na platinu. U ovakvim slučajevima jednačina koja proizilazi iz originalne Langmuir-ove izoterme pretpostavlja da je brzina sorpcije i desorpcije proporcionalna $(1-\theta)^2$ i θ^2 , redom. Prema tome jednačina brzine postaje:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ad}C_e(1-\theta)^2 - k_d\theta^2 \quad (4.9)$$

Generalizujući do m_{SIP} ($=1/n_S$) mesta i pretpostavljajući ravnotežu dobija se Sip-ova sorpciona izoterma:

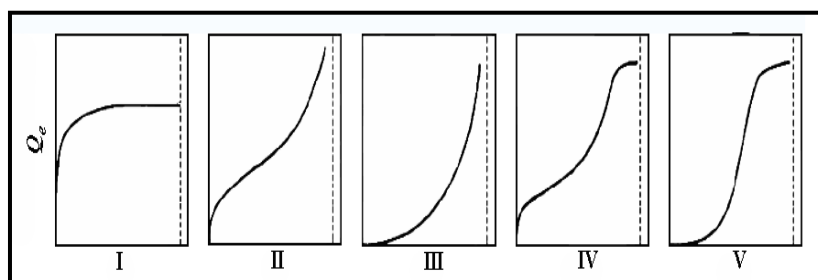
$$Q_e = \frac{Q_m (a_s C_e)^{n_s}}{1 + (a_s C_e)^{n_s}} \quad (4.10)$$

Ili u Langmuir-Freundlich formi:

$$q_e = \frac{K_{LF} C_e^{n_{LF}}}{1 + a_{LF} C_e^{n_{LF}}} \quad (4.11)$$

Langmuir-Freundlich-ova izoterma je jako fleksibilna jednačina pri čemu se uprošćava do Freundlich-ove jednačine na niskim C_e , odnosno Langmuir-ove jednačine za $n_{LF}=1$, a za niske koncentracije i za $n_{LF}=1$ do Henry-og zakona. Koristi se za opisivanje adsorpcije bakra^{212,214}.

Brunauer i saradnici su klasifikovali izoterme za fizičku adsorpciju prema obliku u pet tipova (slika 4.2). Tip I je tipična Langmuir-ova adsorpciona izoterma prikazana za mikroporozne adsorbente. Izoterme tipa II i III su karakteristične za adsorbente sa širokim opsegom veličina pora. Tip IV ukazuje na fomiranje dva sloja na površini i tip V se javlja kada su efekti intermolekulskih privlačenja veliki²⁰⁴.



Slika 4.2. Tipovi izotermi.

4.2. Kinetika adsorpcije

Kinetika adsorpcije metala je u funkciji sorpcije i transfera mase koji upravljaju transferom jona metala iz mase nekog rastvora do mesta sorpcije na površini i u unutrašnjosti čestica adsorbenta-na primer spoljna difuzija i difuzija unutar čestica. Ovi mehanizmi zavise od fizičkog oblika hitozana (ljuspice, gel, zrna, itd.), unutrašnje strukture hitozana (stepena deacetilovanja, kistaliničnosti i molarne mase), prirode metala i rastvora, kao i od uslova izvođenja procesa (temperatura i pH). Uprošćeni modeli se koriste za ispitivanje eksperimentalnih podataka i identifikovanje mehanizma koji kontroliše brzinu procesa adsorpcije. Najčešće se koriste model pseudo prvog reda, pseudo drugog reda i model difuzije unutar čestica. Kinetika procesa adsorpcije se može pratiti izvođenjem više nizova eksperimenata adsorpcije na konstantnoj temperaturi pri čemu se prati adsorpcija u funkciji vremena. Brzina adsorpcije se može odrediti kvantitativno i testirati na modelima pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda, što je korisna informacija za dizajniranje sistema za tetman prirodnih i otpadnih voda.

4.2.1. Pseudo-prvi red reakcije

Jednačina pseudo-prvog reda se prikazuje u obliku²¹⁵:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (4.12)$$

gde su Q_e i Q_t kapaciteti sorpcije u ravnoteži i trenutku t , (mg/g), a k_1 konstanta brzine sorpcije pseudo-prvog reda (1/min). Nakon integraljenja jednačina 4.12 postaje:

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4.13)$$

Međutim, za kinetičku analizu podataka koristi se linearni oblik jednačine 4.13:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (4.14)$$

Ova jednačina se može primeniti na eksperimentalne rezultate, a od jednačine prvog reda se razlikuje iz dva razloga²¹¹:

- Parametar $k_1(Q_e - Q_t)$ ne predstavlja broj slobodnih mesta
- Parametar $\log(Q_e)$ je parametar koji može da se podešava i često nije jednak odsečku prave $\log(Q_e - Q_t) - t$, za razliku od reakcije sorpcije pravog prvog reda gde je $\log(Q_e)$ jednak odsečku prave $\log(Q_e - Q_t) - t$.

Da bi jednačina 4.14 odgovarala eksperimentalnim rezultatima, kapacitet sorpcije u ravnoteži, Q_e , mora biti poznat. U mnogim slučajevima Q_e nije poznato i kako hemisorpcija teži da postane beskonačno spora, količina koja je adsorbovana je znatno manja od ravnotežne. U većini slučajeva prikazanih u literaturi, Lagergren-ova jednačina pseudo-prvog reda ne opisuje dobro sorpciju u celom opsegu vremena kontakta i obično je primenjiva u početnom intervalu sorpcije.

Glavni nedostaci ovog modela su:

- Linearizovana jednačina 4.14 ne daje teorijsku vrednost za Q_e koja se slaže sa eksperimentalnim vrednostima za Q_e .
- Grafik je linearan samo u početnom periodu nakon koga se eksperimentalni i teorijski podaci ne slažu dobro.

Mnogi autori su ispitivali ove devijacije i predlagali način kako da se isprave. Jedno od mogućih objašnjenja za razlike u vrednostima Q_e je da postoji vremensko kašnjenje, verovatno usled graničnog sloja ili spoljašnjeg otpora koji kontroliše adsorpciju na početku procesa²¹⁰. Ovo vremensko kašnjenje je teško kvantifikovati i malo pomaže u razumevanju razlika u eksperimentalnim i teorijskim vrednostima za Q_e . Ovaj model je ispitan na adsorpciji zlata²¹⁶, arsena²¹⁷, bakra²¹⁸, hroma²¹⁹ na hitozanu. U nekim slučajevima model pseudo-prvog reda odgovara eksperimentalnim podacima i omogućava izračunavanje vrednosti za k_1 . U ostalim slučajevima se pokazalo da model pseudo-drugog reda daje bolje rezultate.

4.2.2. Pseudo-drugi red reakcije

Ako brzina sorpcije prati mehanizam pseudo-drugog reda, onda jednačina za kinetiku ima sledeći oblik:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (4.15)$$

gde su Q_e i Q_t kapaciteti sorpcije u ravnoteži i trenutku t , u (mg/g), a k_2 konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda u (g/mg min).

Nakon integraljenja u granicama $t=0$ do $t=t$ i $Q_t=0$ do $Q_t=Q_t$ jednačina 4.15 postaje:

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad (4.16)$$

koja predstavlja integrisani zakon brzine za pseudo-drugi red reakcije. Jednačina 4.16 se može preurediti u sledeći oblik:

$$Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}} \quad (4.17)$$

odnosno u linearnom obliku je:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4.18)$$

Iz grafika t/Q_t u funkciji od t jednačine 3.18, mogu da se odrede vrednosti za Q_e i k_2 iz nagiba i odsečka prave linije, pri čemu nije potrebno poznavati nijedan parametar unapred. Primeri sorpcije jona metala na hitozan koji odgovaraju modelu pseudo-drugog reda su bakar^{218,220}, kadmijum²²¹, platina, paladijum²²² i olovo²²³. Primenom ovog modela dobija se dobro slaganje između teorijskih vrednosti i eksperimentalnih podataka u celom opsegu adsorpcije.

4.2.3. Elovich-ev model

Jednačina Elovich-evog modela se obično izražava kao:

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha_E \exp(-\beta_E Q_t) \quad (4.19)$$

gde je Q_t kapacitet adsorpcije u trenutku t u (mmol g^{-1}), α_E početna brzina adsorpcije ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) i β_E konstanta desorpcije (g mmol^{-1}).

Da bi uprostiti ovu jednačinu, Chien i Clayton su prepostavili da je $\alpha_E \beta_E t \gg 1$ i primenili granične uslove $Q_t=0$ u trenutku $t=0$ i $Q_t=Q_t$ u trenutku $t=t$ i dobili²²⁴:

$$Q_t = \beta_E \ln(\alpha_E \beta_E) + [\beta_E \ln(t)] \quad (4.20)$$

Prema tome konstante se mogu dobiti iz nagiba i odsečka prave linije grafika $Q_t - \ln(t)$. Jednačina 4.20 se koristi kako bi se testirala primenljivost Elovich-eve jednačine za kinetiku sorpcije.

4.2.4. Uprošćeni Crank-ov model

Mehanizmi sorpcije koji se koriste u istraživanjima uključuju osnovne kinetičke modele kao što su pseudo-prvi red, pseudo-drugi red i Elovich-eve model²²⁵⁻²²⁷. Međutim, za opisivanje adsorpcije kiselih boja koje su jako naelektrisane, sa dugim kontaktom do ravnoteže, bolje rezultate su pokazali mehanizmi kontrolisani difuzijom²²⁸. Adsorpcija difuzijom je obično kontrolisana otporom filma i/ili difuzijom. Teorijska analiza difuzije unutar čestica daje kompleksnu matematičku zavisnost²²⁹ kapaciteta adsorpcije od oblika čestica. Za adsorpciju na sferične čestice sa konstantnom difuzivnošću, Crank je predložio jednačine 4.21 i 4.22:

$$\frac{Q_t}{Q_e} = 1 - \frac{6}{\pi} \sum \frac{1}{n_i^2} \exp\left(-\frac{n_i^2 \pi^2 D_i t}{r^2}\right) \quad (4.21)$$

$$\frac{Q_t}{Q_e} = 6 \left(\frac{D_i t}{r^2}\right)^{0,5} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum i \text{erfc}\left(\frac{n_i r}{\sqrt{D_i t}}\right) \right] - \frac{3D_i t}{r^2} \quad (4.22)$$

U ranijim fazama procesa adsorpcije, kada je t relativno malo jednačina 4.22 se svodi na:

$$Q_t = \frac{6Q_e D_i^{0,5}}{\pi^{0,5} r} t^{0,5} \quad (4.23)$$

koja se dalje može predstaviti kao:

$$Q_t = k_i t^{0,5} \quad (4.24)$$

gde je

$$D_i = \frac{\pi k_i^2 r^2}{36Q_e^2} \quad (4.25)$$

Jednačina 4.24 se puno koristi da bi se odredila vrednost za k_i iz početnog nagiba prave zavisnosti Q_t od $t^{0.5}$. McKay i Allen su proširili model za duži period vremena i identifikovali tri linearne sekcije na dijagramu $Q_t - t^{0.5}$. Autori su ove tri sekcije objasnili preko prečnika pora- makropore, mezopore i mikropore. Wu i saradnici su ovakvo ponašanje objasnili na sledeći način: prva sekcija predstavlja spoljnu površinsku adsorpciju ili trenutnu fazu adsorpcije, druga je postepena faza adsorpcije, gde je difuzija unutar čestice limitirajući faktor i treća sekcija je krajnja faza ravnoteže gde difuzija unutar čestice smanjuje brzinu usled veoma niske koncentracije adsorbata u rastvoru²²⁰. Prema Weber-u i Morris-u ako je limitirajući korak difuzija unutar čestice, grafik adsorbovanog rastvora u funkciji kvadratnog korena treba da bude prava linija koja prolazi kroz koordinatni početak²³⁰. Brojni istraživači su zaključili da ova jednačina dobro opisuje adsorpciju kinetike boja biosorbentima do 60%. Ispitivanjem adsorpcije boja na hitin²³¹, kadmijuma na bukvinu lišće²³², bakra na hitozan²³³, organskih molekula kao što je o-ksilen na pepeo²³⁴ itd., u šaržnom reaktoru sa intezivnim mešanjem, utvrđeno je da je difuzija unutar čestice često stupanj koji kontroliše brzinu procesa adsorpcije. Međutim, brojna istraživanja pokazuju da difuzija unutar čestice nije jedini stupanj koji kontroliše brzinu adsorpcije upotrebom biosorbenta kao što se pokazalo u slučaju sorpcije bakra, nikla i cinka na tresetu²³⁵.

Poglavlje III

EKSPERIMENTALNI DEO

Reaktanti

Sinteza hidrogelova

Karakterizacija

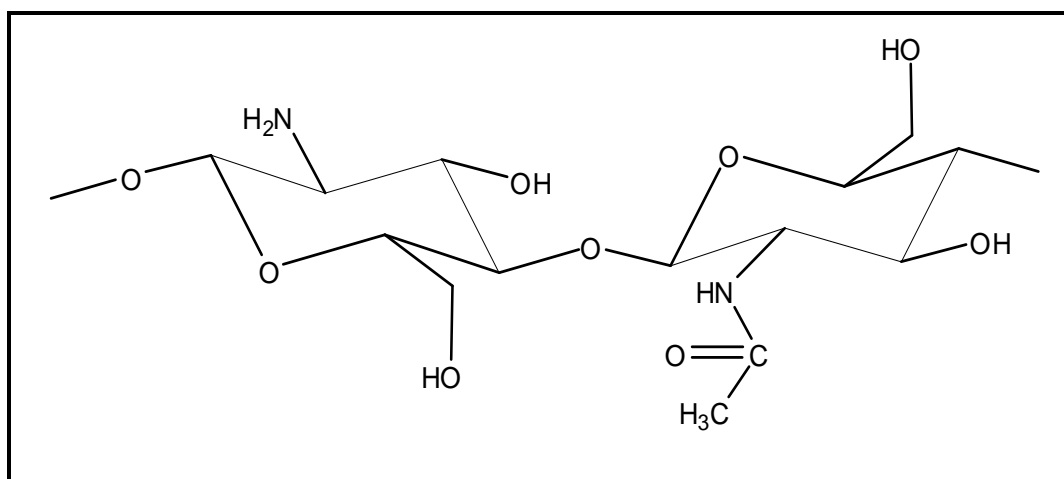
Izdvajanje jona teških metala bakra,
kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora

5. REAKTANTI

5.1. Monomeri

Hitozan

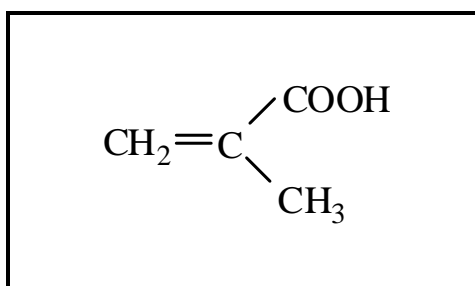
U sintezama je korišćen hitozan (Ch) (Fluka), kopolimer $-[1\rightarrow4]$ -vezane 2-acetamido-2-deoksi-D-glukopiranoze i 2-amino-2-deoksi-D-glukopiranoze (slika 5.1), dobijen iz oklopa račića u obliku ljuspica, viskoznosti 200-400 mPa·s (1 % u 1 % sirćetne kiseline, 20 °C), gustine 0,15-0,3 g/cm³. Struktura hitozana se može predstaviti sledećom formulom:



Slika 5.1. Struktura hitozana.

Metakrilna kiselina

Metakrilna kiselina (MAA), α -metilakrilna kiselina, 2-metilpropenonska kiselina, (Fluka) je bezbojna, korozivna, delimično isparljiva, viskozna tečnost, neprijatnog mirisa. Rastvara se u vodi i meša se sa većinom organskih rastvarača (slika 5.2).



Slika 5.2. Struktura metakrilne kiseline.

Metakrilna kiselina i njeni estri su veoma reaktivni, pokazujući reakcije tipične za vinilne i karboksilne grupe, odnosno estarske grupe. Efekat pomeranja elektrona karboksilne ili estarske grupe polarizuje dvostruku vezu i povećava njenu reaktivnost, koja je manja nego kod akrilata zbog prisustva elektron donorske metil grupe.

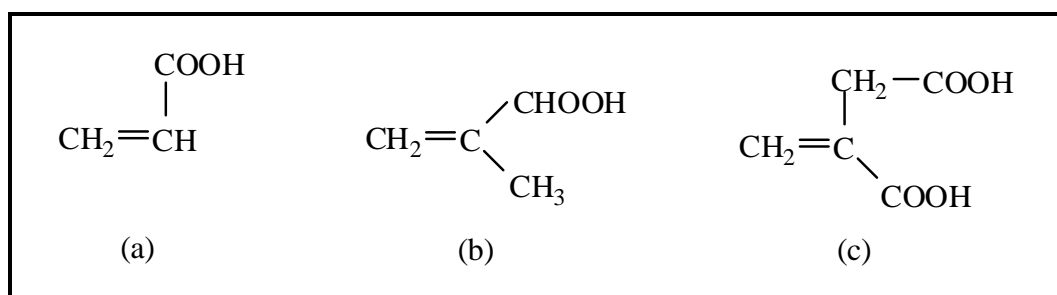
Najvažnija fizička svojstva metakrilne kiseline i njenih derivata²³⁶ date su u tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Fizička svojstva metakrilne kiseline, metil metakrilata i butil metakrilata.

Svojstvo	Metakrilna kiselina	Metil metakrilat	Butil metakrilat
Molarna masa	86,09	100,12	142,20
Temperatura topljenja, °C	15,8	-48	-50
Temperatura ključanja (101,3 kPa), °C	162	101	163
Gustina (d_4^{25}), g/cm ³	1,015	0,939	0,889
Indeks refrakcije n_D^{25}	1,4288	1,4120	1,4220
Viskoznost (24 °C), mPa·s	1,38	0,53	0,92
Rastvorljivost (20 °C) g/kg			
metakrilna kiselina u vodi	potpuna	15,9	1,0
voda u metakrilnoj kiselini	potpuna	11,5	ca. 1
Kritična temperatura (T_{crit}), °C	370	291	
Kritični pritisak (p_{crit}), Pa	4,70	3,68	
Kritična zapremina (V_{crit}), cm ³ /mol	270	323	
Specifični toplotni kapacitet, Jg ⁻¹ K ⁻¹	2,1	1,9	1,9

Itakonska kiselina

Itakonska kiselina (IA), metilen-sukcinska kiselina, (Fluka, p.a.) je nezasićena dikarbonska kiselina slične strukture kao akrilna i metakrilna kiselina (slika 5.3). Ima dvostruku vezu u konjugovanom položaju u odnosu na karboksilnu grupu i metilensku grupu koja je aktivirana drugom karboksilnom grupom. Postoje još dve izomerne strukture, citrakonska i mezakonska kiselina. Zagrevanjem koncentrovanog vodenog rastvora itakonske kiseline na 180-200 °C nastaje mezakonska kiselina.



Slika 5.3. Struktura (a) akrilne, (b) metakrilne i (c) itakonske kiseline.

Pri temperaturama bliskim temperaturi topljenja, itakonska kiselina prelazi u anhidrid citrakonske kiseline i vodu²³⁷. Stabilna je u kiseloj, neutralnoj i slabo baznoj sredini.

Zahvaljujući svojoj specifičnoj strukturi itakonska kiselina i njeni derivati mogu da učestvuju u reakcijama polimerizacije, kopolimerizacije i polikondenzacije. Nezasićena vinilidenska grupa omogućava homopolimerizaciju IA, u 0,5 M rastvoru HCl u prisustvu kalijum persulfata kao inicijatora, pri čemu nastaje polimer male molarne mase. Ovo se objašnjava formiranjem rezonantno stabilnog radikala usled prisustva alilnog vodonika. Pri kopolimerizaciji IA sa različitim monomerima nastaju proizvodi veće molarne mase.

Mono- ili diestri itakonske kiseline predstavljaju značajnu grupu monomera koji mogu da daju polimere velikih molarnih masa.

Kako proizvodi na bazi IA poseduju interesantna svojstva našli su široku primenu u industriji lekova, insekticida, površinski aktivnih materija, alkidnih smola, veštačkih vlakana, elastomera, plastifikatora, aditiva za ulja za podmazivanje, itd. Karakteristike itakonske kiseline date su u tabeli 5.2.

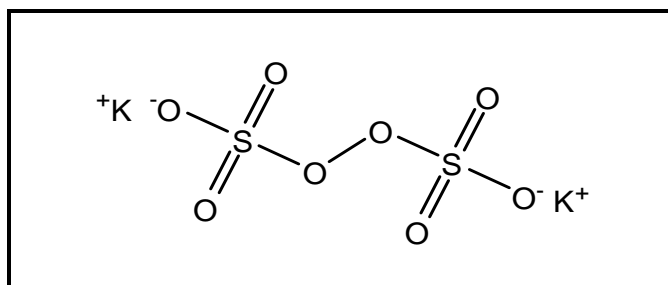
Tabela 5.2. Karakteristike itakonske kiseline.

Molarna masa, (g/mol)	Temperatura topljenja, (°C)	Konstante jonizacije na 25 °C	Konstante disocijacije
130,1	167-168	$K_1=1,5 \cdot 10^{-4}$ $K_2=2,2 \cdot 10^{-6}$	$pK_{a1}=3,85$ $pK_{a2}=5,44$

5.2 Inicijatori i ubrzivači

Kalijum persulfat-inicijator

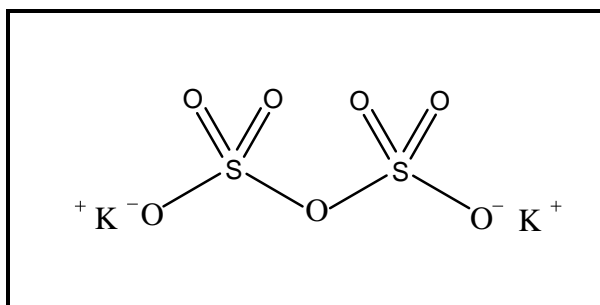
Kalijum persulfat, $K_2S_2O_8$, (KPS), (SERVA, p.a) je korišćen kao inicijator u sintezama svih hidrogelova. To je bela, kristalna supstanca, rastvorna u vodi. Molarna masa je 270,3 g/mol. Čuva se na hladnom i suvom mestu (slika 5.4).



Slika 5.4. Struktura kalijum persulfata.

Kalijum piro-sulfat-ubrzivač

Kalijum piro-sulfat, $K_2S_2O_7$, (KPyS) (Merck, p.a) je korišćen kao ubrzivač pri sintezi hidrogelova na bazi hitozana, metakrilne i itakonske kiseline. KPyS je bela kristalna supstanca, rastvorna u vodi (slika 5.5).



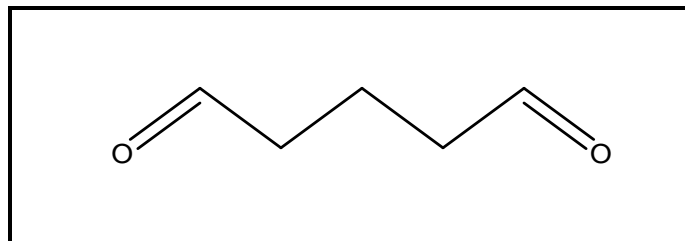
Slika 5.5. Struktura kalijum piro-sulfata.

Inicijator i ubrzivač su korišćeni bez prečišćavanja.

5.3 Umreživači

Glutar aldehyd

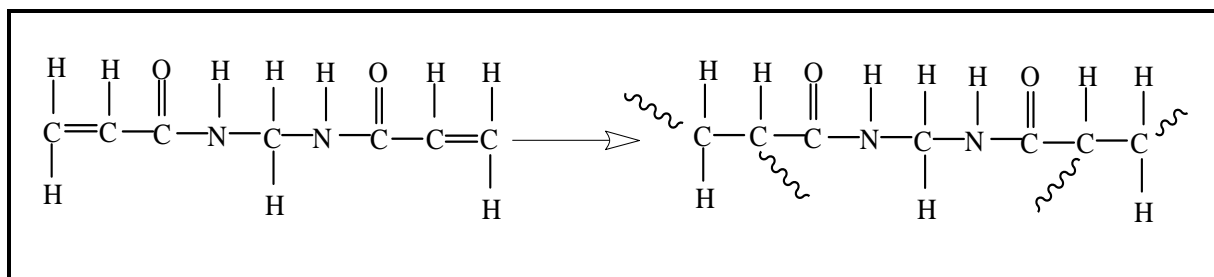
Glutar aldehyd, $C_5H_8O_2$, (GA) (Seachem Laboratories) (Pentan-1,5-dial) je korišćen kao umreživač u sintezama semi-IPM i HPM. GA (slika 5.6) je bezbojna tečna supstanca rastvorna u vodi. Molarna masa je 100,1 g/mol, gustina 1,06 g/ml, temperatura topljenja $-6\text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura ključanja $101\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 5.6. Struktura glutar aldehyda.

N,N'-Metilenbisakrilamid

Kao umreživač u reakcijama sinteze hidrogelova hitozana, metakrilne i itakonske kiseline korišćen je N,N'-Metilenbisakrilamid, $C_7H_{10}N_2O_2$, (MBA) (SERVA, p.a.), molarne mase 154,07 g/mol. Na sobnoj temperaturi to je bela, kristalna supstanca koja se rastvara u vodi. Temperatura topljenja je $223,9\text{ }^\circ\text{C}$. Strukturna formula MBA prikazana je na slici 5.7.



Slika 5.7. Struktura N,N'-metilenbisakrilamida.

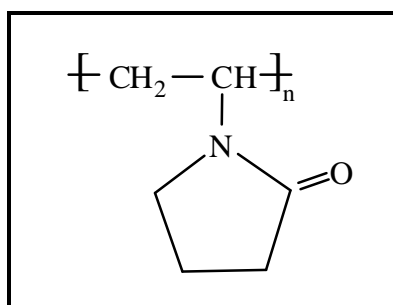
5.4. Interpenetranti

Poli(N-vinil-2-pirolidon)

Poli(N-vinil-2-pirolidon) (slika 5.8), PVP, (Aldrich, p.a.), molarne mase 36 000 g/mol, je korišćen bez prečišćavanja. Suv polimer je stabilan kada se čuva pod normalnim uslovima. PVP može da gradi umrežene strukture zagrevanjem na $150\text{ }^\circ\text{C}$ pri čemu postaje teško rastvoran u vodi. Može da gradi komplekse i sa kiselinama kao što su poli(akrilna kiselina) ili kopolimer poli(metilvinil etar-ko-maleinska kiselina), koji su nerastvorni u vodi²³⁸.

Temperatura prelaza u staklasto stanje za PVP je $175\text{ }^\circ\text{C}$. Pri apsorpciji vlage snižava se temperatura prelaza u staklasto stanje zbog plastifikujućeg efekta upijene vlage. PVP je higroskopan i rastvoran u vodi. Ima dobra mehanička svojstva.

Dobija se polimerizacijom N-vinil-2-pirolidona u masi, rastvoru ili suspenziji. Za polimerizaciju preko slobodnih radikala kao inicijator može da se koristi vodonik peroksid, benzoilperoksid ili N,N'-azobisizobutironitril (AIBN).



Slika 5.8. Struktura PVP-a.

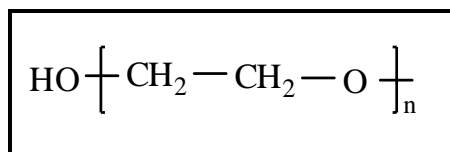
Zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih svojstava, PVP ima veliku primenu u hemijskoj industriji. Koristi se u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, tekstilnoj industriji, industriji papira, industriji deterdženata i sapuna, kao pomoćni materijal pri drugim polimerizacijama.

Poli(etilen glikol)

Poli(etilen glikol), PEG, (Fluka, p.a.) molarne mase $M_n=20000$ g/mol, je korišćen bez prethodnog prečišćavanja. Dobija se polimerizacijom etilen glikola. Molarna masa polimera obuhvata serije od malih, preko srednjih, do velikih molarnih masa²³⁸.

PEG svih molarnih masa je potpuno rastvoran u vodi, higroskopan je, nije toksičan, biokompatibilan je i odlikuje se dobrom termičkom stabilnošću. Fizička svojstva PEG zavise od njegove molarne mase. Ako je molarna masa od 200 do 700 g/mol PEG je bezbojna viskozna tečnost, dok je za molarne mase između 1000 i 2000 g/mol PEG u voskastom polučvrstom stanju, a za molarne mase od 3000 g/mol i veće PEG je u čvrstom, voštanom obliku.

PEG ima primarne hidroksilne grupe (slika 5.9) na krajevima lanaca pa stoga može da učestvuje u reakcijama koje su karakteristične za alifatične hidroksilne grupe, kao npr. esterifikacija, formiranje uretanskih veza, cijanoetilovanje i dr. Što su molekulski lanci PEG duži, veći je i uticaj etarskih veza na svojstva ovog polimera.



Slika 5.9. Struktura PEG-a.

PEG ima široku primenu zbog dobrih svojstava koje poseduje. Koristi se u farmaceutskoj, prehrambenoj i kozmetičkoj industriji, industriji sapuna i deterdženata, tekstilnoj, industriji boja, gumarskoj industriji, itd.

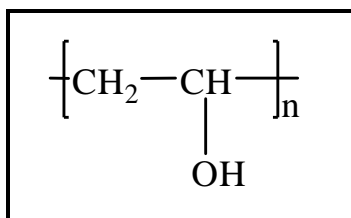
Poli(vinil alkohol)

Poli(vinil alkohol), PVA, (Acros Organics, p.a.) molarne mase $M_n=86000$ g/mol, hidrolizovan 99-100% je takođe korišćen bez prethodnog prečišćavanja (slika 5.10).

Najvažniji način dobijanja poli(vinil alkohola) su polimerizacija vinil estara ili etara, sa naknadnom saponifikacijom ili transesterifikacijom. Kao monomer se najčešće koristi vinil acetat, mada se mogu koristiti i njegovi derivati (vinil mono- i dihaloroacetat, vinil bromoacetat i vinil trifluoroacetat), vinil estri karboksilnih kiselina (vinil format, vinil butirat i vinil benzoat), kao i vinilni etri (benzil vinil etar). Hidroliza poli(vinil acetata) se lako kontroliše bez sporednih reakcija.

Boja komercijalnog poli(vinil alkohola) se kreće od bele do žućkaste, a proizvodi se u obliku praha i granula. Glavni faktori koji utiču na fizička svojstva su stepen polimerizacije i stepen hidrolize. Prema tome razlikuju se dve velike grupe: PVA sa stepenom hidrolize oko 98 mol% i PVA sa stepenom hidrolize od 87–89 mol %. Obe grupe imaju stepen polimerizacije od 500 do 2500. Podaci kao što su viskoznost vodenih rastvora poli(vinil alkohola), molarna masa prekursora poli(vinil acetata) i stepen hidrolize ili estarski broj se često koriste kako bi se okarakterisao poli(vinil alkohol). Temperatura topljenja i temperatura ostakljivanja zavise ne samo od sadržaja i raspodele acetil grupa, već i od taktičnosti i sadržaja vode. Voda je najvažniji rastvarač za poli(vinil alkohol). Određeni polarni rastvarači kao što su dietilentriamin, dimetil sulfoksid, formamid, dimetilformamid i heksametilfosfor triamid su takođe relativno dobri rastvarači. Stepem rastvaranja u vodi se povećava sa smanjenjem stepena polimerizacije i stepena hidrolize²³⁶.

Poli(vinil alkohol) podleže hemijskim reakcijama karakterističnim za poliglikole sa sekundarnim hidroksilnim grupama. Najvažnije reakcije su reakcije formiranja estara, etara i acetala.



Slika 5.10. Struktura PVA-a.

Poli(vinil alkohol) se upotrebljava kao zaštitni koloid u suspenzijama i emulzijama, kao adheziv u lateksnim bojama, papirnim prevlakama, sprejevima za kosu, šamponima, lepkovima, u tekstilnoj industriji itd.

6. SINTEZA HIDROGELOVA

6.1. Sinteza hidrogelova hitozana, itakonske i metakrilne kiseline

Hidrogelovi hitozana, itakonske i metakrilne kiseline (Ch/IA/MAA) su sintetisani radikalnom polimerizacijom na 50 °C tokom 3 h. Pripremljeno je pet serija uzoraka sa različitom količinom komonomera i umreživača. Odmerene količine reaktanata su prikazane u tabeli 6.1. Koncentracija inicijatora i ubrzivača je u svim sintezama bila ista, 0,2 mas%, a koncentracija umreživača je varirana: sintetisani su gelovi sa 0,2 i 0,4 mas% umreživača računato na smešu monomera.

0,2 g hitozana rastvoreno je u 6,25 ml 5 mas%-ne itakonske kiseline, a zatim je dodato 2 ml metakrilne kiseline. Dalje, 0,02 g MBA, 0,02 g KPS i 0,02 g KPyS se rastvore u odgovarajućoj količini vode (ukupna zapremina 6 ml) i dodaju prethodno napravljenoj smeši. Reakciona smeša je prođuvana azotom i izlivena u kalup koji se sastoji od dve staklene ploče zatvorene PVC crevom. Po završetku reakcije dobijeni gel je isečen u diskove prečnika 10 mm i debljine 2 mm. Diskovi su potopljeni u destilovanu vodu da bi se odstranile neproreagovale materije. Voda je svakodnevno menjana tokom sedam dana. Prikupljena voda je uparena do suva, a ostatak po uparavanju je odmeren na vagi. Nakon toga, diskovi su osušeni na sobnoj temperaturi do konstantne mase. Suvi uzorci su bili prečnika $5 \pm 0,03$ mm i debljine $1 \pm 0,01$ mm.

Tabela 6.1. Potrebne količine reaktanata za sintezu Ch/IA/MAA hidrogelova.

Uzorak	Masa, g				Koncentracija, mg/ml			
	Ch	IK	MAA	MBA	Ch	IK	MAA	MBA
Ch/IA/MAA-1	0,2	0,3125	2,0	0,02	13,8	21,6	138,4	1,38
Ch/IA/MAA-2	0,2	0,3125	2,0	0,04	13,8	21,6	138,4	2,77
Ch/IA/MAA-3	0,2	0,3125	1,5	0,02	13,8	21,6	103,8	1,38
Ch/IA/MAA-4	0,2	0,3125	1,0	0,02	13,8	21,6	69,2	1,38
IA/MAA	0	0,3125	2,0	0,02	0	21,6	138,4	1,38

6.2. Sinteza semi-interpenetrirajućih mreža hitozana

Sinteza semi-IPM je izvedena polikondenzacijom hitozana sa glutar aldehidom u prisustvu interpenetranta (PEG i PVP), na 37 °C tokom 72 h. Sintetisane su dve serije semi-IPM hitozana i poli(etilen glikola) (sIPM EG-I, sIPM EG-II) u kojima je varirana koncentracija umreživača i sadržaj poli(etilen glikola). Izvedena je i sinteza dve serije semi-IPM hitozana i poli(N-vinil-2-pirolidona) (sIPM VP-I, sIPM VP-II) u kojima je variran sadržaj umreživača i sadržaj poli(N-vinil-2-pirolidona). Odmerene količine reaktanata su prikazane u tabelama 6.2.-6.5.

Sinteza uzorka sIPM EI-1 (hitozan/PEG=1:1, 4 mas% GA): Neposredno pre izvođenja sinteze napravljen je 5 mas% rastvor IA. Odmereno je 6,25 ml ovog rastvora i dodato u 0,2 g hitozana, a 0,2 g PEG-a je rastvoreno u 2 ml destilovane vode. Rastvori su pomešani, a zatim je dodato 0,4 ml glutar aldehida. Reakciona smeša je izlivena u kalup koji se sastoji od dve staklene ploče zatvorene PVC crevom. Kalup sa reakcionom smešom je stavljen u sušnicu na 37 °C. Po završetku reakcije, dobijeni gel je isečen u diskove prečnika

10 mm. Diskovi su potopljeni u destilovanu vodu da bi se odstranile neproreagovale materije. Prikupljena voda je uparena do suva, a ostatak po uparavanju je odmeren na vagi. Nakon toga gelovi su ostavljeni da se suše na sobnoj temperaturi do konstantne mase. Prečnik suvih uzoraka bio je $6 \pm 0,05$ mm, a debljina $0,8 \pm 0,01$ mm. Sinteze ostalih uzoraka su izvedene pod istim uslovima.

Tabela 6.2. Potrebne količine reaktanata za sintezu sIPM EG-I.

<i>Uzorak</i>	<i>Masa, g</i>				<i>Koncentracija, mg/ml</i>			
	Ch	IK	PEG	GA	Ch	IK	PEG	GA
sIPM EGI-1	0,2	0,3125	0,2	0,008	19,5	30,5	19,5	0,78
sIPM EGI-2	0,2	0,3125	0,2	0,016	19,5	30,5	19,5	1,56
sIPM EGI-3	0,2	0,3125	0,2	0,020	19,5	30,5	19,5	1,95
sIPM EGI-4	0,2	0,3125	0,2	0,040	19,5	30,5	19,5	3,90

Tabela 6.3. Potrebne količine reaktanata za sintezu sIPM EG-II.

<i>Uzorak</i>	<i>Masa, g</i>				<i>Koncentracija, mg/ml</i>			
	Ch	IK	PEG	GA	Ch	IK	PEG	GA
CLCh	0,2	0,3125	0,0	0,008	19,5	30,5	0,00	0,78
sIPM EGII-1	0,2	0,3125	0,05	0,008	19,5	30,5	4,88	0,78
sIPM EGII-2	0,2	0,3125	0,10	0,008	19,5	30,5	9,76	0,78
sIPM EGII-3	0,2	0,3125	0,15	0,008	19,5	30,5	14,6	0,78
sIPM EGII-4	0,2	0,3125	0,2	0,008	19,5	30,5	19,5	0,78
sIPM EGII-5	0,2	0,3125	0,30	0,008	19,5	30,5	29,3	0,78

Tabela 6.4. Potrebne količine reaktanata za sintezu sIPM VP-I.

<i>Uzorak</i>	<i>Masa, g</i>				<i>Koncentracija, mg/ml</i>			
	Ch	IK	PVP	GA	Ch	IK	PVP	GA
sIPM EGI-1	0,2	0,3125	0,2	0,008	19,5	30,5	19,5	0,78
sIPM EGI-2	0,2	0,3125	0,2	0,016	19,5	30,5	19,5	1,56
sIPM EGI-3	0,2	0,3125	0,2	0,020	19,5	30,5	19,5	1,95
sIPM EGI-4	0,2	0,3125	0,2	0,040	19,5	30,5	19,5	3,90

Tabela 6.5. Potrebne količine reaktanata za sintezu sIPM VP-II.

<i>Uzorak</i>	<i>Masa, g</i>				<i>Koncentracija, mg/ml</i>			
	Ch	IK	PVP	GA	Ch	IK	PVP	GA
CLCh	0,2	0,3125	0,0	0,008	19,5	30,5	0,00	0,78
sIPM EGII-1	0,2	0,3125	0,05	0,008	19,5	30,5	4,88	0,78
sIPM EGII-2	0,2	0,3125	0,10	0,008	19,5	30,5	9,76	0,78
sIPM EGII-3	0,2	0,3125	0,15	0,008	19,5	30,5	14,6	0,78
sIPM EGII-4	0,2	0,3125	0,2	0,008	19,5	30,5	19,5	0,78
sIPM EGII-5	0,2	0,3125	0,30	0,008	19,5	30,5	29,3	0,78

6.3. Sinteza hibridnih polimernih mreža hitozana i poli(vinil alkohola)

Sinteza HPM hitozana i poli(vinil alkohola) je izvedena polikondenzacijom hitozana, koji je prethodno rastvoren u IA, i PVA sa glutar aldehidom na 37 °C tokom 72 h. Sintetisane su dve serije HPM hitozana i poli(vinil alkohola) u kojima je variran sadržaj umreživača (tabela 6.6) i sadržaj poli(vinil alkohola) (tabela 6.7). Napravljen je 3 mas% rastvor hitozana u vodenom rastvoru itakonske kiseline (5 mas%). PVA je rastvoren u destilovanoj vodi. U prvoj seriji (HPM I), maseni odnos hitozan/PVA je bio 1:1, a koncentracija umreživača je varirana od 4 mas% do 20 mas%. U drugoj seriji (HPM II) koncentracija umreživača je bila konstantna (4 mas%), a variran je maseni odnos hitozan/PVA 1:0 (CLCh), 1:0,25, 1:0,5, 1:0,75, 1:1,0 i 1:1,5. Reakciona smeša je izlivena u kalup, koji se sastoji od dve staklene ploče zatvorene PVC crevom. Kalup sa reakcionom smešom je stavljen u sušnicu na 37 °C. Po završetku reakcije, dobijeni gel je isečen u diskove prečnika 10mm. Diskovi su potopljeni u destilovanu vodu da bi se odstranile neporeagovale materije. Prikupljena voda je uparena do suva, a ostatak po uparavanju je odmeren na vagi. Nakon toga gelovi su ostavljeni da se suše na sobnoj temperaturi do konstantne mase. Prečnik suvih uzoraka bio je $3,9\pm 0,01$ mm, a debljina $0,81\pm 0,02$ mm.

Tabela 6.6. Potrebne količine reaktanata za sintezu HPM I.

Uzorak	Masa, g				Koncentracija, mg/ml			
	Ch	IK	PVA	GA	Ch	IK	PVA	GA
HPM I-1	0,2	0,3125	0,2	0,008	19,5	30,5	19,5	0,78
HPM I-2	0,2	0,3125	0,2	0,016	19,5	30,5	19,5	1,56
HPM I-3	0,2	0,3125	0,2	0,020	19,5	30,5	19,5	1,95
HPM I-4	0,2	0,3125	0,2	0,040	19,5	30,5	19,5	3,90

Tabela 6.7. Potrebne količine reaktanata za sintezu HPM II.

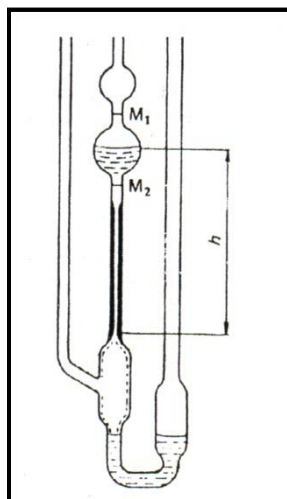
Uzorak	Masa, g				Koncentracija, mg/ml			
	Ch	IK	PVP	GA	Ch	IK	PVP	GA
CLCh	0,2	0,3125	0,0	0,008	19,5	30,5	0,00	0,78
HPM II-1	0,2	0,3125	0,05	0,008	19,5	30,5	4,88	0,78
HPM II-2	0,2	0,3125	0,10	0,008	19,5	30,5	9,76	0,78
HPM II-3	0,2	0,3125	0,15	0,008	19,5	30,5	14,6	0,78
HPM II-4	0,2	0,3125	0,2	0,008	19,5	30,5	19,5	0,78
HPM II-5	0,2	0,3125	0,30	0,008	19,5	30,5	29,3	0,78

7. KARAKTERIZACIJA

7.1. Karakterizacija hitozana

7.1.1. Molarna masa hitozana

Molarna masa hitozana određena je Ubbelohde-ovim viskozimetrom na 25 °C. Kao rastvarač korišćena je smeša sirćetne kiseline (CH₃COOH) i natrijum hlorida (NaCl) (0,1M CH₃COOH/0,2M NaCl)¹⁰⁶.



Slika 7.1. Ubbelohde-ov viskozimetar.

Prvo je izmereno vreme isticanja čistog rastvarača, a zatim i rastvora. Od osnovnog rastvora hitozana (oko 0,1200 g hitozana u 100 ml smeše) odmereno je 10 ml i sipano u viskozimetar, a zatim je izmereno vreme isticanja. Rastvor je razblažen nekoliko puta i za svako razblaženje je izmereno vreme isticanja. Svako merenje je urađeno tri puta i uzeta je srednja vrednost.

Kada se za merenje graničnog viskozitetnog broja (GVB) koriste razblaženi rastvori pretpostavlja se da je gustina rastvora približno ista gustini rastvarača, odnosno da nema interakcije između molekula, pa se rastvori ponašaju kao idealni. U tom slučaju viskoznost se može izračunati na osnovu vremena isticanja rastvora i rastvarača:

$$\eta_{\text{rel}} = \eta / \eta_0 \approx \tau / \tau_0 \quad (7.1)$$

gde je: η_{rel} = relativna viskoznost

η = viskoznost rastvora hitozana

η_0 = viskoznost čistog rastvarača

τ = vreme isticanja rastvora hitozana

τ_0 = vreme isticanja čistog rastvarača

Specifična viskoznost se izračunava iz jednačine:

$$\eta_{\text{SP}} = \eta_{\text{rel}} - 1 = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = (\tau - \tau_0) / \tau_0 \quad (7.2)$$

Granični viskozitetni broj se određuje kao odsečak na ordinati dijagrama $\eta_{sp}/c - c$, za $c=0$ i može se prikazati jednačinom:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) \quad (7.3)$$

gde je $[\eta]$ granični viskozitetni broj.

Primenom Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada jednačine izračunata je molarna masa hitozana:

$$[\eta] = K_{\eta} M^{a_{\eta}} \quad (7.4)$$

gde su K_{η} i a_{η} konstante koje zavise od vrste polimera, rastvarača i temperature. Vrednost konstante K_{η} za hitozan je $1,81 \cdot 10^{-3}$, a vrednost konstante a_{η} je $0,93^{106}$.

7.1.2. Stepen deacetilovanja

Stepen deacetilovanja određen je pomoću četiri metode: elementarne analize, FT-IR analize, pH-potenciometrijske titracije i titracije rastvora hitozana.

7.1.2.1. Elementarna analiza

Elementarni sastav hitozana određen je pomoću Vario EL III, Universal CHN OS Elemental Analyzer, Dumas-ovom metodom. Odnos ugljenik/azot (C/N) varira od 5,145 u potpuno N-deacetilovanom hitozanu do 6,861 u potpuno N-acetilovanom hitinu. Prema tome, stepen deacetilovanja (DD) se računa prema sledećoj jednačini²³⁹:

$$DD = \frac{6,861 - C/N}{6,861 - 5,145} \times 100 \quad (\%) \quad (7.5)$$

7.1.2.2. FT-IR analiza

Za snimanje FT-IR spektara hitozana korišćen je instrument Bomem MB 100 FT-IR spektrofotometar. Snimanje je izvedeno pomoću KBr pločica. Stepen deacetilovanja (DD) se računa prema sledećoj jednačini^{7.6}²⁴⁰:

$$DD = 100 - \left[\frac{(A_{1660} / A_{3450}) \times 100}{1,33} \right] \quad (\%) \quad (7.6)$$

gde je A apsolutna visina apsorpcionog pika amidne grupe i hidroksilne grupe, redom.

7.1.2.3. pH-potenciometrijska titracija

0,2 g hitozana se rastvori u 15 mL 0,1 mol/L rastvora hlorovodonične kiseline. Dobijeni rastvor se titriše sa 0,1 mol/L natrijum hidroksidom, a pH rastvora se prati pomoću kalibrisane pH osetljive staklene elektrode (Hanna HI 8314). Ekvivalentna tačka na titracionoj krivoj se računa pomoću prvog izvoda-mesto ekvivalentne tačke odgovara maksimumu prvog izvoda krive $pH=f(V_{NaOH})^{241}$.

7.1.2.4. Titracija pomoću indikatora

0,2 g hitozana se rastvori u 15 mL 0,1 mol/L rastvora hlorovodonične kiseline. Nakon toga se doda 2–3 kapi 0,1% indikatora ksilenol oranža, a rastvor se titriše 0,1 mol/L natrijum hidroksidom²⁴².

Stepen deacetilovanja se računa prema sledećoj jednačini:

$$NH_2\% = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 0,016}{W} \quad (7.7)$$

$$DD(\%) = \frac{203 \times (NH_2\%)}{16 + 42(NH_2\%)} \quad (7.8)$$

gde su C_1 , V_1 koncentracija i zapremina hlorovodonične kiseline,

C_2 , V_2 koncentracija i zapremina natrijum hidroksida,

W masa uzorka.

7.2. Karakterizacija hidrogelova

7.2.1. Bubrenje hidrogelova

Suvi, izmereni uzorci su potopljeni u 50 ml rastvora određene pH vrednosti. Proces bubrenja je praćen gravimetrijski. U određenim vremenskim intervalima (prvi dan na pola sata, drugi dan na sat vremena, a treći dan na dva sata), gelovi su vađeni iz rastvora i nakon odstranjivanja viška pufera sa površine gela, merena je masa nabubrelog gela, a stepen bubrenja je računat prema jednačini²⁴³:

$$q = W_t/W_o \quad (7.9)$$

gde je W_o masa suvog uzorka, a W_t masa nabubrelog gela u trenutku t .

Ravnotežni stepen bubrenja je određen kao odnos mase nabubrelog gela nakon dostizanja ravnoteže i mase suvog uzorka:

$$q_e = W_e/W_o \quad (7.10)$$

W_e je masa nabubrelog gela po dostizanju ravnoteže.

Bubrenje hidrogelova praćeno je u puferima različite pH vrednosti. Preliminarna ispitivanja su urađena u osam različitih pufera: 2,0, 2,2, 4,0, 4,5, 5,0, 6,0, 6,8 i 8,0. Nakon toga, izabrana su tri pufera pH vrednosti 2,2, 4,5 i 6,8 u kojima su izvedena dalja merenja.

Medijumi za *in vitro* ispitivanje procesa bubrenja pripremljeni su korišćenjem sledećih supstanci: hlorovodonična kiselina (Lachema, Češka) i kalijum hlorid (Alkaloid, Makedonija) su korišćeni za pripremu pufera pH vrednosti 2,0 i 2,2. Natrijum acetat (Zorka, Šabac) i acetatna kiselina (Lachema, Češka) su upotrebljeni za pripremu pufera pH vrednosti 4,0 i 4,5. Fosfatni puferi pH vrednosti 5,0, 6,0, 6,8, i 8,0 su pripremljeni sa NaH_2PO_4 i Na_2HPO_4 (Lach-Ner g.r.).

Pošto sintetisane semi-IPM, kao ni HPM hitozana, nisu temperaturno-osetljive, proces bubrenja je praćen na 25 °C.

Za razliku od semi-IPM i HPM, hidrogelovi hitozana, itakonske i metakrilne kiseline su temperaturno-osetljivi, pa je stoga bubrenje ovih hidrogelova praćeno sa promenom

temperature i pH vrednosti. Proces bubrenja je praćen na šest različitih temperatura: 5, 15, 25, 37, 45 i 55 °C. Da bi prilikom merenja temperatura bila konstantna, sva merenja su izvedena u sušnici koja je podešena na odgovarajuću temperaturu. Na ovaj način utvrđen je uticaj temperature i pH vrednosti rastvora kao karakterističnih spoljašnjih faktora koji deluju na bubrenje hidrogelova.

7.2.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava hidrogelova

Mehanička svojstva hidrogelova ispitivana su na mehaničkom spektrometru Rheometrics 605. Korišćena je geometrija paralelnih ploča prečnika 25 mm. Hidrogelovi su izloženi konstantnom naponu na smicanje od 20 % pri promeni frekvencije u intervalu od 0,1 do 100 rad/s. Određivana su mehanička svojstva hidrogelova nabubrelih do stanja ravnoteže na temperaturi od 25 °C.

7.2.3. Termička analiza

Termogravimetrijska analiza je izvedena na aparatu Perkin-Elmer TGS-2 u atmosferi azota, pri brzini zagrevanja od 10 °/min, u temperaturnom intervalu od 0 do 650 °C. Masa uzoraka za analizu iznosila je oko 30 mg.

Za snimanje DSC krivih korišćen je instrument Perkin-Elmer DSC-2. DSC krive su snimljene u intervalu temperatura od 50 do 280 °C, pri brzini zagrevanja uzorka od 10 °C/min. Masa uzoraka za analizu iznosila je oko 10 mg.

7.2.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je korišćena kako bi se ispitala morfologija hidrogelova i utvrdile razlike između kopolimernih hidrogelova i semi-interpenetrirajućih mreža.

Ispitivanja su izvedena na elektronskom mikroskopu JEOL JSM-5800 Scanning Microscope. Pre snimanja hidrogelovi su liofilizirani. Da bi se izbegle deformacije prilikom loma uzorka, suv uzorak-preparat je potopljen u tečni azot. Nakon tretmana tečnim azotom, uzorak je izvađen, prelomljen i stavljen u evaporator (Polaron SC502 sputter coater) kako bi se metalizirao i pripremio za analizu. Uzorak se metalizira pomoću platine. U toku naparavanja preparat rotira pod visokim vakuumom (da bi se postigao visok vakuum koristi se prvo rotaciona, a zatim difuzionna pumpa). Nakon metaliziranja uzorak je prenet u mikroskop.

7.2.5. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama

Za snimanje FT-IR spektara korišćen je instrument Bomem MB 100 FT-IR spektrofotometar. Snimanje je izvedeno pomoću KBr pločica.

7.2.6. Rendgenska analiza

Rendgenska analiza (XRD) je izvedena metodom difrakcije X-zraka na difraktometru Siemens, model: D500. Radna voltaža i struja su iznosile 35 kV i 20 mA, redom. Korišćena je CuK α radijacija sa talasnim brojem 0,154 nm. Brzina skeniranja je bila 1,2 °min⁻¹ u opsegu od 5° do 55° (2 θ).

7.3. Karakterizacija hidrogelova nakon adsorpcije jona teških metala kadmijuma, bakra i cinka iz vodenih rastvora

7.3.1. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama

Za snimanje FT-IR spektara korišćen je instrument Bomem MB 100 FT-IR spektrofotometar. Snimanje je izvedeno pomoću KBr pločica.

7.3.2. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energetskom disperzionom spektroskopijom

Ispitivanja su izvedena na elektronskom mikroskopu JEOL JSM-5800 Scanning Microscope. Postupak pripreme uzoraka je bio isti kao i kod analize hidrogelova bez adsorbovanog metala (7.2.4).

7.3.3. Analiza mikroskopijom atomskih sila

Za simultano određivanje topografije i homogenosti sastava površine korišćena je mikroskopija atomskih sila (AFM) Multimode Quadrex Scanning Probe Microscopy (SPM) sa Nanoscope IIIe kontrolerom (Veeco Instruments, Inc.). AFM merenja su izvedena u standardnom tačkastom modu u vazduhu, koristeći Veeco komercijalnu RTESP probu. Detekcija promenjenog površinskog sastava je izvedena na osnovu promene frekvencije oscilovanja probe zbog različitog rasipanja energije pri interakciji sa površinom. Sva merenja su izvedena u jednoj seriji korišćenjem iste probe sa istom amplitudom oscilovanja od 32,2 mV, frekvencom oscilovanja od 246,830 kHz.

8. IZDVAJANJE JONA TEŠKIH METALA BAKRA, KADMIJUMA I CINKA IZ VODENIH RASTVORA

Za pripremu rastvora metala kadmijuma, bakra i cinka različitih koncentracija upotrebljene su odgovarajuće soli nitrata metala ($Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Merck, p.a.), $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck, p.a.) i $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, p.a.)).

8.1. Analiza indukovano spregnutom plazmom sa masenom detekcijom

Merenje koncentracija jona teških metala kadmijuma, bakra i cinka iz vodenih rastvora izvedeno je na uređaju Agilent Technologies 7500ce ICP-MS system (Agilent Technologies Inc.). Uređaj je opremljen sa oktopol CRC (collision/reaction cell) reakcionim sistemom (ORS), sa MicroMist raspršivačem i Scott-type double pass sprej komorom sa Peltier hlađenjem. Instrument je optimizovan svakodnevno da bi se postigla zadovoljavajuća osetljivost, količina oksida i broj dvostruko naelektrisanih jona, korišćenjem rastvora od 1 $\mu g/L$ Li, Mg, Co, Y, Ce i Tl u 2 % HNO_3 (w/v). Analitička tačnost i preciznost merenja određene su analizom referentnog materijala NRC SLRS4 (National Research Council Canada, Canada). Poštovane su standardne procedure optimizacije i kriterijumi koji su navedeni u upustvu dobijenom od proizvođača.

8.2. Vodeno kupatilo sa mešanjem

Vodeno kupatilo sa mešanjem Shaker (Type WNB-14, Memmert) je korišćeno za pripremu uzoraka za analizu procesa adsorpcije i desorpcije jona teških metala kadmijuma, bakra i cinka.

8.3. Adsorpcija jona metala Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}

8.3.1. Ispitivanje uticaja pH na adsorpciju jona teških metala

Ispitivanje uticaja pH na adsorpciju jona metala u šarži izvedeno je potapanjem oko 35 mg hidrogela u 50 ml vodenog rastvora metala uz stalno mešanje tokom 48 h u termostatiranom vodenom kupatilu sa mešanjem na 25 °C, u širokom opsegu početnih pH vrednosti (2,2; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 i 6,8). Nakon dostizanja ravnoteže, hidrogelovi su uklonjeni i koncentracija teških metala u tečnoj fazi je analizirana primenom indukovano spregnute plazme sa masenom detekcijom (ICP-MS). Kapacitet adsorpcije u ravnoteži računa se pomoću sledeće jednačine:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{W} \quad (8.1)$$

gde je C_0 početna koncentracija teškog metala (mg/L), C_e krajnja koncentracija teškog metala (mg/L), V zapremina rastvora jona teškog metala (mL) i W masa upotrebljenog hidrogela (g).

8.3.2. Ispitivanje kinetike adsorpcije jona teških metala u šarži

Uticaj početne koncentracije jona teških metala je ispitan u opsegu od oko 4 do oko 15 mg/L na pH 5,5 i 25 °C. Uticaj temperature je posmatran na početnoj koncentraciji od oko

10 mg/L (pH 5,5) na 25 °C, 37 °C i 45 °C. Kapacitet adsorpcije Q_t (mg/g) u trenutku t izražen je preko sledeće jednačine:

$$Q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{W} \quad (8.2)$$

gde je C_0 početna koncentracija teškog metala (mg/L), C_t koncentracija teškog metala u vremenu t (mg/L), V zapremina rastvora teškog metala (mL) i W masa upotrebljenog hidrogela (g).

8.3.3. Adsorpcione izoterme

Proučavanje ravnoteže adsorpcije je izvedeno potapanjem hidrogela u rastvor jona metala sve do postizanja ravnoteže. Početna koncentracija teških metala je varirana (tabela 8.1), a merenja su izvedena na temperaturama od 25 °C, 37 °C i 45 °C i na optimalnoj vrednosti pH. Količina adsorbovanih jona u ravnoteži izračunata je pomoću jednačine (8.1).

Tabela 8.1. Početne koncentracije teških metala za određivanje adsorpcionih izoterma.

<i>Metal</i>	<i>C₀, mg/L</i>
Cd ²⁺	5,02-763,26
Cu ²⁺	3,96-408,43
Zn ²⁺	4,65-627,04

8.4. Ispitivanje desorpcije

U cilju ispitivanja efikasnog agensa za proces desorpcije teških metala sa hidrogelova, pripremljena je odgovarajuća količina uzorka. Uticaj različitih rastvora kiselina i baza na efikasnost desorpcije je ispitana mešanjem 35 mg hidrogela nakon adsorpcije teških metala sa 50 mL 0,01 mol/L ili 0,1 mol/L rastvorima NaOH, HNO₃ ili CH₃COOH uz mešanje u termostatanom kupatilu na 25 °C tokom 24 h.

U cilju procene mogućnosti ponovne upotrebe hidrogelova kao adsorbenta konsektivno su izvedeni procesi adsorpcije/desorpcije tri puta upotrebom agensa koji se pokazao kao najefikasniji za desorpciju.

Poglavlje IV

REZULTATI I DISKUSIJA

Karakterizacija hitozana

Semi-interpenetrirajuće mreže hitozana

Hibridne polimerne mreže hitozana i
poli(vinil alkohola)

Hidrogelovi na bazi hitozana, itakonske i
metakrilne kiseline

Uklanjanje jona teških metala bakra,
kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora

9. KARAKTERIZACIJA HITOZANA

Stepen deacetilovanja i molarna masa su dva parametra koja bitno utiču na fizičko-hemijska svojstva hitozana, a samim tim i na njegovu primenu. Zbog toga je veoma važno odrediti njihove vrednosti.

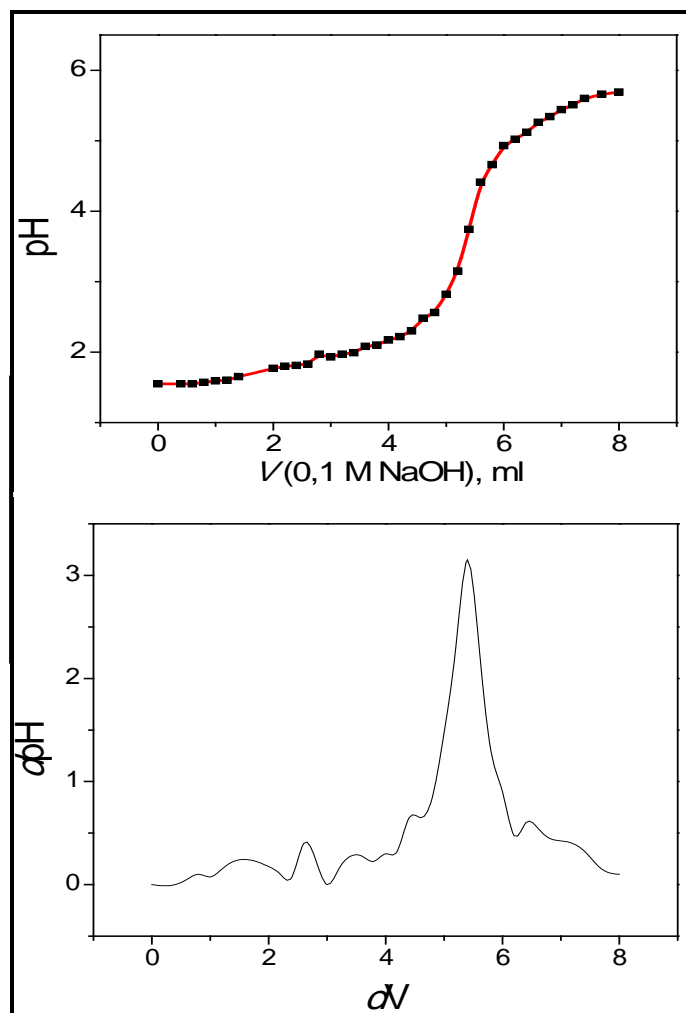
9.1. Step en deacetilovanja

Step en deacetilovanja, izražen u procentima, je definisan kao prosečan broj jedinica D-glukozamina na 100 strukturnih jedinica monomera. On određuje sadržaj slobodnih $-NH_2$ grupa u hitozanu i predstavlja jedan od najvažnijih faktora koji utiče na fizičko-hemijska svojstva, biološka svojstva, antibakterijsku aktivnost i na primenu hitozana.

Step en deacetilovanja hitozana određen je na četiri načina: potenciometrijom, titracijom, FT-IR analizom i elementarnom analizom.

9.1.1. Potenciometrijska titracija

Na slici 9.1 prikazana je zavisnost pH hitozana od zapremine dodatog NaOH, kao i prvi izvod (dpH/dV).



Slika 9.1. Zavisnost pH od V (0,1 M NaOH) i dpH/dV za hitozan (završna tačka je na $V=5,4$ ml).

Stepen deacetilovanja i procenat NH_2 grupa je izračunat pomoću jednačina (7.7) i (7.8), pri čemu su dobijene sledeće vrednosti: $\% \text{NH}_2 = 0,0769$ i $\text{DD} = 81,2\%$.

9.1.2. Titracija

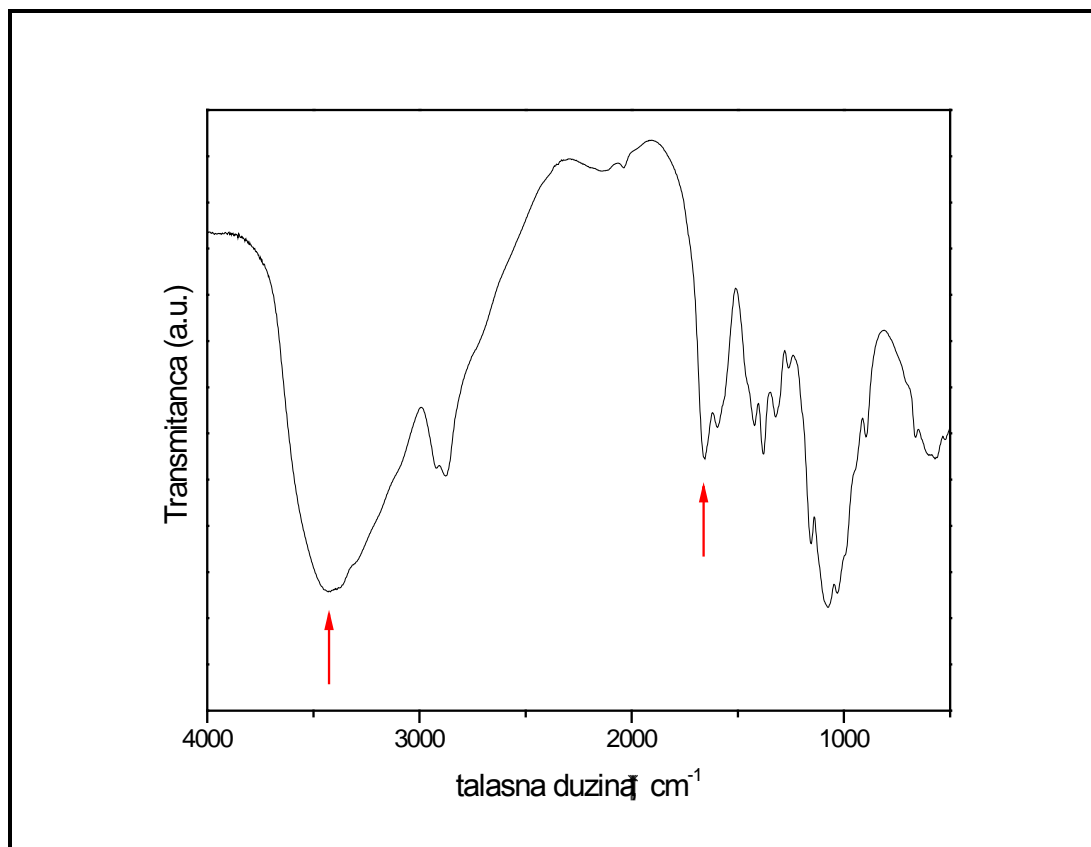
Stepen deacetilovanja određen je titracijom uz indikator ksilenol oranž. Na osnovu promene boje rastvora tokom titracije utvrđeno je da se do završne tačke titracije utrošiti 5,6 ml 0,1 M NaOH (slika 9.2). Na osnovu dobijene vrednosti završne tačke titracije izračunato je da je stepen deacetilovanja 79,7%.



Slika 9.2. Promena boje pri titraciji rastvora hitozana: (a) $V = 5,2 \text{ ml}$, (b) $V = 5,4 \text{ ml}$, (c) $V = 5,6 \text{ ml}$ - završna tačka i (d) $V = 6,3 \text{ ml}$.

9.1.3. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama

Na slici 8.3 prikazan je FT-IR spektar hitozana.



Slika 9.3. FT-IR spektar hitozana.

Očitavanjem apsorpcionih pikova i upotrebom već spomenute jednačine, $DD = 100 - \left[\frac{(A_{1660} / A_{3450}) \times 100}{1,33} \right]$ (%), dobija se da je stepen deacetilovanja 86,9%.

9.1.4. Elementarna analiza

Iz rezultata elementarne analize koja daje sadržaj azota, ugljenika i vodonika u uzorku hitozana (tabela 9.1), primenom jednačine (7.5), je izračunato da stepen deacetilovanja iznosi 90,2%.

Tabela 9.1. Rezultati elementarne analize.

%	N	C	H	O
Teor.	7,50	40,81	7,30	44,70
Eksp.	7,52	39,96	7,01	45,51

U tabeli 9.2 je dat stepen deacetilovanja hitozana određen na sva četiri načina radi poređenja.

Tabela 9.2. Vrednosti stepena deacetilovanja dobijene različitim metodama.

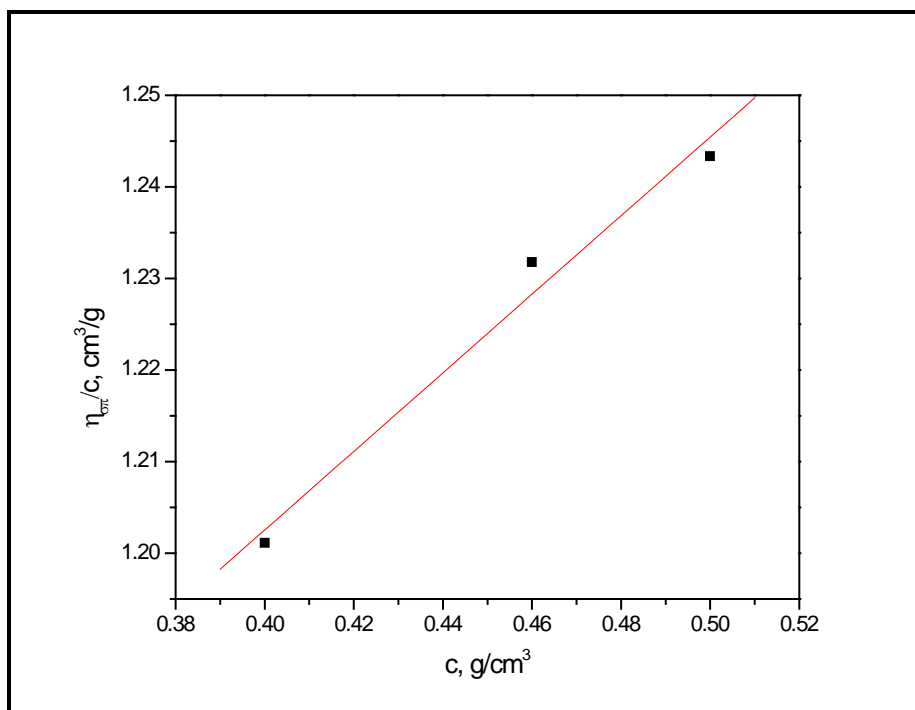
Metoda	Stepen deacetilovanja, %
Potenciometrijska titracija	81,2
Titracija	79,7
FT-IR analiza	86,9
Elementarna analiza	90,2

Kao što je i očekivano, vrednosti stepena deacetilovanja, određene za isti uzorak hitozana, se razlikuju u zavisnosti od primenjene metode. Te razlike su posledica sistematskih grešaka koje utiču na rezultate, a posledica su različitih principa na kojima počivaju primenjene metode. Npr. rezultati dobijeni titracijom i potenciometrijskom titracijom zavise od načina određivanja završne tačke (tabela 9.2).

9.2. Molarna masa

Molarna masa hitozana je veoma važna jer određuje njegovu primenu. Srednja molarna masa polimera se može odrediti pomoću nekoliko metoda, ali je viskozimetrijska metoda odabrana kao jednostavna i brza metoda, koja se najčešće koristi pri karakterizaciji hitozana¹⁰⁶.

M_v je izračunata iz graničnog viskozitetnog broja (slika 9.4), koji je određen merenjem viskoznosti razblaženih rastvora hitozana, poznatih koncentracija, i korišćenjem odgovarajućih vrednosti konstanti K i a za dati polimer, rastvarač i temperaturu iz literature¹⁰⁶, pomoću Kun-Mark-Huvink-Sakurada (Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada) (KMHS) jednačine.

Slika 9.4. Zavisnost η_{sp}/c od koncentracije.

Eksperimentalno određena vrednost graničnog viskozitetnog broja je iznosila 1,03 ml/mg, a izračunata vrednost za M_v je 1537 kDa.

9.3. Zaključak

Vrednosti stepena deacetilovanja određene za isti uzorak hitozana na četiri načina: potenciometrijskom titracijom, titracijom uz indikator, FT-IR i elementarnom analizom se razlikuju u zavisnosti od primenjene tehnike. U zavisnosti od upotrebljene tehnike dobijene su vrednosti stepena deacetilovanja u opsegu od 79,7 do 90,2 %.

M_v je izračunata iz rezultata viskozimetrijskih merenja i odgovarajućih konstanti K i a primenom Kun-Mark-Huvink-Sakurada (Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada) jednačine i iznosi 1537 kDa.

10. SEMI-INTERPENETRIRAJUĆE MREŽE HITOZANA

Semi-interpenetrirajuće (semi-IPM) mreže hitozana su sintetisane polikondenzacijom na 37 °C tokom 72 h. Kao interpenetranti korišćeni su poli(etilen glikol) i poli(N-vinil-2-pirolidon), a prilikom sinteze je variran sastav i stepen umreženja. Sintetisane su četiri serije uzoraka. U prvoj i drugoj seriji varirana je koncentracija umreživača od 4 do 20 mas% i vrsta interpenetranta, dok je maseni odnos interpenetrant/hitozan bio 1:1 (semi-IPM EGI i semi-IPM VPI, tabele 6.2 i 6.4). U trećoj i četvrtoj seriji (semi-IPM EGII i semi-IPM VPPI) koncentracija umreživača bila je konstantna (4 mas%), a variran je odnos interpenetrant/hitozan i vrsta interpenetranta (tabele 6.3 i 6.5).

10.1. Ispitivanje bubrenja semi-IPM

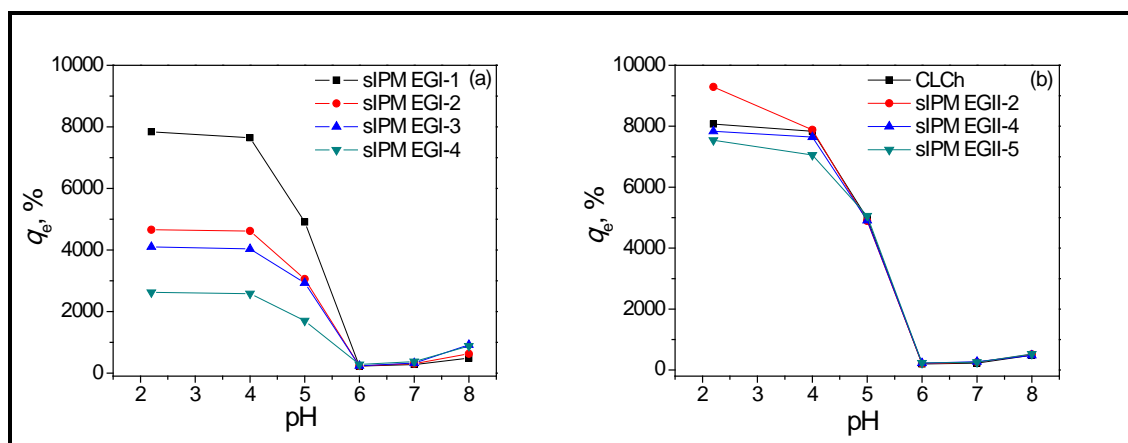
Kao što je poznato, na kapacitet bubrenja hidrogelova utiče više faktora, kao što su stepen umreženja, hidrofilnost komponenti mreže, jonska jačina, pH vrednost spoljnog medijuma, temperature okoline, itd.

10.1.1. Uticaj pH medijuma

Kako bi se ispitao uticaj pH vrednosti rastvora, kao karakterističnog spoljašnjeg faktora, na bubrenje hidrogelova, bubrenje je praćeno na 25 °C u rastvorima različitih pH vrednosti: 2,2; 4,0; 5,0; 6,0; 6,8 i 8,0. Upoređivanjem dobijenih rezultata utvrđen je uticaj koncentracije umreživača, vrste i mase interpenetranta na sposobnost apsorpcije pufera, odnosno na bubrenje semi-IPM mreža hitozana.

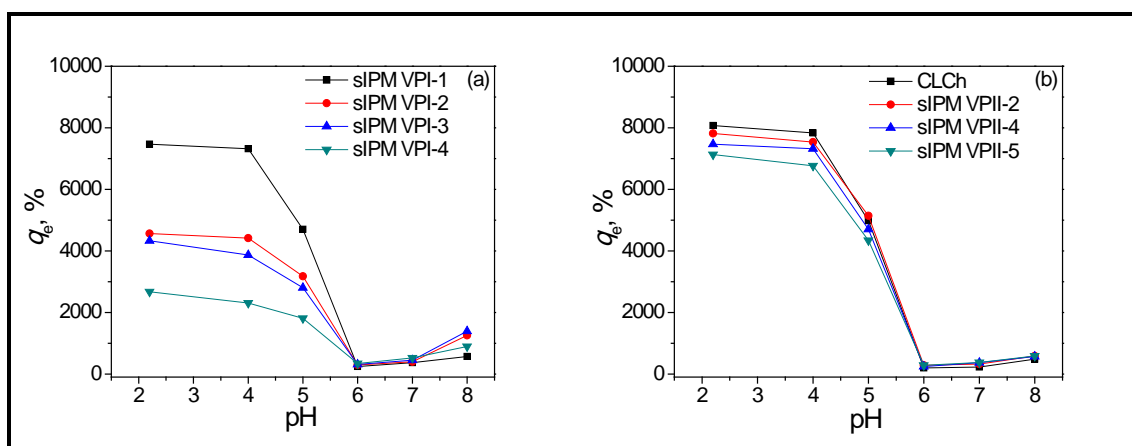
Pri kontaktu suvog uzorka sa puferom molekuli tečnosti prodiru u polimernu matricu što izaziva njeno bubrenje. Upijanje puferskog rastvora traje sve dok se ne uspostavi ravnotežno stanje. Ravnotežni stepen bubrenja, q_e , je izračunat iz eksperimentalnih podataka kao odnos masa nabubrelog gela u ravnoteži i suvog uzorka prema jednačini 7.9.

Na slikama 10.1 i 10.2 prikazana je promena ravnotežnog stepena bubrenja u zavisnosti od promene pH vrednosti rastvora za semi-IPM hitozana.



Slika 10.1. Ravnotežni stepen bubrenja u zavisnosti od pH vrednosti rastvora za semi-IPM mreža hitozana i poli(etilen glikola): (a) uticaj koncentracije umreživača (b) uticaj sadržaja poli(etilen glikola).

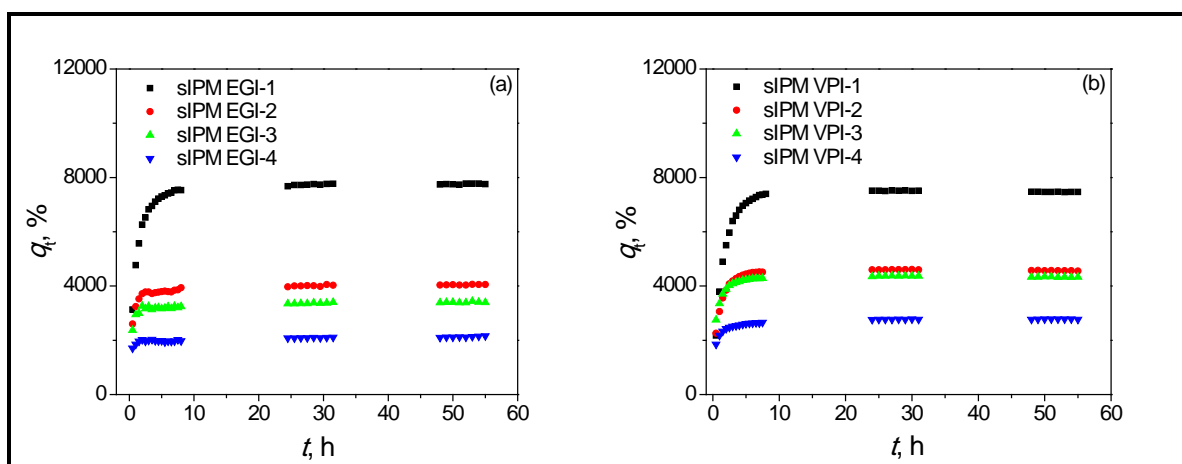
Ravnotežni stepen bubrenja jonske mreže zavisi u velikoj meri od koncentracije grupa koje mogu da jonizuju. U oblasti nižih pH vrednosti amino grupe hitozana disosuju i prelaze u jonizovan $-\text{NH}_3^+$ oblik. Disocijacija prouzrokuje elektrostatičko odbijanje polimernih lanaca, odnosno bočnih grupa sa istoimenim naelektrisanjem. Usled toga dolazi do povećanja ravnotežnog stepena bubrenja jer se povećava intermolekulski prostor između polimernih lanaca gde difunduju molekuli tečnosti. Sa porastom pH broj jonizovanih $-\text{NH}_3^+$ grupa se smanjuje odnosno smanjuje se hidrofilitnost mreže što utiče i na smanjenje stepena bubrenja. Najnižu vrednost stepena bubrenja semi-IPM imaju oko $\text{pH}=6,0$. Blagi porast bubrenja iznad $\text{pH}=6,0$ može se pripisati uticaju kontra jona.



Slika 10.2. Ravnotežni stepen bubrenja u zavisnosti od pH vrednosti rastvora za semi-IPM mreža hitozana i poli(N-vinil-2-pirolidona): (a) uticaj koncentracije umreživača (b) uticaj sadržaja poli(N-vinil-2-pirolidona).

10.1.2. Uticaj koncentracije umreživača

Na slici 10.3 prikazan je uticaj koncentracije umreživača na stepen bubrenja ispitivanih hidrogelova. Stepenn bubrenja i ravnotežni stepen bubrenja opadaju sa porastom stepena umreženja, što je i očekivano, jer veći sadržaj umreživača povećava gustinu mreže i pri tome smanjuje pokretljivost polimernih lanaca i elastičnost mreže. Rezultat je manja količina upijenog pufera i niži ravnotežni stepen bubrenja.

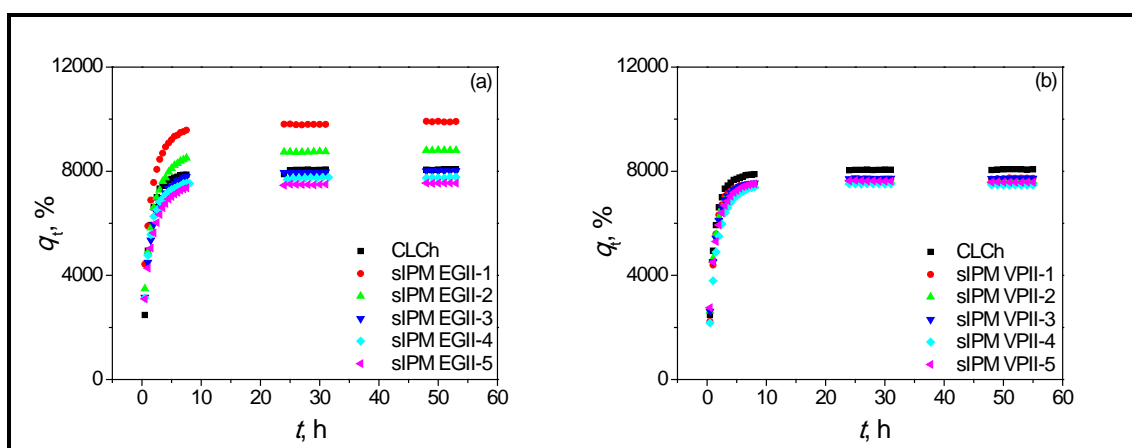


Slika 10.3. Uticaj stepena umreženja na stepen bubrenja semi-IPM sa a) PEG-om, b) PVP-om.

Poredeći semi-IPM istog stepena umreženja, ali sa različitim interpenetrantom, može se zaključiti da semi-IPM sa PEG-om imaju nešto niži stepen bubrenja. Moguće objašnjenje za ovakvo ponašanje su interakcije između hitozana i PEG preko vodoničnih veza, što predstavlja dodatno, fizičko umreženje i snižava stepen bubrenja.

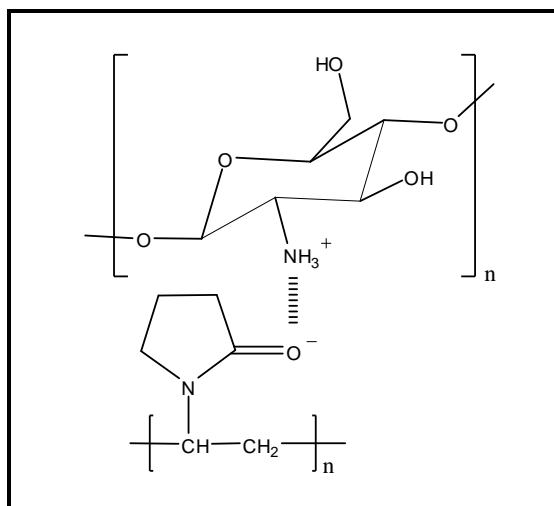
10.1.3. Uticaj sadržaja interpenetranta

Nakon ovih ispitivanja, odabran je uzorak sa najmanjim sadržajem umreživača (4 mas %), a zatim su izvedene sinteze u kojima je variran odnos hitozana i interpenetranta. Na slici 10.4 je prikazana zavisnost ravnotežnog stepena bubrenja od sadržaja PEG-a i PVP-a u hidrogelu. Pri porastu sadržaja PEG ravnotežni stepen bubrenja opada što je posledica uspostavljanja vodoničnih veza između hitozana i PEG, odnosno između krajnjih hidroksilnih grupa (-OH) i etarskih grupa (-O-) PEG i amino (-NH₂) i OH grupa hitozana. Uspostavljene H-veze deluju kao dodatno, fizičko umreženje, što je u skladu sa podacima iz literature. Ouchi i saradnici su proučavali interakcije hitozana i PEG u vodenoj sredini i pokazali da za određene sadržaje PEG dolazi do obrazovanja agregata u vodi usled uspostavljanja vodoničnih veza koje deluju kao fizičko umreženje²⁴². S druge strane, pri formiranju gela PEG, se umeće između polimernih lanaca što smanjuje elektrostatičko odbijanje između istoimenih naelektrisanja, odnosno smanjuje prostor između polimernih lanaca u koji se smešta pufer, a samim tim smanjuje se i ravnotežni stepen bubrenja. Ukoliko je odnos PEG/Ch manji od 0,75:1, PEG se ponaša kao agens za formiranje pora, jer je broj krajnjih OH grupa mali i ne dolazi do obrazovanja vodoničnih veza.



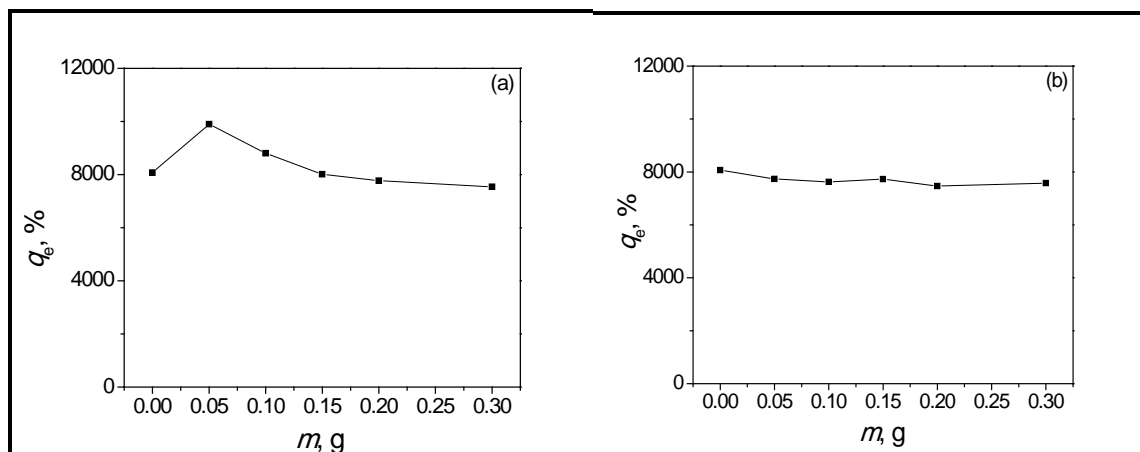
Slika 10.4. Uticaj sadržaja (a) PEG-a, (b) PVP-a na stepen bubrenja semi-IPM.

Semi-IPM hitozana i PVP-a ne pokazuju značajnu promenu stepena bubrenja sa promenom sadržaja PVP u poređenju sa semi-IPM hitozana i PEG-a. To je posledica formiranja vodoničnih veza između OH ili -NH₃⁺ grupa hitozana i karbonilne grupe PVP-a (slika 10.5), ali u manjoj meri nego što je očekivano zbog krutog i velikog prstena pirolidona.



Slika 10.5. Interakcije između hitozana i poli(N-vinil-2-pirolidona).

Na slici 10.6 je prikazana promena ravnotežnog stepena bubrenja sa promenom mase interpenetranta. Sa slike 10.6(a) može se videti da vrednosti za q_e semi-IPM sa PEG-om rastu sa porastom sadržaja PEG do odnosa PEG/Ch=0,25:1, a daljim povećanjem PEG dolazi do opadanja vrednosti za q_e . Za uzorke semi-IPM sa PVP-om (slika 10.6(b)) vrednosti za q_e nakon početnog pada imaju skoro konstantnu vrednost.



Slika 10.6. Zavisnost q_e od mase interpenetranta za semi-IPM (a) PEG-a i (b) PVP-a.

Primenom teorije ravnotežnog bubrenja izračunati su parametri mreže: molska masa polimernih lanaca između dve susedne tačke umreženja (M_c), veličina pora (ξ), efektivna gustina umreženja (ν_e) i parametar interakcije polimer-rastvarač (χ)²⁴⁴.

Na osnovu prikazanih vrednosti parametara mreže, uočeno je da molska masa između dve tačke umreženja i veličina pora opadaju, a efektivna gustina umreženja i parametar interakcije polimer-rastvarač rastu sa porastom stepena umreženja (tabela 10.1 i 10.2), što je u skladu sa rezultatima bubrenja. Velike vrednosti za M_c su očekivane s obzirom na veliki ravnotežni stepen bubrenja posmatranih semi-IPM. Što je veća molska masa između dve tačke umreženja, efektivna gustina umreženja je manja, a bubrenje je veće. Veće vrednosti parametra interakcije uočene su kod semi-IPM iz prve serije koje dostižu niži ravnotežni stepen bubrenja u poređenju sa semi-IPM druge serije. To je i očekivano, s obzirom da niže vrednosti parametra interakcije uslovljavaju veći stepen bubrenja.

Tabela 10.1. Uticaj stepena umreženja na parametre mreže za semi-IPM EGI.

Uzorak	$M_c \cdot 10^{-4}$, g mol ⁻¹	$V_e \cdot 10^{-19}$, mol cm ⁻³	ξ , μm	χ	q_e
sIPM EGI-1	7,09	1,25	458,0	0,503	77,7
sIPM EGI-2	2,07	4,08	266,6	0,506	40,5
sIPM EGI-3	1,41	5,79	225,6	0,507	34,1
sIPM EGI-4	0,58	13,5	153,5	0,512	21,4

Tabela 10.2. Uticaj stepena umreženja na parametre mreže za semi-IPM VPI.

Uzorak	$M_c \cdot 10^{-4}$, g mol ⁻¹	$V_e \cdot 10^{-19}$, mol cm ⁻³	ξ , μm	χ	q_e
sIPM VPI-1	6,59	1,34	443,1	0,503	74,7
sIPM VPI-2	2,07	3,79	270,8	0,506	45,6
sIPM VPI-3	1,76	4,33	252,1	0,506	43,3
sIPM VPI-4	0,66	10,8	165,4	0,511	26,8

S druge strane, M_c i veličina pora rastu sa porastom sadržaja PEG do odnosa PEG/Ch=0,25:1, a daljim porastom sadržaja PEG opadaju, što je u skladu sa rezultatima bubrenja (tabela 10.3). U slučaju semi-IPM sa PVP-om, nakon početnog smanjenja M_c i veličine pora, ove vrednosti su relativno konstantne što je takođe u skladu sa rezultatima bubrenja (tabela 10.4).

Prema izračunatim vrednostima za veličinu pora, ispitivani hidrogelovi se mogu klasifikovati kao superporozni jer je veličina pora veća od 100 μm .

Tabela 10.3. Uticaj sadržaja PEG na parametre mreže za semi-IPM EGII.

Uzorak	$M_c \cdot 10^{-4}$, g mol ⁻¹	$V_e \cdot 10^{-19}$, mol cm ⁻³	ξ , μm	χ	q_e
CLCh	7,10	1,22	461,1	0,503	80,7
sIPM EGII-1	7,32	1,06	477,5	0,503	99,0
sIPM EGII-2	7,28	1,09	464,4	0,503	88,0
sIPM EGII-3	7,06	1,23	459,0	0,503	80,1
sIPM EGII-4	7,09	1,25	458,0	0,503	77,7
sIPM EGII-5	6,94	1,26	453,3	0,503	75,4

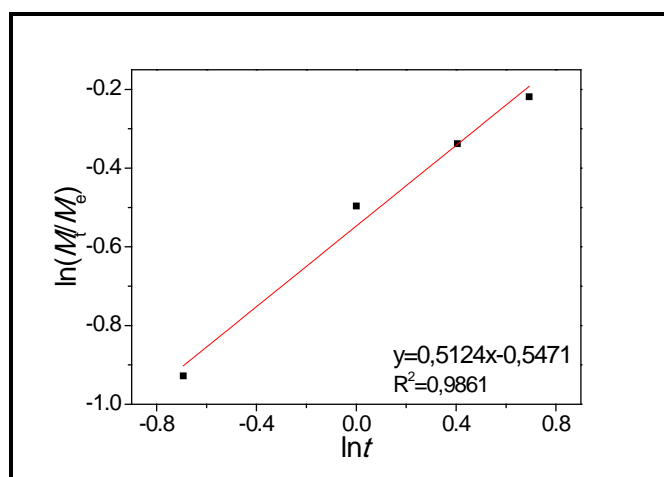
Tabela 10.4. Uticaj sadržaja PVP na parametre mreže za semi-IPM VPII.

Uzorak	$M_c \cdot 10^{-3}$, g mol ⁻¹	$V_e \cdot 10^{-19}$, mol cm ⁻³	ξ , μm	χ	q_e
CLCh	7,10	1,22	461,1	0,503	80,7
sIPM VP II-1	7,03	1,26	457,5	0,503	77,3
sIPM VP II-2	6,55	1,33	444,3	0,503	76,3
sIPM VP II-3	7,03	1,26	457,7	0,503	77,3
sIPM VP II-4	6,59	1,34	443,1	0,503	74,7
sIPM VP II-5	7,01	1,28	455,3	0,503	75,8

10.2. Kinetika bubrenja hidrogelova

Bubrenje hidrofилnih gelova je proučavano u velikom broju radova, ali je vrlo mali broj studija posvećen proučavanju kinetike bubrenja. Na proces bubrenja hidrogelova utiče veliki broj faktora i veoma je važno da se oni uzmu u obzir pri proučavanju kinetike bubrenja. Ranija ispitivanja kinetike bubrenja su pokazala da je promena zapremine određena intermolekulskim i intramolekulskim interakcijama kao što su Van der Waals-ove, vodonične,

hidrofobne i elektrostatičke interakcije. Proces transporta tečnosti u gel pri bubrenju opisan je jednačinom (1.12) koju su dali Ritger i Peppas. Određivanjem kinetičkih parametara procesa bubrenja, difuzionog eksponenta n i konstante proporcionalnosti k , iz nagiba i odsečka logaritamskog oblika jednačine (1.13), utvrđen je mehanizam transporta tečnosti u ispitivane hidrogelove, odnosno da li u procesu bubrenja dominira difuzija po Fick-ovom zakonu ili relaksacija polimernih lanaca. Koeficijent difuzije je određen iz zavisnosti M_t/M_e od $t^{1/2}$, jednačina (1.15). Ukoliko je vrednost difuzionog eksponenta $n \leq 0,5$, transport tečnosti u hidrogel prati Fick-ov zakon, odnosno difuzija vode kontroliše bubrenje jer je to sporiji proces od relaksacije polimernih lanaca. Kada je $n = 1$ relaksacija polimernih lanaca kontroliše proces bubrenja (tzv. Tip II, engl. Case II). Za vrednosti n u intervalu $0,5 < n < 1$ mehanizam bubrenja ne prati Fick-ov zakon, a difuzija tečnosti i relaksacija polimernih lanaca kontrolišu proces bubrenja. Za vrednosti $n > 1$ mehanizam odgovara Tipu III (engl. Super Case II). Na slici 10.7 prikazana je zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za uzorak sIPM EGI-1. Rezultati za ostale uzorke su dati u Prilogu. U tabelama 10.5-10.8 prikazane su dobijene vrednosti konstante proporcionalnosti, difuzionog eksponenta i koeficijenta difuzije.



Slika 10.7. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln(t)$ za uzorak sIPM EGI-1.

Tabela 10.5. Kinetički parametri bubrenja za semi-IPM EGI.

Uzorak	$k \cdot 10^3, \text{min}^{-1/2}$	n	R^2	$D \cdot 10^7, \text{cm}^2 \text{min}^{-1}$
sIPM EGI-1	9,64	0,51	0,9861	1,182
sIPM EGI-2	13,0	0,27	0,9895	0,746
sIPM EGI-3	13,8	0,24	0,9582	0,457
sIPM EGI-4	14,4	0,13	0,9987	0,207

Tabela 10.6. Kinetički parametri bubrenja za semi-IPM EGII.

Uzorak	$k \cdot 10^3, \text{min}^{-1/2}$	n	R^2	$D \cdot 10^7, \text{cm}^2 \text{min}^{-1}$
CLCh	9,21	0,73	0,9691	2,582
sIPM EGII-1	9,73	0,40	0,9980	0,852
sIPM EGII-2	9,01	0,47	0,9984	0,922
sIPM EGII-3	9,13	0,45	0,9978	1,043
sIPM EGII-4	9,64	0,51	0,9861	1,182
sIPM EGII-5	9,20	0,44	0,9977	0,835

Tabela 10.7. Kinetički parametri bubrenja za semi-IPM VPI.

Uzorak	$k \cdot 10^3, \text{min}^{-1/2}$	n	R^2	$D \cdot 10^7, \text{cm}^2 \text{min}^{-1}$
sIPM VPI-1	8,09	0,58	0,9960	1,830
sIPM VPI-2	10,9	0,36	0,9763	1,128
sIPM VPI-3	12,7	0,23	0,9697	0,693
sIPM VPI-4	12,7	0,18	0,9860	0,415

Tabela 10.8. Kinetički parametri bubrenja za semi-IPM VP II.

Uzorak	$k \cdot 10^3, \text{min}^{-1/2}$	n	R^2	$D \cdot 10^7, \text{cm}^2 \text{min}^{-1}$
CLCh	9,21	0,73	0,9691	2,582
sIPM VP II-1	8,74	0,65	0,9853	2,647
sIPM VP II-2	9,46	0,64	0,9803	2,080
sIPM VP II-3	9,11	0,58	0,9827	1,842
sIPM VP II-4	8,09	0,58	0,9960	1,830
sIPM VP II-5	9,31	0,50	0,9812	1,280

Iz prikazanih rezultata za semi-IPM EGI je uočeno da je difuzioni eksponent za sve uzorke manji od 0,5 i da opada sa porastom stepena umreženja. To ukazuje da transport tečnosti kroz hidrogel kontrolira difuzija po Fick-ovom zakonu. Isti trend je uočen i za koeficijent difuzije. Sa porastom stepena umreženja koeficijent difuzije opada jer se smanjuje pokretljivost i fleksibilnost polimernih lanaca. Time je i relaksacija polimernih lanaca otežana, a difuzija postaje dominantan proces.

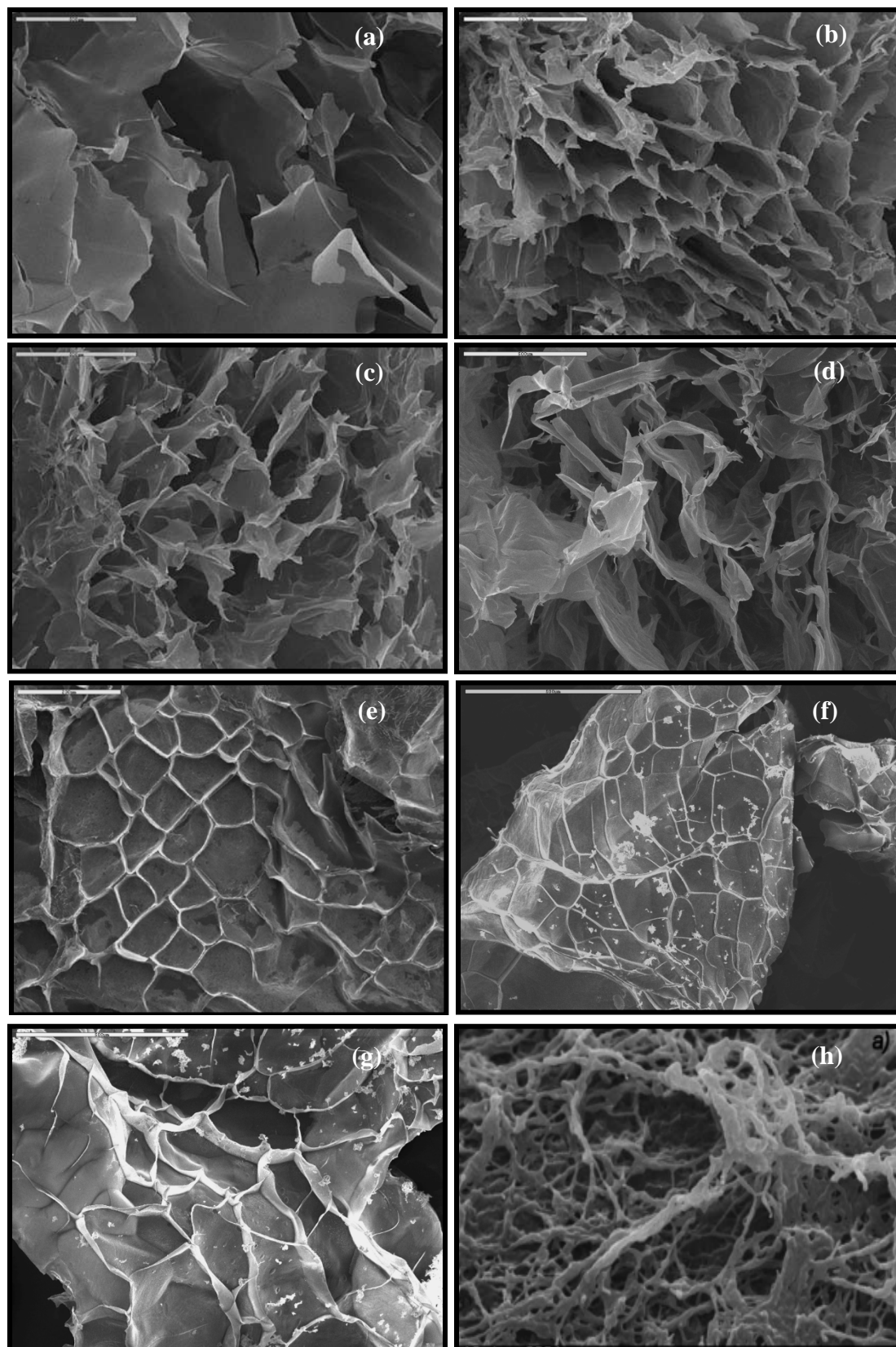
Dodatak interpenetranta u hidrogel hitozana smanjuje vrednost difuzionog eksponenta. Za čist hidrogel hitozana, CLCh, difuzioni eksponent je 0,73 (veći od 0,5) što ukazuje da je bubrenje kontrolisano difuzijom i relaksacijom polimernih lanaca. Kod uzoraka semi-IPM EGII difuzioni eksponent se kreće oko 0,5 bez obzira na sadržaj PEG-a, odnosno proces bubrenja je kontrolisan difuzijom.

Semi-IPM VPI pokazuju isti trend kao i hidrogelovi iz serije semi-IPM EGI. Difuzioni eksponent je manji od 0,5 osim za uzorak sa najnižim stepenom umreženja, što ukazuje da je difuzija po Fickovom zakonu sporiji proces i kontrolira transport tečnosti u hidrogel. Koeficijent difuzije opada sa porastom sadržaja umreživača.

Za razliku od semi-IPM EGII gde dodatak PEG-a smanjuje difuzioni eksponent ispod 0,5, u semi-IPM VP II je uočeno da je difuzioni eksponent n veći od 0,5 što ukazuje da je bubrenje kontrolisano i difuzijom tečnosti i relaksacijom polimernih lanaca. Koeficijent difuzije je veći za hidrogelove sa PVP u odnosu na hidrogelove sa PEG-om bez obzira na sadržaj PVP-a i opada sa porastom sadržaja PVP-a, što je i očekivano.

10.3. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom

Na slici 10.8 prikazane su SEM mikrografije semi-IPM hitozana različitog sastava. Nabubrela uzorci su prvo liofilizirani, a zatim potopljeni u tečni azot kako bi se zadržala netaknuta struktura uzorka i istovremeno izbegle deformacije strukture pri lomu. SEM analiza je potvrdila da sintetisane semi-IPM imaju poroznu strukturu. Na mikrografijama dobijenih hidrogelova vidi se da se veličina pora smanjuje sa povećanjem sadržaja interpenetranta. Takođe, prečnik pora se smanjuje i sa povećanjem koncentracije umreživača.

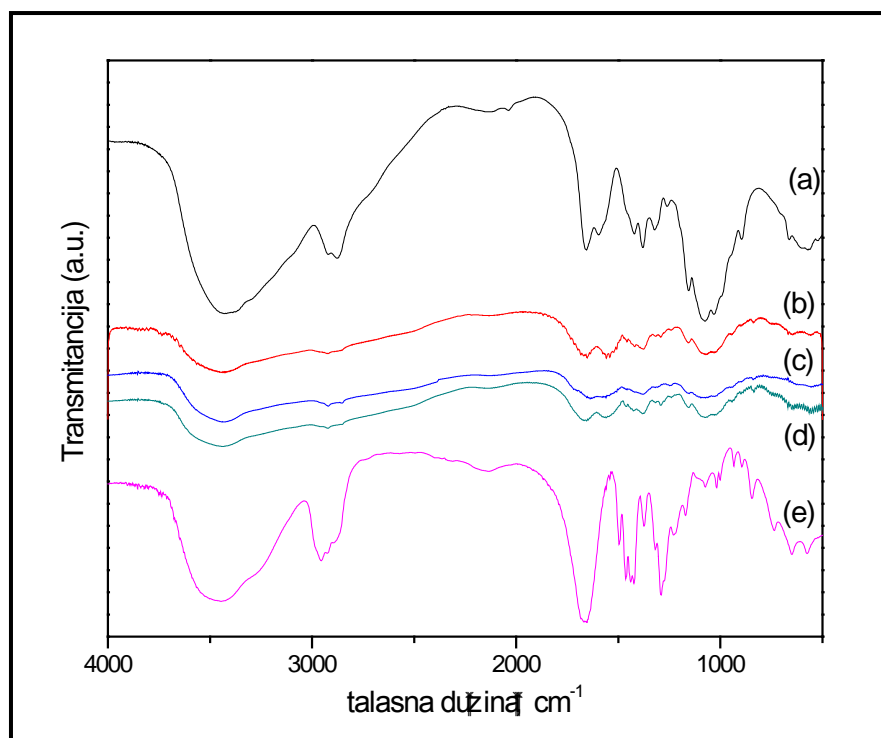


Slika 10.8. SEM mikrografije uzoraka: (a) CLCh, (b) sIPM EGII-3, (c) sIPM EGII-4, (d) sIPM EGII-5 (»bar« je 500 μ m, 100x), (e) sIPM VPI-1, (f) sIPM VPI-4, (g) sIPM VPII-5, (h) hitozan (»bar« je 500 μ m, 150x).

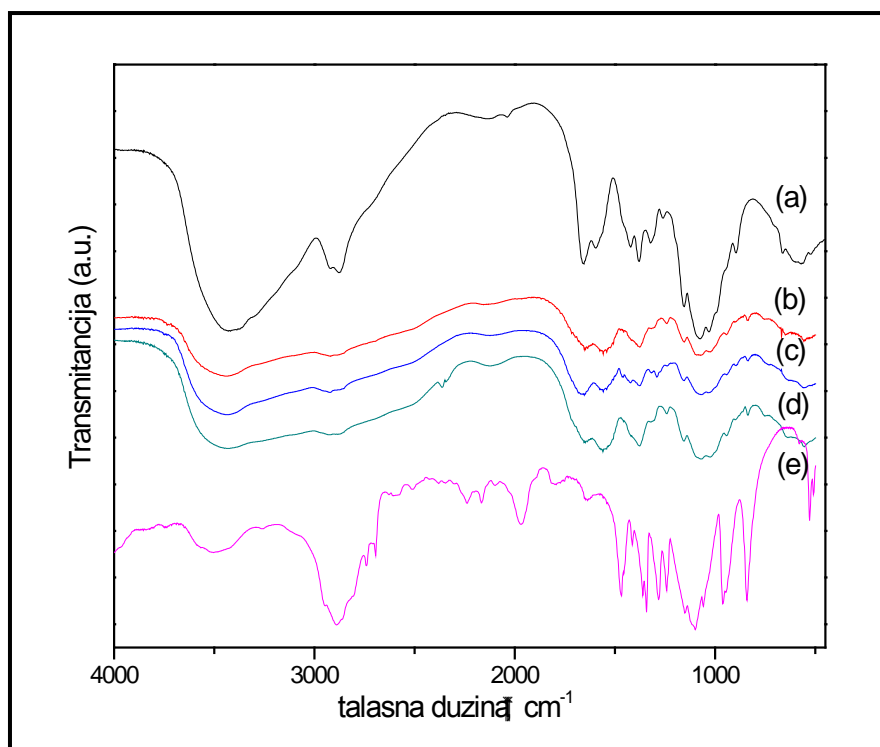
10.4. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama

Analiza FT-IR spektroskopijom se često koristi kako bi se utvrdile interakcije do kojih dolazi između hitozana i interpenetranata. Način uspostavljanja vodoničnih veza između hitozana i interpenetranata može biti veoma složen²⁴⁵, jer hitozan poseduje nekoliko grupa koje mogu da obrazuju vodonične veze. Kao što se može videti iz njihove hemijske strukture (slike 5.1, 5.8 i 5.9), amino, zaostale amido grupe nakon deacetilacije i hidroksilne grupe hitozana, mogu da formiraju vodonične veze sa amido grupom PVP-a, odnosno etarskom i krajnjom hidroksilnom grupom PEG-a. Iako su vodonične veze koje potiču od amino i hidroksilnih grupa jače nego one koje potiču od amido grupa, u oblasti talasnih dužina od 3000-3600 cm^{-1} dolazi do preklapanja O-H i N-H veza istežanja u hitozanu. Zbog toga je vrlo često teško uočiti ove promene nakon formiranja semi-IPM. Međutim, potvrda o uspostavljanju vodoničnih veza se može objasniti promenom u amidnoj vezi²⁴⁵.

Slike 10.9 i 10.10 prikazuju FT-IR spektre čistog hitozana i semi-IPM sa PEG i PVP. Čist hitozan pokazuje apsorpcione veze na 1655 i 1074 cm^{-1} , koje potiču od istežanja amidne i C-O veze. Amidna veza PVP pokazuje pik na 1653 cm^{-1} , pri čemu je on pomeren ka nižim talasnim dužinama u poređenju sa karbonilnom vezom u spektru hitozana. U svim spektrima sintetisanih semi-IPM sa PVP-om javlja se pik na 1648 cm^{-1} , što ukazuje na postojanje interakcija između hitozana i PVP-a. Najverovatnije je da ove interakcije potiču od amino grupa hitozana i karbonilnih grupa PVP-a. Poređenjem inteziteta pikova na 1280 cm^{-1} (karakterističan pik za PVP), slika 10.9 (b) i (d) može se zaključiti da se on povećava sa dodatkom PVP-a ukazujući na jačanje interakcija između PVP-a i hitozana. Pikovi na ovoj talasnoj dužini pokazuju i da su ove interakcije dovoljno jake kako ne bi bile uništene dejstvom pufera. Za razliku od PVP-a, PEG nema amidnu vezu. Informacije o vodoničnim interakcijama mogu se dobiti iz promene amidne veze samog hitozana. Pik amidne veze hitozana je pomeren ka nižim talasnim brojevima nakon sinteze semi-IPM sa PEG-om.



Slika 10.9. FT-IR spektar: (a) Ch; (b) sIPM VPI-1; (c) sIPM VPI-4; (d) sIPM VP11-5 (e) PVP.



Slika 10.10. FT-IR spektrar: (a) Ch; (b) sIPM EGI-1; (c) sIPM EGI-4; (d) sIPM EGII-5 (e) PEG.

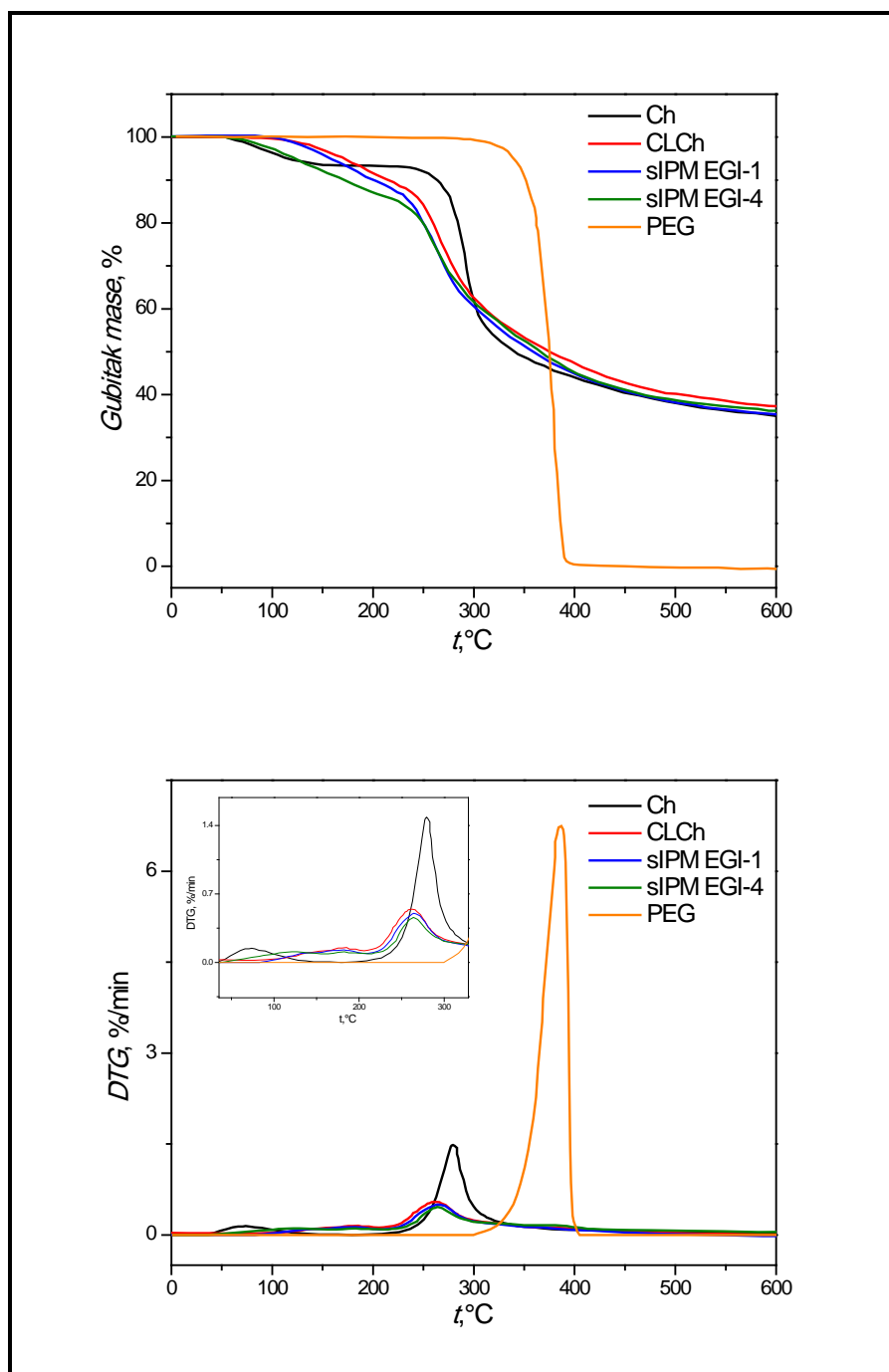
Pomeranje ka nižim vrednostima talasne dužine amidne veze hitozana pripisuje se njegovim interakcijama sa PEG-om. Pikovi na 1097 cm^{-1} u spektru PEG potiču od C-O istezanja. U semi-IPM sa PEG-om ovaj pik se pomera ka nižim vrednostima talasnih dužina (na oko 1070 cm^{-1}), slike 9.10 (b), (c) i (d), redom. Karakteristični pikovi za PEG na 1242 i 1281 cm^{-1} u spektrima semi-IPM sa PEG-om su veoma slabog intenziteta što može da ukaže na mogućnost migracije PEG iz hidrogelova. Na kraju se može zaključiti da su interakcije u hidrogelovima između hitozana i PVP mnogo jače nego interakcije između hitozana i PEG.

10.5. Termička analiza

Na Slici 10.11 i 10.12 su prikazane TG i DTG krive za čist hitozan (Ch), čist poli(etilen glikol), čist poli(vinil pirolidon), umreženi hitozan (CLCh) i semi-IPM hitozana i interpenetrirana PEG-a i PVP-a. Čist PEG pokazuje bolju termičku stabilnost od hitozana. Značajan gubitak mase se uočava iznad 300°C sa DTG maksimumom na 390°C kada dolazi do razgradnje osnovnog lanca polimera. Termička degradacija hitozana se odvija u dva stupnja. Prvi stupanj počinje na 60°C i završava se na 160°C uz gubitak mase od 10%, što je posledica gubitka vode. Druga faza počinje na 220°C i dostiže maksimum na 360°C , sa gubitkom mase od 52,5%. Uočeno ponašanje je posledica degradacije (termičke i oksidativne) hitozana, isparavanja i eliminacije isparljivih proizvoda. Prema literaturi (Nieto et al., 1991), piroliza polisaharida počinje nasumičnim kidanjem glikozidnih veza, a praćena je daljom degradacijom i formiranjem sirćetne kiseline, buterne kiseline kao i serije nižih masnih kiselina, gde su C2, C3 i C6 kiseline dominantne.

Kako se sa slike 10.11 može videti, degradacija semi-IPM sa PEG-om se odvija u dva stupnja. Prva faza degradacije potiče od gubitka vode, ali se javljaju razlike u DTG dijagramima-pozicija pika i površina ispod pika. Polisaharidi imaju veliki afinitet prema vodi

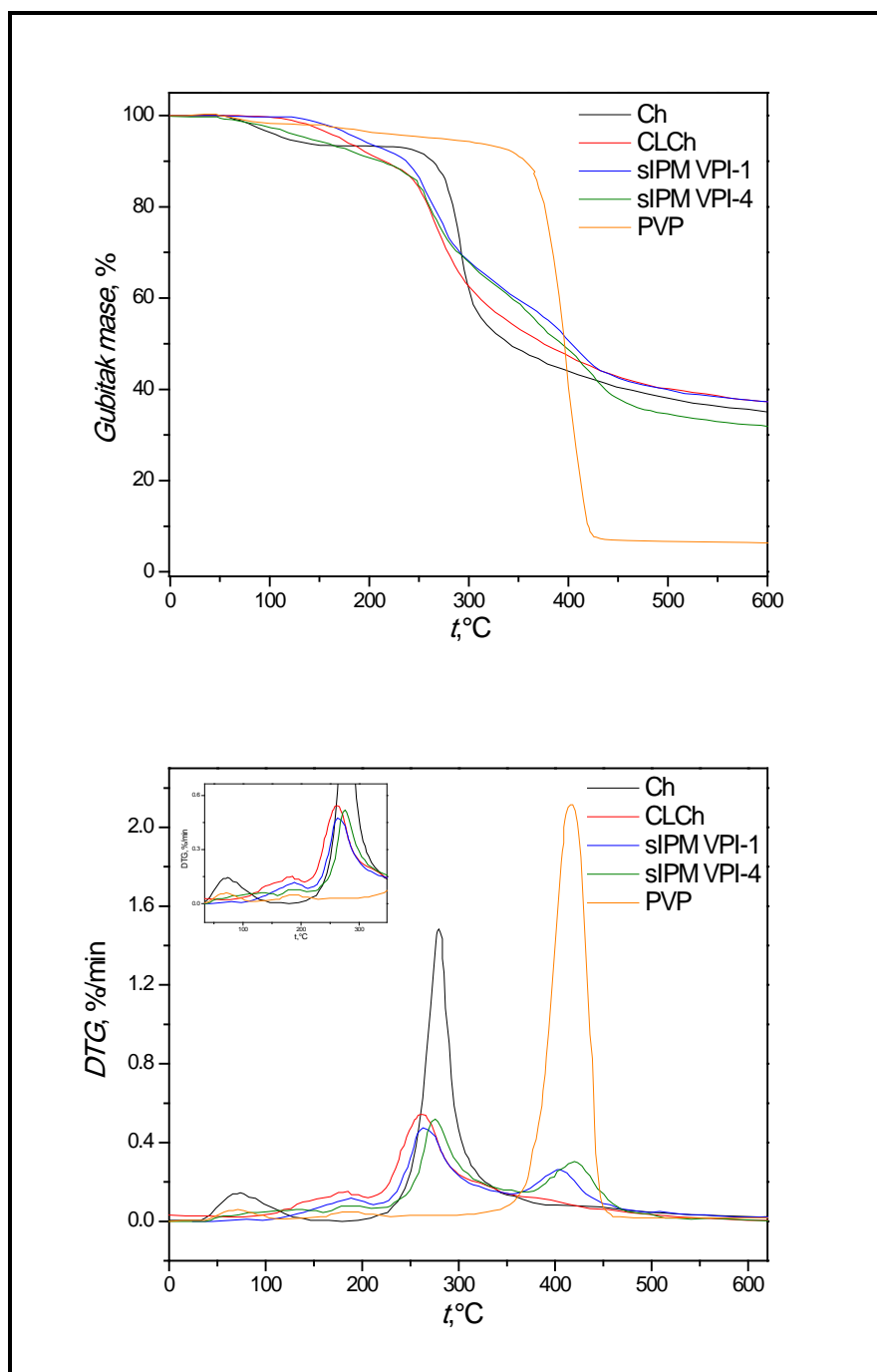
i zbog toga mogu lako da hidratišu dajući neuređenu strukturu makromolekula. Kao što je poznato, hidratacija ovih polisaharida zavisi od primarne i nadmolekulske strukture. Usled toga razlike u poziciji pika i površini ispod pika zavise od fizičkih i molekularskih promena izazvanih umrežavanjem i dodatkom PEG-a. Druga faza degradacije (slika 10.11) pokazuje da sa dodatkom PEG-a dolazi do pomeranja maksimuma na DTG dijagramima ka višim temperaturama, što je posledica povećanja termičke stabilnosti.



Slika 10.11. TG i DTG krive uzoraka Ch, CLCh, sIPM EGI-1, sIPM EGI-4 i PEG-a.

Generalno, sa povećanjem količine glutar aldehida dolazi do povećanja termičke stabilnosti, jer se temperatura degradacije pomera ka višim temperaturama usled stvaranja novih kovalentnih veza. Međutim, DTG krive pokazuju da degradacija umreženih semi-IPM

hitozana (CLCh, sIPM EGI-1, sIPM EGI-4) počinje na nižim temperaturama i da su manje termički stabilni u odnosu na čist hitozan. Uočeno ponašanje je najverovatnije posledica prisustva itakonske kiseline koja je prisutna u ekvimolarnom odnosu sa hitozanom i za njega vezana preko vodoničnih veza. S obzirom da je itakonska kiselina termički manje stabilna u odnosu na Ch i PEG, njeno prisustvo smanjuje termičku stabilnost semi-IPM (slika 10.11).



Slika 10.12. TG i DTG krive uzoraka Ch, CLCh, sIPM VPI-1, sIPM VPI-4 i PVP-a.

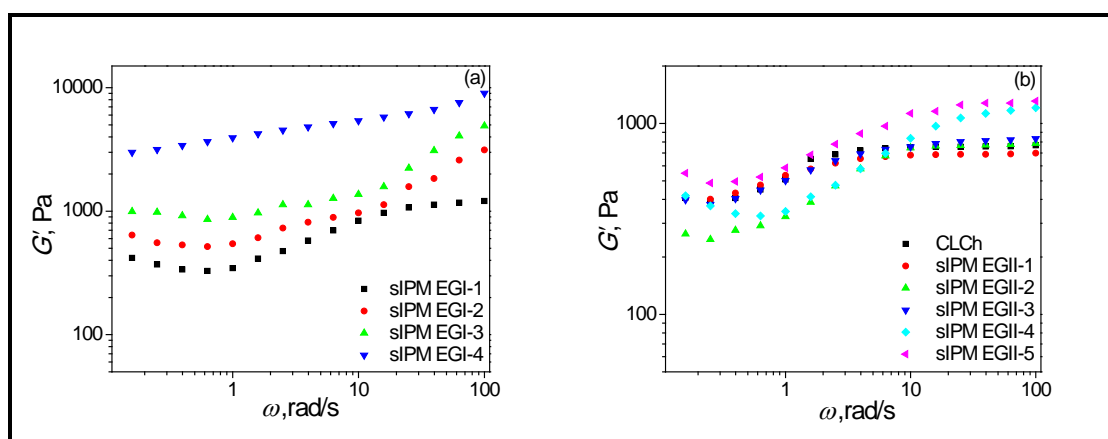
Poli(N-vinil-2-pirolidon) je termički stabilniji polimer u poređenju sa poli(etilen glikolom) i hitozanom što se može videti sa slika 10.11 i 10.12. Gubitak mase počinje na 350 °C, sa maksimumom na 420 °C (DTG kriva). Za razliku od semi-IPM sa PEG-om degradacija uzoraka semi-IPM sa PVP-om se odvija u tri stupnja. Prva faza degradacije takođe potiče od

gubitka vode, pri čemu se i ovde javljaju razlike u DTG dijagramima-pozicija pika i površina ispod pika. U drugoj fazi degradacije dolazi do pomeranja maksimuma na DTG dijagramima ka višim temperaturama usled dodatka PVP-a, što je posledica povećanja termičke stabilnosti. U trećoj fazi dolazi do degradacije PVP-a koji se nalazi inkorporiran u semi-IPM PVP-a. Kao i kod semi-IPM sa PEG-om sa porastom stepena umreženosti dolazi do povećanja termičke stabilnosti. Poređenjem slika 10.11 i 10.12 može se zaključiti da su semi-IPM sa PVP-om termički stabilnije u odnosu na semi-IPM sa PEG-om.

10.6. Mehanička svojstva

Kao što je rečeno ranije, hidrogelovi sa hitozanom imaju veoma dobra svojstva kao što su biokompatibilnost i biodegradabilnost, ali nemaju baš zadovoljavajuća mehanička svojstva. Međutim, da bi ovi hidrogelovi bili pogodni za primenu kao biomaterijali neophodno je poboljšati njihova mehanička svojstva. U ovom radu je ispitivan uticaj obrazovanja semi-IPM hitozana sa PEG-om i PVP-om, kao i promene koncentracije umreživača na mehanička svojstva hidrogelova sa hitozanom. Pri ispitivanju mehaničkih svojstava semi-IPM praćena je zavisnost modula sačuvane energije u funkciji frekvencije (ω) na 25 °C, pri oscilatornom naponu na smicanje. Na slikama 10.13 i 10.14 prikazane su zavisnosti $\log G'$ vs. $\log \omega$ za semi-IPM sa PEG-om i PVP-om bubrene do ravnoteže u puferu pH=2,2.

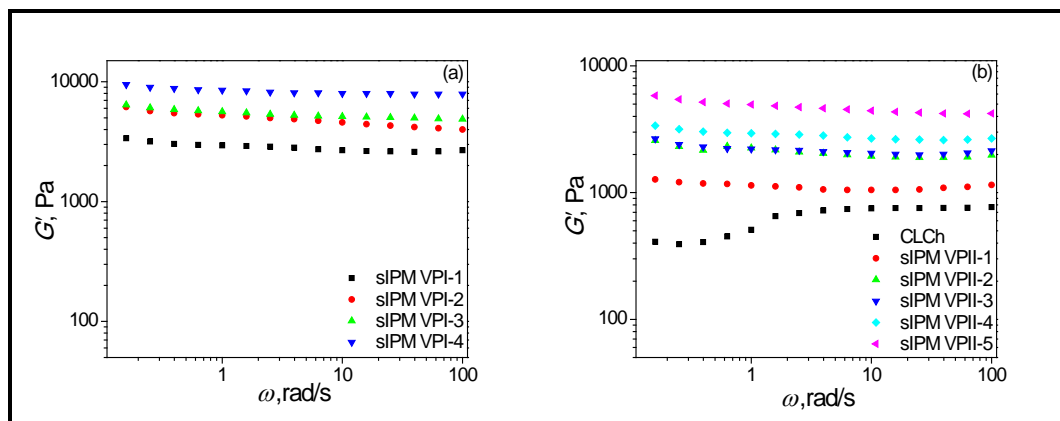
Modul sačuvane energije raste sa povećavanjem koncentracije umreživača u obe serije, sIPM EGI i sIPM VPI, što je i očekivano. G' za seriju sIPM VPI ne zavisi od frekvencije bez obzira na koncentraciju umreživača, dok za seriju sIPM EGI važi obrnuto. Najnižu vrednost za G' imaju uzorci sIPM EGI-1 i sIPM VPI-1 koji dostižu najveći stepen bubrenja. Ovo je u skladu sa rezultatima bubrenja. Veće vrednosti modula sačuvane energije su uočene kod uzoraka koji imaju niži stepen bubrenja.



Slika 10.13. Modul sačuvane energije u zavisnosti od frekvencije za semi-IPM nabubrela do ravnoteže: a) uticaj koncentracije umreživača, b) uticaj sadržaja PEG u semi-IPM.

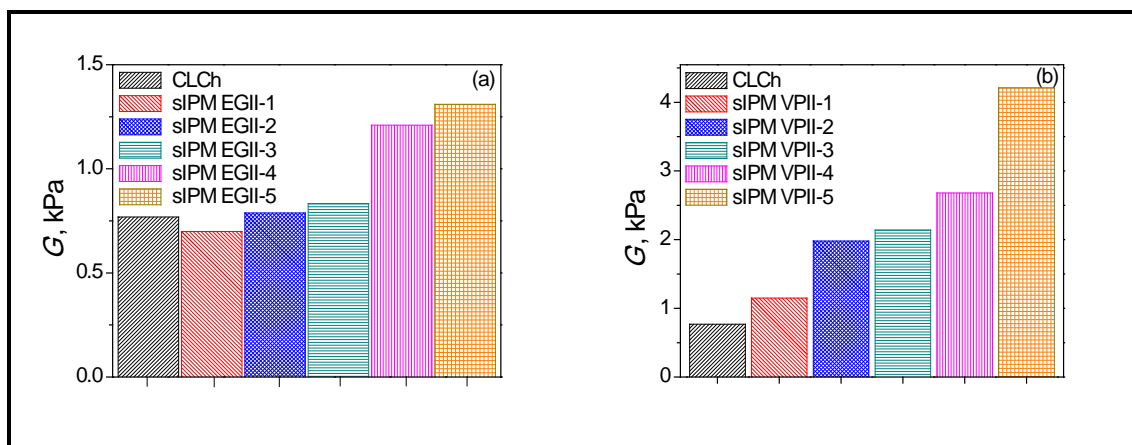
Dalje, vrednosti G' zavise i od vrste i od sadržaja interpenetranta. Dodatkom PVP-a u hidrogelove hitozana dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava za sve ispitivane sastave. U slučaju semi-IPM sa PEG-om bolja mehanička svojstva su dobijena za uzorke čiji je maseni odnos PEG/Ch veći od 0,75:1, dok najbolja mehanička svojstva ima uzorak sIPM EGII-5.

Za niže sadržaje PEG-a mehanička svojstva se pogoršavaju. Ovo pokazuje da se PEG ponaša kao plastifikator ukoliko je odnos PEG/Ch manji od 1,5:1.



Slika 10.14. Modul sačuvane energije u zavisnosti od frekvencije za semi-IPM nabubrele do ravnoteže: a) uticaj koncentracije umreživača, b) uticaj sadržaja PVP u semi-IPM.

Na slici 10.15 prikazana je zavisnost modula sačuvane energije u zavisnosti od sadržaja interpenetranta pri frekvenciji od $\omega=100$ rad/s. Poređenjem uzoraka semi-IPM sa PEG-om i PVP-om može se zaključiti da su mehanička svojstva daleko bolja u uzorcima u kojima je korišćen PVP kao interpenetrant. Jedno od mogućih objašnjenja je da su interakcije između hitozana i PVP-a mnogo jače nego interakcije između hitozana i PEG-a, što je potvrđeno i FT-IR analizom. Stepenn bubrenja semi-IPM se nije mnogo promenio i na taj način su dobijeni hidrogelovi koji dovoljno bubre i istovremeno imaju dobra mehanička svojstva, što ih čini pogodnim za određene primene u farmaciji i medicini.



Slika 10.15. Modul sačuvane energije u zavisnosti od sadržaja interpenetranta: (a) PEG, (b) PVP pri frekvenciji od $\omega=100$ rad/s.

10.7. Zaključak

U ovom odeljku je prikazana sinteza semi-interpenetrirajućih mreža hitozana sa poli(etilen glikolom) i poli(N-vinil-2-pirolidonom), kao interpenetrantima. Tokom sinteze variran je sastav i stepen umreženja. Ispitana je kinetika bubrenja dobijenih semi-IPM, morfologija, termička i mehanička svojstva.

Rezultati ispitivanja su pokazali da bubrenje semi-IPM zavisi od pH vrednosti rastvora što je posledica prisustva amino grupa u hitozanu. Pri niskim pH vrednostima amino

grupe su jonizovane i pospešuju bubrenje, a pri pH vrednostima iznad pK_a hitozana su u nejonizovanom obliku i smanjuju stepen bubrenja. Utvrđeno je da koncentracija umreživača značajno utiče na stepen bubrenja semi-IPM bez obzira na vrstu ugrađenog interpenetranta i da stepen bubrenja opada sa porastom stepena umreženja.

Sadržaj PEG u semi-IPM značajno utiče na bubrenje ispitivanih hidrogelova. Pri porastu sadržaja PEG do odnosa PEG/Ch=0,75:1 ravnotežni stepen bubrenja opada što je posledica uspostavljanja vodoničnih veza. Vodonične veze se mogu uspostaviti između amino ($-NH_2$) i OH grupa hitozana i krajnjih hidroksilnih grupa ($-OH$) i etarskih grupa ($-O-$) PEG-a. S druge strane, semi-IPM hitozana i PVP-a ne pokazuju značajnu promenu stepena bubrenja sa promenom sadržaja PVP.

Na osnovu vrednosti difuzionog eksponenta određen je mehanizam transporta tečnosti u sintetisane semi-IPM. Za semi-IPM EGI je uočeno da je difuzioni eksponent za sve uzorke manji od 0,5 i da opada sa porastom stepena umreženja. Semi-IPM VPI pokazuju isti trend kao i hidrogelovi iz serije semi-IPM EGI. To ukazuje da transport tečnosti kroz hidrogel kontroliše difuzija po Fickovom zakonu. Dodatak PEG-a u hidrogel hitozana smanjuje vrednost difuzionog eksponenta, odnosno proces bubrenja je kontrolisan difuzijom. Kod hidrogelova hitozana sa PVP-om (semi-IPM VPII) uočeno je da je difuzioni eksponent n veći od 0,5 što ukazuje da je bubrenje kontrolisano i difuzijom vode i relaksacijom polimernih lanaca.

SEM analiza je pokazala da sintetisane semi-IPM imaju poroznu strukturu, a prema veličini pora se mogu klasifikovati kao superporozne.

Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da na termičku stabilnost semi-IPM utiče stepen umreženja, dodatak i vrsta interpenetranta. Termička degradacija uzoraka semi-IPM sa PEG-om se odvija u dva stupnja, dok se termička degradacija uzoraka semi-IPM sa PVP-om odvija u tri stupnja pri čemu su one manje termički stabilne u odnosu na čist hitozan. Generalno, sa povećanjem količine glutar aldehida dolazi do povećanja termičke stabilnosti semi-IPM bez obzira na vrstu interpenetranta. Utvrđeno je da se sa dodatkom interpenetranta povećava termička stabilnost semi-IPM u odnosu na čist hidrogel hitozana. Termička analiza je pokazala da na termičku stabilnost semi-IPM utiče vrsta interpenetranta, kao i da su semi-IPM sa PVP-om termički stabilnije u odnosu na semi-IPM sa PEG-om.

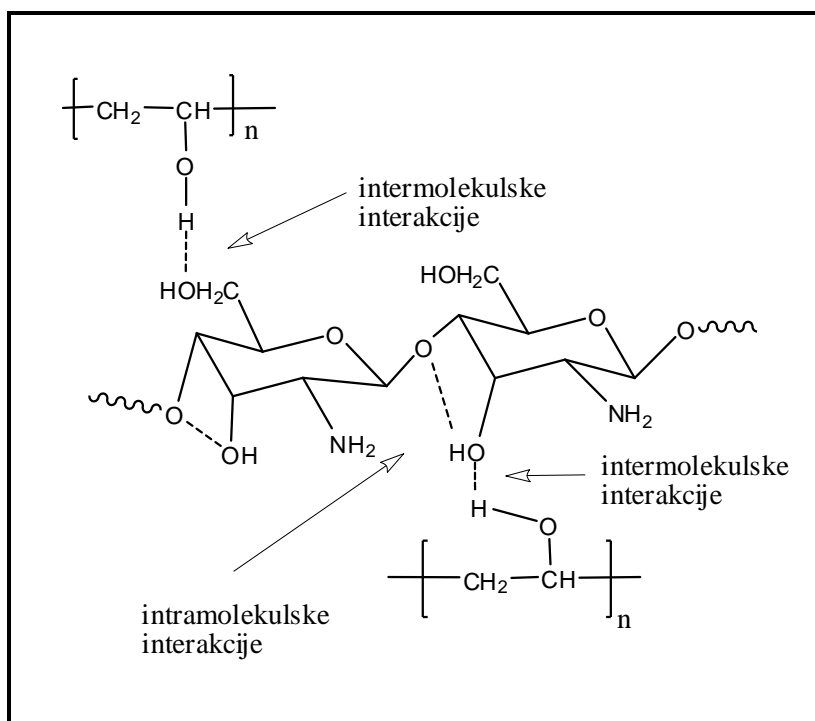
Poređenjem vrednosti za modul sačuvane energije, G' , za semi-IPM sa PEG-om i semi-IPM sa PVP-om pri ravnotežnom bubrenju, utvrđeno je da vrsta, sadržaj interpenetranta i stepen umreženja utiču na vrednost G' . Modul sačuvane energije se povećava sa povećavanjem koncentracije umreživača. Hidrogelovi koji sadrže PEG imaju G' vrednosti koje su oko 5-10 puta manje od G' hidrogelova sa PVP-om.

FT-IR analizom je pokazano moguće obrazovanje vodoničnih veza između hitozana i interpenetranta. Utvrđeno je da su interakcije između hitozana i PVP mnogo jače nego interakcije između hitozana i PEG.

Dodatkom interpenetranta poboljšana su mehanička svojstva hidrogelova hitozana, ali to nije bilo dovoljno za njihovu višekratnu upotrebu kao potencijalnog sorbenta za uklanjanje metala iz vodenih rastvora. Zbog toga su u daljem radu izvedene nove sinteze hidrogelova hitozana sa poli(vinil alkoholom) i na taj način dobijene hibridne polimerne mreže.

11. HIBRIDNE POLIMERNE MREŽE HITOZANA I POLI(VINIL ALKOHOLA)

U dosadašnjim istraživanjima pokazano je da hitozan u kombinaciji sa poli(vinil alkoholom) ima dobra mehanička i hemijska svojstva. Poboljšana svojstva Ch/PVA su posledica intermolekulskih interakcija (primarne OH grupe hitozana i OH grupe PVA) i intramolekulskih vodoničnih veza (sekundarne OH grupe i kiseonika iz etarske grupe hitozana) između hitozana i PVA. Moguće interakcije između hitozana i PVA su prikazane na slici 11.1.



Slika 11.1. Interakcije između hitozana i PVA.

Izvedena je sinteza hibridnih polimernih mreža (HPM) hitozana i PVA u cilju poboljšanja mehaničkih svojstava hidrogelova na bazi hitozana, sa odgovarajućim stepenom bubrenja. Za razliku od dosadašnjih istraživanja u kojima su za rastvaranje hitozana korišćene monokarbonske ili neorganske kiseline, u ovom radu je itakonska kiselina upotrebljena kao rastvarač za hitozan. U kiseloj sredini dve COO^- grupe itakonske kiseline stupaju u interakciju sa $-\text{NH}_3^+$ grupama hitozana, formirajući jonsko umrežavanje između molekula hitozana. Ovakvo jonsko umreženje sa dikarboksilnom kiselinom dovodi do poboljšavanja mehaničkih svojstava hidrogelova hitozana. Hibridne polimerne mreže su dobijene kovalentnim umrežavanjem PVA sa kompleksom hitozan/IA, pomoću glutar aldehida. Na taj način je dobijen novi materijal u kome je jedan deo molekula hitozana jonski umrežen sa itakonskom kiselinom, a drugi deo kovalentno povezan sa sintetičkim polimerom (PVA). Kako bi se odredio optimalni sastav HPM koji daje odgovarajući stepen bubrenja i dobra mehanička svojstva, ispitan je uticaj pH medijuma za bubrenje, koncentracije umreživača (HPM-I) i sadržaja PVA (HPM-II). Da bi se ispitala termička svojstva, struktura i morfologija, dobijene HPM su karakterisane pomoću DSC, TGA, FT-IR, XRD i SEM.

Dve serije hibridnih polimernih mreža hitozana i PVA su sintetisane polikondenzacijom sa glutar aldehidom, na 37 °C tokom 72 h. U prvoj seriji (HPM I) odnos hitozan/PVA je bio 1:1 pri čemu je varirana koncentracija umreživača od 4 do 20 mas%. U drugoj seriji (HPM II), koncentracija umreživača je bila konstantna (4mas%), a odnos hitozan/PVA je variran u sledećim odnosima: 1:0 (CLCh), 1:0,25; 1:0,5; 1:0,75; 1:1,0 i 1:1,5 (tabele 6.4 i 6.5).

11.1. Određivanje sadržaja itakonske kiseline u hidrogelu

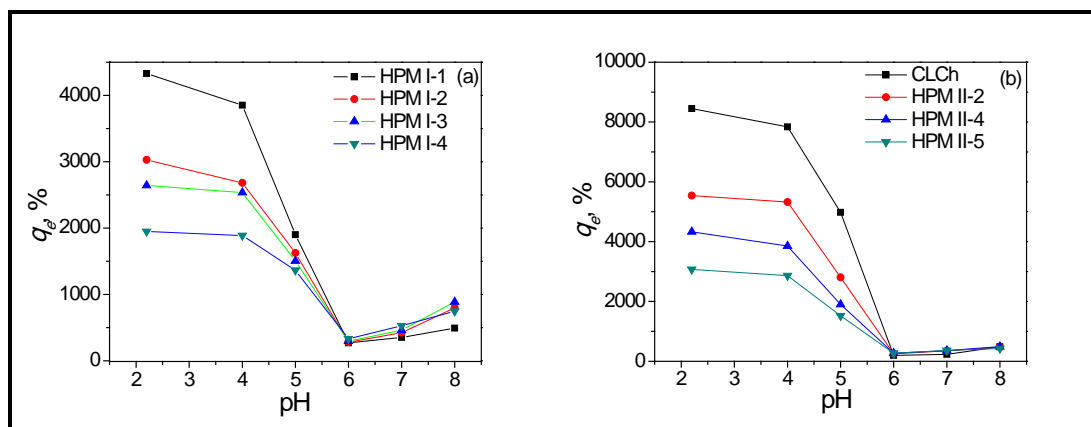
Sadržaj inkorporirane itakonske kiseline u hidrogelu određen je potenciometrijskom titracijom neproreagovalih materija ekstrahovanih iz hidrogelova nakon sinteze. Sadržaj hitozana je bio konstantan, $10,2 \times 10^4$ mol, dok je sadržaj itakonske kiseline u čistom hidrogelu hitozana bio $10,2 \times 10^4$ mol, a u slučaju HPM, obe serije, $11,5 \times 10^4$ mol. Na osnovu toga može se zaključiti da se između IA i hitozana formira ekvimolarni kompleks koji je rastvoran u vodenoj sredini, za razliku od kompleksa Ch/poli(itakonska kiselina) koji je nerastvoran.

11.2. Ispitivanje bubrenja HPM

11.2.1. Uticaj pH medijuma

Kako bi se ispitao uticaj pH vrednosti rastvora kao spoljašnjeg faktora, bubrenje uzoraka praćeno je na 25 °C u rastvorima različitih pH vrednosti: 2,2; 4,0; 5,0; 6,0; 6,8 i 8,0. Na slici 11.2. je prikazan uticaj koncentracije umreživača i sadržaja PVA na sposobnost apsorpcije pufera.

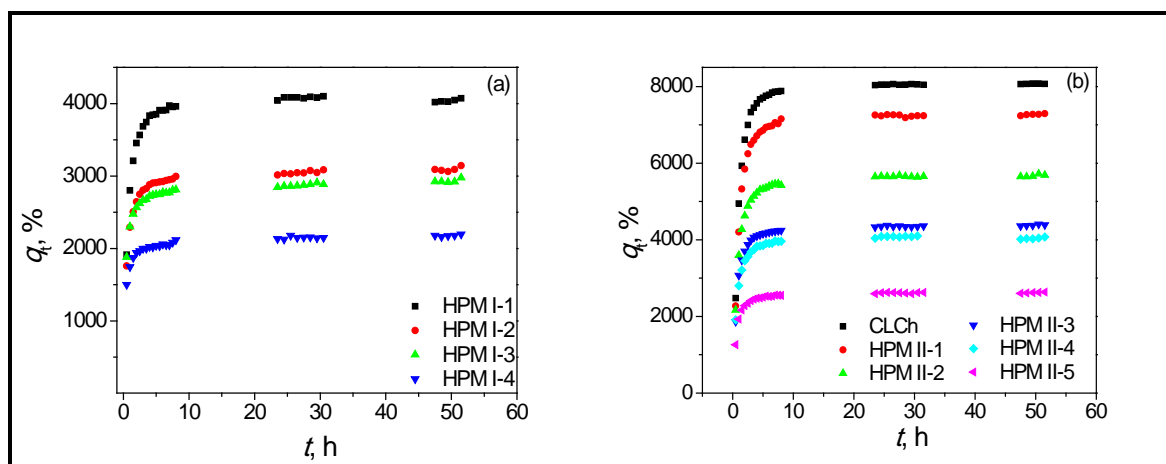
Kao što se može videti sa slike, ravnotežni stepen bubrenja opada sa porastom pH vrednosti medijuma za bubrenja za obe serije, HPM I i HPM II. Uočeno ponašanje je posledica prisustva protonovanih amino grupa hitozana na nižim pH vrednostima, koje dovode do odbijanja istoimenog naelektrisanja i porasta stepena bubrenja. S druge strane, inkorporiranjem PVA, kao i variranjem njegovog sadržaja, menja se hidrofilitet hidrogelova, a sa tim i stepen bubrenja. Na taj način je omogućeno kontrolisano bubrenje HPM koje je osetljivo na promenu pH i na vrstu jona.



Slika 11.2. Ravnotežni stepen bubrenja u zavisnosti od pH vrednosti rastvora za HPM mreže hitozana i poli(vinil alkohola): (a) uticaj koncentracije umreživača (b) uticaj sadržaja poli(vinil alkohola).

11.2.2. Uticaj koncentracije umreživača i sadržaja PVA

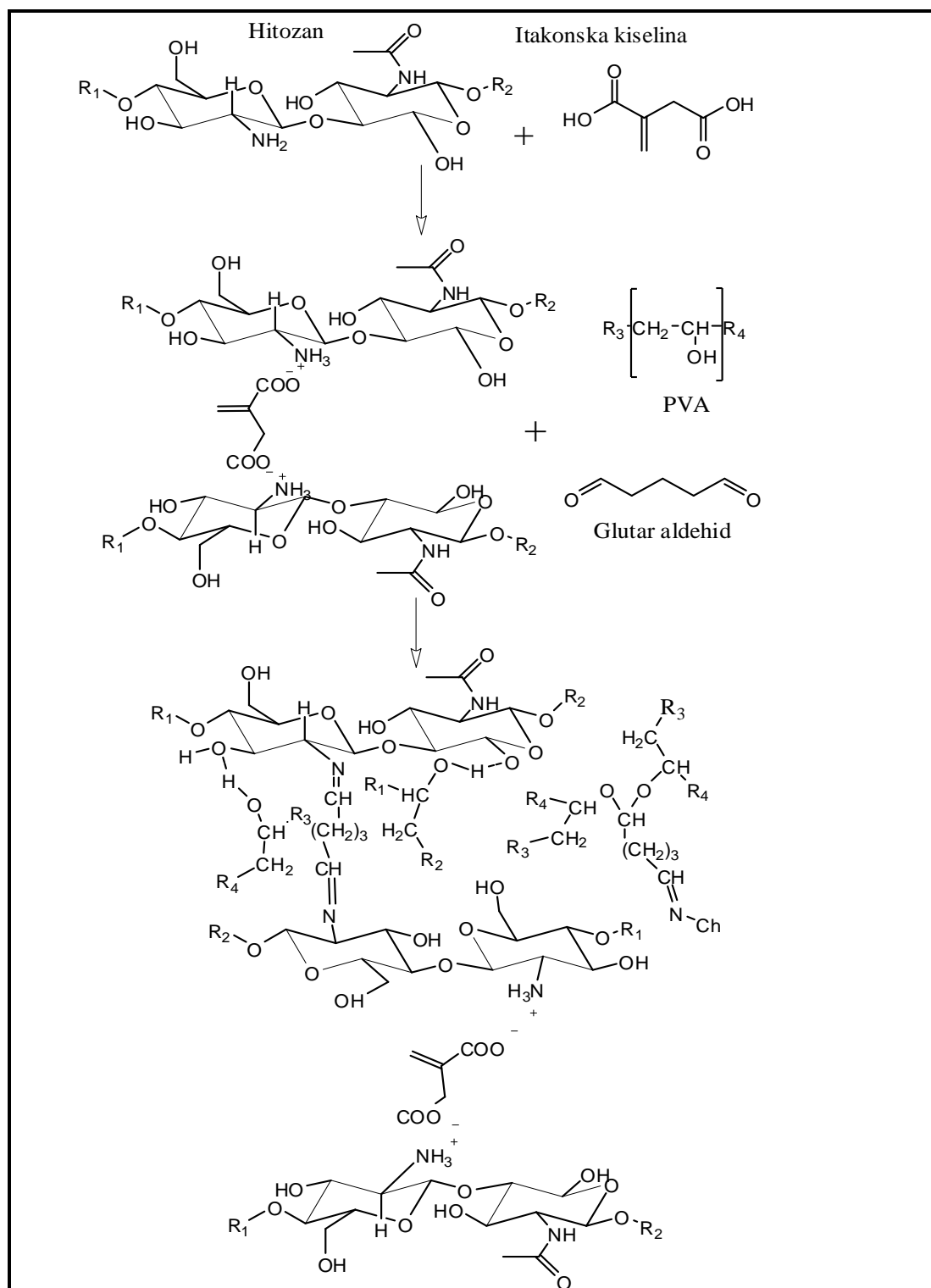
Ravnotežni stepen bubrenja za sve uzorke (tabele 10.1 i 10.2) je veći nego kod većine rezultata objavljenih za q_e hidrogelova na bazi hitozana. Velike vrednosti q_e su posledica velike hidrofилnosti PVA, kao i obrazovanih jonskih umreženja između hitozana i itakonske kiseline. Molekul itakonske kiseline ima dve karboksilne grupe koje mogu da stupe u interakcije sa amino grupama iz različitih lanaca molekula hitozana i da uspostave jonska umreženja. Monokarboksilne kiseline, npr. sirćetna ili HCl koje se najviše koriste za rastvaranje Ch, ne mogu da učestvuju u reakcijama umrežavanja hitozana. Zbog prisustva itakonske kiseline, inkorporirane u HPM, umrežavanje sa glutar aldehydom se dešava u manjoj meri nego u slučaju kada se upotrebljavaju monokarboksilne kiseline, usled sternih smetnji koje zaklanjaju neke od OH grupa hitozana i na taj način ih čine manje dostupnim.



Slika 11.3. Stepen bubrenja u funkciji vremena: (a) uticaj koncentracije umreživača (b) uticaj sadržaja PVA na stepen bubrenja.

Stepen bubrenja za seriju HPM I u rastvoru pH vrednosti 2,2 na 25 °C je prikazana na slici 11.3(a). Kao što je i očekivano, ravnotežni stepen bubrenja je obrnuto proporcionalan koncentraciji glutar aldehyda. Povećavanjem koncentracije glutar aldehyda od 4 do 20 mas%, raste stepen umreženja, a ravnotežni stepen bubrenja opada sa 40,4 na 21,8 (tabela 11.1). Niži stepeni bubrenja su posledica veće gustine mreže, manje fleksibilnosti mreže i redukovane slobodne zapremine između polimernih lanaca.

Stepen bubrenja za seriju HPM II je prikazan na slici 11.3(b), dok su vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja date u tabeli 11.2. Iz prikazanih rezultata utvrđeno je da se stepen bubrenja smanjuje sa povećanjem sadržaja PVA. Pri većem sadržaju PVA, pored umrežavanja sa glutar aldehydom, dolazi do formiranja intermolekulskih kovalentnih veza i vodoničnih veza između hitozana i PVA (slika 11.4) što smanjuje hidrofилnost HPM mreže i veličinu pora.



Slika 11.4. Umrežavanje PVA i hitozan/IA kompleksa sa GA.

Tabela 11.1. Uticaj stepena umreženja na parametre mreže, serija HPM I.

Uzorak	$M_c \cdot 10^{-3}, \text{g mol}^{-1}$	$V_c \cdot 10^{-19}, \text{mol cm}^{-3}$	$\xi, \mu\text{m}$	χ	q_e
HPM I-1	13,6	5,30	228,0	0,507	40,4
HPM I-2	7,18	9,45	173,7	0,509	30,5
HPM I-3	6,74	10,1	168,4	0,510	29,3
HPM I-4	6,20	12,8	157,1	0,512	21,8

Na osnovu proračunatih vrednosti parametara mreže uočeno je da sa porastom stepena umreženja i sadržaja PVA molska masa između dve tačke umreženja (M_c) i veličina pora opadaju, a efektivna gustina umreženja raste (tabele 11.1 i 11.2). Veći stepen umreženja smanjuje stepen bubrenja što se ogleda i u vrednosti parametra interakcije polimer- rastvarač koji raste sa porastom stepena umreženja i sadržaja PVA.

Tabela 11.2. Uticaj sadržaja PVA na parametre mreže, serija HPM II.

<i>Uzorak</i>	$M_c \cdot 10^{-4}$, g mol ⁻¹	$V_e \cdot 10^{-19}$, mol cm ⁻³	ξ , μ m	χ	q_e
CLCh	7,10	1,22	461,3	0,503	80,7
HPM II-1	4,01	1,86	366,5	0,504	72,8
HPM II-2	2,63	2,83	304,0	0,505	56,8
HPM II-3	1,82	4,20	256,5	0,506	43,9
HPM II-4	1,36	5,30	228,0	0,507	40,4
HPM II-5	0,66	10,9	164,8	0,511	26,2

Prema izračunatim vrednostima za veličinu pora, ispitivani hidrogelovi se mogu klasifikovati kao superporozni.

11.3. Kinetika bubrenja HPM

Kinetički parametri procesa bubrenja HPM prikazani su u tabelama 11.3 i 11.4. Vrednost difuzionog eksponenta za seriju HPM I je manja od 0,5 i opada sa porastom koncentracije umreživača, što ukazuje da transport pufera kroz hidrogel kontroliše difuzija po Fickovom zakonu.

Tabela 11.3. Kinetički parametri bubrenja, serija HPM I.

<i>Uzorak</i>	$k \cdot 10^3$, min ^{-1/2}	n	R^2	$D \cdot 10^7$, cm ² min ⁻¹
HPM I-1	10,8	0,45	0,9613	1,506
HPM I-2	11,6	0,29	0,9560	1,753
HPM I-3	12,5	0,25	0,9692	2,014
HPM I-4	13,0	0,20	0,9841	2,198

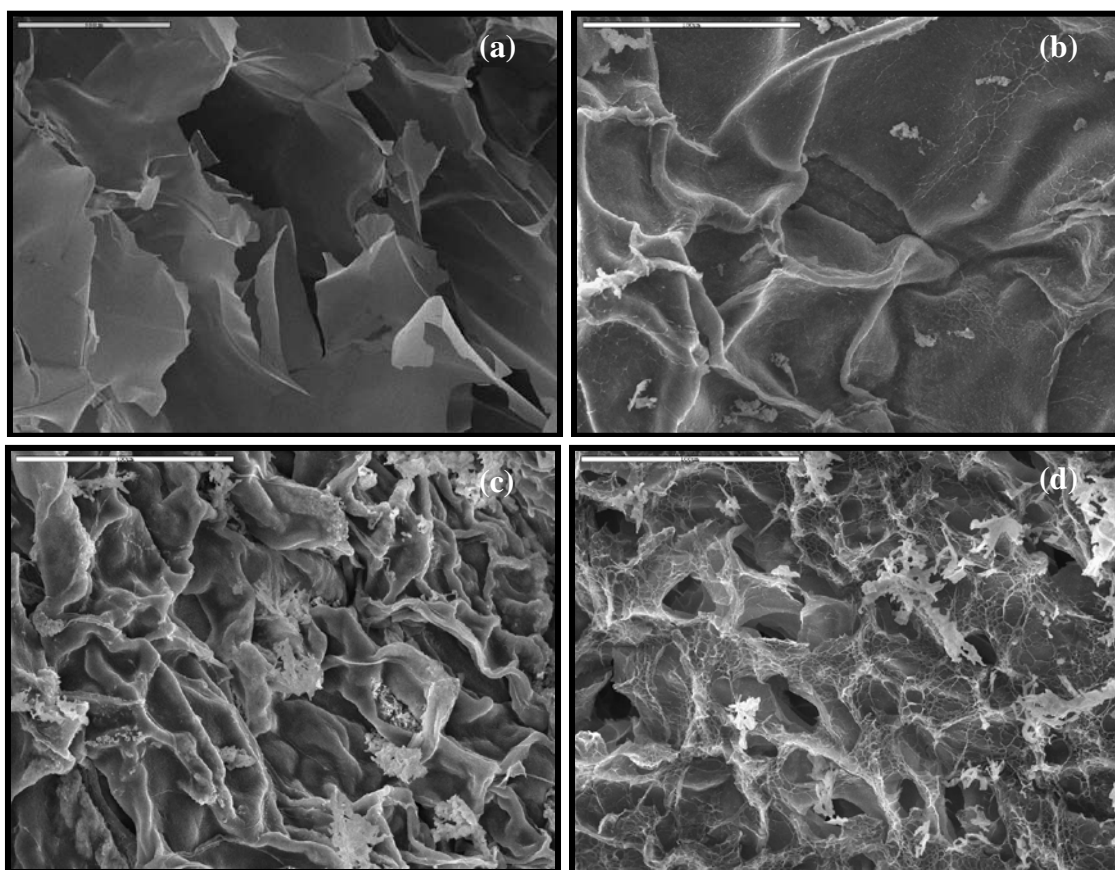
Kako se iz tabele 11.4. može videti, sa porastom sadržaja PVA smanjuje se vrednost difuzionog eksponenta. Difuzioni eksponent za CLCh kao i za uzorke HPN II-1, HPN II-5 i HPN II-3 je veći od 0,5 što ukazuje da je bubrenje kontrolisano i difuzijom i relaksacijom polimernih lanaca. HPN II-4 i HPN II-5 imaju vrednosti za n manje od 0,5 tako da transport vode kroz hidrogel kontroliše difuzija po Fickovom zakonu.

Tabela 11.4. Kinetički parametri bubrenja, serija HPM II.

<i>Uzorak</i>	$k \cdot 10^3$, min ^{-1/2}	n	R^2	$D \cdot 10^7$, cm ² min ⁻¹
CLCh	9,21	0,73	0,9691	2,582
HPM II-1	8,73	0,72	0,9556	0,988
HPM II-2	9,64	0,58	0,9478	1,203
HPM II-3	10,4	0,52	0,9827	1,406
HPM II-4	10,8	0,45	0,9613	1,506
HPM II-5	11,1	0,46	0,9812	1,583

11.4. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom

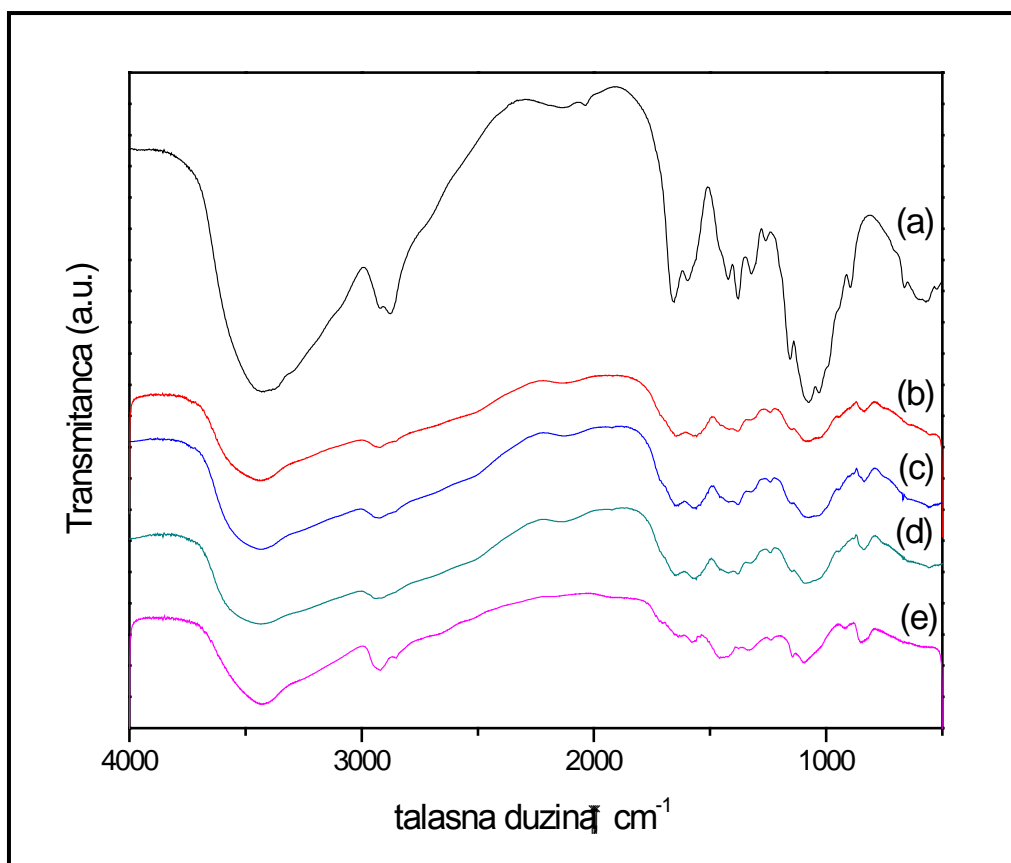
Uticaj sadržaja PVA i stepena umreženja na morfologiju HPM ispitana je SEM analizom, a dobijene mikrografije su prikazane na slici 10.5 (a–d). Rezultati SEM analize jasno pokazuju da sadržaj PVA i stepen umreženja utiču na veličinu pora. Odnos Ch/PVA u uzorcima prikazanim na slici 11.5 (a–c), je bio 1:0, 1:1 i 1:1.5, redom. Očigledno je da se mikrostruktura dobijenih hidrogelova menja sa povećanjem sadržaja PVA. Ona postaje kompaktnija i veličina pora se smanjuje. Za uzorke sa različitim koncentracijama umreživača, prečnik pora se smanjuje sa povećavanjem koncentracije umreživača, slika 11.5 (b,d).



Slika 11.5. SEM mikrografije uzoraka: a) CLCh, (»bar« je 500 μm , 100x) b) HPM I-1 c) HPM II-5 i d) HPM I-4 (»bar« je 500 μm , 500x).

11.5. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama

FT-IR spektri hitozana, HPM mreža (HPM I-1, HPM I-4 i HPM II-5) i PVA su prikazani na slici 11.6. Sa slike se može uočiti da se spektri HPM razlikuju od spektra hitozana zbog pojave pikova na 1421 cm^{-1} i 1564 cm^{-1} , koji odgovaraju COO^- asimetričnim i simetričnim vezama istezanja, redom. Pik na 1642 cm^{-1} potiče od $-\text{NH}_3^+$ grupe koja ukazuje da postoji kompleksiranje između amino grupa hitozana i karboksilnih grupa itakonske kiseline. Takođe je uočeno i smanjenje intenziteta glavnih apsorpcionih pikova vezanih za oblast karakterističnu za amino grupe hitozana ($1650 - 1500\text{ cm}^{-1}$).

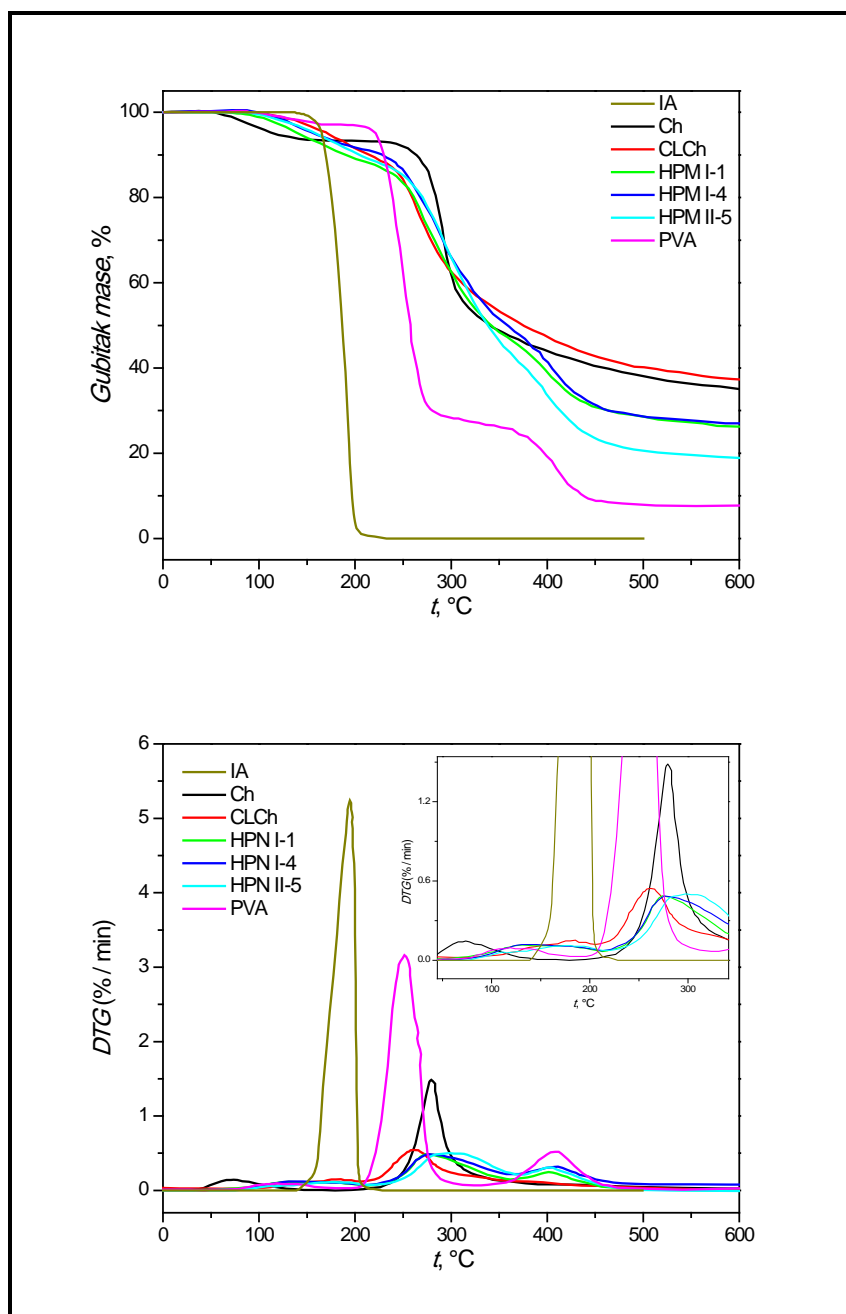


Slika 11.6. FT-IR spektri: (a) Ch; (b) HPN I-1; (c) HPN I-4; (d) HPN II-5; (e) PVA.

Prisustvo karboksilnih grupa u prikazanim spektrima potiče od itakonske kiseline koja je korišćena za rastvaranje hitozana. Ova dikarboksilna kiselina ima sposobnost da jonski umreži molekule hitozana uspostavljanjem interakcija između COO^- grupa iz IA i NH_3^+ grupa iz hitozana. Hemijsko umrženje između hitozana i PVA se može objasniti pomoću formiranja Schiff-ove baze što potvrđuju i pikovi oko 1640 i 1560 cm^{-1} koji su povezani sa $\text{C}=\text{N}$ i NH_2 grupama, redom. Imino grupa je formirana nukleofilnom reakcijom amina iz hitozana sa aldehidnom grupom. Široki pik na $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ se pripisuje istezanju OH veza iz inter- i intramolekulskih H-veza između PVA i hitozana. Reakcija između PVA i glutar aldehida se ogleda u promeni veza usled formiranja acetalnih mostova. Karakteristični pikovi ovih proizvoda nalaze se na $1140 - 1190 \text{ cm}^{-1}$, $1060 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ i $1035 - 1060 \text{ cm}^{-1}$ ²⁴⁶. Pik koji potiče od kristalizacije PVA (na 1142 cm^{-1}) se javlja i u spektrima HPM i kao što se može primetiti intezitet i položaj pika su isti bez obzira na sastav HPM. Upravo zbog toga HPM imaju sličnu kristalnu formu kao i sam polimer (PVA). Ovakvo zapažanje sugerije da do poboljšanja u mehaničkim svojstvima HPM može doći usled formiranja vodoničnih veza između -OH grupa iz PVA i $-\text{NH}_2$ grupe hitozana. Miya *et al*²⁴⁷ su slabljenje pika na 1074 cm^{-1} objasnili preko intermolekulskih interakcija između PVA i hitozana koje narušavaju kristalizaciju hitozana u hidrogelu. Ove interakcije sprečavaju hitozan da kristališe, pri čemu ne uništavaju kristalnu strukturu komponenata.²⁴⁸

11.6. Termička analiza

TG i DTG krive za IA, Ch, PVA, umreženi hitozan (CLCh) i HPM (HPM I-1, HPM I-4, HPM II-5) su prikazane na slici 11.7.



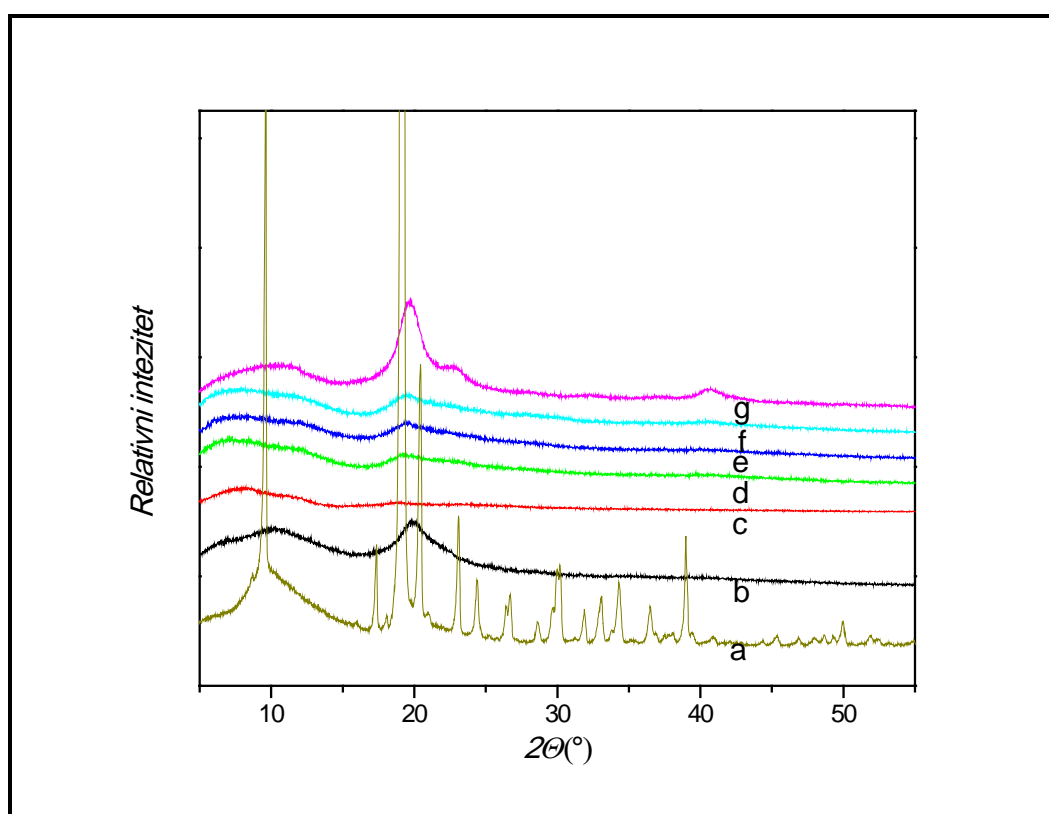
Slika 11.7. TG i DTG krive uzoraka IA, Ch, CLCh, HPM I-1, HPM I-4, HPM II-5 i PVA.

Degradacija PVA se odigrava u tri stupnja. Značajnog gubitka mase nema do 200 $^{\circ}\text{C}$, nakon koje počinje degradacija i završava se na 460 $^{\circ}\text{C}$, sa maksimum degradacije na 253 $^{\circ}\text{C}$. Degradacija hitozana i umreženog hitozana se odvija u dva stupnja, što je opisano u delu 10. Proces degradacije HPM hitozana i PVA se odigrava u tri stupnja. U prvom stupnju dolazi do degradacije usled gubitka vode. Takođe je uočeno da DTG krive imaju različit oblik. Polisaharidi obično imaju jak afinitet ka vodi i zbog toga mogu lako da hidriraju što daje manje uređenu strukturu. Kao što je poznato, hidratacija polisaharida zavisi od njihove

primarne i nadmolekulske strukture. Usled toga, varijacije u površini ispod pikova i/ili njihovoj poziciji, povezane sa gubitkom vode, odražavaju fizičke i molekulske promene prouzrokovane umrežavanjem i dodatkom PVA. Uočene razlike takođe ukazuju da ispitivane mreže imaju različitu sposobnost zadržavanja vode, kao i da se međusobno razlikuju po jačini interakcija voda-polimer. Dodatni pik između 150 i 200 °C se javlja usled degradacije IA. Glavni proces termičke degradacije prikazan na slici 11.7, pokazuje da dodatak PVA pomera degradaciju ka višim temperaturama, odnosno povećava termičku stabilnost sintetisanih uzoraka. Treća faza degradacije je proces karbonizacije sa velikim prinosom čađi na 470 °C.

11.7. Rendgenska analiza

XRD spektri IA, Ch, CLCh, HPM I-1, HPM I-4, HPM II- 5 i PVA su prikazani na slici 11.8.

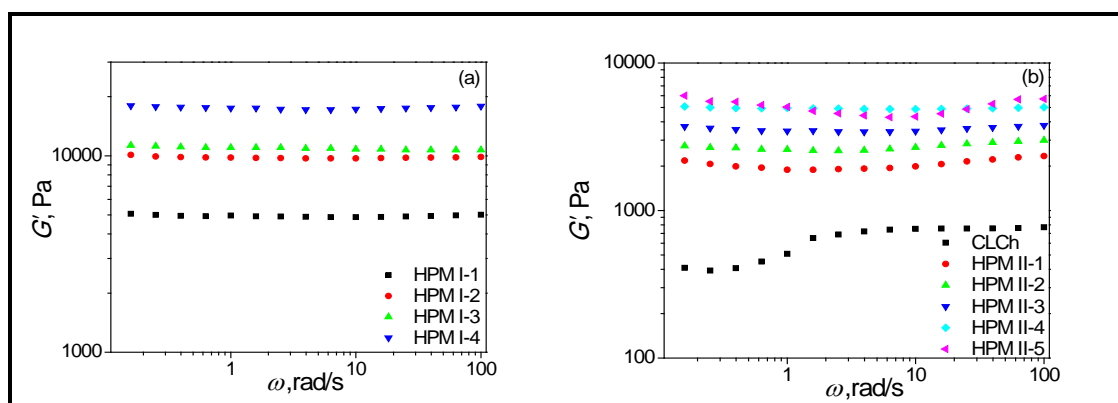


Slika 11.8. XRD spektri (a) IA, (b) Ch, (c) CLCh, (d) HPM I-1, (e) HPM I-4, (f) HPM II- 5 i (g) PVA.

Može se zapaziti da XRD spektar hitozana pokazuje da hitozan ima semikristaliničnu strukturu. Jaki pikovi, koji pokazuju prosečnu intermolekulsku udaljenost amorfne oblasti, se javljaju na vrednostima za 2θ od 10.1° i 19.9° . PVA difraktogram (slika 11.8(g)) ima karakteristične kristalinične pikove na 10.5° , 19.7° i 40.5° usled gustog pakovanja i pravilne kristalizacije. S druge strane, XRD spektri HPM pokazuju slabljenje difrakcionih pikova hitozana. Ovo se može objasniti ugradnjom PVA i IA u polimernu mrežu, što dovodi do uništavanja gustog pakovanja molekula hitozana, koje je neophodno za obrazovanje pravilnih kristala.

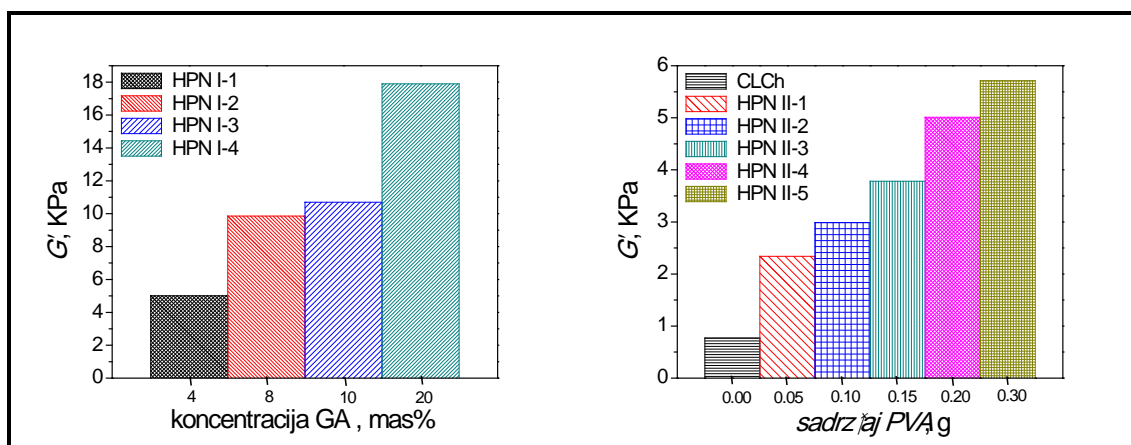
11.8. Mehanička svojstva

Cilj sinteze HPM bio je da se dodatkom PVA i formiranjem hibridne mreže poboljšaju mehanička svojstva hidrogelova na bazi hitozana. Mehanička svojstva ovih uzoraka su najpre poboljšana jonskim umrežavanjem hitozana sa itakonskom kiselinom, a zatim i kovalentnim umrežavanjem sa PVA pomoću glutar aldehida. Kako bi se ispitao uticaj PVA na mehanička svojstva CLCh i HPM, praćena je promena modula sačuvane energije pri promeni frekvencije u intervalu od 0,1 do 100 rad/s. Pre ispitivanja HPM hitozana i PVA su ostavljene da nabubre do ravnoteže pri pH= 2,2 na 25 °C. Nakon dostizanja ravnoteže, hidrogelovi su izloženi deformaciji na smicanje pri konstantnom naprezanju od 10 %. Slika 11.9 prikazuje modul sačuvane energije (G') u zavisnosti od frekvencije (ω) CLCh i HPM uzoraka.



Slika 11.9. Modul sačuvane energije u zavisnosti od frekvencije za HPM nabubrele do ravnoteže: a) uticaj koncentracije umreživača, b) uticaj sadržaja PVA.

Kako se iz priloženih slika može videti, modul sačuvane energije je konstantan sa promenom frekvencije i zavisi od stepena umreženja i sadržaja PVA u HPM. Hidrogelovi sa većim stepenom umreženja imaju bolja mehanička svojstva, odnosno imaju veću vrednost modula sačuvane energije. Najmanju vrednost G' ima uzorak HPM I-1 koji ujedno ima i najveći stepen nabrenja.



Slika 11.10. Modul sačuvane energije HPM nabubrele do ravnoteže: (a) uticaj koncentracije umreživača, HPN I (b) uticaj sadržaja PVA za HPN II seriju, na $\omega=100$ rad/s.

Dalje, dodatkom PVA u hidrogel hitozana znatno se poboljšavaju mehanička svojstva (serija HPM II). Utvrđeno je da se poboljšanje mehaničkih svojstava postiže za sve ispitane odnose

PVA/Ch, pri čemu su najbolja svojstva dobijena za uzorke sa najvećim sadržajem PVA (HPM II-4 i HPM II-5).

Povećanje sadržaja PVA značajno povećava vrednosti G' , kao što se može videti sa slike 11.10 ta se vrednost povećava i do 6 puta za najveći sadržaj PVA (HPM II-5). Ovaj efekat se može objasniti formiranjem kovalentnih veza, umrežavanjem između PVA i hitozana pomoću glutar aldehida (slika 11.4)²⁴⁹. Svi dobijeni rezultati mehaničke analize su u skladu sa rezultatima bubrenja.

11.9. Zaključak

Hibridne polimerne mreže hitozana i PVA su sintetisane u dva stupnja. Najpre je hitozan rastvoren u itakonskoj kiselini, pri čemu je došlo do jonskog umrežavanja između NH_3^+ grupa hitozana i COO^- grupa itakonske kiseline. U drugom stupnju je u reakcionu smešu dodat PVA i glutar aldehyd, a zatim su polikondenzacijom sintetisane hibridne mreže i pri tome je došlo do kovalentnog umrežavanja između Ch/IA, PVA i glutaraldehida. Pri sintezi varirana je koncentracija umreživača i sadržaj PVA. Ispitana je kinetika bubrenja dobijenih hidrogelova, morfologija, termička i mehanička svojstva.

Utvrđeno je da i koncentracija umreživača i sadržaj PVA značajno utiču na stepen bubrenja HPM. Sa porastom stepena umreženja i sadržaja PVA, stepen bubrenja opada jer se smanjuje hidrofilitnost mreže i veličina pora. Difuzioni eksponent opada sa porastom stepena umreženja i sadržaja PVA.

SEM analiza je pokazala da sintetisane HPM imaju poroznu strukturu i da veličina pora zavisi od sadržaja PVA i stepena umreženja. Prema veličini pora se mogu klasifikovati kao superporozne.

FT-IR analiza je pokazala da dolazi do jonskog umrežavanja između molekula hitozana i itakonske kiseline interakcijama između COO^- grupa iz IA i NH_3^+ grupa iz hitozana. Takođe je pokazano i da dolazi do hemijskog umreženja između hitozana i PVA i da se ono može objasniti formiranjem Schiff-ove baze.

Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da na termičku stabilnost HPM utiče stepen umreženja i dodatak PVA. Sa povećanjem količine glutar aldehida dolazi do povećanja termičke stabilnosti, jer se temperatura degradacije pomera ka višim temperaturama usled stvaranja novih kovalentnih veza. Dodatak PVA pomera degradaciju ka višim temperaturama što povećava termičku stabilnost sintetisanih HPM.

Mehaničkom analizom pokazano je da sa povećanjem koncentracije umreživača i sa povećanjem sadržaja PVA dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava HPM. Povećanjem sadržaja PVA, vrednost za G' se povećava i do 6 puta (HPM II-5).

Sintezom HPM poboljšana su mehanička svojstva u odnosu na semi-IPM. S te strane, HPM bi mogle da se koriste kao sorbenti za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora. Međutim, nakon preliminarnih eksperimenata utvrđen je nizak kapacitet sorpcije metala jer je smanjen broj slobodnih amino grupa hitozana koje su potencijalna mesta za vezivanje jona metala. To je posledica sinteze hidrogelova polikondenzacijom jer deo NH_2 grupa hitozana reaguje sa glutar aldehydom i smanjuje broj slobodnih NH_2 grupa. Zbog toga su naredne sinteze izvedene radikalnom polimerizacijom uz dodatak metakrilne kiseline, što je povećalo pH osetljivost hidrogelova i broj potencijalnih mesta za adsorpciju metala.

12. HIDROGELOVI NA BAZI HITOZANA, ITAKONSKE I METAKRILNE KISELINE

U ovom delu je prikazana sinteza i karakterizacija hidrogelova dobijenih na bazi hitozana, itakonske i metakrilne kiseline (Ch/IA/MAA). Ovi hidrogelovi predstavljaju kombinaciju prirodnog polimera i sintetičkih monomera sa poboljšanim mehaničkim svojstvima i podesivim bubrenjem. Hidrogelovi Ch/IA/MAA su dobijeni umrežavanjem reakcijom radikalne polimerizacije Ch/IA mreža sa metakrilnom kiselinom (MAA) u prisustvu redoks inicijatora i MBA kao umreživača.

Sintetisana je serija hidrogelova u kojima je variran sadržaj MAA i koncentracija umreživača. Maseni odnosi reaktanata Ch/IA/MAA u sintezi su bili 1:1,56:10 (Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-2), 1:1,56:7,5 (Ch/IA/MAA-3) i 1:1,56:5 (Ch/IA/MAA-4) (tabela 6.1). Koncentracija MBA je bila 0,2 mas% za uzorke Ch/IA/MAA-1, Ch/IA/MAA-3 i Ch/IA/MAA-4 i 0,4 mas% za uzorak Ch/IA/MAA-2, u odnosu na reakcionu smešu. Nakon sinteze ispitano je ponašanje hidrogelova pri bubrenju na različitim pH vrednostima (2,0-8,0) i temperaturama (5-55°C). Dalje, uzorci su karakterisani FT-IR spektroskopijom, TGA, DSC, SEM, XRD i mehaničkom analizom.

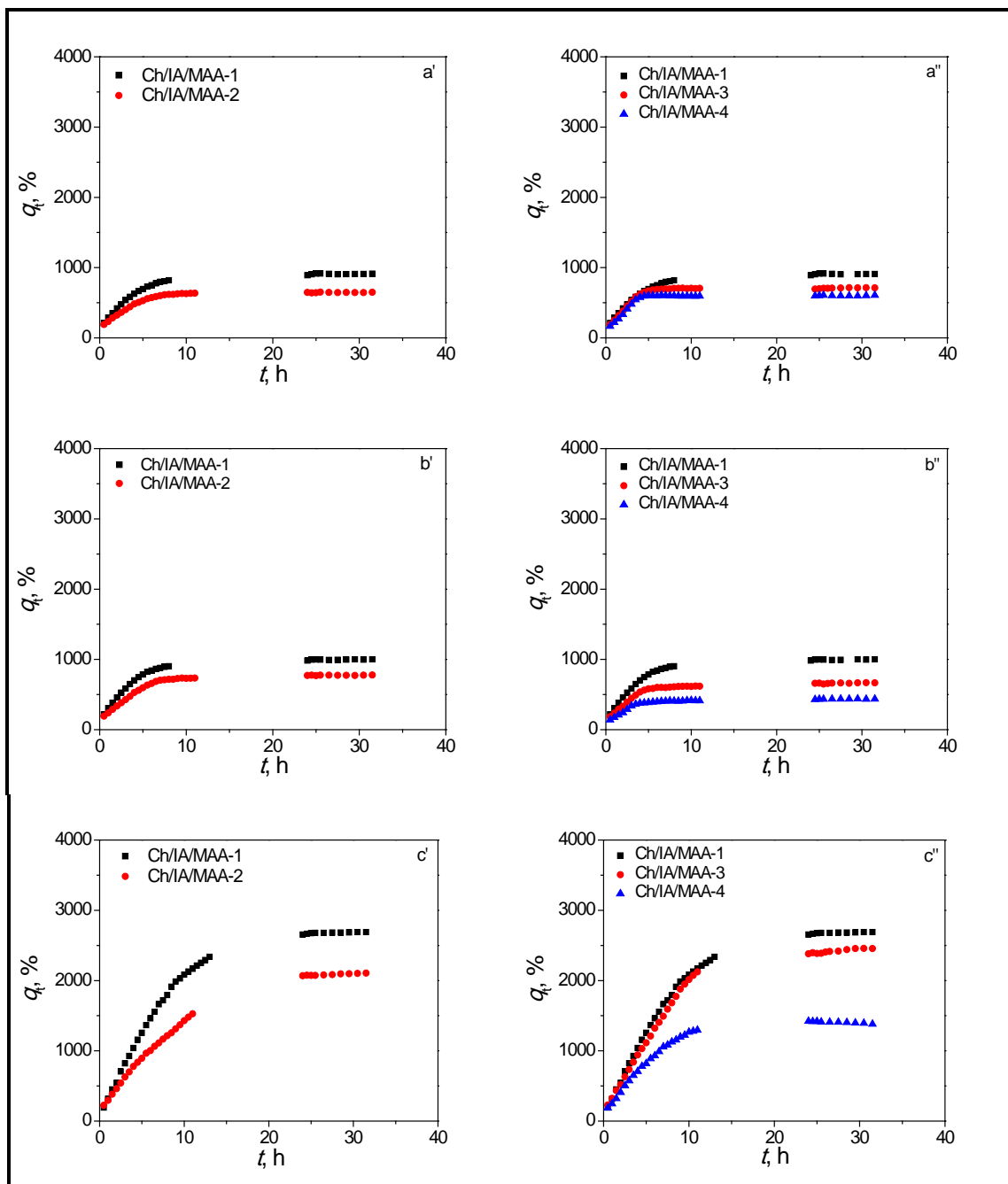
12.1. Ispitivanje bubrenja hidrogelova

Bubrenje hidrogelova polielektrolita veoma zavisi od strukture mreže, njihove gustine umreženja i sastava rastvora u kome bubre. Konformacija hidrogelova polielektrolita se menja sa promenom stepena disocijacije, koji je u funkciji pH, polarnosti, jonske jačine i temperature rastvora.²⁵⁰

Slika 12.1 prikazuje bubrenje Ch/IA/MAA hidrogelova na različitim pH vrednostima (a- 2,2; b- 4,5 i c- 6,8).

S obzirom da su koncentracije hitozana, itakonske kiseline i umreživača konstantne, utvrđeno je da se stepen bubrenja hidrogelova povećava sa porastom koncentracije MAA (slika 12.1). Pri tome, uzorak Ch/IA/MAA-1 ima najveću vrednost za q_e na svim pH vrednostima rastvora.

Očekivano je da stepen bubrenja hidrogelova sa hitozanom bude veliki na nižim pH vrednostima rastvora usled odbijanja istoimenog pozitivnog naelektrisanja između amino grupa koje su prisutne u velikom broju. Međutim, bubrenje Ch/IA/MAA hidrogelova na nižim pH vrednostima nije veliko. Prvo, udeo Ch i IA u hidrogelu je manji od udela MAA. Drugo, deo jonizovanih amino grupa Ch učestvuje u formiranju Ch/IA mreže, tako da je smanjen broj amino grupa koje doprinose bubrenju. S druge strane, na nižim pH karboksilne grupe nisu jonizovane i ne doprinose bubrenju hidrogelova. Usled toga je stepen bubrenja mali za sve uzorke na niskim pH vrednostima rastvora (slika 12.1(a)). Pri porastu pH vrednosti na 4,5 dolazi do blagog opadanja stepena bubrenja sa smanjenjem sadržaja MAA (Ch/IA/MAA-3 i Ch/IA/MAA-4), kao što je i prikazano na slici 12.1(b). Pretpostavlja se da na ovom pH dolazi do formiranja dodatnog jonskog umreženja između $-NH_3^+$ i COO^- koje može da izazove smanjenje stepena bubrenja.



Slika 12.1. Uticaj stepena umreženja i sadržaja MAA na bubrenje Ch/IA/MAA hidrogelova u rastvorima različitih pH vrednosti (a) 2,2; (b) 4,5 i (c) 6,8 na 25 °C.

Kada pH okolnog rastvora dostigne vrednost 6,8, dolazi do znatnog porasta stepena bubrenja proporcionalno sadržaju MAA. Takođe, uočeno je da su brzine bubrenja manje u poređenju sa bubrenjem na 2,2 i 4,5, tako da je za dostizanje ravnotežnog stepena bubrenja potreban mnogo duži vremenski period (slika 12.1(c'')). Uočeno ponašanje se može pripisati sporom procesu disocijacije jonskog umreženja na pH 6,8. To znači da prisustvo jonskog umreženja može uticati na kinetiku bubrenja hidrogelova.

Kao što je i očekivano, stepen bubrenja je obrnuto proporcionalan koncentraciji umreživača na svim pH vrednostima, odnosno sa povećanjem koncentracije MBA stepen umreženja se povećava, a stepen bubrenja smanjuje (slika 12.1(a',b',c')). Niži stepeni

bubrenja su posledica veće gustine umreženja, što daje manju fleksibilnost polimernih lanaca i smanjuje slobodnu zapreminu između lanaca.

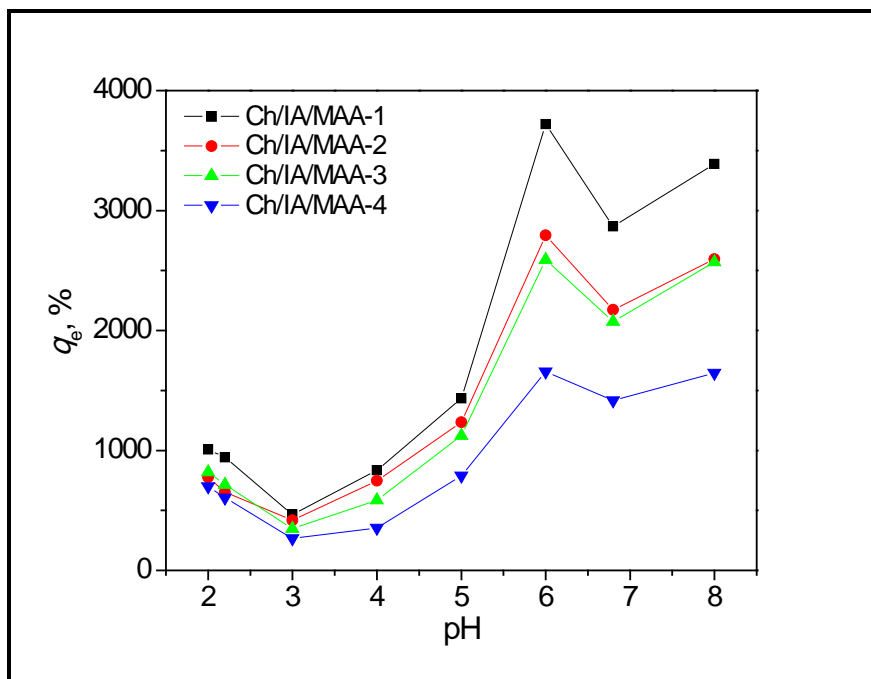
12.1.1. Uticaj pH na stepen bubrenja Ch/IA/MAA hidrogelova

Ch/IA/MAA hidrogelovi su pH osetljivi zbog prisustva velikog broja kiselih grupa koje mogu da jonizuju pri odgovarajućim pH vrednostima okoline. Zavisnost ravnotežnog stepena bubrenja od pH, određena u puferima različitih pH u intervalu od 2,0 do 8,0 na 25°C, prikazana je na slici 12.2 za sve uzorke. Hitozan je slaba baza čije pK_a iznosi 6,5. NH_2 grupe hitozana su jonizovane tj. nalaze su u NH_3^+ obliku, za pH vrednosti do 6,5, dok se iznad ove vrednosti nalaze u nejonizovanom obliku. Itakonska kiselina ima dve karboksilne grupe koje jonizuju na pH vrednosti iznad 3,85 i 5,44 (pK_{a1} i pK_{a2} za IA, redom), dok metakrilna kiselina ima jednu kiselu grupu koja jonizuje iznad pH 4,66 (pK_a za MAA). Zbog toga se ispitivani hidrogelovi mogu klasifikovati kao amfilini, jer poseduju i anjonske i katjonske grupe. U određenim intervalima pH vrednosti između anjona i hitozana dolazi do jonskog umreženja²⁵¹⁻²⁵⁴.

U kiseloj sredini (pH~2), COOH grupe nisu jonizovane, tako da do bubrenja dolazi zbog prisustva protonovanih amino grupa ($-NH_3^+$) na C-2 ugljeniku hitozana koje nisu uključene u formiranje Ch/IA mreže. Usled elektrostatičkog odbijanja između pozitivno naelektrisanih lanaca hitozana povećava se razlika osmotskog pritiska između tečnosti unutar i van mreže, pri čemu hidrogelovi bubre. Na pH < 3,85 u hidrogelu su prisutne $-NH_3^+$, COO^- , NH_2 i COOH grupe. Zbog uspostavljanja jonskih interakcija između $-NH_3^+$ i COO^- , kao i vodoničnih veza između NH_2 i COOH, dolazi do opadanja stepena. S druge strane, na pH > 3,85 se pojačava uticaj karboksilnih kiselina kao jedne od komponenata hidrogela. Iznad pH 3,85 jedna COOH grupa itakonske kiseline jonizuje što dovodi do porasta stepena bubrenja. Daljim porastom pH iznad 5,45 skoro sve prisutne karboksilne grupe, iz obe kiseline, jonizuju i zbog elektrostatičkog odbijanja formiranih anjona dolazi do znatnog porasta stepena bubrenja. Kada je pH rastvora iznad 6 amino grupe nisu jonizovane i dolazi do dezintegracije jonskog umreženja, tako da je visok stepen bubrenja posledica elektrostatičkog odbijanja COO^- grupa iz kiselina.

Kada je pH pufera između 6-7 stepen bubrenja svih hidrogelova opada zbog formiranja H-veza između amino i hidroksilnih grupa hitozana što izaziva kontrakciju hidrogelova.

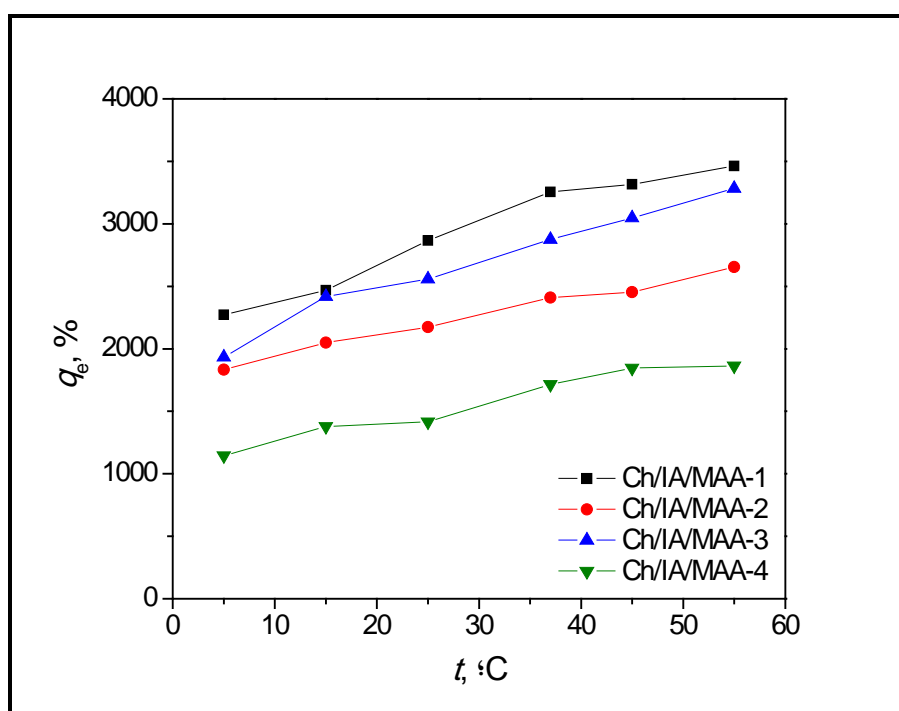
Za pH vrednosti iznad 7 stepen bubrenja hidrogelova opet raste zbog disocijacije jonskog umreženja i odbijanja između negativno naelektrisanih karboksilnih grupa. Kako su razlike u stepenu bubrenja na pH 4,0 i 8,0 velike, Ch/IA/MAA hidrogelovi se mogu klasifikovati kao pH-osetljivi.



Slika 12.2. Uticaj pH sredine na ravnotežni stepen bubrenja hidrogelova na 25 °C.

12.1.2. Uticaj temperature na stepen bubrenja Ch/IA/MAA hidrogelova

Zavisnost stepena bubrenja sa promenom temperature od 5 do 55 °C na pH vrednosti 6,8 prikazana je na slici 12.3. Stepen bubrenja sintetisanih uzoraka raste sa porastom temperature rastvora za bubrenje. Temperaturna osetljivost je posledica asocijacije/disocijacije inter/intra molekulskih vodoničnih veza unutar hidrogela²⁵⁵.



Slika 12.3. Uticaj temperature na ravnotežni stepen bubrenja u puferu pH=6,8.

12.2. Poroznost hidrogelova

Kako bi se odredio procenat zapremine hidrogela koji zauzimaju formirane pore, merena je zapremina hidrogela u nabubrelom stanju (V_{sw}) i zapremina suvog uzorka, kserogela, (V_{xg}). Poroznost hidrogelova je izračunata primenom sledeće jednačine²⁵⁶:

$$\text{poroznost}(\%) = \frac{V_{sw} - V_{xg}}{V_{sw}} \quad (12.1)$$

Tabela 12.1. Poroznost Ch/IA/MAA uzoraka.

Uzorak	Poroznost (%)		
	pH=2,2	pH=4,5	pH=6,8
Ch/IA/MAA-1	86,1	87,8	96,8
Ch/IA/MAA-2	83,4	85,9	94,6
Ch/IA/MAA-3	85,9	82,5	95,8
Ch/IA/MAA-4	84,7	80,1	92,9

Kao što je prikazano u tabeli 12.1 poroznost hidrogelova je veća od 80 %, što znači da više od 80 % zapremine hidrogela zauzimaju pore. Kao što se može primetiti poroznost uzoraka raste sa porastom pH i sadržaja MAA. Najveću poroznost je pokazao uzorak Ch/IA/MAA-1 na pH 6,8.

12.3. Parametri mreže

Izračunati parametri mreže ispitivanih hidrogelova su prikazani u tabeli 12.2.

Tabela 12.2. Parametri mreže Ch/IA/MAA hidrogelova.

Uzorak	pH	$M_c \cdot 10^{-3}$, $g \cdot mol^{-1}$	$V_c \cdot 10^{-20}$, $mol \cdot cm^{-3}$	ξ , μm	$D \cdot 10^6$, $cm^2 \cdot min^{-1}$
Ch/IA/MAA-1	2,2	1,03	6,77	109,7	8,45
	4,5	1,23	5,48	120,5	8,63
	6,8	6,99	1,00	257,2	4,98
Ch/IA/MAA-2	2,2	0,55	13,4	82,3	9,30
	4,5	0,88	8,36	101,2	7,51
	6,8	4,98	1,48	218,7	3,83
Ch/IA/MAA-3	2,2	0,67	10,1	90,45	9,35
	4,5	0,56	12,1	83,25	8,16
	6,8	5,37	1,27	230,0	3,32
Ch/IA/MAA-4	2,2	0,41	16,2	72,22	7,52
	4,5	0,24	27,9	56,98	8,65
	6,8	1,82	3,65	139,4	4,32

Jasno je da sa povećanjem koncentracije umreživača dolazi do povećavanja gustine umreženja, dok M_c i slobodna zapremina između polimernih lanaca opadaju, zbog čega je manja i veličina pora. Sa druge strane, povećanjem pH vrednosti medijuma za bubrenje i

koncentracije MAA u hidrogelu, vrednosti za M_c i veličinu pora rastu jer se povećava hidrofilitnost mreže. Na osnovu vrednosti za veličinu pora, ispitivani hidrogelovi se mogu klasifikovati kao superporozni^{257,258}.

12.4. Kinetika bubrenja hidrogelova

Prema rezultatima prikazanim u tabeli 12.3 difuzioni eksponenti su oko 1 ili veći, u zavisnosti od sastava hidrogela, tako da se bubrenje hidrogelova može razmatrati kao bubrenje nultog reda ili kao Tip II. U slučaju hidrogelova sintetisanih sa 0,2 mas% MBA, mehanizam nultog reda je uočen kod svih uzoraka na pH 6,8, u kome je stepen bubrenja najveći. Za hidrogelove sa 0,4 mas% MBA, javlja se Tip III ($n > 1$).

Tabela 12.3. Kinetički parametri bubrenja Ch/IA/MAA hidrogelova.

Uzorak	pH	q_e	k	n
Ch/IA/MAA-1	2,2	9,40	7,18	1,31
	4,5	10,6	7,12	1,27
	6,8	28,7	11,5	0,95
Ch/IA/MAA-2	2,2	6,50	7,53	1,47
	4,5	8,00	8,69	1,37
	6,8	21,7	16,7	1,23
Ch/IA/MAA-3	2,2	7,20	5,06	1,19
	4,5	6,80	6,09	1,26
	6,8	25,6	13,1	1,09
Ch/IA/MAA-4	2,2	6,10	4,85	1,11
	4,5	4,50	4,90	1,04
	6,8	14,2	9,04	1,04

Za analizu procesa bubrenja postoji više modela. Peppas i saradnici su dali tzv. „power law” model, koji je pogodan za analizu početne faze procesa bubrenja, prvih 60 %. Za dalje faze bubrenja, pri $M_t/M_\infty > 0,60$, ovaj model se pokazao kao neprecizan. Za tu fazu bubrenja Berens–Hopfenberg model²⁵⁹ se pokazao mnogo boljim:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - A \cdot \exp(-k_1 t) \quad (12.2)$$

gde k_1 predstavlja konstantu relaksacije.

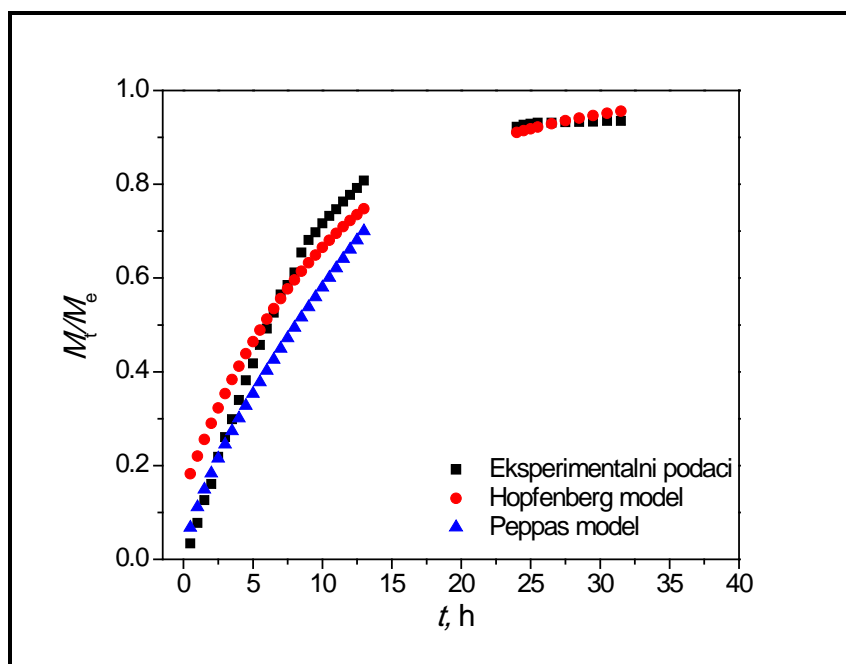
Kako bi se testirala valjanost gore navedenih modela, kinetika bubrenja uzorka Ch/IA/MAA-1 je ispitana u fosfatnom puferu 6,8 na 25 °C. Za obradu dobijenih eksperimentalnih podataka primenjena su oba modela, a odgovarajuće jednačine su dobile sledeći oblik:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 0.11 \cdot t^{0.72} \quad (\text{za } M_t/M_\infty < 0.60) \quad (12.3)$$

i

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - 0.86 \cdot e^{-0.094t} \quad (\text{za } M_t/M_\infty > 0.60) \quad (12.4)$$

Teorijske krive dobijene upotrebom gornje dve jednačine i eksperimentalna kriva su prikazane na slici 12.4. Sa slike se može videti da se eksperimentalni podaci dobro slažu sa Peppas-ovim modelom samo za početne vrednosti procesa bubrenja, dok je uočeno neslaganje sa Hopfenberg-ovim modelom.

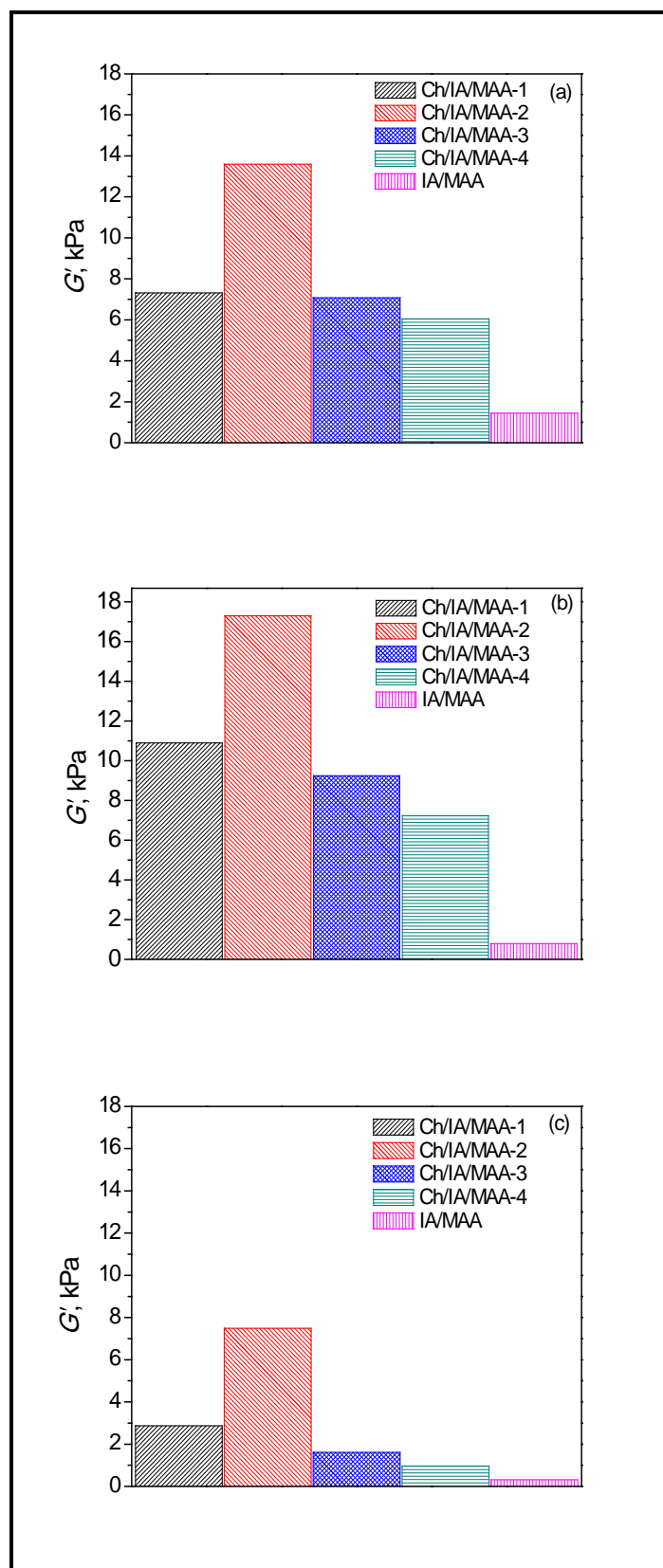


Slika 12.4. Analiza bubrenja Ch/IA/MAA-1 hidrogela na pH 6,8 i 25 °C primenom Peppas-ovog i Hopfenberg-ovog modela.

12.5. Mehanička svojstva

S obzirom da je cilj sinteze Ch/IA/MAA hidrogelova bio i poboljšanje mehaničkih svojstava, bilo je neophodno ispitati mehanička svojstva sintetisanih hidrogelova i utvrditi da li se uspelo u toj nameri. Prilikom ispitivanja mehaničkih svojstava hidrogelova merena je zavisnost modula smicanja (G') u funkciji frekvencije (ω). Na slici 12.5 prikazane su vrednosti za G' na $\omega=100$ rad/s za uzorke bubrene do ravnoteže na 25 °C u puferima pH=2,2; 4,5 i 6,8.

Slika 12.5(a,b,c) pokazuje da se modul sačuvane energije povećava sa povećanjem koncentracije umreživača (Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-2), kao što je i očekivano. Vrednosti za G' takođe zavise i od koncentracije metakrilne kiseline. U slučaju kada su uzorci sintetisani sa 0,2 mas% MBA sa povećanjem koncentracije MAA mehanička svojstva uzoraka se poboljšavaju i stoga raste vrednost za G' . Najveće vrednosti za G' su zapažene na pH 4,5 što je posledica jonskih interakcija $-\text{NH}_3^+$ i COO^- vrsta i vodoničnih veza između amino i karboksilnih grupa koje je praćeno smanjenjem stepena bubrenja.



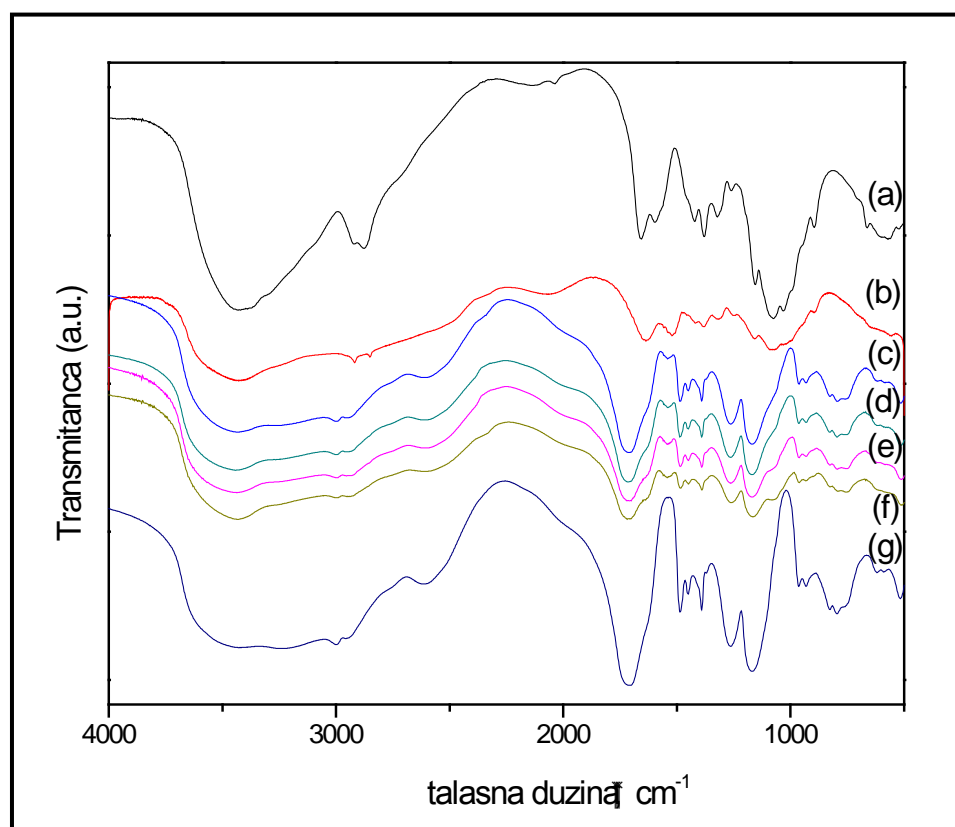
Slika 12.5. Modul sačuvane energije Ch/IA/MAA hidrogelova bubrenih do ravnoteže: Uticaj koncentracije umreživača (Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-2) i sadržaja MAA (Ch/IA/MAA-1, Ch/IA/MAA-3 i Ch/IA/MAA-4) na (a) pH=2,2 (b) pH=4,5 (c) pH=6,8 pri $\omega=100$ rad/s.

12.6. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama

Na slici 12.6. su prikazani FT-IR spektri sintetisanih hidrogelova, a radi poređenja dati su i spektri čistog hitozana i hitozana rastvorenog u HCl, kao i spektar kopolimernog hidrogela itakonske i metakrilne kiseline.

FT-IR spektar čistog hitozana (slika 12.6(a)) pokazuje karakteristične pikove oko 896 cm^{-1} i 1155 cm^{-1} (asimetrično istezanje C-O-C mosta) koji su karakteristični za polisaharide. Apsorpcioni pikovi na 1655 cm^{-1} i 1322 cm^{-1} su karakteristični za hitin i hitozan i označavaju se kao amidne trake I i III, redom. Oštri pikovi na 1379 cm^{-1} i 1421 cm^{-1} potiču od deformacije CH_3 grupa, dok široki pikovi na 1074 cm^{-1} i 1030 cm^{-1} potiču od C-O vibracija istezanja u hitozanu. Intenzivan pik oko 3430 cm^{-1} može se pripisati vibracijama istezanja O-H i/ili N-H grupa, kao i intermolekulskim H-vezama unutar polisaharida. Pikovi na 2876 cm^{-1} i 2920 cm^{-1} su tipične C-H vibracije istezanja²⁶⁰.

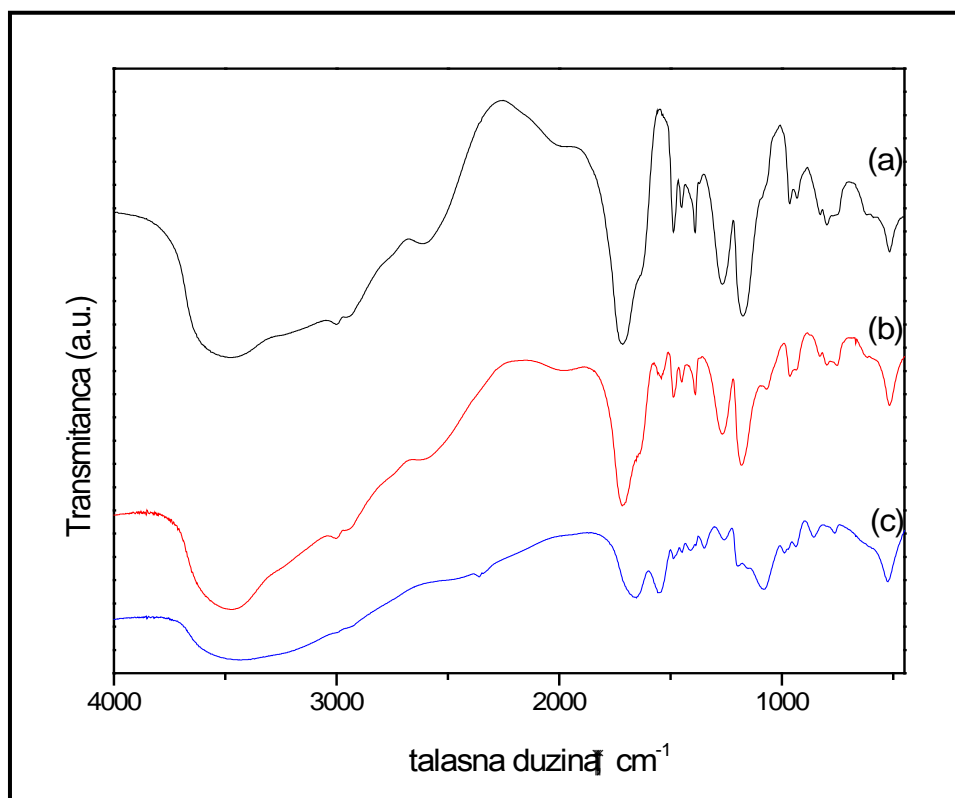
Nasuprot tome, na spektru hitozana rastvorenog u HCl-u (Ch/HCl) karakterističan apsorpcioni pik oko 1655 cm^{-1} ($-\text{NH}_2$) nestaje, pri čemu se javljaju dva nova pika na 1635 i 1521 cm^{-1} (slika 12.6(b)). Uočene promene su posledica interakcija između amino grupa i HCl. Na spektru kopolimernog hidrogela metakrilne i itakonske kiseline (slika 11.6(g)) mogu se uočiti tri oblasti u kojima se javljaju pikovi: na $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ usled C-O-H veza istezanja hidrosilne grupe, na 1715 cm^{-1} koji odgovara C=O vibracijama istezanja karboksilne grupe i na $2950\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ koji se pripisuju istezanju CH_2 grupa.



Slika 12.6. FT-IR spektar (a) hitozan, (b) Ch/HCl, (c) Ch/IA/MAA-1, (d) Ch/IA/MAA-2, (e) Ch/IA/MAA-3, (f) Ch/IA/MAA-4 (g) IA/MAA.

Na FT-IR spektrima Ch/IA/MAA hidrogelova (slika 12.6(c,e,f)), pik karbonilne grupe se javlja na $1715\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$ sa dominantnim ramenom na 1638 cm^{-1} , koji potiče od simetričnih deformacija $-\text{NH}_3^+$ grupe, što potvrđuje prisustvo hitozana u hidrogelu²⁶¹. Apsorpcioni pikovi koji se nalaze na $1715\text{--}1718\text{ cm}^{-1}$ postepeno se povećavaju sa porastom sadržaja MAA u uzorcima, idući od Ch/IA/MAA-1 ka Ch/IA/MAA-4. U FT-IR spektru Ch/IA/MAA hidrogelova se javlja i novi pik na 1539 cm^{-1} (slika 12.6(b,c,d,e)), koji verovatno potiče od jonskih interakcija između Ch i kiselina.

Da bi se detaljnije ispitale interakcije amino i COOH grupa u Ch/IA/MAA hidrogelovima, uzorak Ch/IA/MAA-1 je bubren do ravnoteže u rastvorima različitih pH vrednosti: 2,2; 4,5 i 6,8. Nakon dostizanja ravnoteže, uzorci su osušeni u vakuumu, a zatim su snimljeni FT-IR spektri (slika 12.7).



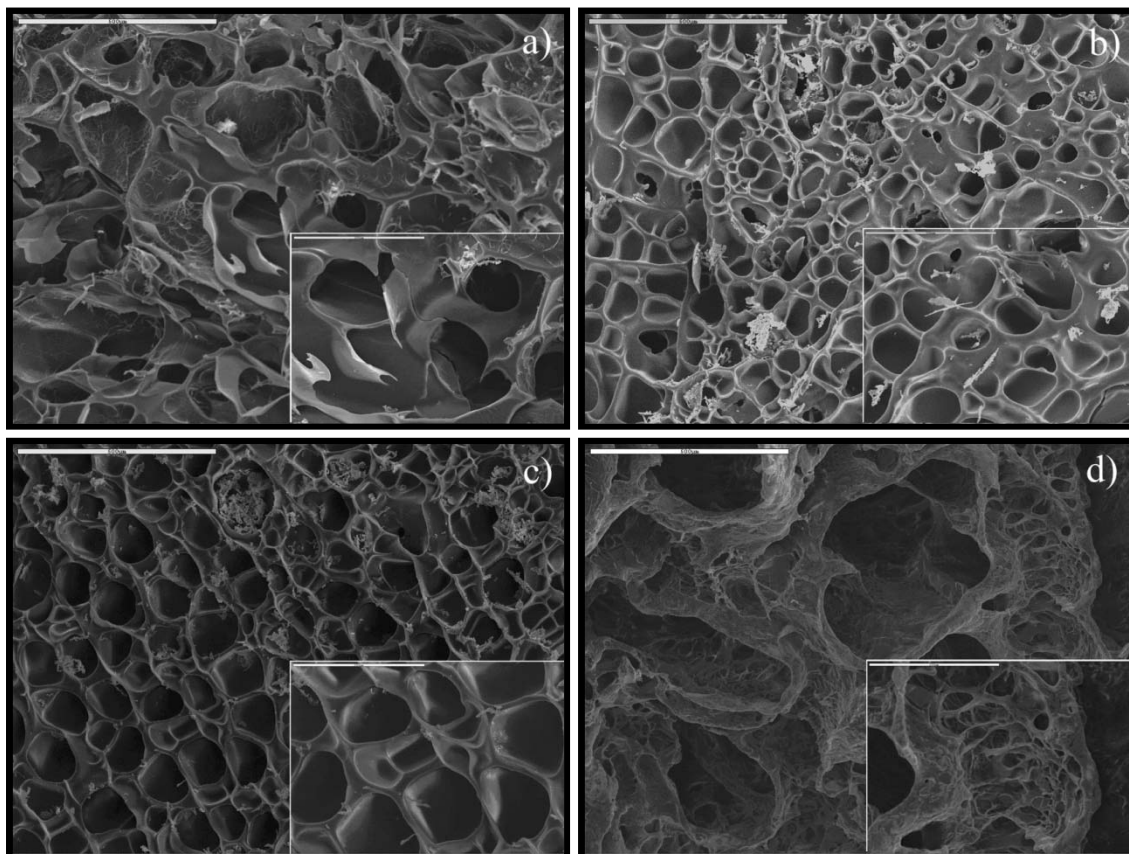
Slika 12.7. FT-IR spektri Ch/IA/MAA-1 nakon bubrenja u rastvorima različitih pH vrednosti: (a) pH=2,2; (b) pH=4,5 i (c) pH=6,8.

Nakon bubrenja uzorka na pH 2,2 (slika 12.7(a)), pored karakterističnih pikova u spektru hidrogela se pojavljuje i rame jakog inteziteta na 1638 cm^{-1} koje odgovara $-\text{NH}_3^+$ grupama iz hitozana. Intenzivan pik karbonil grupe na 1715 cm^{-1} ukazuje da ove grupe nisu jonizovane. Situacija se menja na pH 4,5 jer dolazi do delimične disocijacije COOH grupa (pK_{a1} za IA je 3,85) zbog čega se smanjuje intenzitet pika na 1717 cm^{-1} i javlja novi pik na 1541 cm^{-1} usled interakcija između Ch i kiselina (slika 12.7(b)), što je ranije već objašnjeno. Na spektru uzorka koji je bubren na pH 6,8 (slika 12.7(c)) može se primetiti jak pik na 1551 cm^{-1} , koji je rezultat asimetričnog istezanja $-\text{COO}^-$ grupa, jer su na ovom pH skoro sve karboksilne grupe disosovane (pK_a za MAA je 4,66 i pK_{a2} za IA je 5,44). Pik na 1653 cm^{-1} se pripisuju

amidnoj traci I od neprotonovanih $-NH_2$ grupa. Na osnovu svega, može se zaključiti da jonske interakcije postoje između grupa hitozana ($-NH_3^+$) i kiselina ($-COO^-$) za određene pH vrednosti što ukazuje da se promenom pH rastvora može menjati struktura Ch/MAA/IA hidrogelova.

12.7. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom

SEM analizom ispitan je uticaj koncentracije MAA, stepena umreženja i pH medijuma za bubrenje na morfologiju sintetisanih hidrogelova, a dobijene mikrografije su prikazane na slici 12.8(a–d).

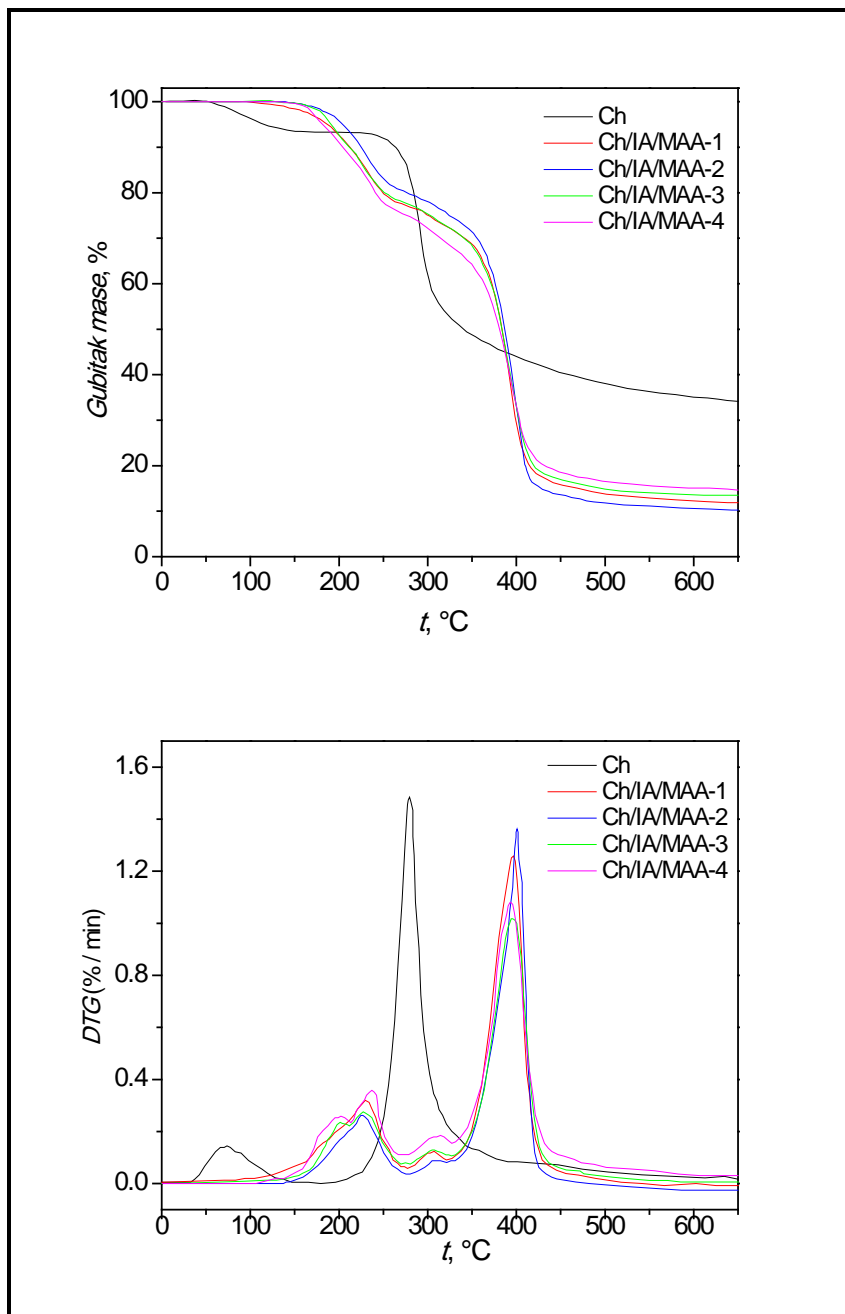


Slika 12.8. SEM mikrografije uzoraka: (a) Ch/IA/MAA-1 pH=2.2, (b) Ch/IA/MAA-2 pH=2.2 (c) Ch/IA/MAA-3 pH=2.2 i (d) Ch/IA/MAA-1 pH=6.8 (»bar« je $500\mu m$, 90 x; zumirana slika »bar« je $200\mu m$, 300 x).

Sa mikrografija se jasno vidi da hidrogelovi imaju poroznu strukturu, kao i da sadržaj MAA, stepen umreženja i pH medijuma za bubrenje utiču na veličinu pora. Prema slici 12.8(a,c), očigledno je da se mikrostruktura hidrogela menja, odnosno sa povećanjem sadržaja MAA raste veličina pora. S druge strane, veličina pora se smanjuje sa povećanjem koncentracije umreživača, slika 12.8(a,b). Na slici 12.8 su prikazane i mikrografije uzorka Ch/IA/MAA-1 nakon bubrenja u rastvorima različitih pH vrednosti 2,2 (a) i 6,8 (d). Kao što se može videti, morfologija hidrogelova zavisi od pH. Veće pore su uočene za uzorak bubren na pH=6,8, usled jonizacije COOH grupa i disocijacije jonskog umreženja između Ch i IA, što je u skladu sa rezultatima bubrenja.

12.8. Termička analiza

Iz TG i DTG termograma hitozana i Ch/IA/MAA hidrogelova, slika 12.9, može se zapaziti razlika u mehanizmu degradacije između čistog hitozana i hidrogelova hitozana sa IA i MAA.



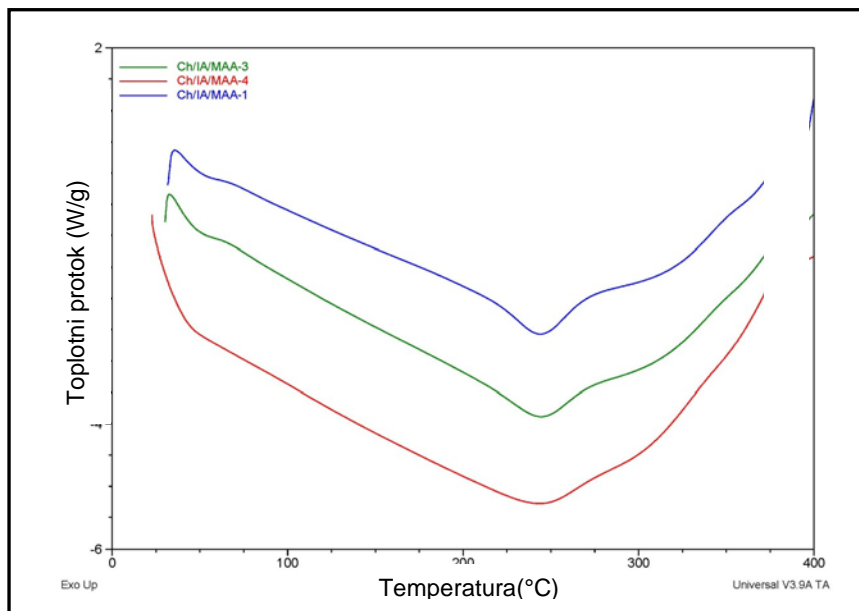
Slika 12.9. TG i DTG termogramima hitozana i hidrogelova Ch/IA/MAA.

Mehanizam degradacije hitozana se odvija u dva, dok se za hidrogelove Ch/IA/MAA odigrava u tri stupnja. Početne i krajnje temperature degradacije za hitozan su 220 i 384 °C sa maksimumom na 280 °C, dok su za Ch/IA/MAA hidrogelove te vrednosti na 155 i 469 °C sa maksimumom degradacije oko 395 °C. Prva faza degradacije Ch/IA/MAA hidrogelova počinje na nižim temperaturama u poređenju sa hitozanom, ali je zato brzina degradacije sporija za Ch/IA/MAA hidrogelove. Očigledno je da prisustvo kiselina smanjuje termičku

stabilnost mreže. Krajnja temperatura degradacije za Ch/IA/MAA hidrogelove je viša u odnosu na hitozan što je posledica reakcije ciklizacije.

12.9. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

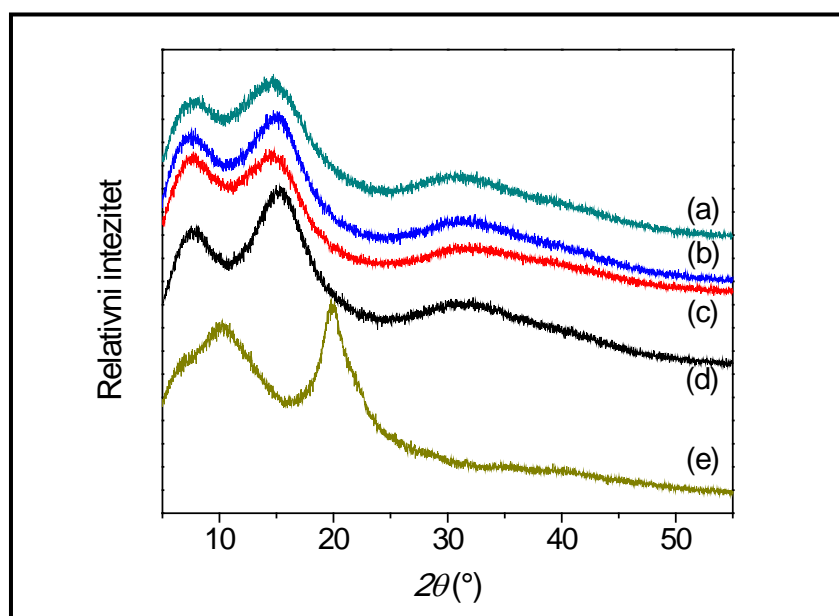
DSC termogrami hidrogelova su snimljeni u intervalu temperatura od 25 do 400 °C. Na slici 12.10 se može zapaziti endotermni pik između 200 i 250 °C, koji verovatno potiče od raskidanja elektrostatičkih interakcija između karboksilnih i amino grupa.²⁶²



Slika 12.10. DSC termogram (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 i (c) Ch/IA/MAA-4.

12.10. Rendgenska analiza

Na slici 12.11 prikazani su XRD spektri hitozana i Ch/IA/MAA hidrogelova.



Slika 12.11. XRD spektri (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-2, (c) Ch/IA/MAA-3, (d) Ch/IA/MAA-4, (e) Ch.

Kao što je već rečeno u prethodnom poglavlju, XRD spektar hitozana pokazuje njegovu semikristaliničnu strukturu, s obzirom da se jaki pikovi javljaju na 10.1° i $19.9^\circ 2\theta$, ukazujući na srednje rastojanje između molekula u amorfnom delu. Dalje, XRD spektri sintetisanih hidrogelova, slika 12.11(a,b,c,d,e), pokazuju pomeranje difrakcionih pikova ka nižim vrednostima 2θ , i to 7.6° i 15.2° , i pojavu novog pika na vrednosti 2θ od 31.2° . Zapaženo pomeranje pikova, kao i smanjenje kristaliničnosti, može se pripisati uvođenju bočnih lanaca poli(itakonske kiseline) i PMAA u matricu hitozana.

12.11. Zaključak

U ovom delu sintetisani su superporozni pH- i temperaturno-osetljivi hidrogelovi hitozana, itakonske i metakrilne kiseline. Hidrogelovi Ch/IA/MAA su dobijeni najpre jonskim umrežavanjem hitozana i itakonske kiseline, a zatim radikalnom polimerizacijom formiranog Ch/IA kompleksa i metakrilne kiseline u prisustvu MBA kao umreživača. Kao inicijator upotrebljen je redoks par KPS/KPyS. Sintetisani su uzorci sa različitom koncentracijom umreživača i sa različitim sadržajem metakrilne kiseline. Dobijeni hidrogelovi predstavljaju kombinaciju prirodnog polimera i sintetičkih monomera sa poboljšanim mehaničkim svojstvima i podesivim bubrenjem.

Ovi hidrogelovi su pH-osetljivi zahvaljujući prisustvu karboksilnih grupa iz itakonske i metakrilne kiseline, kao i amino grupa iz hitozana. Stepenn bubrenja hidrogelova zavisi od sadržaja MAA i stepena umreženja. Svi ispitivani hidrogelovi pokazuju temperaturno-osetljivost usled asocijacije/disocijacije inter/intra molekulskih vodoničnih veza unutar hidrogela.

Parametri mreže, molska masa između dve tačke umreženja i veličina pora rastu sa porastom sadržaja MAA, a opadaju sa porastom stepena umreženja. Na osnovu vrednosti za veličinu pora, ispitivani hidrogelovi se mogu klasifikovati kao superporozni.

Poroznost hidrogelova je veća od 80 % za sve uzorke i raste sa porastom pH i sadržaja MAA.

Vrednosti za difuzioni eksponent su oko 1 ili veće, u zavisnosti od sastava hidrogela, tako da se bubrenje hidrogelova može razmatrati kao bubrenje nultog reda.

Mehanička svojstva zavise od stepena umreženja i sadržaja MAA, kao što je i očekivano. Pri konstantnom stepenu umreženja (0,2 mas%) sa porastom sadržaja MAA poboljšavaju se mehanička svojstva. Najveće vrednosti za G' su uočene na pH 4,5 što je posledica jonskih interakcija između $-\text{NH}_3^+$ i COO^- grupa, kao i H-veza između amino i karboksilnih grupa.

FT-IR analiza je pokazala da je sinteza hidrogelova uspešno izvedena. Takođe je FT-IR analizom utvrđeno da postoje jonske interakcije između grupa hitozana ($-\text{NH}_3^+$) i kiseline ($-\text{COO}^-$) za određene pH vrednosti, što ukazuje da se promenom pH rastvora može menjati struktura Ch/IA/MAA hidrogelova.

SEM analiza je pokazala da hidrogelovi imaju poroznu strukturu i da veličina pora zavisi od sastava hidrogelova i pH medijuma za bubrenje.

Na osnovu dobijenih rezultata procesa bubrenja, utvrđene zavisnosti bubrenja od pH i temperature vrednosti okolnog medijuma, mehaničke analize, utvrđeno je da Ch/IA/MAA hidrogelovi mogu imati potencijalnu primenu kao sorbenti za uklanjanje jona teških metala iz

vodenih rastvora. Za ispitivanje potencijalne primene Ch/IA/MAA hidrogelova kao sorbenata za uklanjanje teških metala odabrana su tri uzorka koja su pokazala najbolja svojstva: Ch/IA/MAA-1, Ch/IA/MAA-2 i Ch/IA/MAA-3. Rezultati uklanjanja jona teških metala (Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+}) prikazani su u odeljku 13.

13. UKLANJANJE JONA TEŠKIH METALA BAKRA, KADMIJUMA I CINKA IZ VODENIH RASTVORA

Globalni razvitak usmeren ka stvaranju sve udobnijeg života za ljude uticao je na povećanje industrijalizacije i urbanizacije. Međutim, ovaj trend je alarmantno narušio životnu sredinu, uglavnom zbog generisanja velike količine opasnog otpada i zagađenja površinskih voda i atmosfere²⁶³.

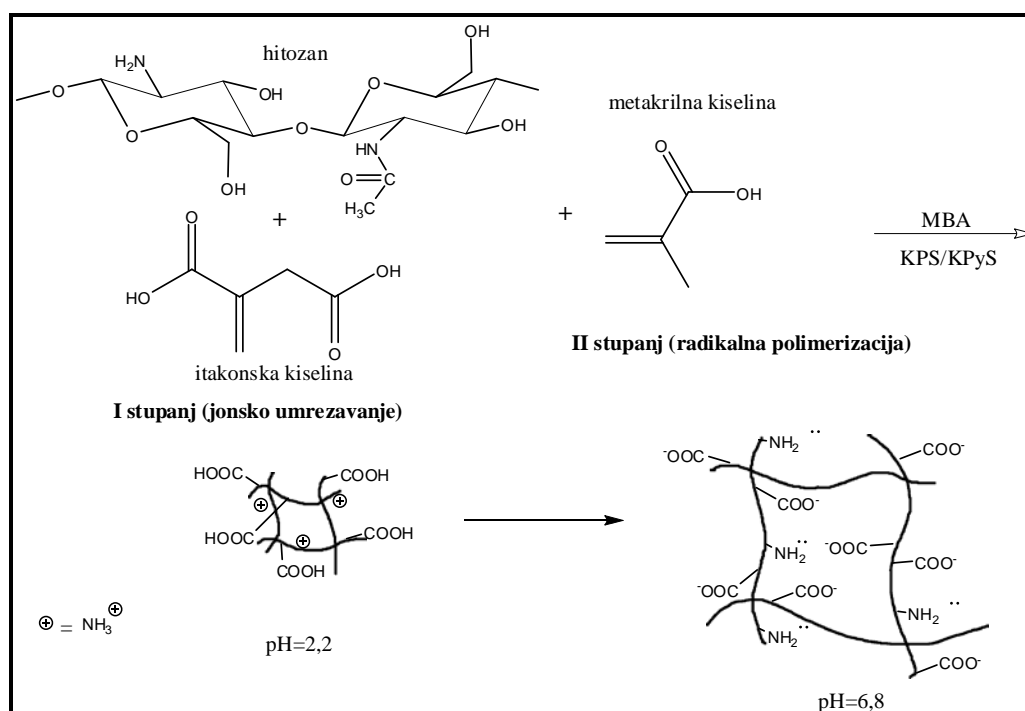
Zagađenje vodenih resursa usled neselektivnog odlaganja jona teških metala izazvalo je zabrinutost širom sveta. Otpadne vode iz mnogih industrija kao što su metalurgija, hemijska industrija, rudarstvo, industrija baterija, itd. sadrži jedan ili više toksičnih jona metala. Ove jone je neophodno ukloniti iz otpadnih voda pre njihovog puštanja u životnu sredinu, jer postoji mogućnost unosa u ljudski organizam kroz lanac ishrane²⁶⁴. Živi organizmi u svom sastavu sadrže neke od teških metala u tragovima, npr. gvožđe, bakar i cink. Oni su neophodni za odigravanje metaboličkih procesa u organizmu čoveka, ali u većim koncentracijama dovode do trovanja, jer se ne mogu razgraditi ili uništiti, a teže da se bioakumuliraju. Do vodotokova i izvorišta vode mogu da dospeju na razne načine: direktnim ispuštanjem industrijskih i komunalnih otpadnih voda, kao i prolaskom kroz kontaminirano zemljište.

Hemijsko taloženje, adsorpcija, jonska izmena, filtracija, elektrohemijsko uklanjanje i reverzna osmoza su samo neke od tipičnih metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda^{265,266}. Mada su ove metode efikasne za uklanjanje teških metala u većim koncentracijama i dalje je neophodno razviti metode za tretiranje otpadnih voda sa manjim koncentracijama teških metala²⁶⁷. Među njima se izdvaja adsorpcija kao najbolja sa ekonomskog aspekta za uklanjanje metalnih jona iz razblaženih rastvora. Kao što je poznato, adsorbent ima ključnu ulogu pri adsorpciji. Brojni materijali se mogu koristiti kao adsorbenti za uklanjanje jona teških metala iz vode, kao što su metalni oksidi²⁶⁸, ugljenične nanocevi²⁶⁹, zeoliti²⁷⁰, hitin²⁷¹, biosorbenti²⁷², smole²⁷³, itd. Tradicionalni adsorbenti se suočavaju sa velikim izazovom zbog njihove adsorpcione moći, adsorpcione brzine ili regeneracije, što u velikoj meri ograničava praktičnu primenu²⁷⁴. U cilju razvoja ekonomičnih, praktičnih i efikasnih tehnika, hidrogelovi su korišćeni za uklanjanje i regeneraciju metala kao što su kadmijum, živa, olovo, bakar, cink, itd.

Hidrogelovi imaju nekoliko prednosti u odnosu na konvencionalne adsorbente. Prvo, oni su hidrofilni. Drugo, monomeri sa potrebnim funkcionalnim grupama se lako sintetisaju čime se izbegava hemijski tretman kojim se uvode funkcionalne grupe u tradicionalne adsorbente. Treće, primenom hidrogelova povećava se broj mesta za adsorpciju po jedinici zapremine, što povećava efikasnost uklanjanja nečistoća adsorbovanjem. Četvrto, svojstva hidrogelova se mogu unapred dizajnirati u pogledu željene veličine pora, naelektrisanja i funkcionalnih grupa. Peto, mogu se sintetisati polimerni hidrogelovi koji su biodegradibilni, biokompatibilni i jednostavni za rukovanje. Konačno, hidrogelovi se lako regenerišu i mogu se više puta upotrebljavati, ako može da se razvije efikasan proces desorpcije²⁷⁵. Uzimajući u obzir ekološki aspekt adsorpcije, osnovna prednost primene većine hidrogelova kao adsorbenata jeste njihova biorazgradljivost.

U ovom poglavlju, je ispitana moguća primena hidrogelova kao adsorbentata za uklanjanje jona Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} iz vodenih rastvora njihovih soli. Imajući u vidu hemijsku strukturu (slika 13.1), morfologiju, mehanička i hemijska svojstva svih ispitanih hidrogelova u ovom radu, za ovu vrstu ispitivanja najbolja svojstva su pokazali hidrogelovi na bazi hitozana, itakonske i metakrilne kiseline. S obzirom da hitozan kao sastavni deo hidrogela može da se degradira pod dejstvom mikroorganizama koji žive u okruženju u kome bi se hidrogel sorbent primenjivao i da ostatak hidrogela može biti uništen, štetni uticaj na životnu sredinu takvih adsorbentata bi bio minimalan. Nakon ispitivanja hidrogelova Ch/IA/MAA (odjeljak 12) odabarana su tri uzorka koja su pokazala najbolja svojstva: Ch/IA/MAA-1, Ch/IA/MAA-2 i Ch/IA/MAA-3.

Ispitan je uticaj različitih parametara kao što su početna pH vrednost Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} rastvora, masa adsorbentata, temperatura i početna koncentracije metala na stepen izdvajanja teških metala. Brzina adsorpcije je određena kvantitativno i poređena sa modelima pseudo-prvog, pseudo-drugog reda i modelom difuzije unutar čestica. S obzirom da adsorpcione izoterme opisuju način na koji molekuli adsorbata stupaju u interakciju sa površinom adsorbentata i da je korelacija ravnotežnih podataka bitna za interpretaciju adsorpcije i predviđanje opsega adsorpcije, u radu su ispitana tri najčešće upotrebljavana modela adsorpcionih izoterma: Lengmuir-ova, Freundlich-ova i Redlich-Peterson-ova izoterma. Takođe, da bi se ispitala mogućnost ponovnog korišćenja materijala, ispitana je i desorpcija metala sa adsorbentata odgovarajućim reagensima, uz optimizaciju njihove koncentracije. Spektroskopske tehnike SEM/EDX, FT-IR i AFM su upotrebljene za karakterizaciju hidrogelova pre i nakon adsorpcije Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} jona teških metala.

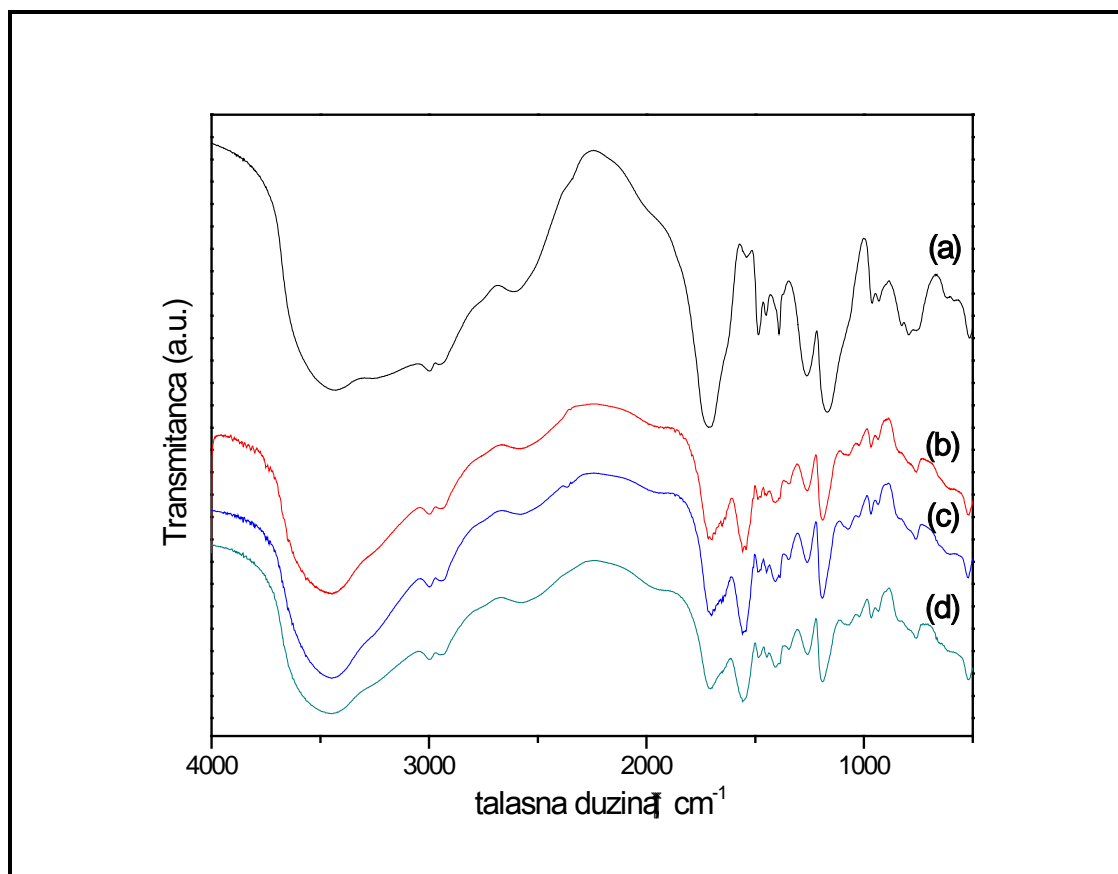


Slika 13.1. 3D struktura Ch/IA/MAA hidrogelova.

13.1. Karakterizacija hidrogelova nakon adsorpcije jona Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}

13.1.1. Analiza infracrvenom spektroskopijom sa Furie-ovim transformacijama

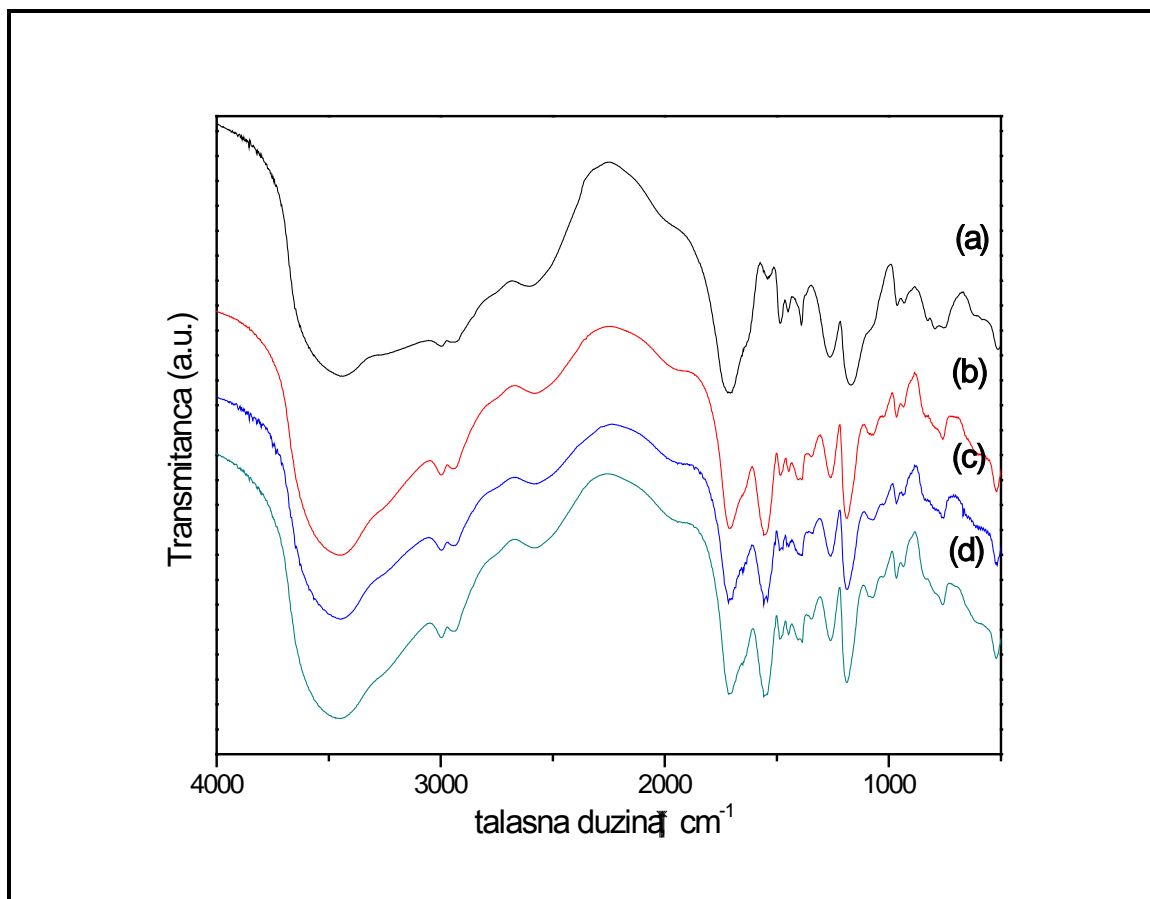
Snimljeni su FT-IR spektri ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) hidrogelova Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3, pre i nakon adsorpcije jona metala, a zatim su upoređeni kako bi se dobile informacije o mogućim interakcijama adsorbent-jon metala. Dobijeni rezultati su prikazani na slikama 13.2 i 13.3.



Slika 13.2. FT-IR spektar uzorka Ch/IA/MAA-1: pre adsorpcije (a) i nakon adsorpcije jona (b) Cd^{2+} ; (c) Cu^{2+} i (d) Zn^{2+} .

Širok pik oko 3435 cm^{-1} (slike 13.2(a) i 13.3(a)) je posledica simetričnih vibracija amino N-H veza i C-O-H istezanja hidroksilne grupe. U spektrima Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelova nakon tretiranja jonima metala dolazi do smanjenja inteziteta ovih pikova i pomeranja ka nižim talasnim dužinama. Smanjenje inteziteta i položaja pikova karakterističnih za amino i hidroksilne grupe ukazuju na mogućnost učestvovanja ovih grupa u adsorpciji jona metala Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} . Adsorpciona grupa na 1712 cm^{-1} (slika 13.2(a)) i 1718 cm^{-1} (slika 13.3(a)) potiče od C=O vibracija istezanja karboksilne grupe. Na spektrima nakon adsorpcije jona metala može se zapaziti da je taj pik oslabio i da je pomeren ka nižim talasnim dužinama. Pikovi na 1551 cm^{-1} i 1538 cm^{-1} (slike 13.2(a) i 13.3(a)), koji potiču od -NH_2 grupa, kao i pikovi na 1164 i 1168 cm^{-1} , koji potiču od deformacije -OH grupa, su očigledno pojačani i pomereni ka višim talasnim dužinama nakon adsorpcije ispitivanih jona metala (slike 13.2(b,c,d) i 13.3(b,c,d)). Ovakvi rezultati pokazuju da su najverovatnije -NH_2 i -OH grupe uključene u vezivanje jona metala, i to prema „pendant” modelu (koji uključuje

jednu amino grupu, jednu hidroksilnu grupu i dva molekula vode²⁷⁶, kao i karboksilne grupe koje potiču iz ugrađenih kiselina).

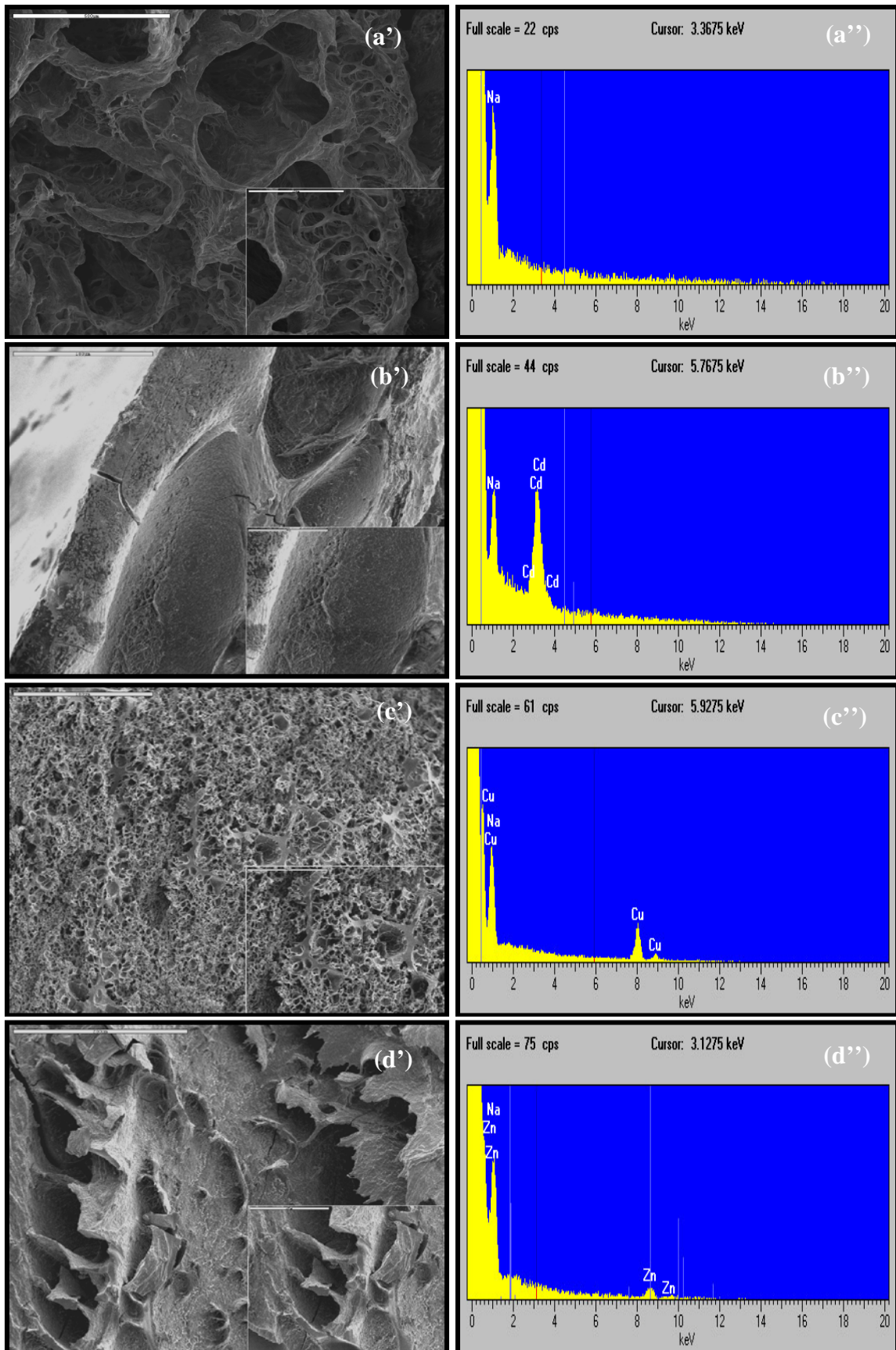


Slika 13.3. FT-IR spektar uzorka Ch/IA/MAA-3: pre adsorpcije (a) i nakon adsorpcije jona (b) Cd^{2+} ; (c) Cu^{2+} i (d) Zn^{2+}

13.1.2. Analiza skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energetsom disperzionom spektroskopijom

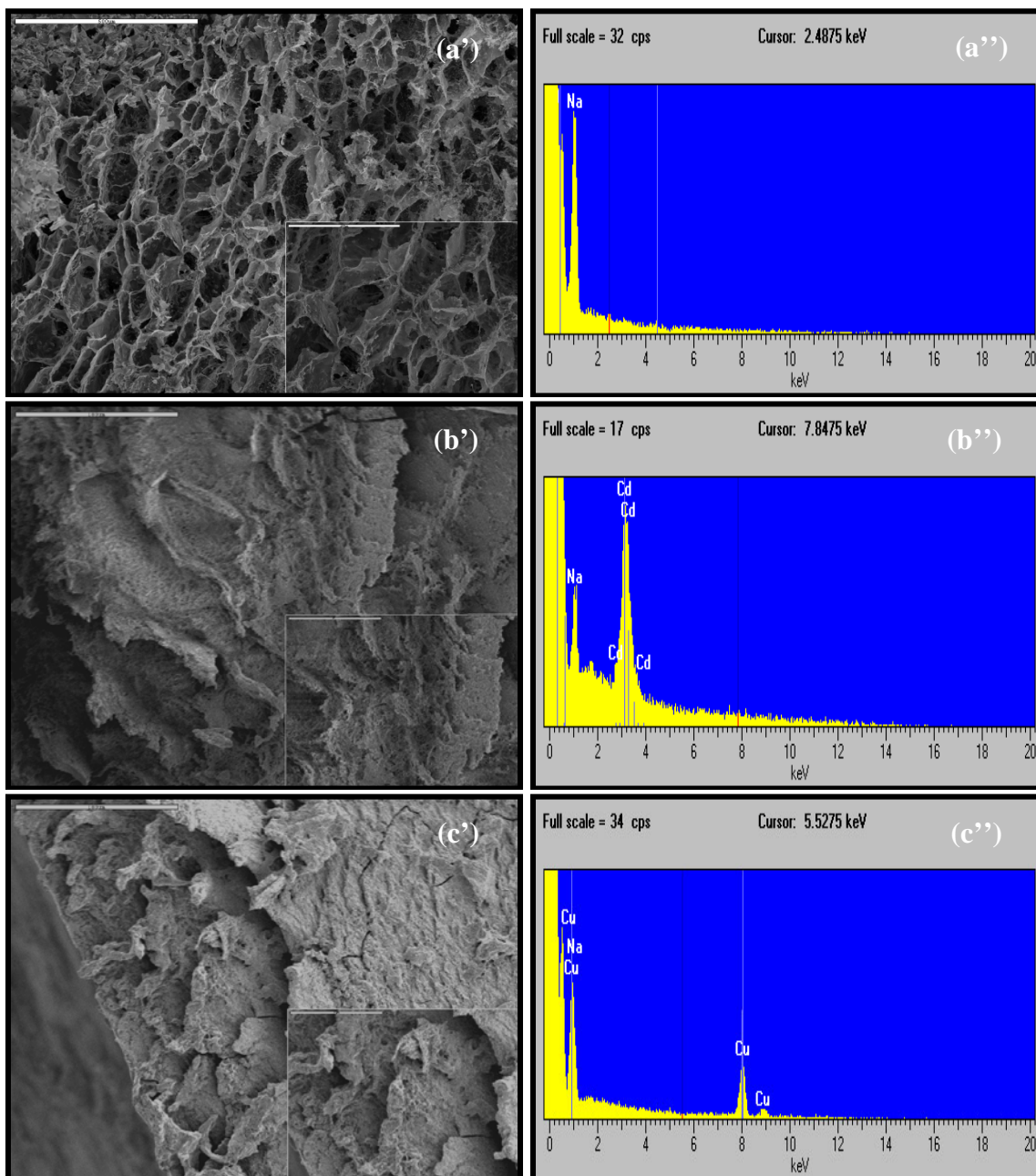
Na slikama 13.4(a') i 13.5(a') prikazane su SEM mikrografije hidrogelova pre adsorpcije jona Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} . Kao što je prikazano u SEM mikrografijama, ispitivani hidrogelovi imaju jako poroznu strukturu koja se smatra veoma korisnom za transfer jona metala u hidrogel. Na slikama 13.4(b', c' i d') i 13.5(b', c' i d') se vidi da su se pore u hidrogelu smanjile nakon adsorpcije jona Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} .

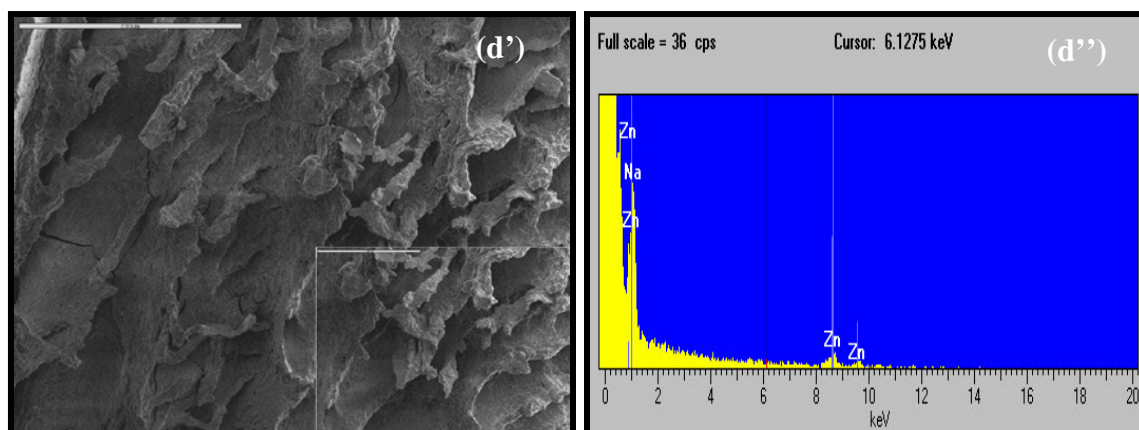
EDX analizom potvrđeno je prisustvo jona odgovarajućeg metala. EDX spektri hidrogelova, pre i nakon adsorpcije u odgovarajućim rastvorima metala, su prikazani na slikama 13.4(a') i 13.4(b', c' i d') za uzorak Ch/IA/MAA-1, odnosno 13.5(a') i 13.5(b', c' i d') za uzorak Ch/IA/MAA-3. Dok EDX spektri 13.4(a') i 13.5(a') za netretirane uzorke ne pokazuju karakteristične pikove odgovarajućih jona metala, na slikama 13.4(b', c' i d') i 13.5(b', c' i d') jasno se vide pikovi jona Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} . Visine pikova u EDX spektrima su proporcionalne koncentracijama metala.



Slika 13.4. (a') SEM mikrografija »bar« 500 μm , 90 x; zumirana slika »bar« 200 μm , 300 x i (a'') EDX spektar Ch/IA/MAA-1 hidrogela pre adsorpcije metala. (b') SEM mikrografija 200 μm ,

250 x; zumirana slika »bar« $200\mu\text{m}$, 500 x i (b'') EDX spektar Ch/IA/MAA-1 hidrogela nakon adsorpcije kadmijuma iz rastvora kadmijum nitrata ($314,6\text{ mg L}^{-1}$). (c') SEM mikrografija »bar« $500\mu\text{m}$, 90 x; zumirana slika »bar« $200\mu\text{m}$, 300 x i (c'') EDX spektar Ch/IA/MAA-1 hidrogela nakon adsorpcije bakra iz rastvora bakar nitrata ($319,0\text{ mg L}^{-1}$). (d') SEM mikrografija »bar« $200\mu\text{m}$, 250 x; zumirana slika »bar« $100\mu\text{m}$, 500 x i (d'') EDX spektar Ch/IA/MAA-1 hidrogela nakon adsorpcije cinka iz rastvora cink nitrata ($324,8\text{ mg L}^{-1}$).



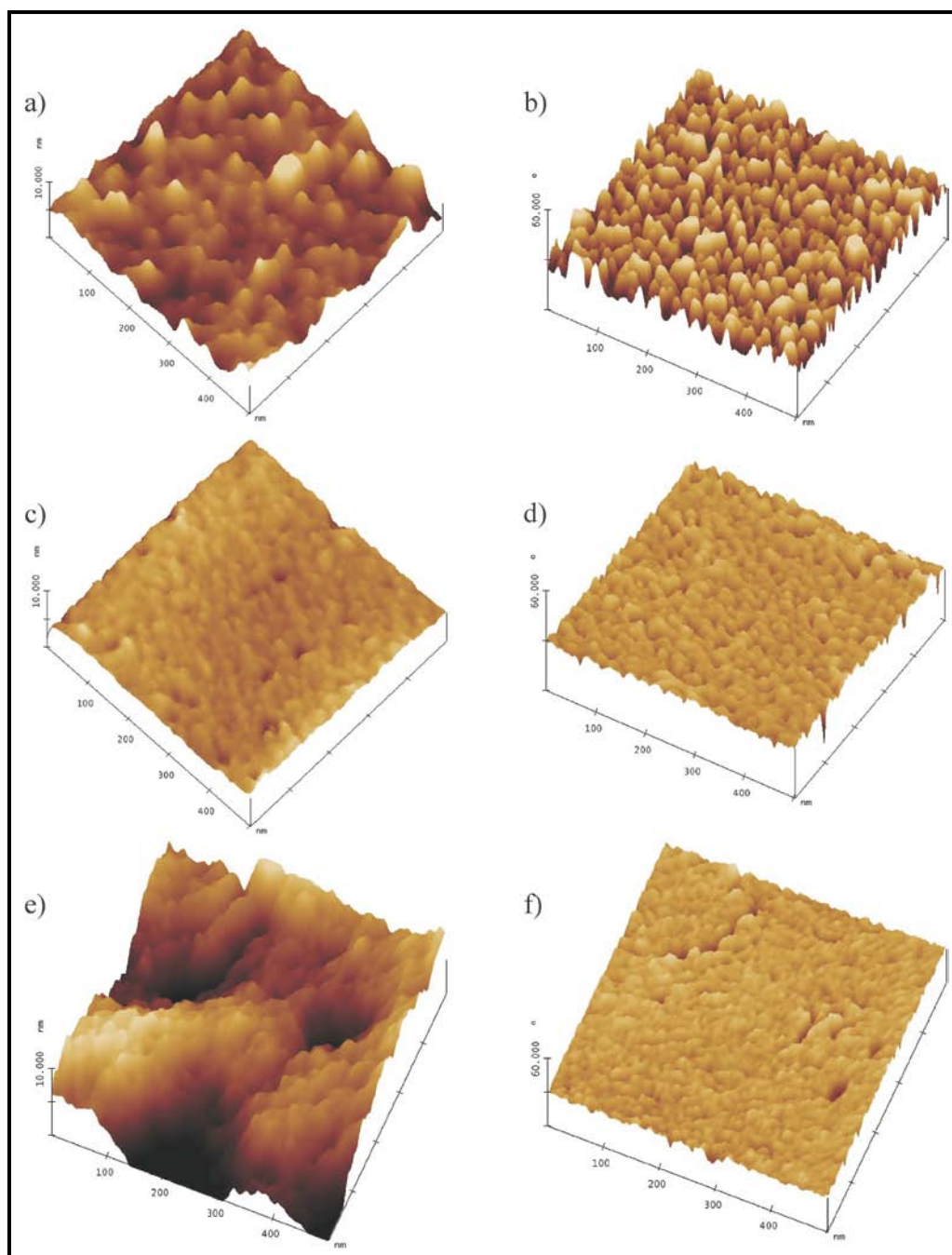


Slika 13.5. (a') SEM mikrografija »bar« 500 μm , 90 x; zumirana slika »bar« 200 μm , 300 x i (a'') EDX spektar Ch/IA/MAA-3 hidrogela pre adsorpcije metala. (b') SEM mikrografija 200 μm , 250 x; zumirana slika »bar« 200 μm , 500 x i (b'') EDX spektar Ch/IA/MAA-3 hidrogela nakon adsorpcije kadmijuma iz rastvora kadmijum nitrata (314,6 mg L⁻¹). (c') SEM mikrografija »bar« 500 μm , 90 x; zumirana slika »bar« 200 μm , 300 x i (c'') EDX spektar Ch/IA/MAA-3 hidrogela nakon adsorpcije bakra iz rastvora bakar nitrata (319,0 mg L⁻¹). (d') SEM mikrografija »bar« 200 μm , 250 x; zumirana slika »bar« 100 μm , 500 x i (d'') EDX spektar Ch/IA/MAA-3 hidrogela nakon adsorpcije cinka iz rastvora cink nitrata (324,8 mg L⁻¹).

13.1.3. Analiza mikroskopijom atomskih sila

Slike topografije površina su dobijene korišćenjem AFM-a u standardnom tačkastom modu (tapping mode AFM), dok su simultano snimane fazne AFM slike korišćene za detekciju promena u hemijskom sastavu površine nakon što su joni teških metala adsorbovani u referentnom uzorku iz odgovarajućih rastvora metala različitih koncentracija.

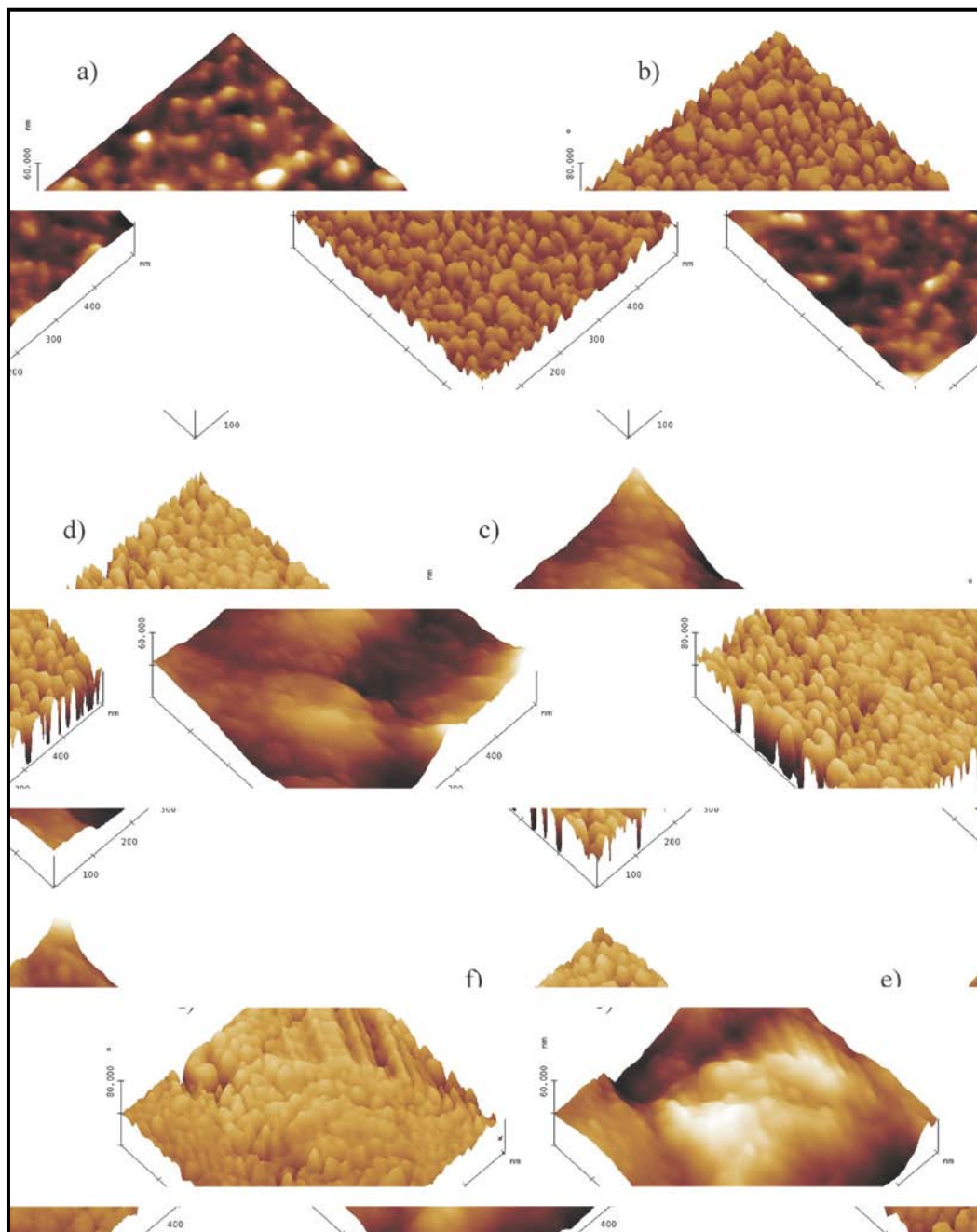
Karakteristične trodimenzionalne (3D) slike (500 x 500) nm² topografije površina, kao i odgovarajuće fazne AFM slike referentnog uzorka i uzoraka modifikovanih adsorbovanim jonima Cd²⁺, prikazane su na slici 13.6. Zrnasta struktura površine referentnog uzorka, koja se sastoji od nasumično nagomilanih zrna različitih veličina se može videti na slici 13.6(a). Zbog boljeg kontrasta, struktura svakog pojedinačnog zrna se jasno može videti na faznoj AFM slici, 13.6(b). Nakon adsorpcije Cd²⁺ dolazi do značajne promene u površinskoj topografiji. Veća zrna koja se mogu videti na referentnom uzorku se zbog adsorpcije kadmijuma raspadaju na veći broj manjih zrna nagomilanih u lančane strukture, što dovodi do poravnjanja površine uzorka, kao što se vidi na slici 13.6(c). Pojedinačna manja zrna koja sadrže kadmijum se mogu jasno videti na faznoj AFM slici, prikazanoj na slici 13.6(d). Kada se Cd²⁺ adsorbuje iz koncentrovanijeg rastvora, stvaraju se još manja zrna, koja se još jače nagomilavaju, dajući relativno hrapavu površinu, što se može videti na AFM slici topografije površine datoj na slici 13.6(e). Sa druge strane, dolazi do dalje homogenizacije površine uzorka, što se može videti na odgovarajućoj faznoj AFM slici, 13.6(f).



Slika 13.6. 3D AFM slike: (a) morfologija referentnog uzorka i (b) odgovarajuća fazna slika; (c) morfologija nakon adsorpcije Cd^{2+} jona ($C_0=80 \text{ mg L}^{-1}$) i (d) odgovarajuća fazna slika; (e) morfologija nakon adsorpcije Cd^{2+} jona ($C_0=320 \text{ mg L}^{-1}$) i (f) odgovarajuća fazna slika. Za morfologiju slika z-opseg je 10 nm, dok je za fazne slike z-opseg 60° .

Nakon adsorpcije Cu^{2+} jona dolazi do značajnih promena u topografiji površine. Zrna referentnog uzorka se nagomilavaju u veće zasebne oblasti povećavajući hrapavost Cu/referentne površine (slika 13.7(c)). Pojedinačna zrna koja sadrže bakar se teško prepoznaju na topografskim slikama i njihovo prisustvo na površini je pokazano svetlostnim kontrastom u odgovarajućoj faznoj slici (slika 13.7(d)). Nagomilavanje zrna je još u većoj meri naglašeno nakon adsorpcije iz koncentrovanijeg rastvora Cu^{2+} pri čemu se dobija još

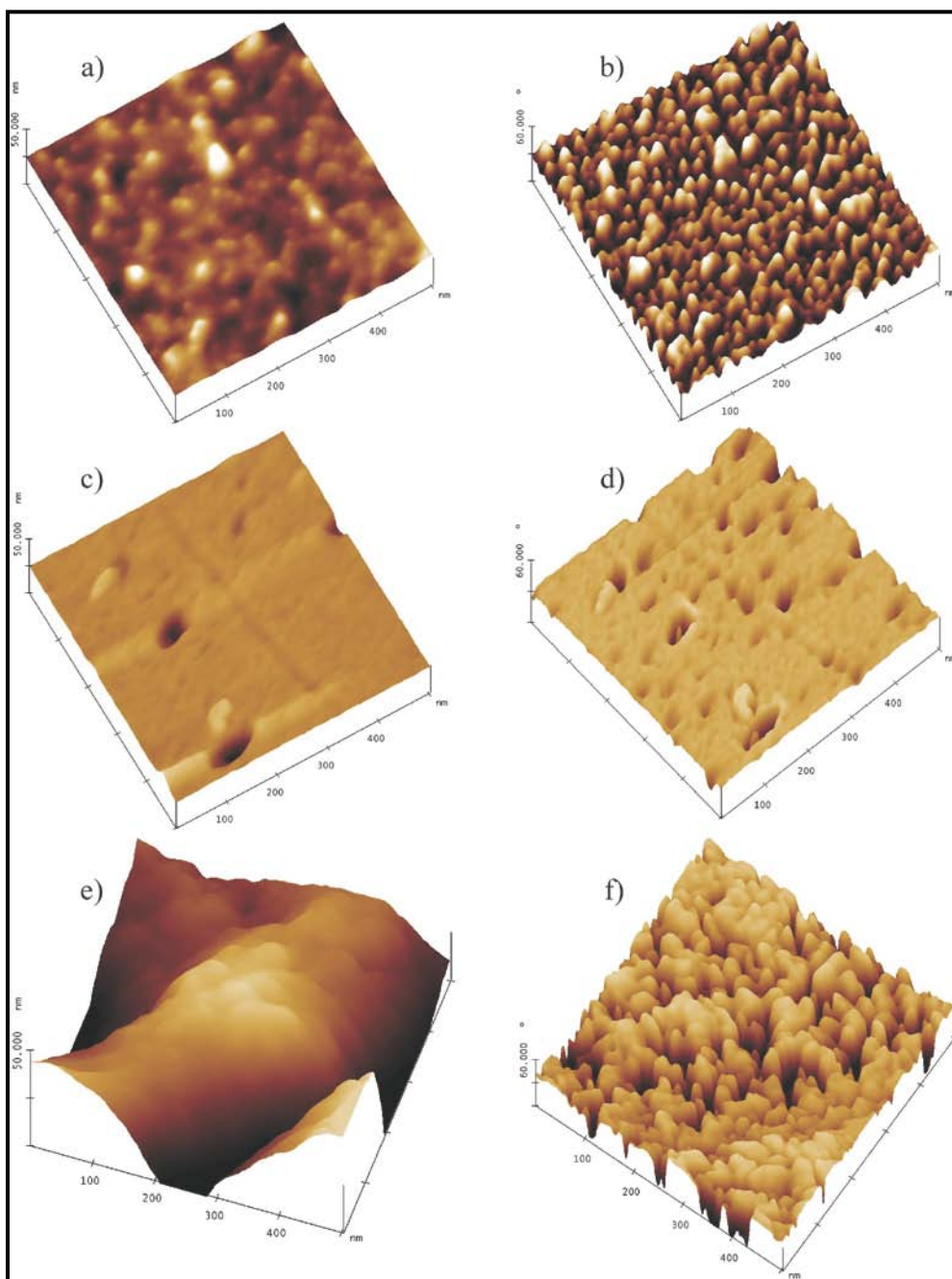
hrapavija površina uzorka (slika 13.7(e)). Pojedinačna zrna se mogu jasno videti na odgovarajućoj faznoj slici 13.7(f).



Slika 13.7. 3D AFM slike: (a) morfologija referentnog uzorka i (b) odgovarajuća fazna slika; (c) morfologija nakon adsorpcije Cu^{2+} jona ($C_0=80\text{ mg L}^{-1}$) i (d) odgovarajuća fazna slika; (e) morfologija nakon adsorpcije Cu^{2+} jona ($C_0=320\text{ mg L}^{-1}$) i (f) odgovarajuća fazna slika. Za morfologiju slika z-opseg je 10 nm, dok je za fazne slike z-opseg 60° .

Adsorpcijom jona Zn^{2+} takođe dolazi do značajnih promena u topografiji uzorka. Naime, zrna referentnog uzorka se nagomilavaju dajući poravnatu Zn/referentnu površinu kao što je prikazano na slici 13.8(c). Druga posledica aglomeracije (nakupljanja i sabijanja zrna) je nastanak veoma velikih zrna koja se izmeštaju iz prvobitnog položaja, pri čemu ostavljaju šupljinu na površini. Prisustvo izmeštenih zrna i rupa na površini pokazano je kontrastom svetla u faznoj slici 13.8(d). Aglomeracija je više naglašena nakon adsorpcije

jona Zn^{2+} iz koncentrovanijeg rastvora. Ovako dobijena relativno hrapava površina je prikazana na topografskoj AFM slici 13.8(e). Detalji faze koja sadrži cink se mogu videti na odgovarajućoj faznoj slici 13.8(f), koja pokazuje samo zrnastu strukturu bez poravnatih oblasti.



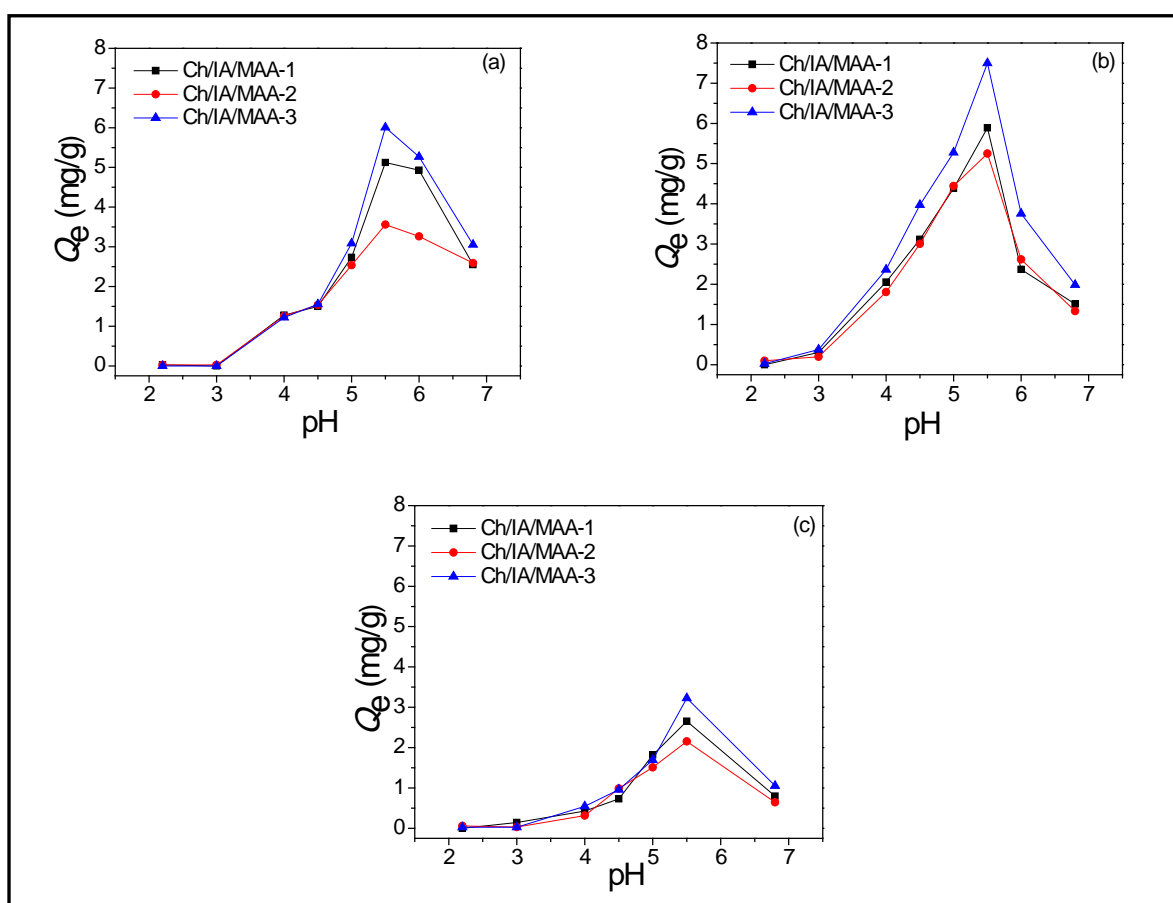
Slika 13.8. 3D AFM slike: (a) morfologija referentnog uzorka i (b) odgovarajuća fazna slika; (c) morfologija nakon adsorpcije Zn^{2+} jona ($C_0=80 \text{ mg L}^{-1}$) i (d) odgovarajuća fazna slika; (e) morfologija nakon adsorpcije Zn^{2+} jona ($C_0=320 \text{ mg L}^{-1}$) i (f) odgovarajuća fazna slika. Za morfologiju slika z-opseg je 10 nm, dok je za fazne slike z-opseg 60° .

13.2. Uticaj pH sredine na adsorpciju jona Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}

Adsorpcija predstavlja izdvajanje supstance iz jedne faze praćeno njenim privlačenjem na površinu adsorbujuće faze, odnosno adsorbenta. Opisani proces transfera

traje do uspostavljanja ravnoteže. Jedan od najvažnijih parametara koji utiču na proces adsorpcije jona metala je pH vrednost rastvora u kome se odigrava adsorpcija. Na pomenutu zavisnost utiču funkcionalne grupe adsorbenta i oblik jona metala u rastvoru²⁷⁷.

Uticao početnog pH rastvora na adsorpciju jona Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na hidrogelove je ispitana u rastvorima različite pH vrednosti, od 2,2 do 6,8 (slika 13.9). Kao što se može zapaziti, kapacitet adsorpcije (Q_e) je mali i praktično konstantan u opsegu pH od 2,2 do 3,0. Ovakvo ponašanje se može objasniti na sledeći način: na niskim vrednostima pH, većina amino grupa u hidrogelu je jonizovana i prisutna u $-\text{NH}_3^+$ obliku, tako da elektrostatičko odbijanje između jona metala i $-\text{NH}_3^+$ grupa može sprečiti adsorpciju jona Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na hidrogel. Osim toga, kiselinske grupe u lancu polimera se uglavnom nalaze u COOH obliku, što znači da su manje dostupne za adsorpciju jona metala.



Slika 13.9. Uticaj pH na ravnotežni kapacitet adsorpcije, Q_e , uzoraka Ch/IA/MAA-1, Ch/IA/MAA-2 i Ch/IA/MAA-3 na adsorpciju jona (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} .

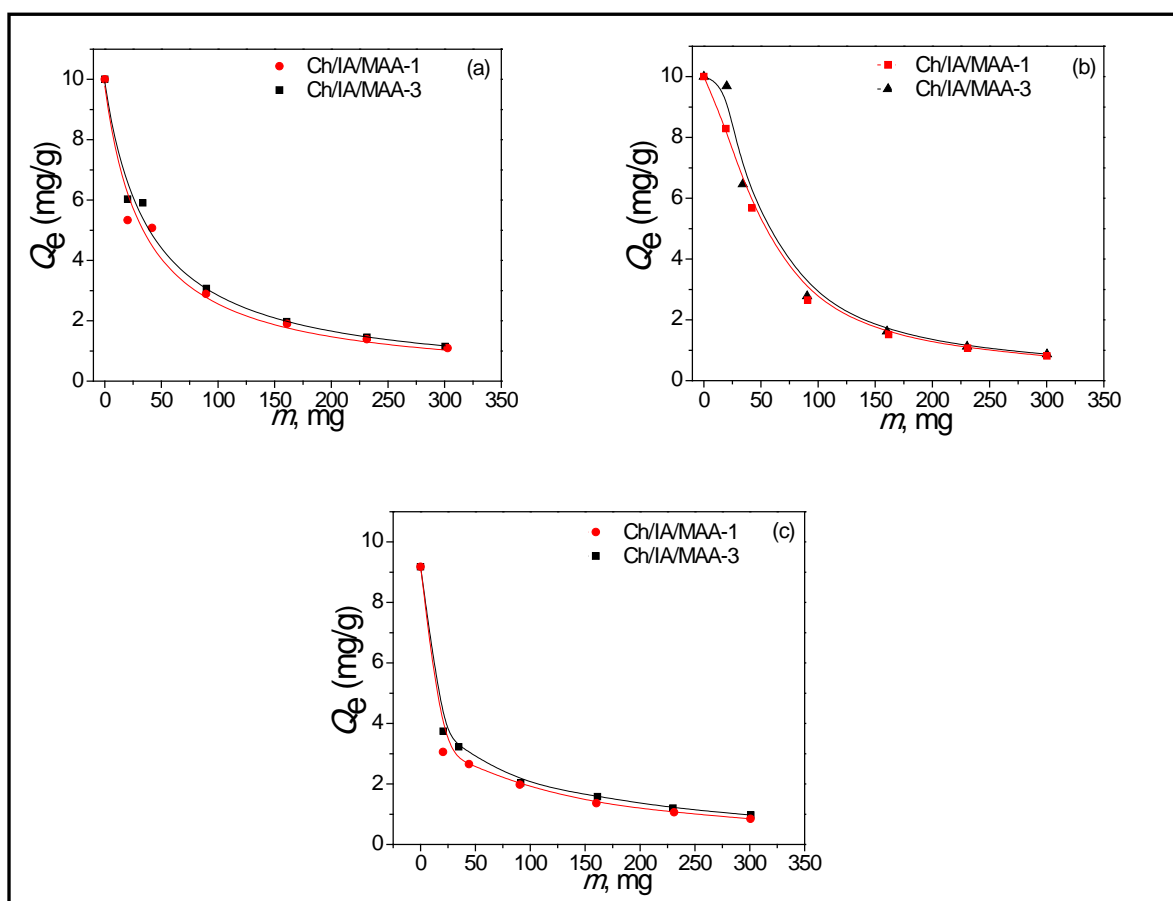
Sa povećanjem pH vrednosti od 3,0 do 4,5, kapacitet adsorpcije se povećava, usled jonizacije karboksilnih grupa iz itakonske kiseline ($\text{pK}_{a1}=3,85$). Kako se pH vrednost rastvora približava 5,5, Q_e se drastično povećava usled jonizacije MAA ($\text{pK}_a = 4,66$) i druge karboksilne grupe IA ($\text{pK}_{a2}=5,44$). Porast Q_e sa povećanjem pH može se pripisati jakom elektrostatičkom privlačenju između adsorbenta i katjona metala. Prisustvo $-\text{COO}^-$ grupa iz kiselina i NH_2 grupa iz hitozana omogućava adsorpciju metala na hidrogel, tako da sa porastom pH raste broj jonizovanih COOH grupa i neprotonovanih NH_2 grupa čime se

povećavabroj dostupnih mesta za adsorpciju u hidrogel. Ovaj trend se nastavlja dok pH rastvora ne dostigne vrednost od 5,5. Sa povećanjem pH iznad 5,5, vrednosti za Q_e se smanjuju usled povećanja koncentracije OH^- jona što uzrokuje taloženje hidroksida, a samim tim i smanjenje vrednosti za kapacitet adsorpcije. Najveću vrednost kapaciteta adsorpcije ima uzorak Ch/IA/MAA-3 za sva tri metala, dok nešto nižu vrednost ima uzorak Ch/IA/MAA-1. Najniža vrednost kapaciteta adsorpcije je bila za uzorak Ch/IA/MAA-2, koji ima veći stepen umreženja, manje pore i prema tome manju površinu za adsorpciju.

Na osnovu dobijenih rezultata za dalja ispitivanja izabrani su uzorci Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3.

13.3. Uticaj mase adsorbenta na adsorpciju jona Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}

Ispitana je zavisnost upotrebljene mase adsorbenta na adsorpciju jona Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} , a dobijeni rezultati su prikazani na slici 13.10. Masa adsorbenta je varirana od 0,025 g do 0,3 g, dok su ostali parametri kao što su pH, vreme kontakta i brzina mešanja bili konstantni.



Slika 13.10. Uticaj mase adsorbenta, m , na ravnotežni kapacitet adsorpcije, Q_e , jona (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} .

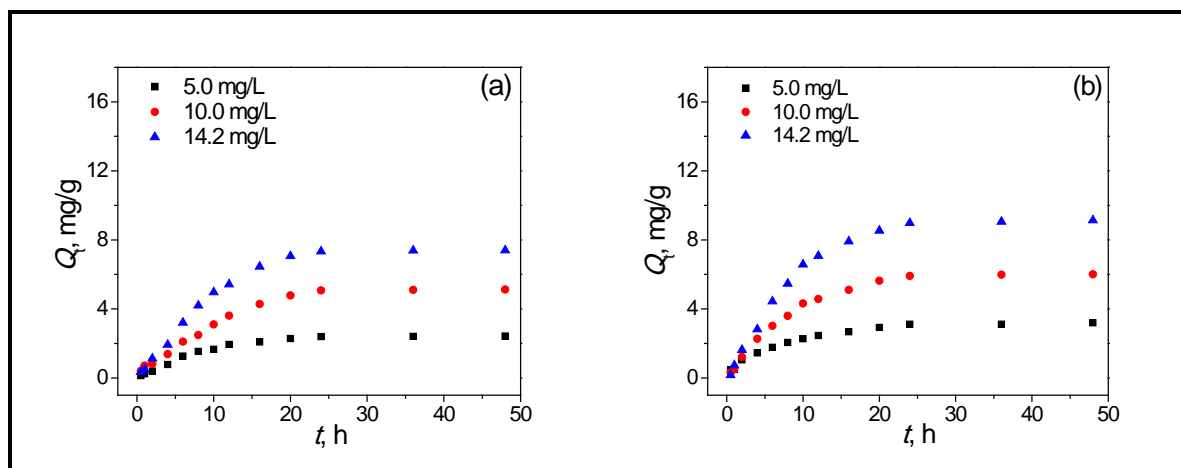
Kao što se može primetiti sa slike 13.10 sa povećanjem mase adsorbenta dolazi do smanjenja kapaciteta adsorpcije, što se može pripisati sledećem faktoru: povećanje mase adsorbenta pri konstantnoj koncentraciji jona metala i zapremini dovodi do povećanja broja mesta za adsorpciju, ali se deo tih mesta ne koristi jer je koncentracija metala nepromenjena. Šta više, površinska koncentracija jona metala (na adsorbentu) i koncentracija jona metala u

rastvoru dostižu ravnotežu jedan s drugim²⁷⁸. Preliminarna ispitivanja su pokazala da je za uklanjanje metala optimalna masa adsorbenta, odnosno hidrogela, 0,035 g.

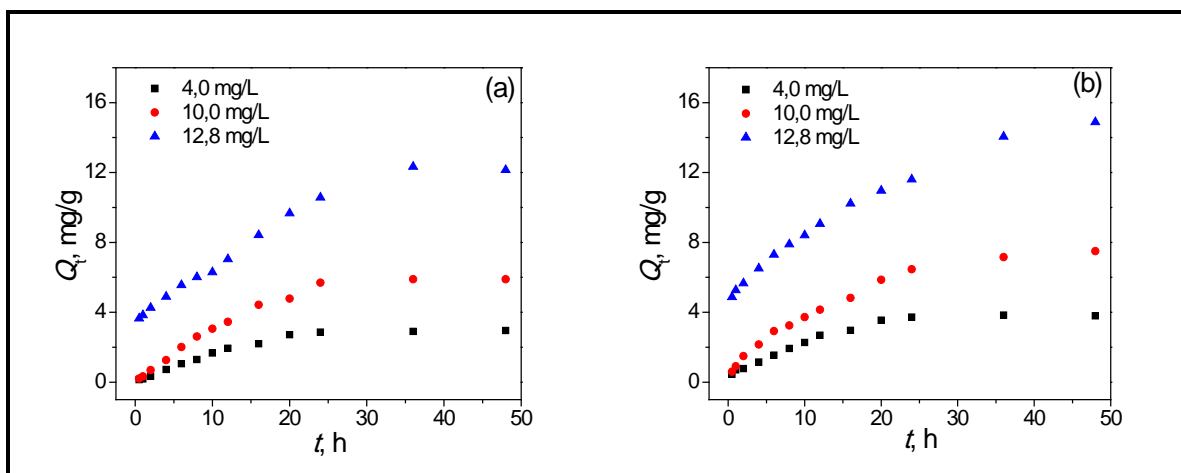
13.4. Kinetika adsorpcije

13.4.1. Uticaj početne koncentracije jona Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+}

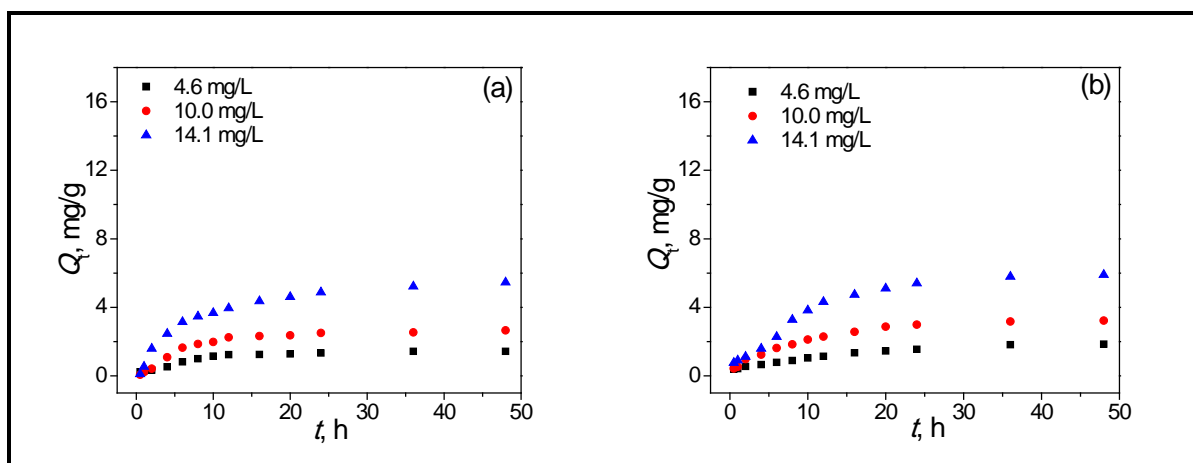
Na slikama 13.11, 13.12 i 13.13 prikazana je zavisnost kapaciteta adsorpcije jona metala Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} po gramu hidrogela, (Q_t) (mg/g) na različitim vremenima i za različite početne koncentracije odgovarajućih rastvora jona teških metala na pH 5,5 i temperaturi od 25 °C. Na osnovu ovih ispitivanja zaključeno je da se kapacitet adsorpcije sva tri metala menja sa promenom početne koncentracije metala. Povećanje početne koncentracije jona metala uzrokuje porast gradijenta koncentracije koji je pokretačka sila za proces adsorpcije. Stoga je i količina adsorbovanog jona metala veća. Ovo ukazuje da početna koncentracija ima veoma važnu ulogu u procesu adsorpcije jona Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} u hidrogelove. U svim narednim eksperimentima odabrana je početna koncentracija metala od oko 10 mg/L.



Slika 13.11. Kinetika adsorpcije Cd^{2+} na uzorak (a) *Ch/IA/MAA-1*, (b) *Ch/IA/MAA-3* pri različitim početnim koncentracijama rastvora Cd^{2+} .



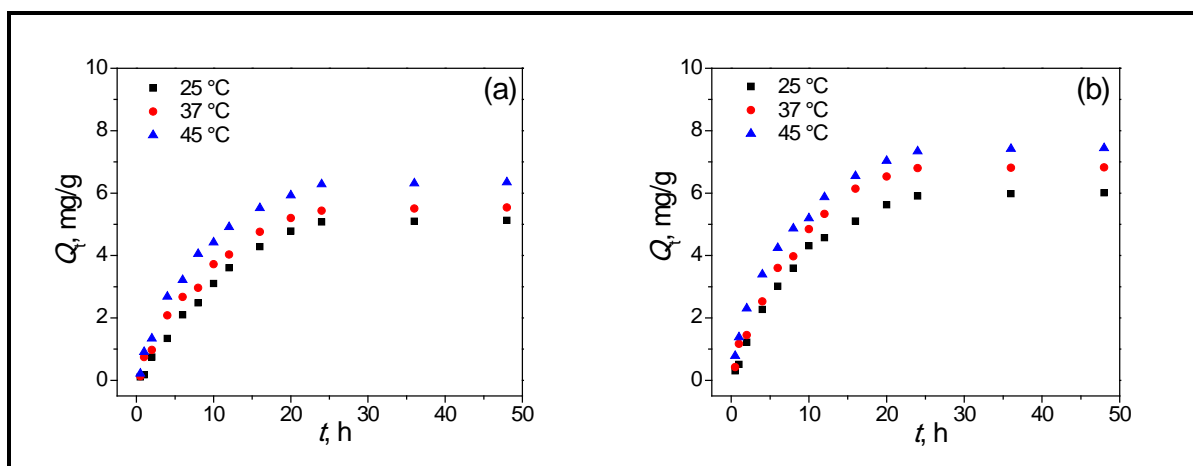
Slika 13.12. Kinetika adsorpcije Cu^{2+} na uzorak (a) *Ch/IA/MAA-1*, (b) *Ch/IA/MAA-3* pri različitim početnim koncentracijama rastvora Cu^{2+} .



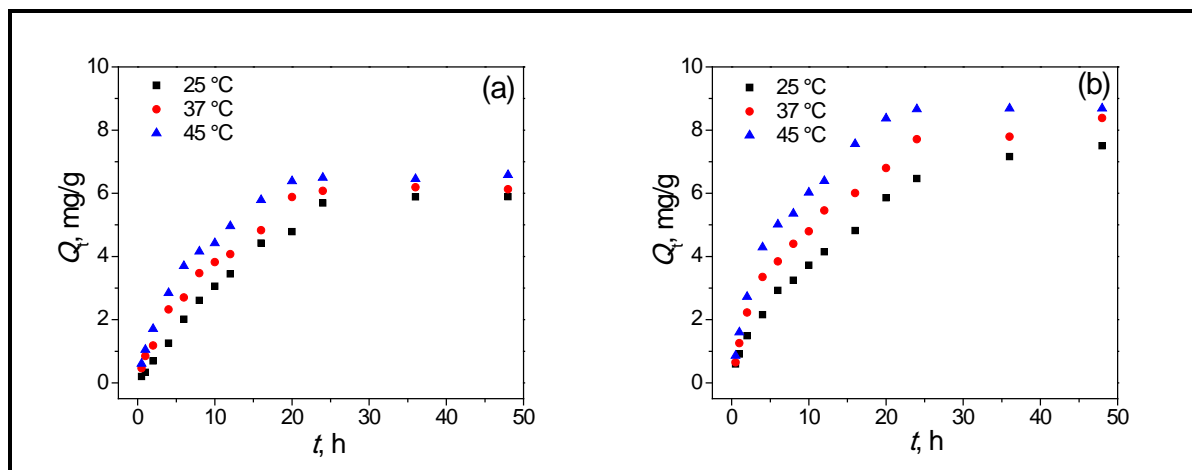
Slika 13.13. Kinetika adsorpcije Zn^{2+} na uzorak (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 pri različitim početnim koncentracijama rastvora Zn^{2+} .

13.4.2. Uticaj temperature

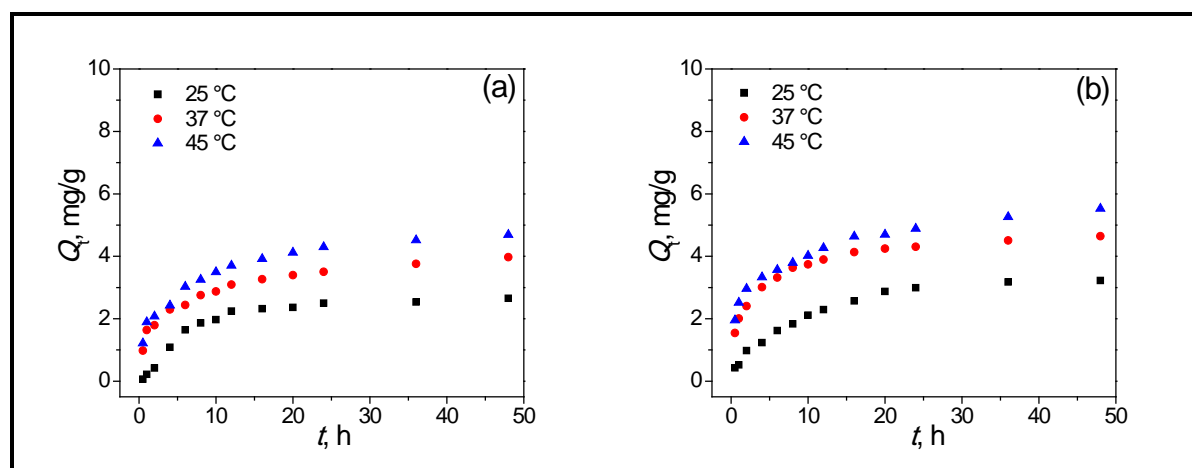
Na slikama 13.14, 13.15 i 13.16 prikazan je uticaj temperature na adsorpciju jona teških metala na hidrogelove Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji od oko 10,0 mg/L i pri vrednosti pH 5,5. Sa porastom temperature od 25 do 45 °C, kapacitet adsorpcije se povećava za sva tri metala. Pri adsorpciji jona Cd^{2+} kapacitet adsorpcije se povećava od 5,07 do 6,17 mg/g za uzorak Ch/IA/MAA-1 i od 5,90 do 7,20 mg/g za uzorak Ch/IA/MAA-3. Kod adsorpcije jona Cu^{2+} kapacitet adsorpcije se povećao od 5,89 do 6,58 mg/g za uzorak Ch/IA/MAA-1 i od 7,50 do 8,69 mg/g za uzorak Ch/IA/MAA-3. Konačno kapacitet adsorpcije jona Zn^{2+} se povećava od 2,65 do 4,69 mg/g za uzorak Ch/IA/MAA-1, odnosno od 3,23 do 5,53 mg/g za uzorak Ch/IA/MAA-3.



Slika 13.14. Kinetika adsorpcije Cd^{2+} na uzorak (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 na različitim temperaturama.



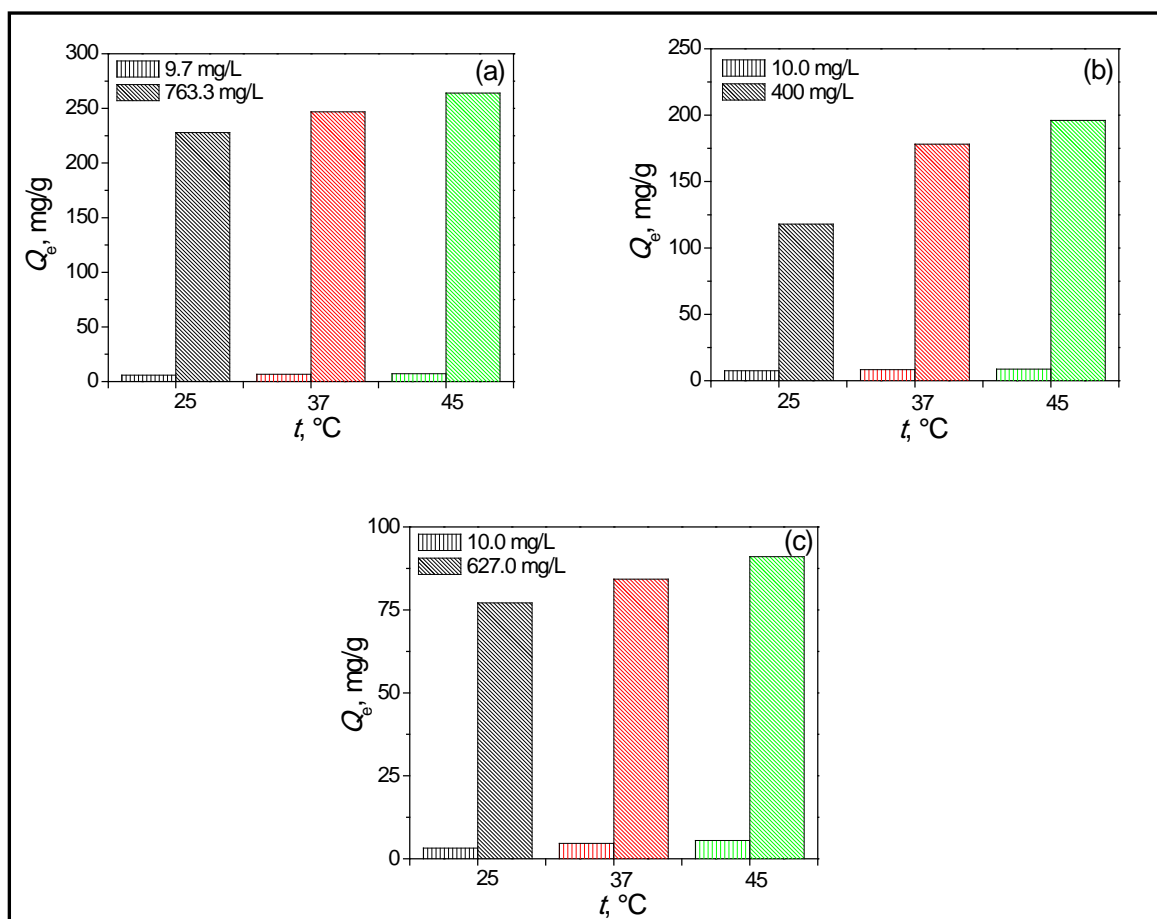
Slika 13.15. Kinetika adsorpcije Cu^{2+} na uzorak (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 na različitim temperaturama.



Slika 13.16. Kinetika adsorpcije Zn^{2+} na uzorak (a) Ch/IA/MAA-1, (b) Ch/IA/MAA-3 na različitim temperaturama.

Prikazani rezultati takođe pokazuju da je uticaj temperature izraženiji pri većim početnim koncentracijama jona metala. Na primer, pri početnoj koncentraciji jona Cu^{2+} od oko 10,0 mg/L ravnotežni kapacitet adsorpcije za uzorak Ch/IA/MAA-3 se povećao za 1,19 mg/g pri porastu temperature od 25 do 45 °C. Kada se početna koncentracija Cu^{2+} poveća na 400 mg/g ova razlika se povećava na 78,06 mg/g (slika 13.17(b)). Isti trend je uočen i za uzorak Ch/IA/MAA-1.

Poboljšanje adsorpcije sa povećanjem temperature je najverovatnije posledica povećanog broja dostupnih mesta za adsorpciju, usled povećanja poroznosti i ukupne zapremine pora adsorbenta. Do porasta zapremine dolazi zbog asocijacije/disocijacije inter/intramolekulskih vodoničnih veza u hidrogelu na višim temperaturama. Ovo poboljšanje adsorpcije bi moglo da bude i posledica smanjenja debljine graničnog sloja oko adsorbenta sa porastom temperature, što smanjuje otpor transferu mase adsorbata u graničnom sloju. Takođe, to može biti i posledica povećane pokretljivosti jona metala jer sa porastom temperature njihova kinetička energija raste.



Slika 13.17. Uticaj temperature na ravnotežni kapacitet adsorpcije (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri različitim početnim koncentracijama.

13.5. Određivanje konstante brzine

Mehanizam adsorpcije je ispitivan primenom modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i modela difuzije unutar čestica. Pseudo-prvi red se često koristi kako bi se predvidela kinetika adsorpcije metala. Međutim, pokazalo se da u mnogim slučajevima jednačina pseudo-prvog reda ne daje dobre rezultate u celom opsegu vremena kontakta, pa se zbog toga uglavnom primenjuje za početne faze procesa adsorpcije²⁷⁹. Da bi se predvidelo ponašanje u celom opsegu upotrebljava se jednačina pseudo-drugog reda.

U tabelama 13.1-13.3 prikazani su dobijeni rezultati za konstantne brzine za različite početne koncentracije Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} i temperature, računane primenom jednačina pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Najveće vrednosti za koeficijente korelacije, R^2 , dobijene su za model pseudo-drugog reda, pri čemu se i izračunate vrednosti kapaciteta adsorpcije $Q_{e,cal}$ dobro slažu sa eksperimentalno određenim vrednostima, što ukazuje da se mehanizam adsorpcije ispitivanih metala pretežno odvija preko pseudo-drugog reda. Odgovarajući dijagrami su prikazani u Prilogu.

Tabela 13.1. Poređenje eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti za Q_e , primenom jednačina za pseudo-prvi i pseudo-drugi red, pri različitim temperaturama i početnim koncentracijama Cd^{2+} jona.

U z o r a k	Parametri	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Model pseudo-prvog reda			Model pseudo-drugog reda				
			$k_1 \times 10^3$, (min ⁻¹)	$Q_{e,cal}$, (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^4$, (g/mg min)	$Q_{e,cal}$, (mg/g)	$h_1 \times 10^2$, (mg/g min)	R^2	
Ch/IA/MAA-1	Početna koncentracija Cd^{2+} ; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL; t = 25 °C									
	5,0	2,43	2,65	3,02	0,9580	13,2	2,80	0,78	0,9921	
	10,0	5,12	2,60	7,01	0,9349	4,30	6,41	1,13	0,9727	
	14,2	7,39	3,42	13,1	0,9570	3,05	9,31	1,76	0,9727	
	Temperatura (°C); C_0 : 10,0 mg/L; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL;									
	25	5,12	2,60	7,01	0,9349	4,30	6,41	1,13	0,9727	
37	5,54	2,47	6,76	0,9746	4,66	6,67	1,43	0,9897		
45	6,34	2,65	7,53	0,9549	4,94	7,37	1,99	0,9937		
Ch/IA/MAA-3	Početna koncentracija Cd^{2+} ; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL; t = 25 °C									
	5,0	3,19	1,86	2,71	0,9379	10,4	3,62	1,06	0,9971	
	10,0	6,01	2,57	7,26	0,9774	4,16	7,14	1,50	0,9962	
	14,2	9,14	2,39	10,5	0,9680	2,79	10,0	2,34	0,9798	
	Temperatura (°C); C_0 : 10,0 mg/L; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL;									
	25	6,01	2,57	7,26	0,9774	4,16	7,14	1,50	0,9962	
37	6,82	3,15	9,33	0,9344	4,54	8,01	2,11	0,9879		
45	7,44	2,69	8,51	0,9772	4,76	8,43	2,64	0,9969		

Tabela 13.2. Poređenje eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti za Q_e , primenom jednačina za pseudo-prvi i pseudo-drugi red, pri različitim temperaturama i početnim koncentracijama Cu^{2+} jona.

U z o r a k	Parametri	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Model pseudo-prvog reda			Model pseudo-drugog reda				
			$k_1 \times 10^3$, (min ⁻¹)	$Q_{e,cal}$, (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^4$, (g/mg min)	$Q_{e,cal}$, (mg/g)	$h_1 \times 10^2$, (mg/g min)	R^2	
Ch/IA/MAA-1	Početna koncentracija Cu^{2+} ; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL; t = 25 °C									
	4,0	2,95	2,06	3,64	0,9515	5,24	3,23	0,46	0,9559	
	10,0	5,89	2,84	7,41	0,8797	2,20	7,14	0,76	0,9497	
	12,8	12,3	1,12	9,71	0,9466	1,90	14,1	2,87	0,9534	
	Temperatura (°C); C_0 : 10,0 mg/L; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL;									
	25	5,89	2,84	7,41	0,8797	2,20	7,14	0,76	0,9497	
37	6,13	2,88	8,79	0,8652	3,75	7,57	1,41	0,9834		
45	6,58	2,87	8,13	0,9443	4,68	7,63	2,02	0,9919		
Ch/IA/MAA-3	Početna koncentracija Cu^{2+} ; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL; t = 25 °C									
	4,0	3,79	2,42	4,79	0,9076	6,11	4,64	0,88	0,9658	
	10,0	7,50	1,94	9,90	0,7444	2,28	8,33	1,28	0,9882	
	12,8	14,9	1,05	11,4	0,9412	2,01	15,6	4,46	0,9587	
	Temperatura (°C); C_0 : 10,0 mg/L; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL;									
	25	7,50	1,94	9,90	0,7444	2,28	8,33	1,28	0,9882	
37	8,38	1,80	10,96	0,9461	2,72	9,09	1,91	0,9855		
45	8,69	3,38	12,4	0,9748	4,02	9,92	3,03	0,9940		

Tabela 13.3. Poređenje eksperimentalno određenih i izračunatih vrednosti za Q_e , primenom jednačina za pseudo-prvi i pseudo-drugi red, pri različitim temperaturama i početnim koncentracijama Zn²⁺ jona.

U z o r a k	Parametri	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Model pseudo-prvog reda			Model pseudo-drugog reda				
			$k_1 \times 10^3$ (min ⁻¹)	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^3$ (g/mg min)	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	$h_i \times 10^{-2}$ (mg/g min)	R^2	
Ch/IA/MAA-1	Početna koncentracija Zn ²⁺ ; masa uzorka: 0.035 g; pH = 5.5; V = 50 mL; t = 25 °C									
	4,6	1,43	2,66	1,65	0,9014	2,55	1,60	0,52	0,9885	
	10,0	2,65	1,57	2,02	0,9047	1,24	2,93	0,88	0,9958	
	14,1	5,46	1,42	4,48	0,9821	0,56	6,11	1,66	0,9994	
	Temperatura (°C); C ₀ : 10,0 mg/L; sample dose: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL;									
	25	2,65	1,57	2,02	0,9047	1,24	2,93	0,88	0,9958	
	37	3,97	1,16	2,38	0,9741	1,35	4,10	2,13	0,9934	
45	6,34	1,38	2,98	0,9884	1,51	7,37	3,33	0,9900		
Ch/IA/MAA-3	Početna koncentracija Zn ²⁺ ; masa uzorka: 0.035 g; pH = 5.5; V = 50 mL; t = 25 °C									
	4,6	1,84	1,56	1,88	0,9276	1,34	1,82	0,46	0,9639	
	10,0	3,23	1,54	2,51	0,9897	0,91	3,68	0,94	0,9921	
	14,1	5,90	1,42	4,48	0,9921	0,41	7,05	1,42	0,9934	
	Temperatura (°C); C ₀ : 10,0 mg/L; sample dose: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL;									
	25	3,23	1,54	2,51	0,9897	0,91	3,68	0,94	0,9921	
	37	4,64	1,42	2,41	0,9654	1,03	5,02	2,21	0,9980	
45	5,53	1,14	3,07	0,9852	1,06	5,66	3,25	0,9924		

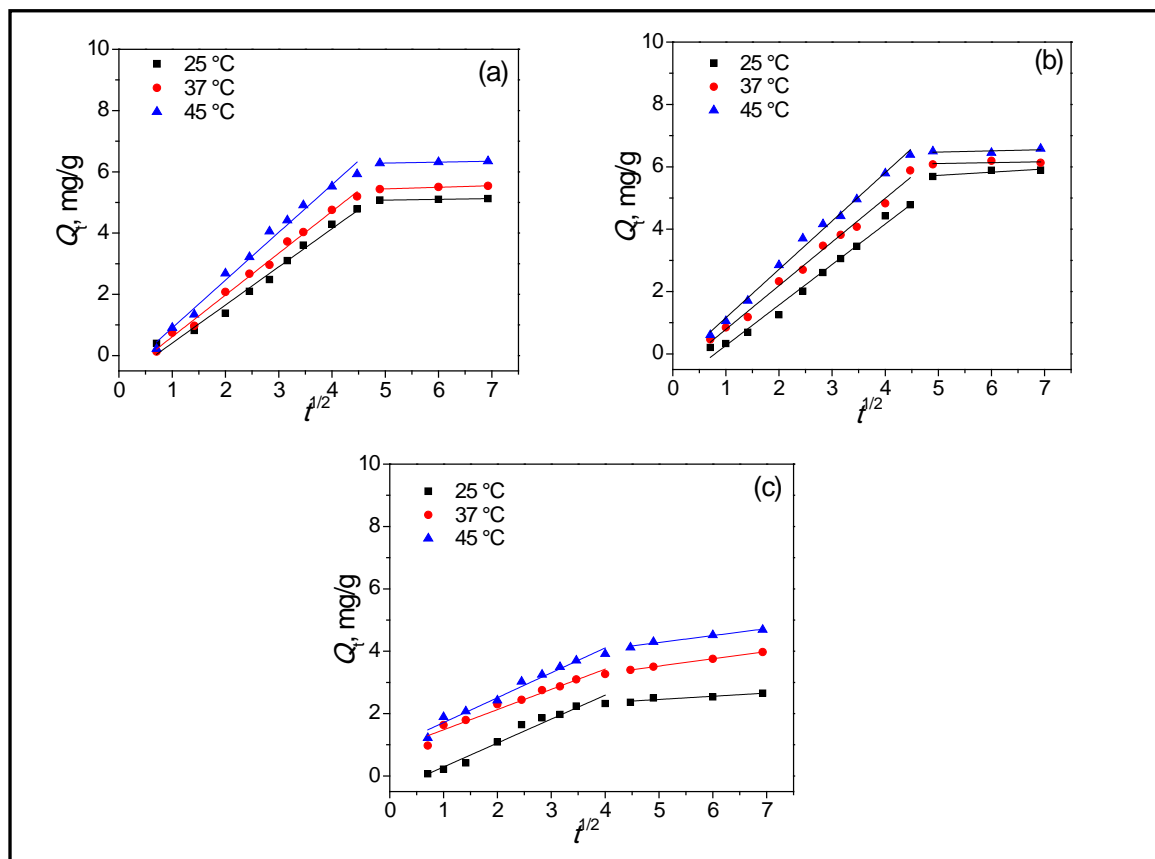
Kinetika je ispitana i primenom modela difuzije unutar čestica²⁸⁰.

$$Q_t = k_{int}t^{1/2} + I \quad (13.1)$$

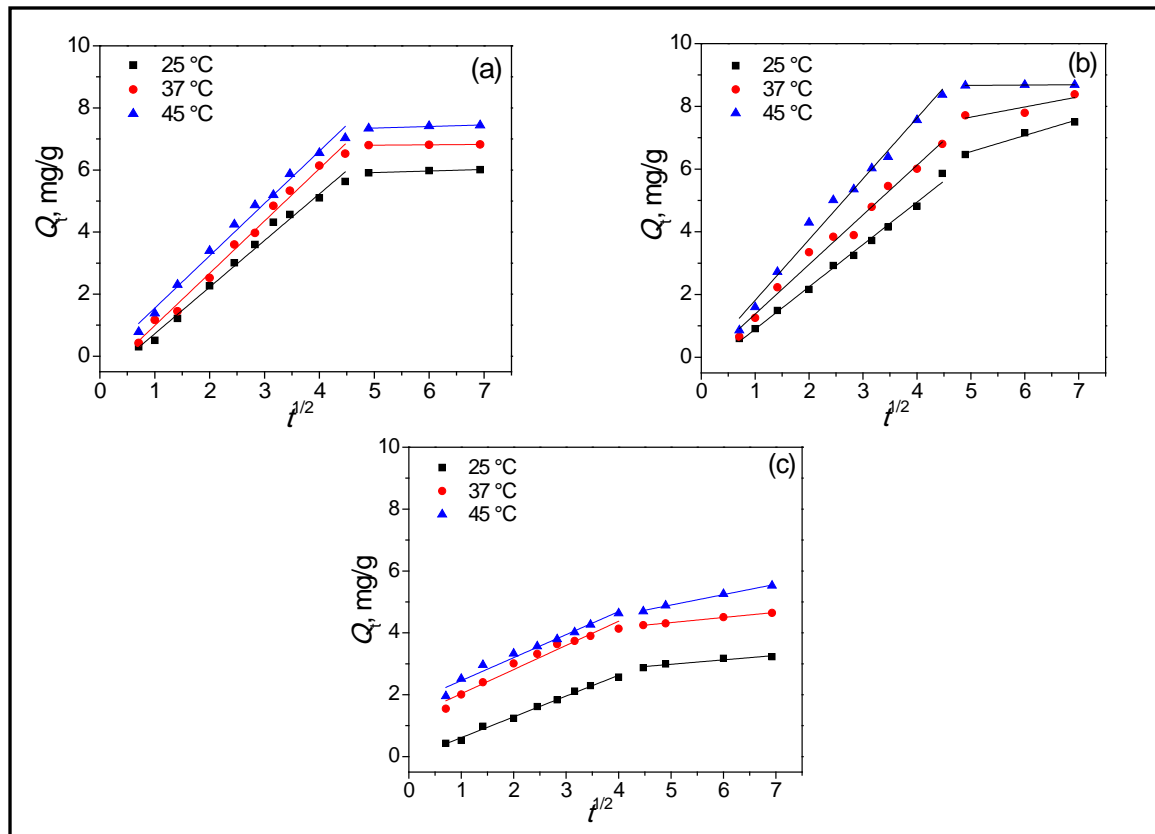
gde je k_{int} konstanta brzine difuzije unutar čestica (mg/g min^{0.5}), a I (mg/g) debljina graničnog sloja (npr. veće vrednosti za I pokazuju veći efekat graničnog sloja).

Ako grafik $Q_t - t^{1/2}$ (grafik Weber-Morris) zadovoljava linearnu zavisnost, onda je proces sorpcije kontrolisan samo difuzijom unutar čestica. Međutim, ako se iz eksperimentalnih podataka dobije više linearnih zavisnosti onda na proces sorpcije utiču dva ili više koraka. Matematička zavisnost adsorpcije na adsorbat kao funkcija $t^{1/2}$ se dobija u slučaju da na proces adsorpcije utiče difuzija u cilindričnoj (ili sfernoj) oblasti i konvektivna difuzija u rastvoru adsorbata. Pretpostavlja se da je spoljni otpor prenosu mase u okolinu adsorbenta značajan samo u prvim fazama adsorpcije. Ovo je predstavljeno sa početnim oštrijim delom zavisnosti $Q_t - t^{1/2}$. Drugi linearni deo je postepena faza adsorpcije sa dominantnom difuzijom unutar čestica.

Kao što se sa slika 13.18 i 13.19 može videti eksperimentalni podaci za sve ispitivane temperature daju dva seta pravih linija koje daju podatke o difuziji metala kroz pore. Prvi set linija pokazuje difuziju kroz makropore, a drugi difuziju kroz mezopore. Ekstrapolacijom do y-ose dobijaju se vrednosti odsečka koji predstavljaju meru debljine graničnog sloja. Odstupanje pravih linija od koordinatnog početka (slike 13.18 i 13.19) mogu biti usled razlika u brzini transfera mase u početnim i krajnjim fazama adsorpcije. To ukazuje da difuzija kroz pore nije jedini stupanj koji kontroliše brzinu adsorpcije.



Slika 13.18. Zavisnost $Q_t-t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 za adsorpciju (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} na 25 °C, 37 °C i 45 °C.



Slika 13.19. Zavisnost $Q_t-t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 za adsorpciju (a) Cd^{2+} , (b) Cu^{2+} i (c) Zn^{2+} na 25 °C, 37 °C i 45 °C.

Podaci za adsorpciju $Q_t-t^{1/2}$ za početni period vremena pokazuju zakrivljenost, obično povezanu sa efektom difuzije graničnog sloja ili efektom spoljnog transfera mase. Nagib zavisnosti $Q_t - t^{1/2}$ (Weber-Morris-ov model) se definiše kao parameter brzine, koji je karakterističan za brzinu adsorpcije u oblasti u kojoj difuzija sorbata između pora sorbenta kontroliše brzinu ukupnog procesa. Vrednosti parametara brzine ($k_{int,1}$ i $k_{int,2}$) dobijene iz odsečka pravih linija su prikazane u tabelama 13.4, 13.5 i 13.6. Vrednosti korelacionih koeficijenata su takođe dati u tabelama. Oni pokazuju da model Weber-Morris-ov model pokazuje bolje slaganje rezultata nego model pseudo-prvog reda.

Tabela 13.4. Kinetički parametri adsorpcije jona Cd^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelove prema modelu difuzije unutar čestica.

Uzorak	Difuzija unutar čestica						
	Parametri	k_{int1} , mg/g min ^{1/2}	I, mg/g	R^2	k_{int2} , mg/g min ^{1/2}	I, mg/g	R^2
Ch/IA/MAA-1	Početna koncentracija Cd^{2+} ; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL; t = 25 °C						
	5,0	0,08	0,36	0,9794	0,25	2,30	0,9721
	10,0	0,16	0,84	0,9813	0,32	4,95	0,9862
	14,2	0,25	1,41	0,9867	0,40	7,19	0,6899
	Temperatura (°C); C_0 : 10,0 mg/L; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL;						
	25	0,16	0,84	0,9813	0,32	4,95	0,9862
	37	0,18	0,75	0,9935	0,67	5,18	0,9686
45	0,20	0,66	0,9861	0,40	6,13	0,9992	
Ch/IA/MAA-3	Početna koncentracija Cd^{2+} ; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL; t = 25 °C						
	5,0	0,09	0,11	0,9880	0,50	2,90	0,8606
	10,0	0,19	0,78	0,9883	0,65	5,67	0,9267
	14,2	0,31	1,56	0,9923	0,97	8,62	0,9802
	Temperatura (°C); C_0 : 10,0 mg/L; masa uzorka: 0,35 g; pH = 5,5; V = 50 mL;						
	25	0,19	0,78	0,9883	0,65	5,67	0,9267
	37	0,21	0,70	0,9908	0,15	6,74	0,9864
45	0,22	0,14	0,9887	0,66	7,10	0,8778	

Tabela 13.5. Kinetički parametri adsorpcije jona Cu^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelove prema modelu difuzije unutar čestica.

Uzorak	Difuzija unutar čestica						
	Parametri	k_{int1} , mg/g min ^{1/2}	I, mg/g	R^2	$k_{int2} \times 10^2$, mg/g min ^{1/2}	I, mg/g	R^2
Ch/IA/MAA-1	Početna koncentracija Cu^{2+} ; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL; t = 25 °C						
	4,0	0,09	0,56	0,9812	0,62	2,62	0,9815
	10,0	0,17	1,03	0,9862	1,30	5,21	0,6293
	12,8	0,21	1,86	0,9507	10,0	6,92	0,4173
	Temperatura (°C); C_0 : 10,0 mg/L; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL;						
	25	0,17	1,03	0,9862	1,30	5,21	0,6293
	37	0,18	0,61	0,9922	0,37	5,96	0,4999
45	0,20	0,45	0,9930	0,75	6,15	0,4597	
Ch/IA/MAA-3	Početna koncentracija Cu^{2+} ; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL; t = 25 °C						
	4,0	0,11	0,29	0,9778	0,51	3,54	0,8102
	10,0	0,18	0,52	0,9939	6,60	3,98	0,9597
	12,8	0,21	3,42	0,9923	1,49	8,70	0,8970
	Temperatura (°C); C_0 : 10,0 mg/L; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL;						
	25	0,18	0,52	0,9939	6,60	3,98	0,9597
	37	0,20	0,20	0,9848	4,20	6,04	0,6090
45	0,25	0,12	0,9852	1,40	8,61	0,5777	

Tabela 13.6. Kinetički parametri adsorpcije jona Zn^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelove prema modelu difuzije unutar čestica.

Uzorak	Difuzija unutar čestica						
	Parametri	$k_{int1} \times 10^2$, mg/g min ^{1/2}	I , mg/g	R^2	$k_{int2} \times 10^2$, mg/g min ^{1/2}	I , mg/g	R^2
Ch/IA/MAA-1	Početna koncentracija Zn^{2+} ; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL; t = 25 °C						
	4,6	5,03	0,13	0,9640	0,09	0,99	0,8885
	10,0	10,8	0,59	0,9802	1,42	1,90	0,8908
	14,1	19,4	0,78	0,9679	5,42	2,67	0,9423
	Temperatura (°C); C_0 : 10,0 mg/L; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL;						
	25	10,8	0,59	0,9802	1,42	1,90	0,8908
	37	8,91	0,77	0,9528	2,97	2,32	0,9987
45	10,9	0,83	0,9739	3,23	2,97	0,9489	
Ch/IA/MAA-3	Početna koncentracija Zn^{2+} ; masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL; t = 25 °C						
	4,6	3,74	0,12	0,9858	1,94	0,86	0,7490
	10,0	8,52	0,14	0,9948	1,55	2,43	0,8668
	14,1	17,0	0,57	0,9351	3,10	4,25	0,8524
	Temperatura (°C); C_0 : 10,0 mg/L masa uzorka: 0,035 g; pH = 5,5; V = 50 mL;						
	25	8,52	0,14	0,9948	1,55	2,43	0,8668
	37	8,78	1,19	0,9769	2,19	3,46	0,9941
45	9,81	1,69	0,9609	4,13	3,31	0,9889	

13.6. Aktivacioni parametri

Energija aktivacije adsorpcije ispitivanih jona metala je izračunata iz vrednosti konstante brzine k_2 za adsorpciju Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na različitim temperaturama, prikazane u tabelama 13.1-13.3, primenom Arrhenius-ove jednačine²⁸¹:

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (13.2)$$

gde je A predeksponencijalni faktor koji ima iste jedinice kao i konstanta brzine, i E_a energija aktivacije. Izračunate vrednosti energija aktivacije su date u tabelama 12.7-12.9, a odgovarajući dijagrami su prikazani u Prilogu.

Entalpija ($\Delta H^\#$), entropija ($\Delta S^\#$) i slobodna energija ($\Delta G^\#$) aktivacije su izračunate pomoću Eyring-ove jednačine²⁸¹:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^\#}{R} - \frac{\Delta H^\#}{RT} \quad (13.3)$$

gde su k_b , i h Boltzmann-ova i Planck-ova konstanta, redom. Entalpija ($\Delta H^\#$) i entropija ($\Delta S^\#$) aktivacije su izračunate iz nagiba i odsečka zavisnosti $\ln(k/T)$ vs $1/T$. Slobodna Gibbs-ova energija aktivacije ($\Delta G^\#$) se može izračunati na sledeći način:

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\# \quad (13.4)$$

Dobijene vrednosti slobodne energije, entalpije i entropije aktivacije za sva tri adsorbovana jona metala na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelove su prikazane u tabelama 13.7-13.9. Na osnovu vrednosti energije aktivacije može se utvrditi tip adsorpcije, odnosno da li je u pitanju fizička ili hemijska adsorpcija. Niske vrednosti energije aktivacije (5–40 kJ/mol) su karakteristične za fizisorpciju, dok veće vrednosti energije aktivacije

(40–800 kJ/mol) ukazuju na hemisorpciju. Dobijene vrednosti za adsorpciju Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na Ch/IA/MAA-1 u Ch/IA/MAA-3 hidrogelove su manje od +33,6 kJ/mol što odgovara fisorpciji. Vrednosti za ΔG^\ddagger su izračunate primenom jednačine (13.4) za tri temperature, 298, 310 i 318 K, i prikazane u tabelama 13.7-13.9. Negativne vrednosti ΔS^\ddagger pokazuju očekivane interakcije između jona metala i hidrogelova.

Tabela 13.7. Aktivacioni parametri za adsorpciju Cd^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3.

Uzorak	t , °C	$k_2 \times 10^6$, g/mg s	E_a , kJ/mol	R^2	ΔH^\ddagger , kJ/mol	ΔS^\ddagger , J/molK	ΔG^\ddagger , kJ/mol	R^2
Ch/IA/MAA-1	25	7,17					102,3	
	37	7,77	5,44	0,9903	2,89	-333,7	106,3	0,9966
	45	8,24					109,0	
Ch/IA/MAA-3	25	6,94					102,5	
	37	7,56	5,34	0,9936	2,77	-334,4	106,5	0,9987
	45	7,94					109,2	

Tabela 13.8. Aktivacioni parametri za adsorpciju Cu^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3.

Uzorak	t , °C	$k_2 \times 10^8$, g/mg s	E_a , kJ/mol	R^2	ΔH^\ddagger , kJ/mol	ΔS^\ddagger , J/molK	ΔG^\ddagger , kJ/mol	R^2
Ch/IA/MAA-1	25	5,63					104,2	
	37	10,4	33,6	0,9644	31,0	-245,4	107,1	0,9582
	45	13,0					109,1	
Ch/IA/MAA-3	25	5,90					104,5	
	37	7,56	29,4	0,95639	26,8	-260,5	107,6	0,9483
	45	11,2					109,7	

Tabela 13.9. Aktivacioni parametri za adsorpciju Zn²⁺ na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3.

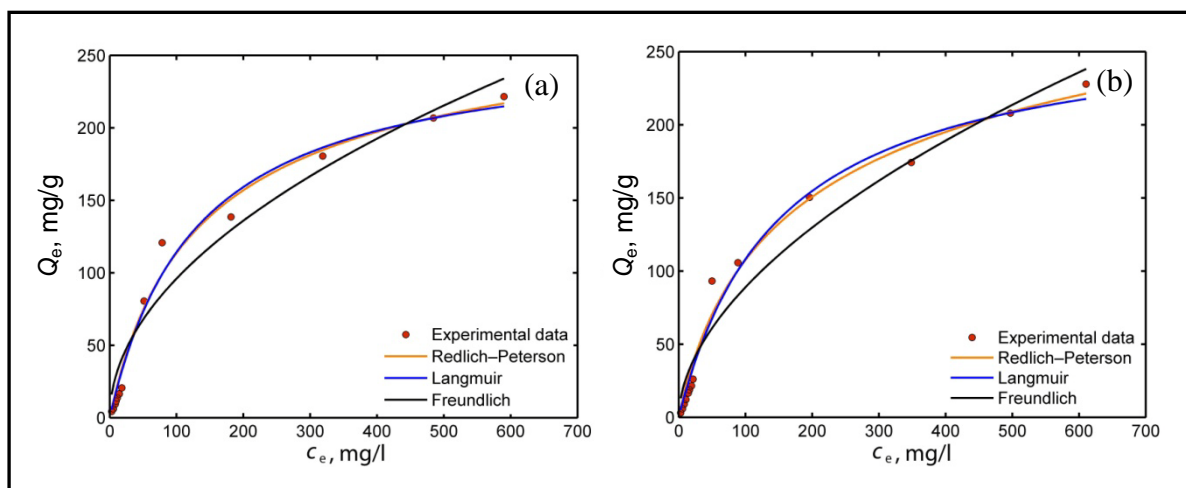
<i>Uzorak</i>	<i>t, °C</i>	<i>k₂ x 10⁵, g/mg s</i>	<i>E_{av}, kJ/mol</i>	<i>R²</i>	<i>ΔH[#], kJ/mol</i>	<i>ΔS[#], J/molK</i>	<i>ΔG[#], kJ/mol</i>	<i>R²</i>
<i>Ch/IA/MAA-1</i>	25	2,07					99,8	
	37	2,24	7,42	0,7572	4,87	-318,3	103,6	0,8852
	45	2,52					106,1	
<i>Ch/IA/MAA-3</i>	25	1,51					100,5	
	37	1,71	6,43	0,8249	3,90	-324,1	104,4	0,9025
	45	1,77					107,0	

13.7. Adsorpcione izoterme

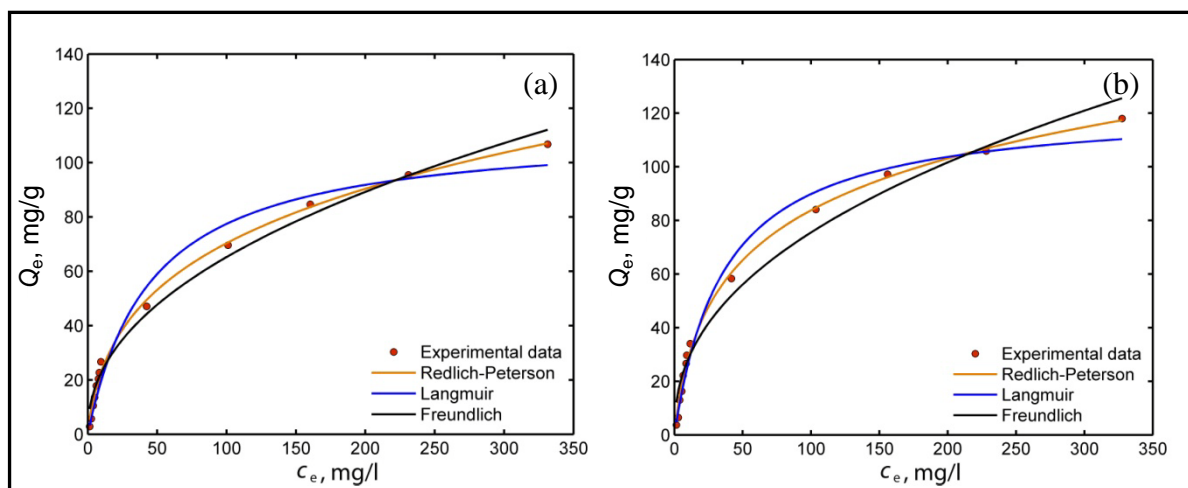
Adsorpcione izoterme su veoma važne za opisivanje na koji način molekuli adsorbata stupaju u interakcije sa površinom adsorbenta. Korelacija ravnotežnih podataka, koristeći bilo teorijske ili empirijske jednačine, je od suštinskog značaja za tumačenje adsorpcije i predviđanje stepena adsorpcije.

Ravnoteža sorpcije se obično opisuje izotermama koje povezuju koncentraciju rastvorka na površini adsorbenta sa koncentracijom rastvorka u rastvoru na datoj temperaturi, pružajući fundamentalne fizičko-hemijske podatke za procenu primenljivosti procesa sorpcije kao jedinične operacije. Dakle, tačan matematički opis ravnotežne izoterme, koji je najbolje izvesti na osnovu tačnog mehanizma sorpcije, je od suštinskog značaja za efikasno projektovanje sistema za sorpciju²⁸².

Linearna regresija se često koristi za nalaženje modela koji najbolje opisuje proces, kao i metoda najmanjih kvadrata za određivanje parametara modela. Transformacijom nelinearnog oblika izoterme u linearni javljaju se nepreciznosti koje proističu iz određivanja parametara izoterme iz linearnog oblika jednačine. Na primer, kod primene Freundlich-ove izoterme bolje je slaganje eksperimentalnih podataka na niskim koncentracijama, dok je kod primene Langmuir-ove izoterme bolje slaganje na višim koncentracijama. Nelinearna optimizacija pruža složeniji, ali matematički rigorozniji metod za određivanje vrednosti parametara izotermi²⁸³⁻²⁸⁵. U ovom radu upotrebljena je analiza nelinearnom regresijom za tri najčešća modela izotermi, Langmuir, Feundlich i Redlich–Peterson izotermu za ispitivanje adsorpcije jona Cd²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ na Ch/IA/MAA hidrogelove.

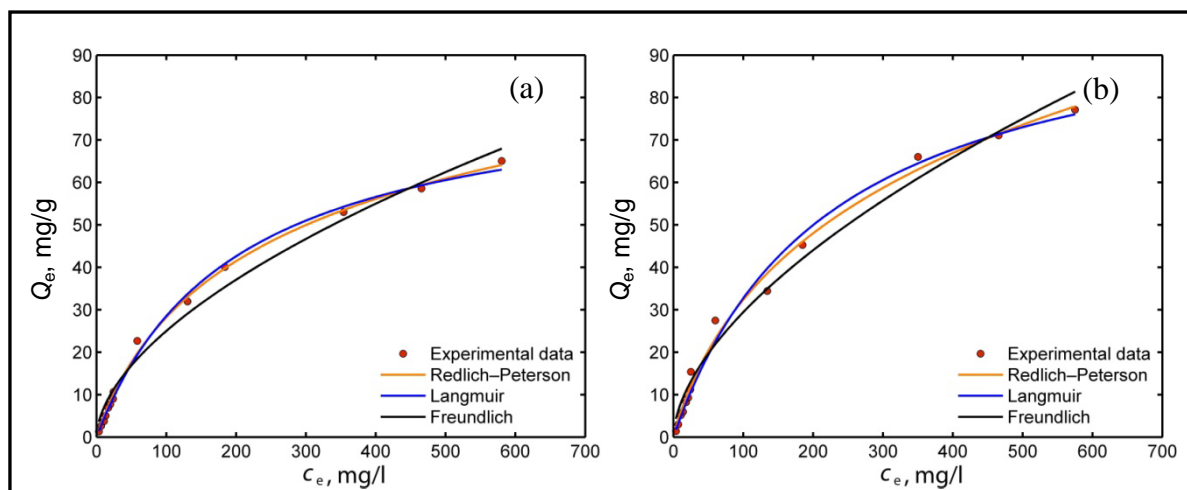


Slika 13.20. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Cd^{2+} na (a) Ch/IA/MAA-1 i (b) Ch/IA/MAA-3 hidrogelove. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; temperatura: 25 °C; vreme kontakta: 48 h.



Slika 13.21. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Cu^{2+} na (a) Ch/IA/MAA-1 i (b) Ch/IA/MAA-3 hidrogelove. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; temperatura: 25 °C; vreme kontakta: 48 h.

Na slikama 13.20, 13.21 i 13.22 su prikazana poređenja Langmuir-ove, Freundlich-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na 25 °C dobijene primenom nelinearne metode.



Slika 13.22. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Zn^{2+} na (a) Ch/IA/MAA-1 i (b) Ch/IA/MAA-3 hidrogelove. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; temperatura: 25 °C; vreme kontakta: 48 h.

Vrednosti karakterističnih parametara sva tri modela su prikazane u tabelama 13.10–13.12 zajedno sa vrednostima regresionih koeficijenata (R^2). Utvrđeno je dobro slaganje eksperimentalnih rezultata za sva tri modela. Poredeći Langmuir-ov i Freundlich-ov model uočeno je da Langmuir-ov model pokazuje bolje slaganja nego Freundlich-ov, dok su najbolji rezultati dobijeni za Redlich–Peterson-ov model²⁸⁶.

Tabela 13.10. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Cd^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 25 °C.

Adsorpciona izoterma	Parametri	Ch/IA/MAA-1	Ch/IA/MAA-3
Langmuir	K_L , mg/g	261,79	271,50
	b , (L/mg)	0,0077	0,0076
	R^2	0,9924	0,9918
Freundlich	K_F , mg/g(L/mg) ^{1/n}	9,5096	7,2417
	n	1,9920	1,8365
	R^2	0,9753	0,9751
Redlich–Peterson	K_R , L/g	2,2406	2,2508
	a_R , (L/mg) ^{1/n}	0,0132	0,0205
	β	0,9339	0,8631
	R^2	0,9886	0,9932

Tabela 13.11 Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Cu^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 25 °C.

Adsorpciona izoterma	Parametri	Ch/IA/MAA-1	Ch/IA/MAA-3
Langmuir	K_L , mg/g	112,71	122,59
	b , (L/mg)	0,0220	0,0274
	R^2	0,9934	0,9941
Freundlich	K_F , mg/g(L/mg) ^{1/n}	8,1434	10,489
	n	2,2131	2,3328
	R^2	0,9907	0,9878
Redlich–Peterson	K_R , L/g	5,1977	5,0557
	a_R , (L/mg) ^{1/n}	0,2356	0,1226
	β	0,7166	0,8068
	R^2	0,9984	0,9984

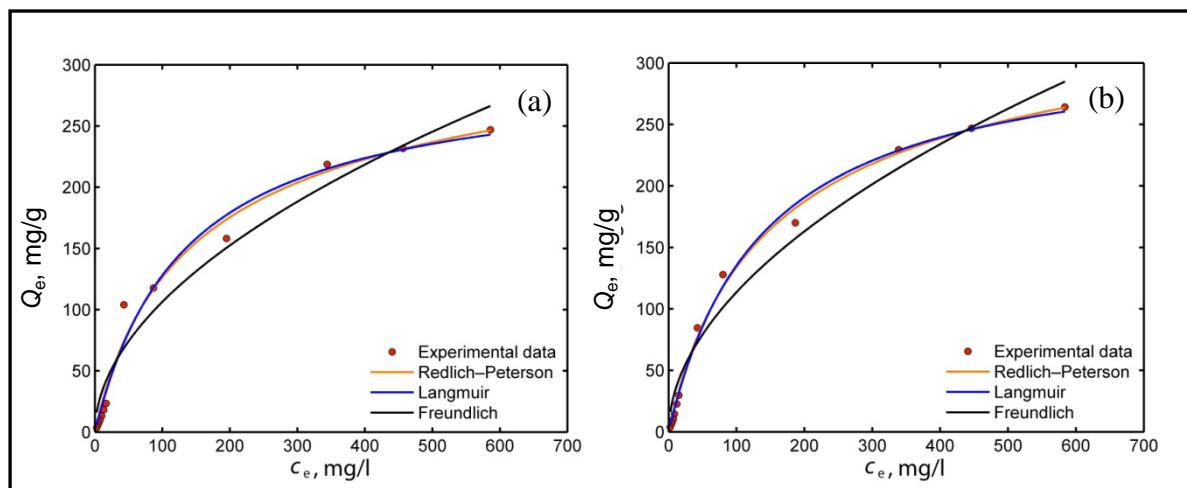
Tabela 13.12. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Zn^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 25 °C.

Adsorpciona izoterma	Parametri	Ch/IA/MAA-1	Ch/IA/MAA-3
Langmuir	K_L , mg/g	84,206	105,47
	b , (L/mg)	0,0051	0,0045
	R^2	0,9982	0,9955
Freundlich	K_F , mg/g(L/mg) ^{1/n}	1,8215	2,0205
	n	1,7583	1,7195
	R^2	0,9914	0,9918
Redlich–Peterson	K_R , L/g	0,5128	0,6528
	a_R , (L/mg) ^{1/n}	0,0164	0,0315
	β	0,8488	0,7550
	R^2	0,9988	0,9966

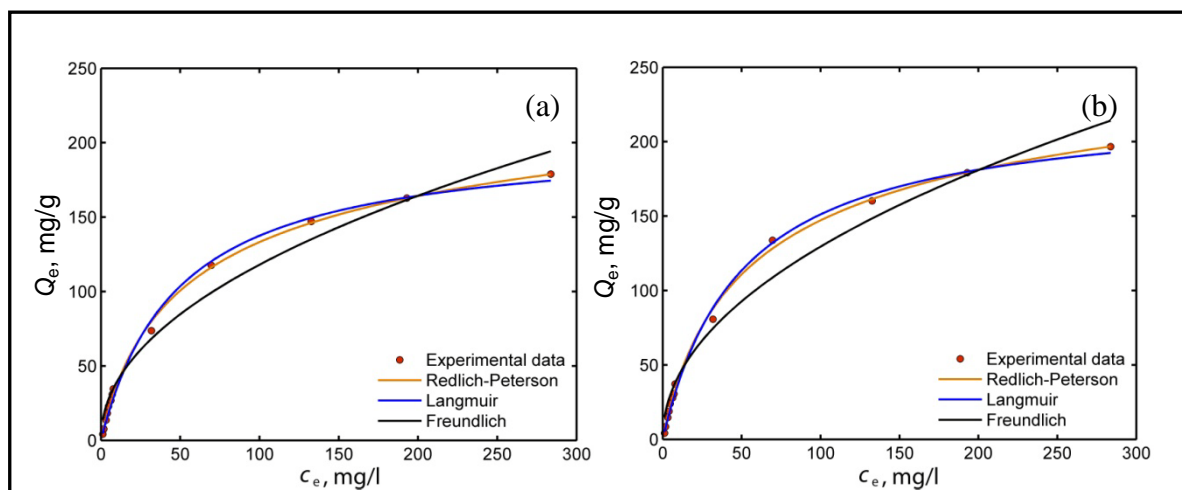
Kao što se iz tabela 13.10-13.12 može videti dobijene su visoke vrednosti maksimalnog kapaciteta adsorpcije, K_L za Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} i niske vrednosti Langmuir-ove konstante, b za Langmuir-ove izoterme. Generalno, male vrednosti za b ukazuju da adsorbat ima veliki afinitet vezivanja za sorbent²⁸⁷.

Freundlich-ov parametar, n , ukazuje na afinitet prema adsorpciji. Ako je intenzitet adsorpcije, n , manji od jedan, adsorpcija je dobra duž celog ispitivanog opsega koncentracija. Za vrednosti n veće od jedan, adsorpcija je povoljna na visokim koncentracijama, ali je mnogo manja na nižim koncentracijama²⁸⁸. Prema dobijenim rezultatima, svi adsorbenti za sva tri metala imaju vrednost za n veću od jedan, što ukazuje da je adsorpcija povoljna na višim koncentracijama. Na osnovu vrednosti za K_F može se videti relativni kapacitet adsorpcije upotrebljenih sistema. Dobijene vrednosti K_F za hidrogelove Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 pokazuju isti trend kao i vrednosti za K_L . Prema dobijenim rezultatima, uzorak

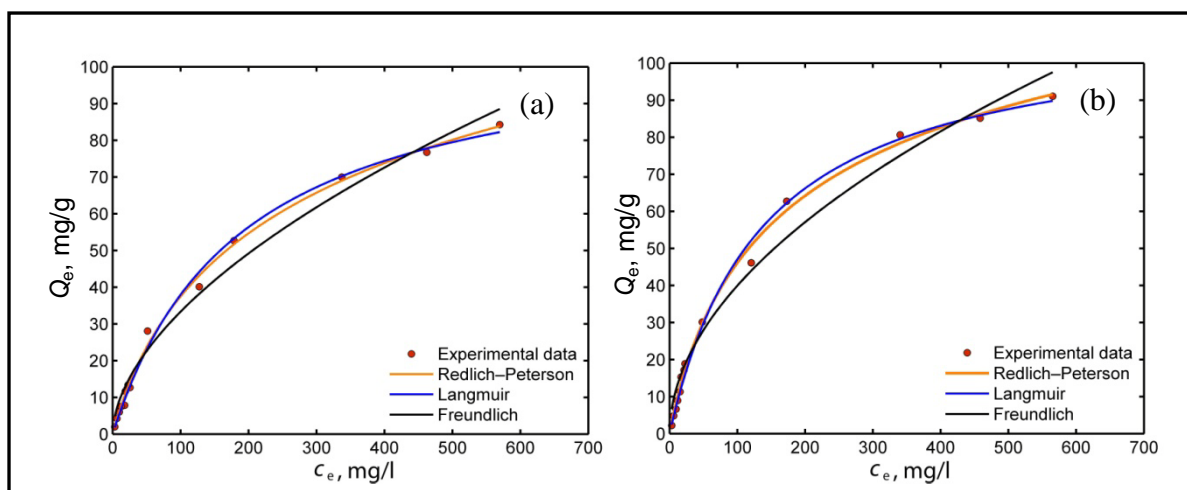
Ch/IA/MAA-3 pokazuje bolje ponašanje i veće vrednosti za q_e za sva tri metala. Zbog toga su dalja ispitivanja izotermi na 37 i 45 °C su izvedena sa ovim uzorkom (slike 13.23-13.25).



Slika 13.23. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Cd^{2+} na Ch/IA/MAA-3 hidrogelove pri temperaturi (a) 37 °C (b) 45 °C. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; vreme kontakta: 48 h.



Slika 13.24. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Cu^{2+} na Ch/IA/MAA-3 hidrogelove pri temperaturi (a) 37 °C (b) 45 °C. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; vreme kontakta: 48 h.



Slika 13.25. Poređenje Freundlich-ove, Langmuir-ove i Redlich–Peterson-ove izoterme za adsorpciju jona Zn^{2+} na Ch/IA/MAA-3 hidrogelove pri temperaturi (a) 37 °C (b) 45 °C. Eksperimentalni uslovi: početna vrednost pH rastvora 5,5; masa uzorka: 0,035 g; zapremina rastvora = 50 mL; vreme kontakta: 48 h.

Sa slika 13.20-13.22 i 13.23-13.25 može se primetiti da se adsorpcija jona metala povećava sa povećanjem temperature od 25 °C do 45 °C, što ukazuje na endotermni proces. Izračunate vrednosti parametara za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu na 37 °C i 45 °C su prikazane u tabelama 13.13-13.15. Kao što je i očekivano, Redlich–Peterson-ov model najbolje opisuje eksperimentalne rezultate od tri ispitana modela adsorpcije. Na višim temperaturama, eksponent β se povećava, pokazujući sličnost sa Langmuir-ovom izotermom.

Tabela 13.13. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Cd^{2+} na Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 37 °C i 45 °C.

Adsorpciona izoterma	Parametri	37 °C	45 °C
Langmuir	K_L , mg/g	297,83	322,03
	b , (L/mg)	0,0075	0,0072
	R^2	0,9916	0,9978
Freundlich	K_F , mg/g(L/mg) ^{1/n}	9,7524	10,315
	n	1,9270	1,9195
	R^2	0,9778	0,9853
Redlich–Peterson	K_R , L/g	2,5266	2,5877
	a_R , (L/mg) ^{1/n}	0,0150	0,0134
	β	0,9116	0,9210
	R^2	0,9919	0,9980

Tabela 13.14. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Cu²⁺ na Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 37 °C i 45 °C.

<i>Adsorpciona izoterma</i>	<i>Parametri</i>	<i>37 °C</i>	<i>45 °C</i>
<i>Langmuir</i>	K_L , mg/g	204,37	226,05
	b	0,0206	0,0201
	R^2	0,9981	0,9986
<i>Freundlich</i>	K_F , mg/g(L/mg) ^{1/n}	13,078	14,055
	n	2.0933	2,0738
	R^2	0,9877	0,9856
<i>Redlich–Peterson</i>	K_R , L/g	5,0984	5,4222
	a_R , (L/mg) ^{1/n}	0,0487	0,0438
	β	0,8819	0,8937
	R^2	0,9992	0,9991

Tabela 13.15. Karakteristični parametri za Langmuir-ovu, Freundlich-ovu i Redlich–Peterson-ovu izotermu za adsorpciju Zn²⁺ na Ch/IA/MAA-3 hidrogelovima na 37 °C i 45 °C.

<i>Adsorpciona izoterma</i>	<i>Parametri</i>	<i>37 °C</i>	<i>45 °C</i>
<i>Langmuir</i>	K_L , mg/g	109,38	111,58
	b , (L/mg)	0,0053	0,0073
	R^2	0,9976	0,9977
<i>Freundlich</i>	K_F , mg/g(L/mg) ^{1/n}	2,5102	3,7188
	n	1,7810	1,9401
	R^2	0,9916	0,9887
<i>Redlich–Peterson</i>	K_R , L/g	0,7121	0,9804
	a_R , (L/mg) ^{1/n}	0,0195	0,0209
	β	0,8329	0,8663
	R^2	0,9983	0,9982

Oblik izoterme se može iskoristiti kako bi se predvidelo da li će sistem za sorpciju biti povoljan ili nepovoljan u sistemima sa nepokretnim slojem kao i u šaržnim procesima. Osnovna svojstva Langmuir-ove izoterme se mogu izraziti preko bezdimenzione konstante, faktora separacije ili ravnotežnog faktora R_L , koji je definisan sledećim izrazom²⁸⁹:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (13.5)$$

gde je C_0 početna koncentracija jona metala (mg/L), a b Langmuir-ova konstanta (L/mg). Vrednosti za R_L ukazuju da li je sorpcija ireverzibilna ($R_L = 0$), povoljna ($0 < R_L < 1$), linearna ($R_L = 1$) ili nepovoljna ($R_L > 1$). U ovom ispitivanju, sve izračunate R_L (Tabele 13.16-13.18) vrednosti ukazuju da je sorpcija metala povoljna za sve ispitivane koncentracije i temperature. Vrednosti za R_L ukazuju da je proces sorpcije bio povoljniji za više početne koncentracije metala.

Tabela 13.16. Vrednosti za R_L bazirane na Langmuir-ovom modelu za adsorpciju Cd^{2+} na 25, 37 i 45 °C za uzorak Ch/IA/MAA-3 hidrogela.

C_0 , mg/L	R_L (25 °C)	R_L (37 °C)	R_L (45 °C)
5,0	0,963	0,964	0,965
10,0	0,931	0,932	0,934
14,2	0,902	0,903	0,907
18,8	0,874	0,875	0,880
25,1	0,839	0,841	0,846
27,6	0,826	0,828	0,834
33,0	0,799	0,801	0,807
38,8	0,772	0,774	0,781
92,5	0,587	0,589	0,599
171,6	0,433	0,436	0,446
314,6	0,294	0,296	0,305
470,3	0,218	0,220	0,227
600,3	0,179	0,181	0,187
763,3	0,147	0,148	0,153

Tabela 13.17. Vrednosti za R_L bazirane na Langmuir-ovom modelu za adsorpciju Cu^{2+} na 25, 37 i 45 °C za uzorak Ch/IA/MAA-3 hidrogela.

C_0 , mg/L	R_L (25 °C)	R_L (37 °C)	R_L (45 °C)
4,0	0,902	0,908	0,926
10,0	0,833	0,842	0,871
12,8	0,740	0,753	0,795
16,7	0,686	0,701	0,748
21,2	0,632	0,648	0,700
24,7	0,596	0,612	0,667
28,4	0,562	0,579	0,636
32,8	0,527	0,543	0,602
80,2	0,313	0,327	0,382
160,4	0,185	0,196	0,236
237,8	0,133	0,141	0,172
319,0	0,103	0,109	0,134
408,0	0,082	0,087	0,108

Tabela 13.18. Vrednosti za R_L bazirane na Langmuir-ovom modelu za adsorpciju Zn^{2+} na 25, 37 i 45 °C za uzorak Ch/IA/MAA-3 hidrogela.

C_0 , mg/L	R_L (25 °C)	R_L (37 °C)	R_L (45 °C)
4,6	0,980	0,976	0,967
10,0	0,960	0,954	0,937
14,1	0,940	0,930	0,906
18,0	0,925	0,913	0,884
23,4	0,905	0,890	0,854
27,1	0,891	0,874	0,835
32,2	0,873	0,854	0,810
34,2	0,867	0,847	0,800
82,1	0,730	0,697	0,625
154,9	0,589	0,549	0,469
214,9	0,508	0,468	0,389
394,8	0,360	0,323	0,258
512,8	0,302	0,269	0,211
627,0	0,262	0,231	0,179

K_L vrednosti za uzorak Ch/IA/MAA-3 su poredene sa maksimalnim kapacitetima adsorpcije odgovarajućih metala iz literature za druge adsorbente (tabela 13.19). Mada je teško direktno porediti vrednosti za Ch/IA/MAA-3 sa literaturnim vrednostima, usled variranja eksperimentalnih uslova primenjenih u istraživanjima, može se videti da se vrednosti veoma razlikuju za različite adsorbente (tabela 13.19). Uopšteno gledajući kapacitet za uklanjanje metala pomoću Ch/IA/MAA-3 hidrogela je bio veći nego kapacitet za ostale adsorbente.

Tabela 13.19. Literaturne vrednosti za adsorpciju jona Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na različite adsorbente.

K_L (mg/g)	Adsorbent	Izoterma ^a	Temperatura (°C)	Referenca
Cd^{2+}				
2,92	CNT (HNO ₃)	L	25	290
10,86	MWCNT (HNO ₃)	L	25	291
106,4	Blenda hitozan/PVA	L(F)	30	292
24,39	Pulpa šećerne repe	L(F)	20	293
14,6	Oksidovani škrob	L	25	295
80	Aluminijum oksid (Al ₂ O ₃)	L(F)	30	295
217,4	PS-TETA smola	L(F)	25	296
61,35	Porozna zrna hidrogelova hitozana	L(F)	30	297
27,78	P(AMPSG/AAC/NVP/H EMA)	L(F)	25	298
271,5	Ch/IA/MAA-3	L(F,RP)	25	Ovaj rad

Cu^{2+}				
80	Umrežen hitozan	L(F)	25	201
23	Hidrogel PVP/AAC		25	299
95,46	Smola hitozan-PSC	L	25	300
17	Hitozan	L(F)	25	214
83	Čestice gela	L(F,RP)	20	301
19,51	Zrna hitozan-GLA	L(F)	/	302
56,8	Hitozan	L	30	303
60	Umrežena zrna	L	20	304
117,65	Magnetni p(AMPS) kompozitni hidrogelovi	L	25	305
122,59	Ch/IA/MAA-3	L(F,RP)	25	Ovaj rad
Zn^{2+}				
13,69	Aktivirana alumina	L	25	306
50,0	Biomasa (koren bambusa)	L	25	307
10,31	Fosfati	L	25	308
52,91	Bentonit	L,F	25	309
95	Lignin	L	25	310
58,83	Hitozan	L	25	311
4,01–18,53	Aktivirani ugljenik	L,F	/	312
84,98	Amberlit 200	L	/	313
105,47	Ch/IA/MAA-3	L(F,RP)	25	Ovaj rad

^a Izoterma: F, Freundlich; L, Langmuir i RP, Redlich–Peterson.

13.8. Ispitivanje desorpcije

Osim u slučaju plemenitih metala za koje cena sorbenta nije ograničavajući kriterijum, recikliranje sorbenta je neophodan korak u izradi sistema adsorpcije. Regeneracija metala je takođe važan parametar sa ekonomskog aspekta³¹⁴. Proces desorpcije može pomoći regeneraciju jona metala iz sorbenta i regeneraciju sorbenta, koji može ponovo da se koristi za adsorpciju jona metala. Ispitivanje desorpcije takođe može da objasni prirodu procesa desorpcije. Ako adsorbovani metal može da se desorbuje sa vodom, znači da je metal vezan za adsorbent preko slabih veza. Ako je za desorpciju potrebna jaka kiselina, kao što je HNO_3 , onda se može reći da se metal vezuje za adsorbent preko jonske izmene.

Rezultati ispitivanja desorpcije su dati u tabeli 13.20. Iz tabele se jasno vidi da se metali sa hidrogelova ne mogu desorbovati rastvorom NaOH, dok sa rastvorom 0,01 mol/L CH_3COOH mogu samo do 50,0 %. Kada se za desorpciju koristi 0,1 mol/L CH_3COOH , desorpcija Cu^{2+} i Zn^{2+} sa hidrogelova je bila 100,0 %, dok je desorpcija Cd^{2+} iznosila 81,3 %.

Sva tri metala se 100,0 % desorbuju sa 0,01 mol/L HNO_3 i 0,1 mol/L HNO_3 . To znači da za potpunu desorpciju jona bakra, kadmijuma i cinka sa Ch/IA/MAA hidrogelova treba koristiti azotnu kiselinu.

Tabela 13.20. Uticaj agensa za desorpciju na efikasnost desorpcije Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} sa uzoraka Ch/IA/MAA-3 hidrogelova.

Agens za desorpciju	Efikasnost desorpcije, %		
	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
0,01 M HNO_3	100,0	100,0	100,0
0,1 M HNO_3	100,0	100,0	100,0
0,01 M CH_3COOH	28,5	37,2	50,3
0,1 M CH_3COOH	81,3	100,0	100,0
0,01 M NaOH	0,61	0,77	0,51
0,1 M NaOH	0,03	1,19	2,64

U cilju procene mogućnosti ponovne upotrebe hidrogelova kao adsorbenta procesi adsorpcije/desorpcije su izvedeni tri puta uzastopno, pri čemu je 0,01 mol/L HNO_3 korišćena kao agens za desorpciju.

Nakon eksperimenta je utvrđeno da je za sva tri metala zadržana efikasnost desorpcije sa Ch/IA/MAA-3 hidrogela od 100,0%. Dobijeni rezultat ukazuje da se proces adsorpcije metala na hidrogelove uglavnom odigrava preko elektrostatičkog privlačenja. Takođe je zapaženo da kapacitet adsorpcije Ch/IA/MAA-3 hidrogela ne menja sa povećanjem broja ciklusa. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da se Ch/IA/MAA hidrogelovi mogu više puta upotrebljavati za adsorpciju metala uz potpunu regeneraciju što je veoma važno za praktičnu primenu.

13.9 Zaključak

U ovom poglavlju je ispitana mogućnost primene Ch/IA/MAA hidrogelova za adsorpciju bakra, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora. Pri adsorpciji metala na hidrogelove ispitan je uticaj pH sredine, mase adsorbenta, početne koncentracije metala u rastvoru i temperature. Ispitana je kinetika adsorpcije, a pomoću adsorpcionih izoterma utvrđeni parametri adsorpcije. S obzirom da je za praktičnu primenu hidrogelova kao adsorbenta veoma važna njegova regeneracija i ponovna upotreba, u radu je takođe ispitana i desorpcija metala sa hidrogelova. Proces adsorpcije/desorpcije su izvedeni tri puta uzastopno.

Adsorpcija jona metala Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelove je potvrđena EDX analizom. Snimljeni FT-IR spektri Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelova, pre i nakon adsorpcije jona metala, pokazuju da se metal veže najverovatnije preko $-NH_2$ i $-OH$ grupa hitozana i karboksilnih grupa koje potiču iz ugrađenih kiselina.

SEM i AFM analizom je pokazano da usled vezivanja metala dolazi do promena u strukturi hidrogela.

Utvrđeno je da kapacitet adsorpcije zavisi od pH sredine. Pri niskim pH vrednostima (2,2-3,0) kapacitet je mali, a zatim raste sa porastom pH vrednosti do 5,5. Daljim povećanjem pH iznad 5,5, kapacitet adsorpcije ponovo opada zbog povećanja koncentracije OH^- jona. Najveći kapacitet adsorpcije ima Ch/IA/MAA-3 hidrogel.

Utvrđeno je da na kapacitet adsorpcije utiče i masa adsorbenta tako što povećanje mase adsorbenta smanjuje kapacitet adsorpcije. Takođe, kapacitet adsorpcije zavisi i od

početne koncentracije metala u rastvoru. Povećanjem početne koncentracije jona metala raste količina adsorbovanog jona metala. Ovo ponašanje je uočeno kod sva tri ispitivana metala.

Na adsorpciju utiče i temperatura jer porast temperature poboljšava adsorpciju metala na hidrogel. Uočeno je da je efekat temperature izraženiji pri većim početnim koncentracijama jona metala.

Mehanizam adsorpcije je ispitan primenom više modela i ustanovljeno je da se mehanizam adsorpcije Cd²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ pretežno odvija preko pseudo-drugog reda.

Energije aktivacije za adsorpciju Cd²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelove su bile manje od +33,6 kJ/mol što pokazuje da je u pitanju proces fizisorpcije.

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da najveći kapacitet za uklanjanje metala ima Ch/IA/MAA-3 hidrogel.

Ispitivanja desorpcije su pokazala da se metali ne mogu desorbovati sa NaOH, dok sa rastvorom 0,01 mol/L CH₃COOH mogu samo do 50,0 %. Efikasnost desorpcije sa rastvorom 0,1 mol/L CH₃COOH je 100,0 % za Cu²⁺ i Zn²⁺, dok je ta vrednost za Cd²⁺ bila 81,3 %. Sva tri metala se 100 % desorbuju sa 0,01 mol/L HNO₃ i 0,1 mol/L HNO₃. Rastvor 0,01 mol/L HNO₃ se pokazao najbolji sa ekonomskog aspekta.

Tokom tri uzastopna procesa adsorpcije/desorpcije za sva tri metala je zadržana efikasnost desorpcije od 100,0%. Dobijeni rezultat ukazuje da se proces adsorpcije metala na hidrogelove uglavnom odigrava preko elektrostatičkog privlačenja. Takođe je zapaženo da se kapacitet adsorpcije Ch/IA/MAA-3 hidrogela ne menja sa povećanjem broja ciklusa. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da se Ch/IA/MAA hidrogelovi mogu više puta upotrebljavati za adsorpciju metala uz potpunu regeneraciju što je veoma važno za praktičnu primenu.

Poglavlje V

ZAKLJUČAK

ZAKLJUČAK

Ako budem imao sreće da ostvarim barem neke od svojih ideja, to će biti dobročinstvo za celo čovečanstvo. Ako se te moje nade ispune, najslađa misao biće mi ta da je to delo jednog Srbina.

Nikola Tesla (1856-1943)

U radu je izvedena sinteza i karakterizacija tri sistema hidrogelova na bazi hitozana, itakonske kiseline, poli(etilen glikola), poli(N-vinil-2-pirolidona), poli(vinil alkohola) i metakrilne kiseline. Semi-interpenetrirajuće mreže (semi-IPM) na bazi hitozana i itakonske kiseline su dobijene polikondenzacijom, a kao interpenetranti su upotrebljeni poli(etilen glikol) i poli(N-vinil-2-pirolidon). Polikondenzacijom su sintetisane i hibridne polimerne mreže (HPM) hitozana, itakonske kiseline i poli (vinil alkohola), dok su hidrogelovi na bazi hitozana, itakonske i metakrilne kiseline (Ch/IA/MAA) sintetisani radikalnom polimerizacijom. Sinteza svih sistema izvedena je u dva stupnja. U prvom stupnju je hitozan jonski umrežen sa itakonskom kiselinom, dok je u drugom stupnju izvedeno kovalentno umrežavanje, na različite načine. Ispitana je kinetika bubrenja sintetisanih hidrogelova, uticaj pH vrednosti rastvora i temperature na proces bubrenja, mehanička, termička svojstva i morfologija hidrogelova. U drugom delu rada ispitana je potencijalna primena hidrogelova kao sorbenta za uklanjanje teških metala, Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} , iz vodenih rastvora ispitivanjem karakteristika adsorpcije ovih metala na Ch/IA/MAA hidrogelove. Na osnovu analize dobijenih rezultata došlo se do sledećih zaključaka:

- FT-IR analizom je pokazano da u svim uzorcima dolazi do jonskog umrežavanja između molekula hitozana i itakonske kiseline, interakcijama između COO^- grupa iz itakonske kiseline i NH_3^+ grupa iz hitozana. U uzorcima semi-IPM se obrazuju vodonične veze između hitozana i interpenetranata. Utvrđeno je da su te interakcije između hitozana i PVP mnogo jače nego interakcije između hitozana i PEG. Takođe je pokazano da u HPM dolazi do hemijskog umreženja između hitozana i PVA. Kod Ch/IA/MAA hidrogelova je pokazano da postoje jonske interakcije između hitozana i kiselina za određene pH vrednosti, što ukazuje da se promenom pH rastvora može menjati struktura Ch/IA/MAA hidrogelova.
- Uzorci sva tri sistema hidrogelova su pH osetljivi, a Ch/IA/MAA hidrogelovi pokazuju i temperaturnu osetljivost. Utvrđeno je da sastav hidrogelova i koncentracija umreživača značajno utiču na stepen bubrenja svih sintetisanih uzoraka, a u slučaju semi-IPM i HPM vrsta i sadržaj dodatog polimera.
- Difuzioni eksponent za semi-IPM sa PEG-om je manji od 0,5 što ukazuje da transport tečnosti kroz hidrogel kontroliše difuzija po Fickovom zakonu. Kod semi-IPM hitozana sa PVP-om, kao i kod HPM, difuzioni eksponent n je veći od 0,5, a bubrenje je kontrolisano difuzijom vode i relaksacijom polimernih lanaca. Vrednosti za difuzioni eksponent Ch/IA/MAA hidrogelova su oko 1 ili veće, u zavisnosti od sastava hidrogela, tako da bubrenje hidrogelova prati kinetiku nultog reda.
- Parametri mreže, molska masa između dve tačke umreženja i veličina pora, zavise od sastava hidrogelova i stepena umreženja.

- SEM analiza je pokazala da sintetisane semi-IPM, HPM i Ch/IA/MAA hidrogelovi imaju poroznu strukturu i da veličina pora zavisi od sastava hidrogelova i pH medijuma za bubrenje. Prema veličini pora se mogu klasifikovati kao superporozni hidrogelovi.
- Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da na termičku stabilnost sintetisanih sistema utiče stepen umreženja, kao i odnos reaktanata. Generalno, sa povećanjem količine umreživača dolazi do povećanja termičke stabilnosti sintetisanih uzoraka.
- Ispitivanja mehaničkih svojstava su pokazala da vrsta i sadržaj reaktanata utiču na vrednost G' . Modul sačuvane energije se povećava sa povećanjem koncentracije umreživača u svim sintetisanim sistemima. Semi-IPM koje sadrže PEG imaju G' vrednosti za oko 5-10 puta manje od G' onih sa PVP-om. Dinamičko-mehaničkom analizom HPM pokazano je da sa povećanjem koncentracije umreživača i sa povećanjem sadržaja PVA dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava u poređenju sa semi-IPM. U slučaju Ch/IA/MAA hidrogelova je utvrđeno da dodatak MAA poboljšava mehanička svojstva. Mehanička svojstva svih sistema su bila u skladu sa rezultatima bubrenja.

Za ispitivanje adsorpcije teških metala odabrani su Ch/IA/MAA hidrogelovi jer imaju podesivo bubrenje, veliki sadržaj kiselih grupa što je dobro za adsorpciju metala i dobra mehanička svojstva. Na osnovu rezultata ispitivanja došlo se do sledećih zaključaka:

- Adsorpcija jona metala Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na Ch/IA/MAA-1 i Ch/IA/MAA-3 hidrogelove je potvrđena EDX analizom.
- Kapacitet adsorpcije zavisi od pH sredine, mase adsorbenta, početne koncentracije metala u rastvoru i temperature.
- Mehanizam adsorpcije Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} se pretežno odvija preko pseudo-drugog reda.
- Langmuir-ov model pokazuje bolje slaganja nego Freundlich-ov, dok su najbolji rezultati dobijeni za Redlich–Peterson-ov model.
- Vrednosti energije aktivacije za adsorpciju Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} na Ch/IA/MAA hidrogelove ukazuju da je u pitanju proces fizisorpcije.
- Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da najveći kapacitet za uklanjanje metala ima hidrogel sastava 1:1,56:7,5 tj. Ch/IA/MAA-3.
- Ispitivanja desorpcije su pokazala da se sva tri metala desorbuju 100 % sa 0,01 mol/L HNO_3 i 0,1 mol/L HNO_3 . Tokom tri uzastopna procesa adsorpcije/desorpcije za sva tri metala je zadržana efikasnost desorpcije od 100,0%.

Na osnovu svih dobijenih rezultata može se zaključiti da se Ch/IA/MAA hidrogelovi mogu upotrebljavati za adsorpciju teških metala, Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} iz vodenih rastvora. Imaju zadovoljavajući kapacitet sorpcije, a mogu se više puta upotrebljavati uz potpunu regeneraciju što je veoma važno za praktičnu primenu.

Poglavlje VI

LITERATURA

LITERATURA

1. N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **50** (2000) 27–46.
2. L. Brannon-Peppas, R.S. Harland, Preparation and characterization of crosslinked hydrophilic networks, u *Absorbent Polymer Technology* (L. Brannon-Peppas, R.S. Harland Editori.), Elsevier, Amsterdam, (1990) 45-66.
3. P. Gupta, K. Vermani, S. Garg, *Drug Discovery Today* **7** (2002) 569-579.
4. K.A. Davis, K.S. Anseth, *Crit. Rev. Ther. Drug Carr. Syst.* **19** (2002) 385–423.
5. N. Isiklan, F. Kursun, M. Inal, *Carbohydr. Polym.* **79** (2010) 665–672.
6. M. Kalagasidis Krušić, doktorska disertacija *Sinteza i svojstva hidrogelova osetljivih na spoljne stimulanse*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2005.
7. Y. Yin, Y. Yang, H. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* **83** (2002) 2835-2842.
8. N.A. Peppas, N.K. Mongia, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **43** (1997) 51-58.
9. C.L. Bell, N.A. Peppas, *Adv. Polym. Sci.* **122** (1995) 125-175.
10. N.A. Peppas, A.R. Khare, *Adv. Drug Delivery Rev.* **11** (1993) 1-35.
11. S. Özdemir, E. Özdemir, R. Tunca, R. Haziroğlu, M. Şen, O. Kantonglu, O. Güven, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **208** (2003) 395-399.
12. J.M. Rosiak, P. Ulanski, *Radiat. Phys. Chem.* **55** (1999) 139-151
13. K. Smetana, *Biomaterials* **14** (1993) 1046–1050.
14. J.M. Anderson, J.J. Langone, *J. Controlled Release* **57** (1999) 107–113.
15. J.M. Anderson, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **40** (1994) 1–8.
16. R.S. Langer, N.A. Peppas, *Biomaterials* **2** (1981) 201–214.
17. R. Bettini, P. Colombo, N.A. Peppas, *J. Controlled Release* **37** (1995), pp. 105–111.
18. H. Cicek, A. Tuncel, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **36** (1998) 543–552.
19. H. Brondsted, C. Anderson, L. Hovgaard, *J. Controlled Release* **53** (1998) 7–13.
20. P. Edman, B. Ekman, I. Sjöholm, *J. Pharm. Sci.* **69** (1980) 838–842.
21. G. Giammona, V. Tomarchio, G. Pitarresi, G. Cavallaro, *Polymer* **38** (1997) 3315–3323.
22. G. Giammona, G. Pitarresi, G. Cavallaro, S. Buscemi, F. Saiano, *Biochim. Biophys. Acta* **1428** (1999) 29–38.
23. G. Giammona, G. Pitarresi, G. Cavallaro, G. Spadaro, *J. Biomed. Sci. Polym. Ed.* **10** (1999) 969–987.
24. P. Martens, K.S. Anseth, Characterization of hydrogels from acrylate modified poly(vinyl alcohol) macromers. *Polymer* **41** (2000), pp. 7715–7722

25. Y. Jin, J. Yamanaka, S. Sato, I. Miyata, C. Yomota, M. Yonese, *J. Controlled Release* **73** (2001) 173–181.
26. W.N.E. van Dijk-Wolthuis, O. Franssen, H. Talsma, M.J. van Steenbergen, J.J. Kettenes-van den Bosch, W.E. Hennink, *Macromolecules* **28** (1995) 6317–6322.
27. D.S. Lee, B. Jeong, Y.H. Bae, S.W. Kim, *Controlled Release Bioact. Mater.* **23** (1996) 228–229.
28. B. Jeong, Y.H. Bae, S.W. Kim, *Macromolecules* **32** (1999) 7064–7069.
29. B. Jeong, D.S. Lee, J.-I. Shon, Y.H. Bae, S.W. Kim, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.* **37** (1999) 751–760.
30. K.H. Park, S.W. Kim, Y.H. Bae, *J. Controlled Release* **69** (2000) 225–236.
31. X. Qu, A. Wirsén, A.C. Albertsson, *Polymer* **41** (2000) 4589–4598.
32. M. Yazdani-Pedram, J. Retuert, R. Quijada, *Macromol. Chem. Phys.* **201** (2000) 923–930.
33. S.Y. Kim, S.M. Cho, Y.M. Lee, S.J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **78** (2000) 1381–1391.
34. D. Eagland, N.J. Crowther, C.J. Butler, *Eur. Polym. J.* **30** (1994) 767–773.
35. C.L. Bell, N.A. Peppas, *J. Controlled Release* **39** (1996) 201–207.
36. B.O. Haglund, R. Joshi, K.J. Himmelstein, *J. Controlled Release* **41** (1996) 229–235.
37. M. Kalagasidis Krušić, „Hidrogelovi i kontrolisano otpuštanje lekovitih supstanci”, Monografija zadužbine Andrejević, Beograd (2007).
38. J. Kopeček, *Eur. J. Pharm. Sci.* **20** (2003) 1-16.
39. J.M. Rosiak, F. Yoshii, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **151** (1999) 56-64.
40. A.S. Hoffman, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **43** (2002) 3-12.
41. T. Çaykara, M. Dogmus, *Eur. Polym. J.* **40** (2004) 2605-2609.
42. E.C. Muniz, G. Geuskens, *J. Membr. Sci.* **172** (2000) 287-293.
43. A. Angelines, C. Forero, „Immobilization Of Myoglobin From Horse Skeletal Muscle (Mb) And Hemon (HbI) From *Lucina Pectinata* In Hydrophilic Polymer Networks For H2S Biosensor Application”, Master Thesis, University Of Puerto Rico Mayaguez Campus, 2005.
44. A.M. Lowman, N.A. Peppas, „Hydrogels” u *Encyclopaedia of Controlled Drug Delivery* (E. Mathiowitz, Editor), John Wiley & Sons (1999) 397-418.
45. B. Narasiman, N.A. Peppas, *J. Pharm. Sci.* **86** (1997) 297-304.
46. S. Matsukawa, H. Yasunaga, C. Zhao, S. Kuroki, H. Kurosu, I. Ando, *Prog. Polym. Sci.* **24** (1999) 995-1044.
47. L. Massaro, X.X. Zhu, *Prog. Polym. Sci.* **24** (1999) 731-775.
48. S.K. Bajpai, *J. Appl. Polym. Sci.* **80** (2001) 2782-2789.
49. E. Karadağ, Ö.B. Üzümlü, D. Saraydin, *Eur. Polym. J.* **38** (2002) 2133-2141.

50. M. Torres-Lugo, N.A. Peppas, *Macromolecules* **32** (1999) 6646-6651.
51. M.V. Bernardo, M.D. Blanco, R. Olmo, J.M. Teijón, *J. Appl. Polym. Sci.* **86** (2002) 327-334.
52. M.D. Blanco, M.V. Bernardo, C. Teijón, R.L. Sastre, J.M. Teijón, *Int. J. Pharm.* **255** (2003) 99-107.
53. M.D. Blanco, O. García, R.M. Rosa, J.M. Teijón, I. Katime, *Biomaterials* **17** (1996) 1061-1067.
54. K.S. Anseth, C.N. Bowman, L. Brannon-Peppas, *Biomaterials* **17** (1996) 1647-1657.
55. Y. Liu, M.B. Huglin, *Polymer* **36** (1995) 1715-1718.
56. T.P. Davis, M.B. Huglin, *Macromolecules* **22** (1989) 2824-2829.
57. W. Lee, C. Shien, *J. Appl. Polym. Sci.* **73** (1999) 1955-1967.
58. A.K. Bajpai, J. Bajpai, S. Shukla, *React. Funct. Polym.* **50** (2001) 9-21.
59. N. Milosavljević, Diplomski rad, TMF, Beograd (2005).
60. J. Kost, „Intelligent drug delivery systems”, u *Encyclopaedia of Controlled Drug Delivery* (E. Mathiowitz, Editor), John Wiley & Sons (1999) 445-459.
61. H-Y. Park, I-H. Song, J-H. Kim, W-S. Kim, *Int. J. Pharm.* **175** (1998) 231-236.
62. M.M. Welz, C.M. Ofner, *J. Pharm. Sci.* **81** (1992) 85-90.
63. S.W. Kim, Y.H. Bae, Stimuli-modulated delivery systems, u *Transport Processes in Pharmaceutical Systems* (G.L. Amidon, Editor), Marcel Dekker (2000) 547-573.
64. R.A. Siegel, B.A. Firestone, *Macromolecules* **21** (1988) 3254-3259.
65. B.A. Firestone, R.A. Siegel, *J. Appl. Polym. Sci.* **43** (1991) 901-914.
66. E. Ruel-Gariepy, J-C. Leroux, *Eur. J. Pharm. Biopharm* **58** (2004) 409-426.
67. R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano, Y. Sakurai, *Adv. Drug Delivery Rev.* **11** (1993) 85-108.
68. E.M. Ouriemchi, T.P. Ghosh, J.M. Vergnaud, *Polym. Test.* **19** (2000) :889-897.
69. R. Masteiková, Z. Chalupová, Z. Šklupalová, *Medicina*, **39** (2003) 19-23.
70. N. Kato, H. Kamai, S. Sekiya, Y. Sakai, T.o Uyehara, *Anal. Sci.* **17** (2001) 1129-1130
71. W. Xue, I.W. Hamley, *Polymer*, **43** (2002) 3069-3077.
72. N. Kayaman, E.E.G. Hamurcu, N. Uyanik, B.M. Baysal, *Macromol. Chem. Phys.* **200** (1999) 231-238.
73. R.A.A. Muzzarelli, Chitin; Pergamon Press, New York, 1977.
74. G.A.F. Roberts, Chitin Chemistry; Macmillan Press Ltd., London, 1992.
75. W.Y. Guang, The effect of chitosan and its derivatives on the dyeability of silk, PHD Thesis, The Hong Kong Polytechnic University, 2002.
76. E.L. Johnson, Q.P. Peniston, Utilization of shellfish waste from chitin and chitosan production, Chemistry and Biochemistry of marine Food Products; Westport, 1982.

77. W.A. Bough, D.R. Landes, *J. Dairy Sci.* **11** (1976) 1874-1880.
78. P. Broussignac, *Chim. Ind. Genie Chim.* **99** (1968) 1241-1247.
79. G.W. Rigby, Substantially undergraded deacetylated chitin and process for producing the same, US Patent 2,040,879 (1934).
80. S. Salmon, S.M. Hudson, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C37** (1997) 199-276.
81. K.M. Rudall, *Adv. Insect Physiol.* **1** (1963) 257-313.
82. J. Blackwell, R. Minke, K.H. Gardner, Determination of the structures of α - and β -chitins by X-ray diffraction, u *Proceedings of the First International Conference on Chitin/Chitosan* (R.A.A. Muzzarelli i E.R. Pariser, Editori.); Cambridge, MA, MIT SeaGrant Program, Massachusetts Institute of Technology, 1978 108-123.
83. L.W.C. Miles, Textile printing; Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2003.
84. M.N.V. Ravi Kumar, *B. Mater. Sci.* **22** (1999) 905-915.
85. Q. Li, E.T. Dunn, E.W. Grandmaison, M.F.A. Goosen, Applications and properties of chitosan, u *Applications of Chitin and Chitosan* (M.F.A. Goosen, Editor.); Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA, 1997, 3-29.
86. S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto, S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.* **28** (1983) 1909-1917.
87. S. Hirano, Chitin biotechnology applications, *Biotechnology Annual Review* (M.R. El B.V. Gewely, Editor.); Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 1996 237-258.
88. Y.W. Cho, J.H. Jang, C.R. Park, S.W. Ko, *Biomacromolecules* **1** (2000) 609-614.
89. H.K. No, S.P. Meyers, *J. Aquat. Food Prod. Tech.* **4** (1995) 27-52.
90. N.B. Milosavljević, Lj.M. Kljajević, I.G. Popović, J.M. Filipović, M.T. Kalagasidis Krušić, *Polym. Int.* **59** (2010) 686-694.
91. M.L. Duarte, M.C. Ferreira, M.R. Marvao, Joao Rocha, *Int. J. Biol. Macromol.* **31** (2002) 1-8.
92. J. Brugnerotto, J. Lizardi, F.M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières, M. Rinaudo, *Polymer* **42** (2001) 3569-3580.
93. T.A. Khan, K.K. Peh, H.S. Ch'ng, *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.* **5** (2002) 205-212.
94. S.C. Tan, E. Khor, T.K. Tan, S.M. Wong, *Talanta* **45** (1998) 713-719.
95. A. Hirai, H. Odani, A. Nakajima, *Polym. Bull.* **26** (1991) 87-94.
96. K. M. Varum, M. W. Anthonsen, H. Grasdalen, O. Smidsrod, *Carbohydr. Res.* **221** (1991) 17-23.
97. L. Raymond, F.G. Morin, R.H. Marchessault, *Carbohydr. Res.* **246** (1993) 331-336.
98. X. Jiang, L. Chen, W. Zhong, *Carbohydr. Polym.* **54** (2003) 457-463.
99. H. Ke, Q. Chen, *Huaxue Tongbao*, **10** (1990) 44-46.

100. C. Alvarez-Lorenzo , A. Concheiro, AS. Dubovik, NV. Grinberg, TV. Burova, VY. Grinberg, *J. Control. Release* **102** (2005) 629–641.
101. V.Ya. Grinberg, A.S. Dubovik, D.V. Kuznetsov, N.V. Grinberg, A.Yu. Grosberg, T. Tanaka, *Macromolecules* **33** (2000) 8685– 8692.
102. I.G. Alonso, C. Peniche-Covas, J.M. Nieto, *J. Therm. Anal.* **28** (1983) 189-193.
103. J.M. Nieto, C. Peniche-Covas, G. Pardon, *Thermochim. Acta*, **176** (1991) 63-68.
104. F. Niola, N. Basora, E. Chornet, P.F. Vidal, *Carbohydr. Res.* **238** (1993) 1-9.
105. J.Z. Knaul, M.R. Kasaai, V.T. Bui, K.A.M. Creber, *Can. J. Chem.* **76** (1998) 1699-1706.
106. M.Y. Abdelaal, E.A. Abdel-Razik, E.M. Abdel-Bary, I.M. El-Sherbiny, *J. Appl. Polym. Sci.* **103** (2007) 2864 – 2874.
107. G.A.F. Roberts, J.G. Domszy, *Int J Biol Macromol* **4** (1982) 374-377.
108. M.H. Ottoy, K.M. Varum, B.E. Christensen, M.W. Anthonsen, O. Smidsrod, *Carbohydr. Polym.* **31** (1996) 253-261.
109. R.G. Beri, J. Walker, E.T. Reese, J.E. Rollings, *Carbohydr. Res.* **238** (1993) 11-26.
110. R.A.A. Muzzarelli, C. Lough, M. Emanuelli, *Carbohydr. Res.* **164** (1987) 433-442.
111. G.E. Fredheim, B.E. Christensen, *Biomacromolecules* **4** (2003) 232-239.
112. Q. Li, E.T. Dunn, E.W. Grandmaison, M.F. Goosen, *J. Bioact. Compat. Pol.* **7** (1992) 370-397.
113. Y.I. Cho, H.K. No, S.P. Meyers, *J. Agr. Food. Chem.* **46** (1998) 3839-3843.
114. R.J. Samuels, *J. Pol. Sci.* **19** (1981) 1081-1105.
115. S.M. Hudson, D.W. Jenkins, Chitin and Chitosan, u Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd Ed. Wiley Interscience, 2001.
116. T. Rathke, S. Hudson, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C34** (1994) 375-437.
117. F. Shahidi, J. Synowiecki, *J. Agric. Food Chem.* **39** (1991) 1527-1532.
118. S. K. Rout, Physicochemical, Functional, and Spectroscopic analysis of crawfish chitin and chitosan as affected by process modification. PhD Dissertation (2001).
119. K. Ogawa, *Agr. Biol. Chem. Tokyo* **55** (1991) 2375-2379.
120. K. Ogawa, T. Yui , *Biosci. Biotechnol., Biochem.* **57** (1993) 1466-1469.
121. E. Piron, M. Accominotti, A. Domard, *Langmuir* **13** (1997) 1653–1658.
122. E. Guibal, C. Milot, J. Roussy, *Water Environ. Res.* **71** (1999) 10-17.
123. V.K. Mourya, N.N. Inamdar, *React. Funct. Polym.* **68** (2008) 1013–1051.
124. M. Sugano, K. Yoshida, M. Hashimoto, K. Enomoto, S. Hirano, Advances in chitin and chitosan, u Proceedings from the 5th International Conference on Chitin and Chitosan (C.J. Brine, P.A. Stanford. J.P. Zikakis, Editori), Elsevier, London, 1992 472–478.

125. Y.J. Jeon, S. K. Kim, *Carbohydr. Polym.* **41** (2000) 33-141.
126. S. Mao, X. Shuai, F. Unger, M. Simon, D. Bi, T. Kissel, *Int. J. Pharm.* **281** (2004) 45-54.
127. F. Tian, Y. Liu, K. Hu, B. Zhao, *Carbohydr. Polym.* **57** (2004). 31-37
128. K.L.B. Chang, M. C. Tai, F. H. Cheng, *J. Agric. Food. Chem.* **49** (2001) 4845-4851.
129. S. Baxter, S. Zivanovic, J. Weiss, *Food Hydrocolloids* **19** (2005) 821-830.
130. W. Choi, K.J. Ahn, D.W. Lee, M.W. Byun, H.J. Park, *Polym. Degrad. Stab.* **78** (2002) 533-538.
131. H.K.No., J.W. Nah, S.P. Meyers, *J. Appl. Poly. Sci.* **87** (2003) 1890–1894.
132. Y.J. Jeon, P.J. Park, S.K. Kim, *Carbohydr. Polym.* **44** (2001) 71-76.
133. J. Li, Y. Du, J. Yang, T. Feng, A. Li, P. Chen, *Polym. Degrad. Stab.* **87** (2005) 441-448.
134. N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer, *Adv. Mater.* **18** (2006) 1345–1360.
135. B. Jeong, S.W. Kim, Y.H. Bae, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **54** (2002) 37–51.
136. M.N. Kumar, R.A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, A.J. Domb, *Chem. Rev.* **104** (2004) 6017–6084.
137. R.A.A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, Chitosan chemistry: relevance to the biomedical sciences, *Polysaccharides 1: Structure, Characterization and Use*, (2005) 151–209.
138. E.B. Denkbaz, R.M. Ottenbrite, *J. Bioact. Compat. Polym.* **21** (2006) 351–368.
139. J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, R. Gurny, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **57** (2004) 35–52.
140. N. Boucard, C. Viton, A. Domard, *Biomacromolecules* **6** (2005) 3227–3237.
141. N.A. Peppas, *Hydrogels in medicine and pharmacy*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1986.
142. X.Z. Shu, K.J. Zhu, *Int. J. Pharm.* **233** (2002) 217–225.
143. E.C. Shen, C. Wang, E. Fu, C.Y. Chiang, T.T. Chen, S. Nieh, *J. Periodontal. Res.* **43** (2008) 642–648.
144. H.P. Brack, S.A. Tirmizi, W.M. Risen, *Polymer* **38** (1997) 2351–2362.
145. L. Dambies, T. Vincent, A. Domard, E. Guibal, *Biomacromolecules* **2** (2001) 1198–1205.
146. X.Z. Shu, K.J. Zhu, W. Song, *Int. J. Pharm.* **212** (2001) 19–28.
147. J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, R. Gurny, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **57** (2004) 19–34.
148. E. Tsuchida, K. Abe, *Adv. Polym. Sci.* **45** (1982) 1–119.
149. M.G. Cascone, S. Maltinti, N. Barbani, M. Laus, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **10** (1999) 431–435.
150. S. Ladet, L. David, A. Domard, *Nature* **452** (2008) 76–79.
151. J.D. Kretlow, L. Klouda, A.G. Mikos, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **59** (2007) 263–273.

152. N. Bhattarai, F.A. Matsen, M. Zhang, *Macromol. Biosci.* **5** (2005) 107–111.
153. N. Bhattarai, H.R. Ramay, J. Gunn, F.A. Matsen, M.Q. Zhang, *J. Control. Release* **103** (2005) 609–624.
154. J.P. Chen, T.H. Cheng, *Polymer* **50** (2009) 107–116.
155. A. Chenite, C. Chaput, D. Wang, C. Combes, M.D. Buschmann, C.D. Hoemann, C. Leroux, B.L. Atkinson, F. Binette, A. Selmani, *Biomaterials* **21** (2000) 2155–2161.
156. H. Park, K. Park, W.S.W. Shalaby, *Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1993.
157. T.R. Hoare, D.S. Kohane, *Polymer* **49** (2008) 1993–2007.
158. W.E. Hennink, C.F. van Nostrum, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **54** (2002) 13–36.
159. A.R. Kulkarni, V.I. Hukkeri, H.W. Sung, H.F. Liang, *Macromol. Biosci.* **5** (2005) 925–928.
160. J. Jin, M. Song, D.J. Hourston, *Biomacromolecules* **5** (2004) 162–168.
161. H.W. Sung, I.L. Liang, C.N. Chen, R.N. Huang, H.F. Liang, *J. Biomed. Mater. Res.* **55** (2001) 538–546.
162. H.W. Sung, R.N. Huang, L.L.H. Huang, C.C. Tsai, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **10** (1999) 63–78.
163. F.L. Mi, Y.C. Tan, H.C. Liang, R.N. Huang, H.W. Sung, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **12** (2001) 835–850.
164. S.C. Chen, Y.C. Wu, F.L. Mi, Y.H. Lin, L.C. Yu, H.W. Sung, *J. Control. Release* **96** (2004) 285–300.
165. H. Tan, C.R. Chu, K.A. Payne, K.G. Marra, *Biomaterials* **30** (2009) 2499–2506.
166. L. Weng, X. Chen, W. Chen, *Biomacromolecules* **8** (2007) 1109–1115.
167. T. Ito, Y. Yeo, C.B. Highley, E. Bellas, D.S. Kohane, *Biomaterials* **28** (2007) 3418–3426.
168. K.Y. Lee, E. Alsberg, D.J. Mooney, *J. Biomed. Mater. Res.* **56** (2001) 228–233.
169. K. Ono, Y. Saito, H. Yura, K. Ishikawa, A. Kurita, T. Akaike, M. Ishihara, *J. Biomed. Mater. Res.* **49** (2000) 289–295.
170. S.J. Lee, S.S. Kim, Y.M. Lee, *Carbohydr. Polym.* **41** (2000) 197–205.
171. K.C. Gupta, M. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.* **80** (2001) 639–649.
172. M.V. Risbud, A.A. Hardikar, S.V. Bhat, R.R. Bhone, *J. Control. Release* **68** (2000) 23–30.
173. M.Z. Wang, Y. Fang, D.D. Hu, *React. Funct. Polym.* **48** (2001) 215–221.
174. M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* **31** (2006) 603–632.
175. M.N.V.R. Kumar, *React. Funct. Polym.* **46** (2000) 1–27.
176. B. Krajewska, *Sep. Purif. Technol.* **41** (2005) 305–312.

177. T. Bodnar, J.F. Minko, J. Borbely “Fluorescent Nanoparticles Based on Chitosan”. Proceedings of the Nanotechnology Conference and Trade Show. Santa Clara (2007).
178. P.B. Malafaya, G. Silva, R.L. Reis, *Adv. Drug Delivery Rev.* **59** (2007) 207–233.
179. J. Synowiecki, “Use of Krill Chitin as an Enzyme Support”. u R. A. A. Muzzarelli, C. Jeuniaux, and G. Gooday (Eds.). Chitin in Nature and Technology, New York: Plenum Press, (1986) 417–120.
180. Gerente, C., V.K.C. Lee, P. Le Cloirec, G. McKay, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.* **37** (2007) 41–127.
181. M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* **31** (2006) 603–632.
182. M-W. Wan, I.G. Petrisor, H-T. Lai, D. Kim, T.F. Yen, *Carbohydr. Polym.* **55** (2004) 249–254.
183. B.E. Davies, „Trace element pollution”, u Applied Soil Trace Elements (B.E. Davies, Editor), John Wiley and Sons, Chichester, (1980) 287-351.
184. H. Passow, A. Rothstein, T.W. Clarkson, *Pharmacology Review* **13** (1961) 185-225.
185. P.J. Jarvis, Heavy metal pollution: an annotated bibliography 1976-1980. Geobooks, Norwich. (1983) 420.
186. E. Nieboer, D.H.S. Richardson, *Environ. Pollut.* **1**, (1980) 3-26.
187. G.Crini, *Prog. Polym. Sci.* **30** (2005) 38–70.
188. E. Guibal, *E. Sep. Purif. Technol.* **38** (2004) 43–74.
189. I.M.N. Vold, K.M. Vårum, E. Guibal, O. Smidsod. *Carbohydr. Polym.* **54** (2003) 471–477.
190. K. Ogawa, K. Oka, *Chem. Mater.* **5** (1993) 726–728.
191. A. Domard, *Int. J. Biol. Macromol.* **9** (1986) 98–104.
192. S. Schlick, *Macromolecules* **19** (1985) 192–195.
193. M. Rhazi, J. Desbrières, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, *Polymer* **43** (2002) 1267–1276.
194. P. Sorlier, A. Denuzière, C. Viton, A. Domard, *Biomacromolecules* **2** (2001) 765–772.
195. E. Piron, A. Domard, *Int. J. Biol. Macromol.* **23** (1998) 113–120.
196. P. Chassary, T. Vincent, E. Guibal, *React. Funct. Polym.* **60** (2004) 137-149.
197. A. Sağ, Y. Aktay, *Process Biochem.* **36** (2000) 157-173.
198. G. Rojas, J. Silva, J.A. Flores, A. Rodriguez, M. Ly, H. Maldonado, *Sep. Purif. Technol.* **44** (2005) 31-36.
199. H. Niu, B. Volesky, *Hydrometallurgy* **71** (2003) 209-215.
200. K. Volchek, K.E. Geckeler, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 725-734.
201. R. Schmuhl, H.M. Krieg, K. Keizer, *Water SA.* **27** (2001) 1-7.

202. J.R. Evans, W.G Davids, J.D. MacRae, A. Amirbahar, *Water Res.* **36** (2002) 3219-3226.
203. P. Ding, K.L. Huang, G.Y. Li, Y.F. Liu, W.W. Zeng, *Int. J. Biol. Macromol.* **39** (2006) 222-227.
204. D.M Ruthven, „Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, John Wiley & Sons, New York, (1984) 29-38.
205. G. W. van Loon, S. J. Duffy, „Environmental Chemistry”, Second Edition. Oxford University Press Inc., New York, (2005) 308–318.
206. J.M. Coulson, J.F. Richardson, „Chemical Engineering”, Vol. 2, Fifth Edition. Great Britain, (2002) 970-1052.
207. C. Gerente, V.K.C. Lee, P. Le Cloirec, G. McKay, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **37** (2007) 41–127.
208. G. McKay, *Dev. Chem. Eng. Min. Proc.* **4** (1996) 127-155.
209. D.C.K. Ko, C.W. Cheung, K.K.H. Choy, J.F. Porter, G. McKay, *Chemosphere* **54**, (2004) 273-281.
210. C. Aharoni, D.L. Sparks, „Kinetics of soil chemical reactions—A theoretical treatment”, D.L. Sparks, D.L. Suarez Editori u Rates of Soil Chemical Processes, SSSA Special Publication, WI, 27 (1991) 1–18.
211. G. Bayramoglu, B. Kaya, M.Y. Arica, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 2323-2334.
212. D.D. Do, „Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics”, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press, (1998) 61–78.
213. A. Leusch, Z.R. Holan, B. Volesky, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **62** (1995) 279-288.
214. K.H. Chu, *J. Hazard. Mater.* **90** (2002) 77-95.
215. S. Lagergren, *Kungl. Sv. Vetenskapsakad. Handlingar.* **24** (1898) 1-39.
216. W.S. Wan Ngah, K.H. Liang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1411–1414.
217. C. Gerente, G. McKay, Y. Andres, P. Le Cloirec, *Adsorption* **11** (2005) 859–863.
218. F-C. Wu, R-L. Tseng, R-X. Juang, *J. Hazard. Mater.* **B73** (2000) 63–75.
219. Y. Sağ, Y. Aktay, *Biochem. Eng. J.* **12** (2002) 143–153.
220. F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, *Water Res.* **35** (2001) 613-618.
221. H. Benaissa, B. Benguella, *Environ. Pollut.* **130** (2004) 157-163.
222. E. Guibal, M. Ruiz, T. Vincent, A. Sastre, R. Navarro-Mendoza, *Sep. Sci. Technol.* **36** (2001) 1017-1040.
223. Y.S. Ho, G. McKay, *Water Res.* **34** (2000) 735-742.
224. S.H. Chien, W.R. Clayton, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44** (1980) 265-268.
225. C.W. Cheung, J.F. Porter, G. McKay, *Sep. Purif. Technol.* **19** (2000) 55-64.
226. E.H. Smith, *Sep. Sci. Technol.* **33** (1998) 149-168.

227. C.W. Cheung, J.F. Porter, G. McKay, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **75** (2000) 963-970.
228. Y.S. Ho, J.C.Y. Ng, G. McKay, *Sep. Sci. Technol.* **36** (2001) 241-261.
229. J. Crank, *Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1970).
230. V.J.P. Poots, G. McKay, J.J. Healy, *Water Res.* **10** (1976) 1061-1066.
231. G. McKay, M.S. Otterburn, A.G. Sweeney, *Water Res.* **14** (1980) 21-27.
232. R. Salim, M.M. Alsubu, E. Sahrhage, *J. Environ. Sci. Health A Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard Subst. Control.* **A27** (1992) 603-627.
233. A. Findon, G. McKay, H.S. Blair, *J. Environ. Sci. Health A Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard Subst. Control* **A28** (1993) 173-178.
234. K. Banerjee, P.N. Cheremisinoff, S.L. Cheng, *Water Res.* **31** (1997) 249-261.
235. T. Viraraghavan, M.M. Dronamraju, *J. Environ. Sci. Health A Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard Subst. Control* **28** (1993) 1261-1276.
236. B. William, J. Rohm, C. Haas, „Methacrylic Acid and Derivatives”, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Electronic Release, 7th ed., Wiley-VCH, Weinheim (2010).
237. B.E. Tate, „Equilibrium between itaconates, citraconates and mesaconates" u "The polymerization of itaconic acid and esters", Pfizer, Inc. (1966).
238. E.A. Bekturov, L.A. Bimendina, *Adv. Polym. Sci.* **41** (1981) 99-147.
239. C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, A.S. Dubovik, N.V. Grinberg, T.V. Burova, V.Y. Grinberg, *J. Control. Rel.* **102** (2005) 629-641.
240. G.K. Moore, G.A.F. Roberts, *Int. J. Biol. Macromol.* **2** (1980) 115-116.
241. C. Aimoli, M. Torres, M. Beppu, *Mater Sci Eng* **26** (2006) 78-86.
242. Y-G. Zhu, Y-D. Yang, X-M. Guo, G-R. Chen, *J Appl Polym Sci* **89** (2003) 1520-1523.
243. C.L. Bell, N.A. Peppas, *Biomaterials* **17** (1996) 1203-1218.
244. T. Ouchi, H. Nishizawa, Y. Ohya, *Polymer* **39** (1998) 5171-5175.
245. M. Zeng, Z. Fang, C. Xu, *J. Membr. Sci.* **230** (2004) 175-181.
246. H.S. Mansur, H.S. Costa, *Chem. Eng. J.* **137** (2008) 72-83.
247. M. Miya, R. Iwamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **22** (1984) 1149-1151.
248. K.V. Harish Prashanth, F.S. Kittur, R.N. Tharanathan, *Carbohydr. Polym.* **50** (2002) 27-33.
249. C. Xu, R. Chen, X. Zheng, X. Chen, Z. Chen, *J. Membrane. Sci.* **307** (2008) 218-224.
250. S.J. Kim, C.K. Lee, Y.M. Lee, I.Y. Kim, S.I. Kim, *React. Funct. Polym.* **55** (2003) 291-298.
251. X.Z. Shu, K.J. Zhu, *J. Microencapsul.* **18** (2001) 237-245.
252. C.-H. Chu, T. Sakiyama, T. Yano, *Biosci. Biotech. Biochem.* **59** (1995) 717-719.
253. T. Sakiyama, C.-H. Chu, T. Fujii, T. Yano, *J. Appl. Polym. Sci.* **50** (1993) 2021-2025.

254. H. Brondsted, J. Kopeček, *ACS Symp Ser* **480** (1992) 285-304.
255. Dorkoosh FA, Brusse J, Verhoef JC, Rafiee-Thrani BM, Junginger H, *Polymer* **41**: 8213-8220 (2000).
256. N.B. Milosavljević, I.G. Popović, J.M. Filipović, M.T. Kalagasidis Krušić, *Polym. Int.* **59** (2010) 686–694.
257. H. Omidian, J.G. Rocca, K. Park, *J. Controlled Release* **102** (2005) 3-12.
258. J. Chen, W.E. Blevins, H. Park, K. Park, *J Controlled Release* **64** (2000) 39-51.
259. A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, *Polymer* **19** (1978) 489-496.
260. T. Wang, M. Turhan, S. Gunasekaran, *Polym. Int.* **53** (2004) 911–918.
261. S. Sajeesh, CP. Sharma, *J. Appl. Polym. Sci.* **99** (2006) 506-512.
262. R. de Moura Márcia, A. Aouada Fauze, Luiz H.C. Mattoso, *J Colloid Interf Sci* **321** (2008) 477–483.
263. V.K. Jha, M. Matsuda, M. Miyake, *J. Hazard. Mater.* **160** (2008) 148–153.
264. G.P. Rao, C. Lu, F. Su, *Sep. Purif. Technol.* **58** (2007) 224–231.
265. C. Balan, D. Bilba, M. Macoveanu, *J. Serb. Chem. Soc.* **74** (2009) 953–964.
266. S.S. Ahluwalia, D. Goyal, *Bioresour. Technol.* **98** (2007) 2243–2257.
267. G. Bayramoglu, A. Denizli, S. Bektas, M. Yakup Arica, *Microchem. J.* **72** (2002) 63–76.
268. S. Mustafa, M. Waseem, A. Naeem, K.H. Shah, T. Ahmad, S.Y. Hussain, *Chem. Eng. J.* **157** (2010)18-24.
269. C. Lu, C. Liu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **81** (2006) 1932–1940.
270. T. Terdkiatburana, S. Wang, M.O. Tadé, *Int. J. Environ. Waste Manage.* **3** (2009) 327-335.
271. B. Benguella, H. Benaissa, *Water Res.* **36** (2002) 2463–2474.
272. N. Kawasaki, H. Tominaga, F. Ogata, K. Kakehi, *Chem. Eng. J.* **157** (2010) 249-253.
273. C. Xiong, C. Yao, *Chem. Eng. J.* **155** (2009) 844-850.
274. H.J. Wang, A.L. Zhou, F. Peng, H. Yu, L.F. Chen, *Mater. Sci. Eng. A* **466** (2007) 201–206.
275. M.A. Barakat, N. Sahiner, *J. Environ. Manage.* **88** (2008) 955-961.
276. O.A.C. Monteiro, C. Airoidi, *J. Colloid Interf. Sci.* **212** (1999) 212–219.
277. P.X. Sheng, Y.-P. Ting, J.P. Chen, L. Hong, *J. Colloid Interf. Sci.* **275** (2004) 131–141.
278. A.E. Ofomaja, Y.S. Ho, *Dyes Pigm.* **74** (2007) 60–66.
279. Y.S. Ho, G. McKay, *Water Res.* **33** (1999) 578–584.
280. K. Kannan, M.M. Sundaram, *Dyes Pigm.* **51** (2001) 25–40.
281. C. Septhum, S. Rattanaphani, J.B. Bremner, V. Rattanaphani *J. Hazard. Mater.* **148** (2007) 185–191.

282. Y.S. Ho, J.F. Porter, G. McKay, *Water Air Soil Pollut.* **141** (2001) 1-33.
283. D.A. Ratkowsky, *Handbook of Nonlinear Regression Models*. Marcel Dekker, NY (1990).
284. A. Seidel-Morgenstern, G. Guiochon, *Chem. Eng. J.* **48** (1993) 2787-2797.
285. E. Richter, W. Schultz, A.L. Myers, *Chem. Eng. Sci.* **44** (1989) 1609–1616.
286. Y. Gao, K. Lee, M. Oshima, S. Motomizu, *Anal. Sci.* **16** (2000) 1303–1308.
287. M.Y. Arica, Ç. Arpa, A. Ergene, G. Bayramoğlu, Ö. Genç, *Carbohydr. Polym.* **52** (2003) 167–174.
288. Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A.A. Issa, M.A. Khraisheh, G.M. Walker, *Water Res.* **40** (2006) 2645–2658.
289. Y.S. Ho, C.T. Huang, H.W. Huang, *Process Biochem.* **37** (2002) 1421–1430.
290. Z. Gao, T.J. Badosz, Z. Zhao, M. Han, J. Qiu, *J. Hazard. Mater.* **167** (2009) 357–365.
291. Y.H. Li, J. Ding, Z. Luan, Z. Di, Y. Zhu, C. Xu, D. Wu, B. Wei, *Carbon* **41** (2003) 2787–2792.
292. M. Kumar, B. P. Tripathi, V. K. Shahi, *J. Hazard. Mater.* **172** (2009) 1041–1049.
293. Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andresp, P. Le Cloirec, *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 2067–2073.
294. D.K. Kweon, J.K. Choi, E.K. Kim, S.T. Lim, *Carbohydr. Polym.* **46** (2001) 171–177.
295. T.K. Sen, M.V. Sarzali, *Chem. Eng. J.* **142** (2008) 256-262.
296. C. Xiong, C. Yao, *Chem. Eng. J.* **155** (2009) 844-850.
297. M.B. Saeed, B. Aziz, M. Vida, M. Sayyed Mohammad, R. Narges, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **28** (2009) 81-89.
298. E.K. Yetimoğlu, M. Fırlak, M.V. Kahraman, S. Deniz, *Polym. Adv. Technol.* (2009) DOI: 10.1002/pat.1554.
299. A. El-Hag Ali, H.A. Shawky, H.A. Abd El Rehim, E.A. Hegaz, *Eur. Polym. J.* **39** (2003) 2337–2344.
300. K. Kondo, S. Nakagawa, M. Matsumoto, T. Yamashita, I. Furukawa, *J. Chem. Eng. Jpn.* **30** (1997) 846–851.
301. J.C.Y. Ng, W.H. Cheung, G. McKay, *J. Colloid Interface Sci.* **255** (2002) 64–74.
302. W.S. Wan Ngah, S. Fatinathan *Chem. Eng. J.* **143** (2008) 62–72.
303. A. Findon, G. McKay, H.S. Blair, *J. Environ. Sci. Health., Part A*, **28** (1993) 173–185.
304. W.S.W. Ngah, C.S. Endud, R. Mayanar, *React. Funct. Polym.* **50** (2002) 181–190.
305. O. Ozaya, S. Ekicia, Y. Barana, N. Aktasb, N. Sahiner, *Water Res.* **43** (2009) 4403–4411.
306. S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, *J. Colloid Interface Sci.* **295** (2006) 21–32.

307. A.I. Babatunde, O.K. Osideko, A.O. Osideko, O.T. Oyelola, *Afr. J. Biotechnol.* **8** (2009) 3364–3368.
308. V. Singh, A. Tiwari, P. Shukla, S.P. Singh, R. Sanghi, *React. Funct. Polym.* **66** (2006) 1306–1308.
309. A. Mellah, S. Chegrouche, *Water Res.* **31** (1997) 621–629.
310. S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka, D.D. Adrian, *Water Res.* **33** (1999) 2469–2479.
311. Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, L.P. Cloire, *Environ.Sci. Technol.* **36** (2002) 2067–2073.
312. K.H. Chu, *J. Hazard. Mater.* **B90** (2002) 77–95.
313. Z. Reddad, C. Gerente, Y. Andres, L.P. Cloire, *Environ.Sci. Technol.* **36** (2002) 2067–2073.
314. R.W. Coughlin, M.R. Deshaies, E.M. Davis, *Environ. Prog.* **9** (1990) 35–39.

Poglavlje VII

PRILOG

Određivanje kinetičkih parametara
bubrenja semi-IPM

Određivanje kinetičkih parametara
bubrenja HPM

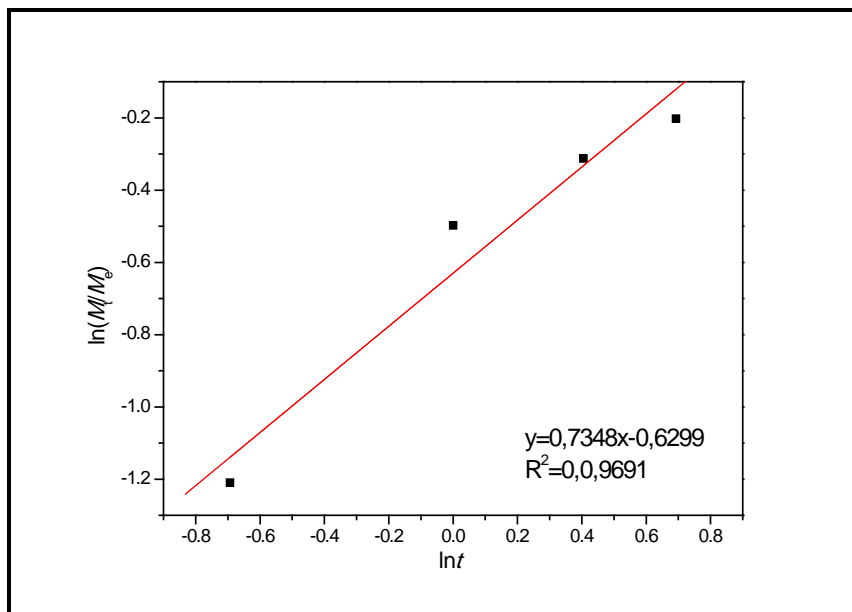
Određivanje kinetičkih parametara
bubrenja Ch/IA/MAA hidrogelova

Određivanje kinetičkih parametara
adsorpcije Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} na
Ch/IA/MAA hidrogelove

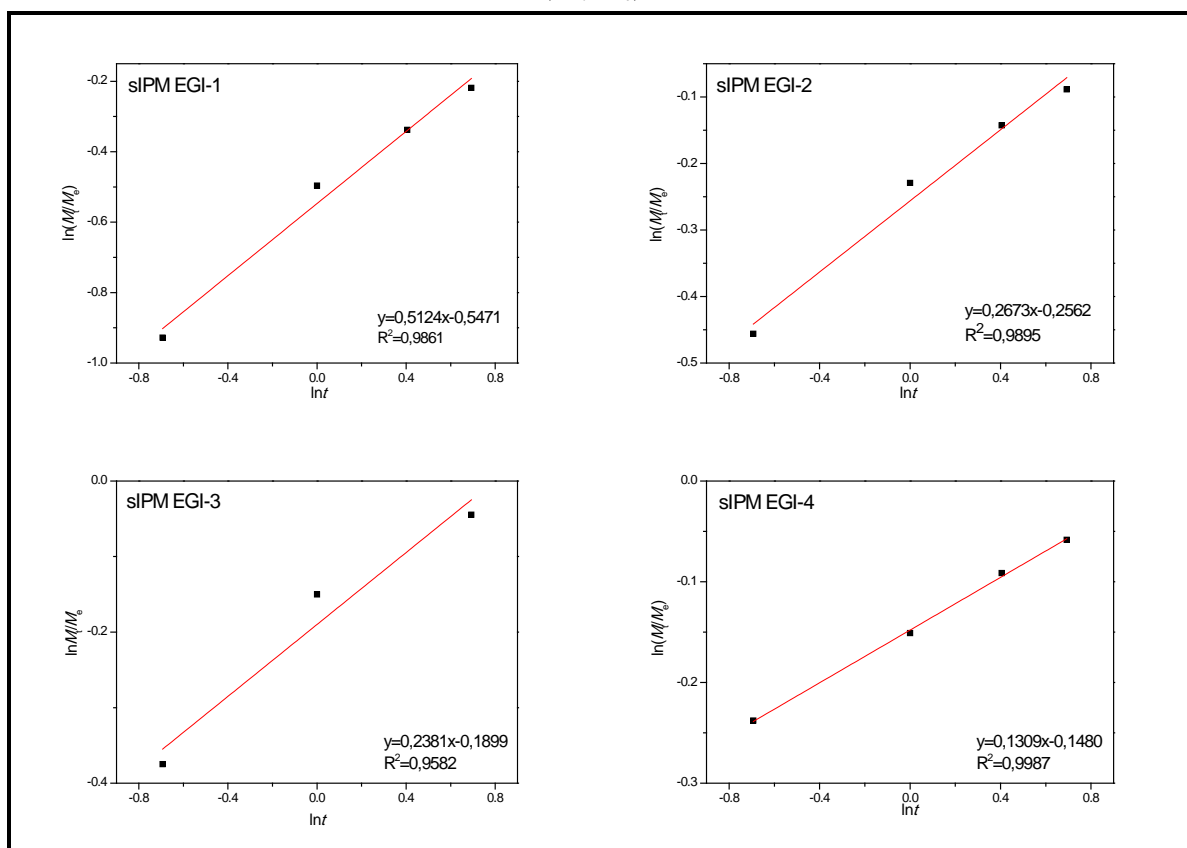
Određivanje kinetičkih parametara
adsorpcije Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} na Ch/IA/MAA
hidrogelove primenom modela difuzije
unutar čestica

PRILOG

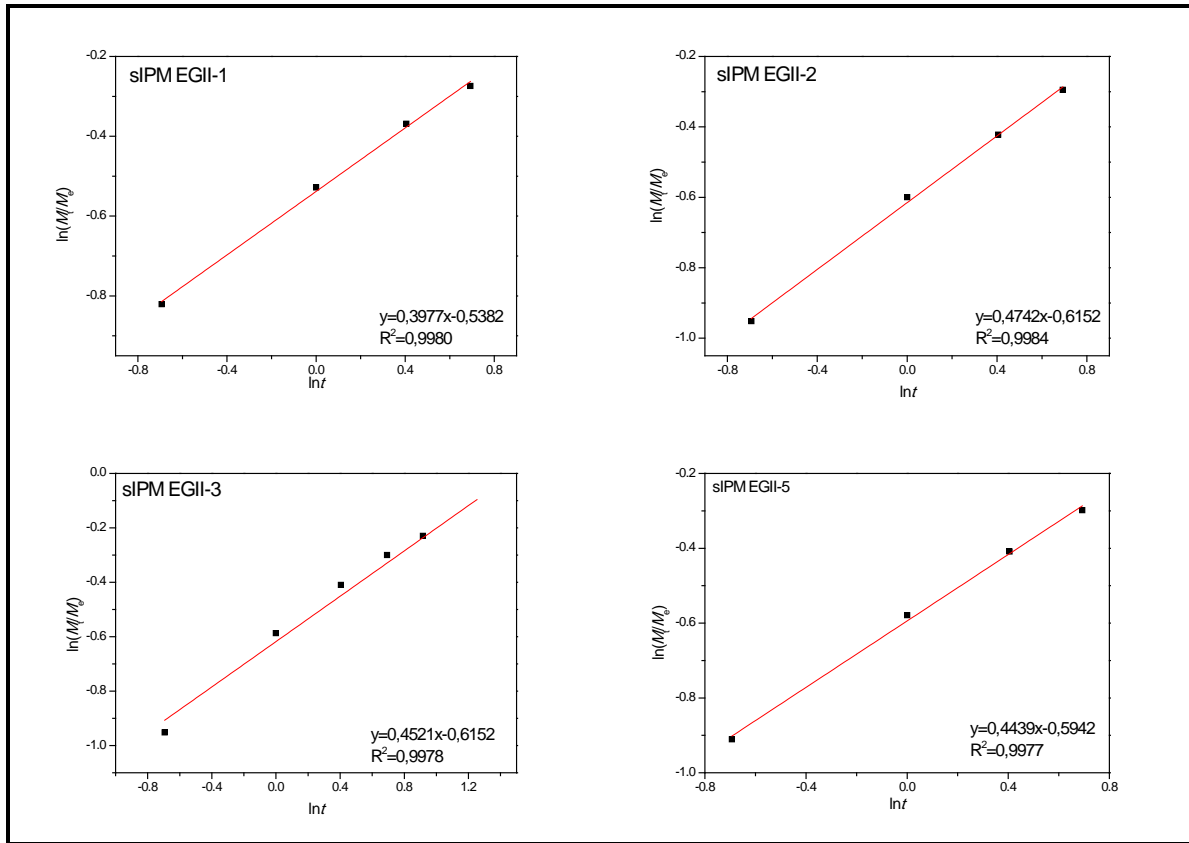
I. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA BUBRENJA SEMI-IPM



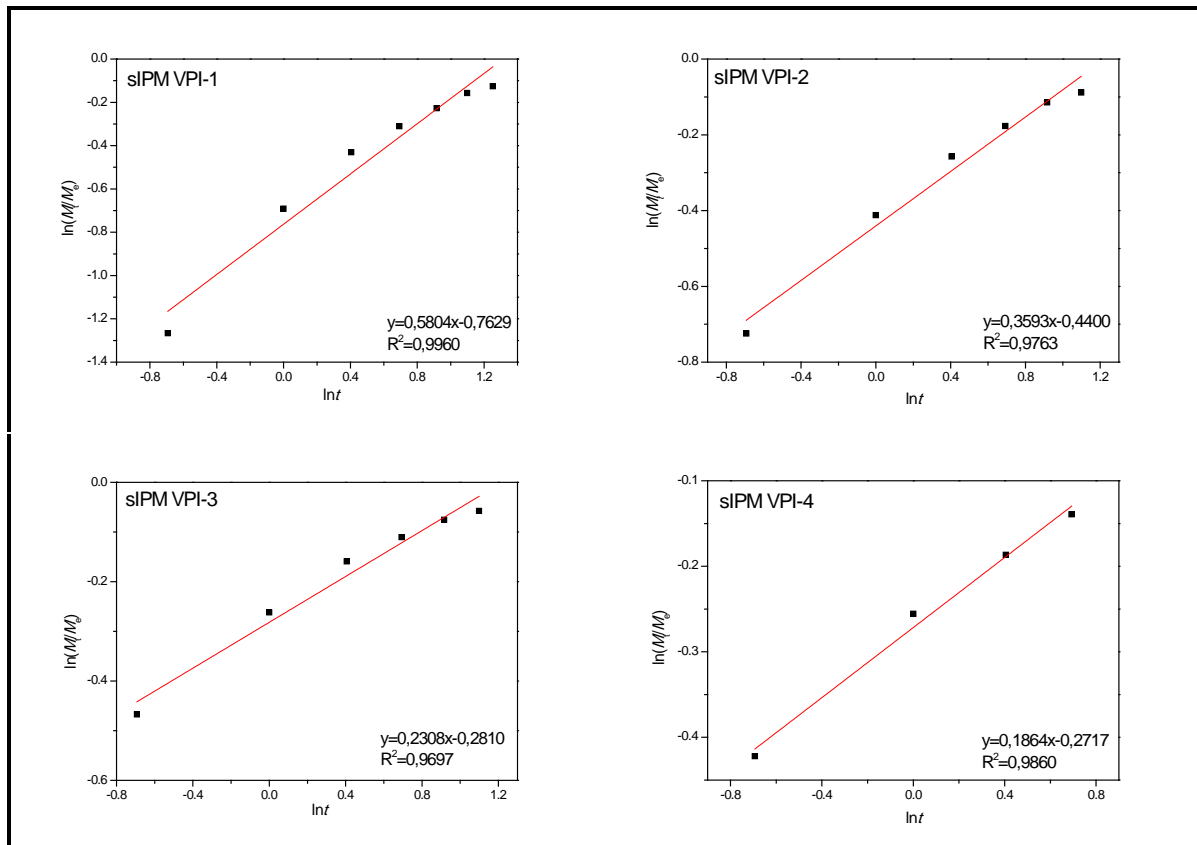
Slika I.1. Zavisnost $\ln(M_t/M_0)$ od $\ln t$ za uzorak CLCh.



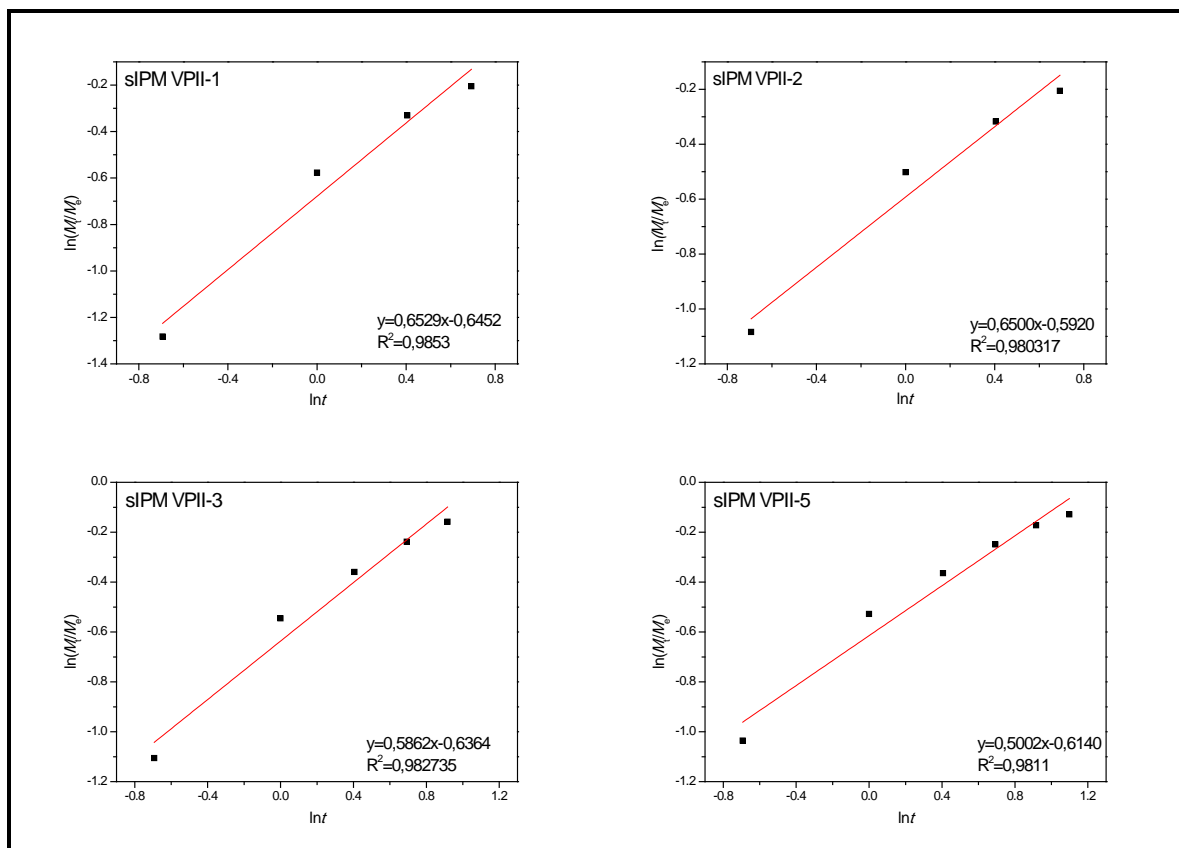
Slika I.2. Zavisnost $\ln(M_t/M_0)$ od $\ln t$ za seriju sIPM EGI.



Slika I.3. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za seriju sIPM EGII.

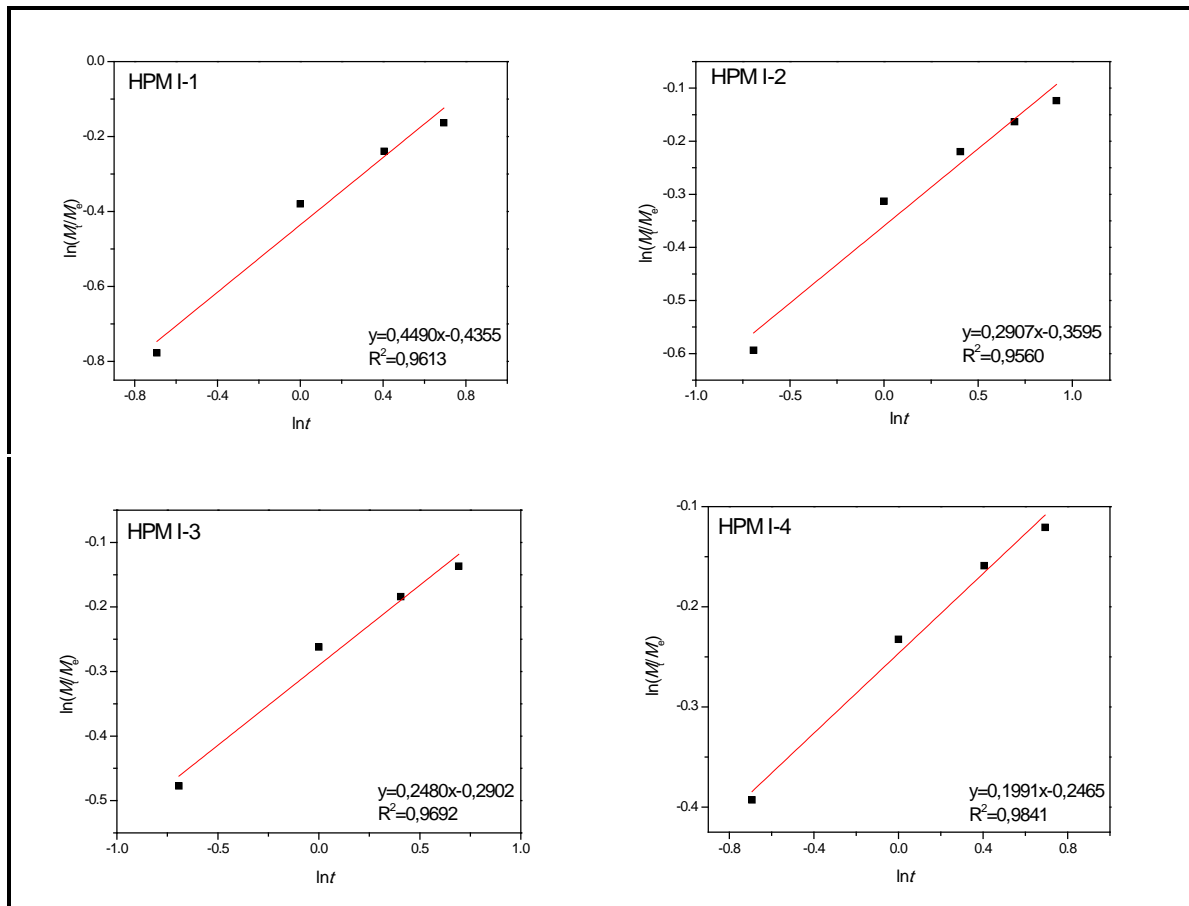


Slika I.4. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za seriju sIPM VPI.

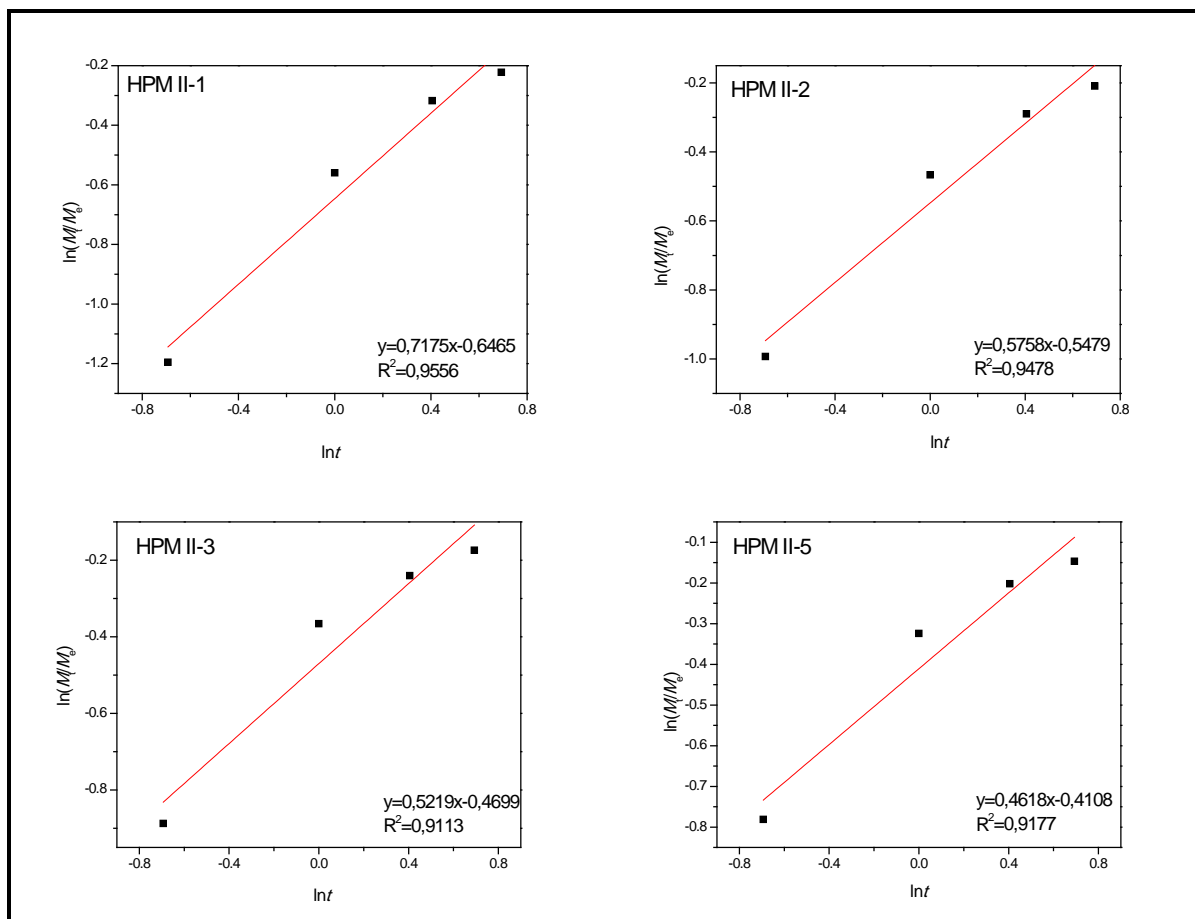


Slika 1.5. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za seriju sIPM VP11.

II. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA BUBRENJA HPM

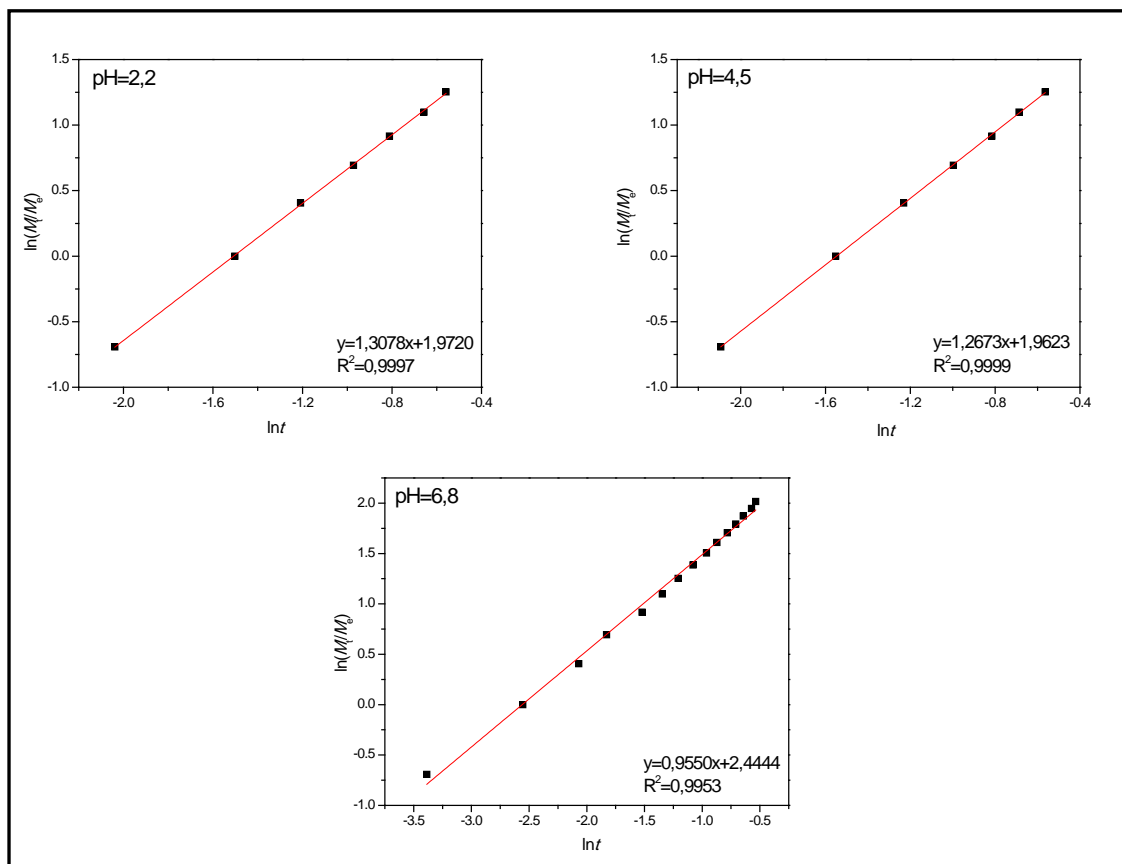


Slika II.1. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za seriju HPM I.

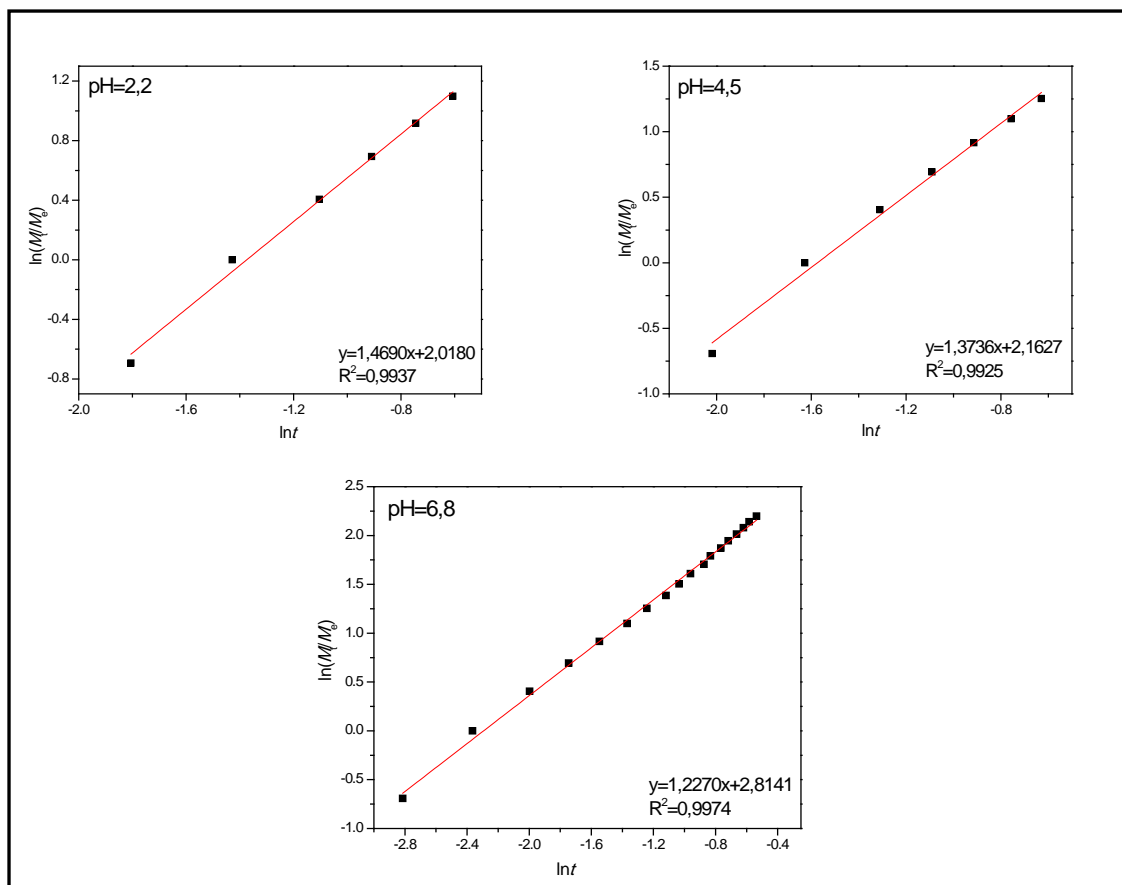


Slika II.2. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za seriju HPM II.

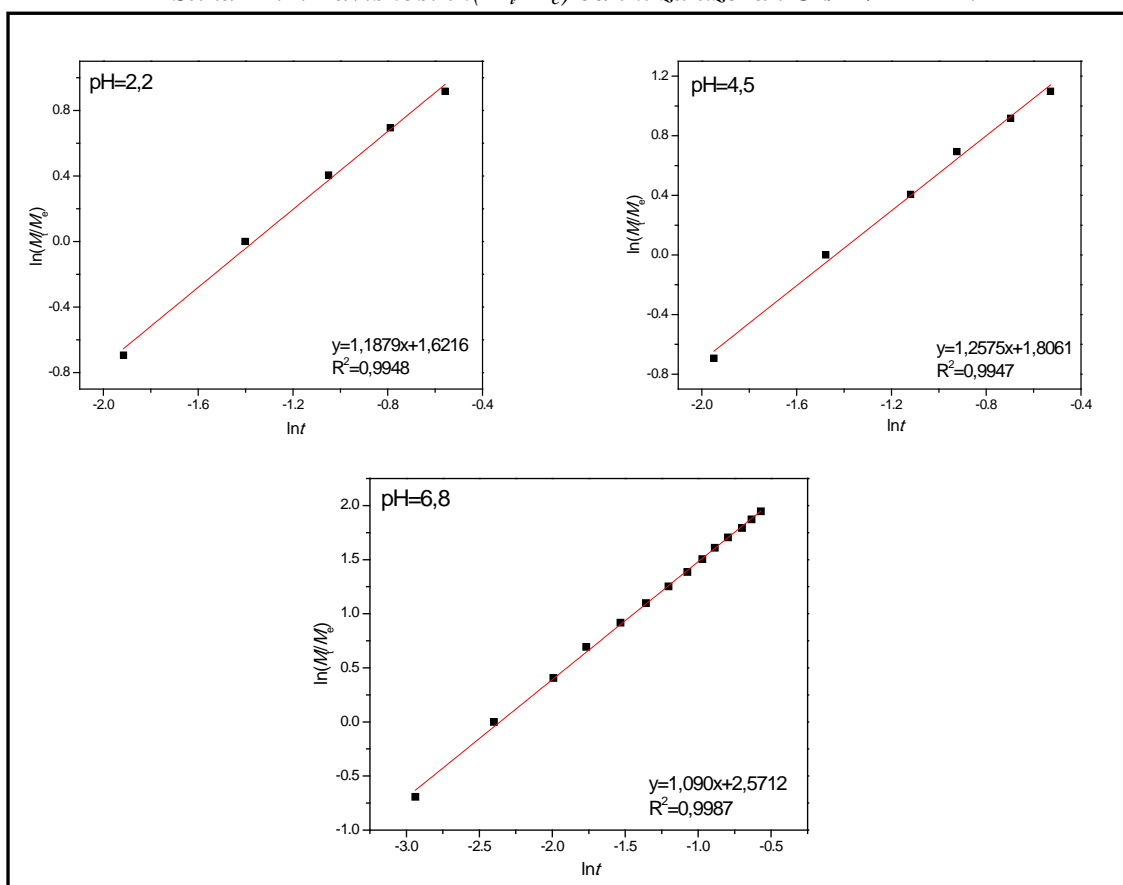
III. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA BUBRENJA Ch/IA/MAA HIDROGELOVA



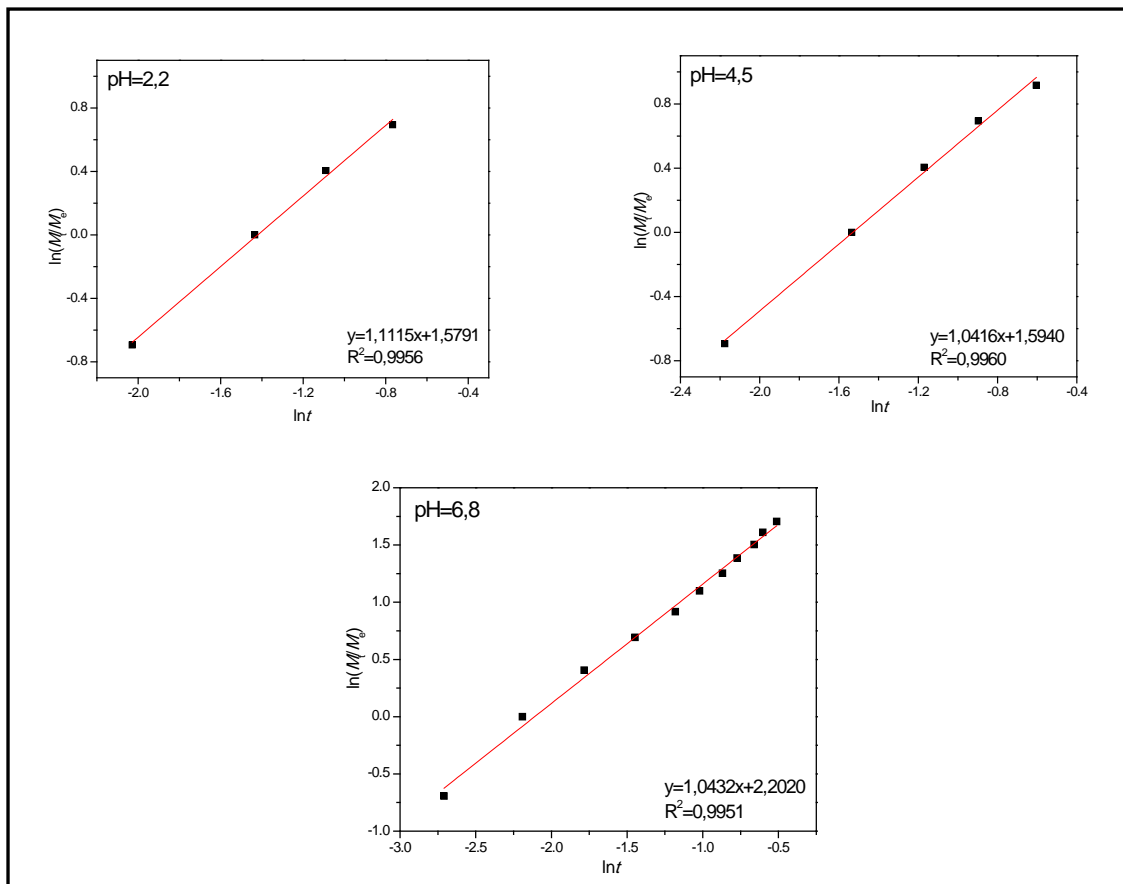
Slika III.1. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1.



Slika III.2. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za uzorak Ch/IA/MAA-2.

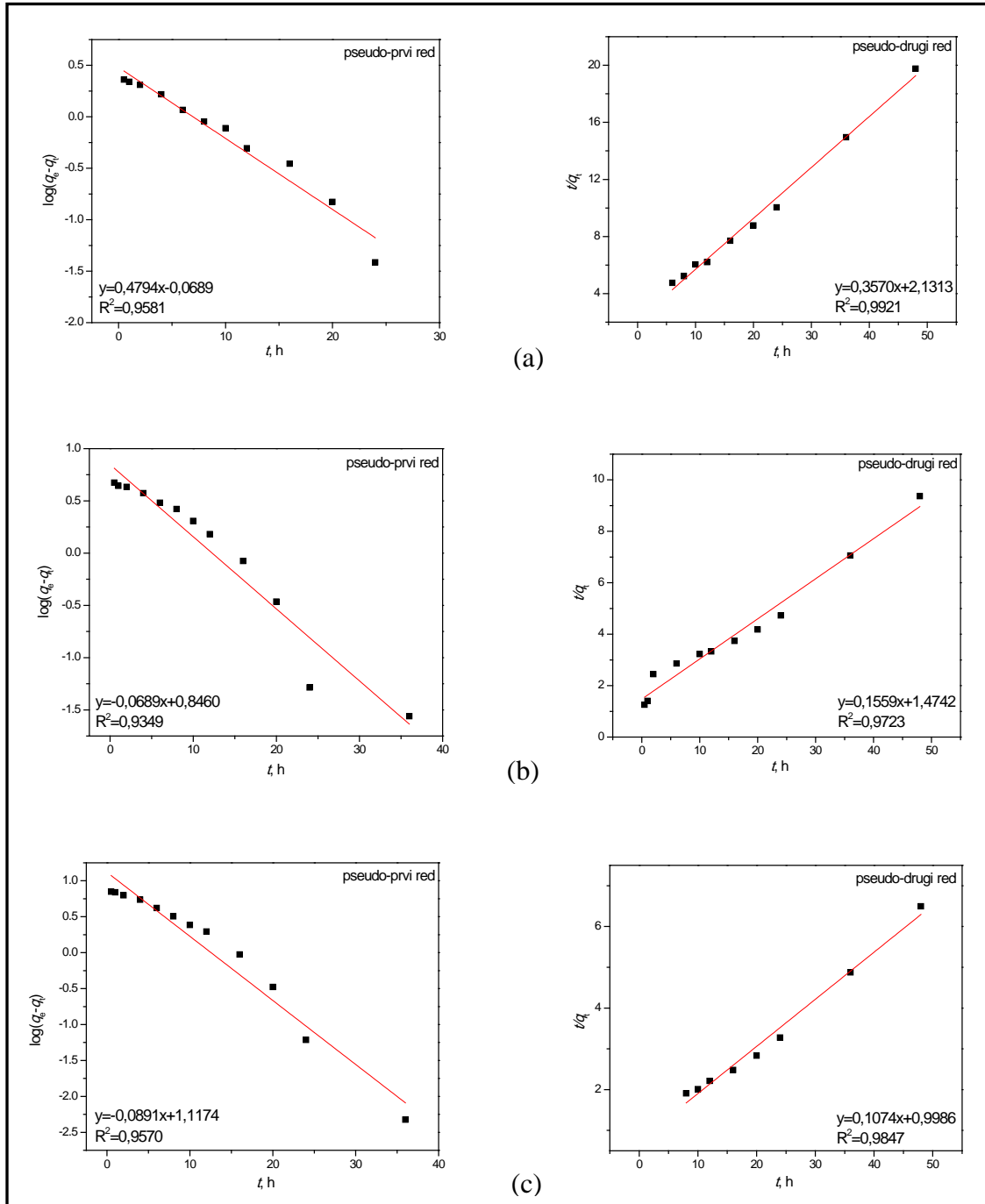


Slika III.3. Zavisnost $\ln(M_t/M_e)$ od $\ln t$ za uzorak Ch/IA/MAA-3.

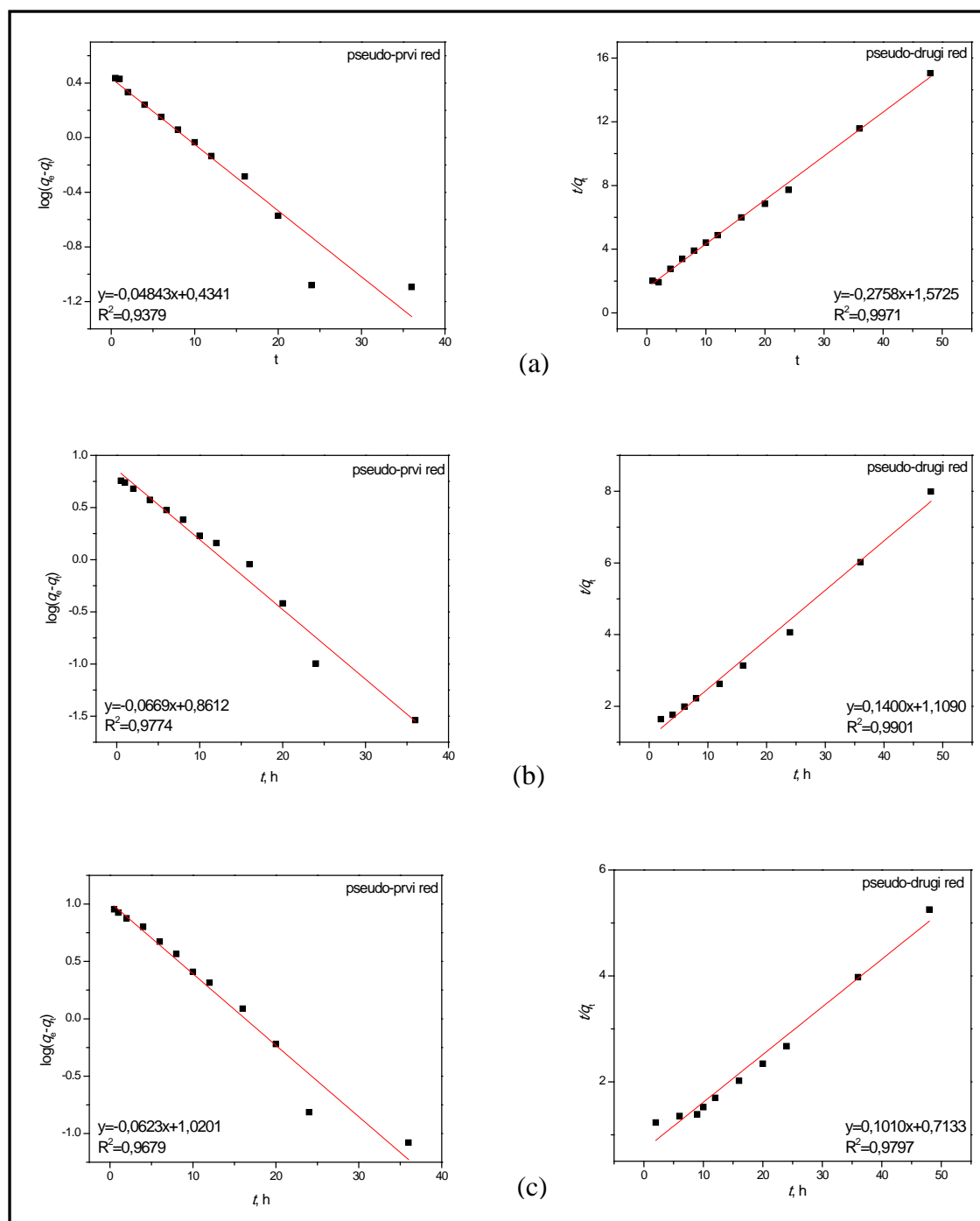


Slika III.4. Zavisnost $\ln(M_t/M_0)$ od $\ln t$ za uzorak Ch/IA/MAA-4.

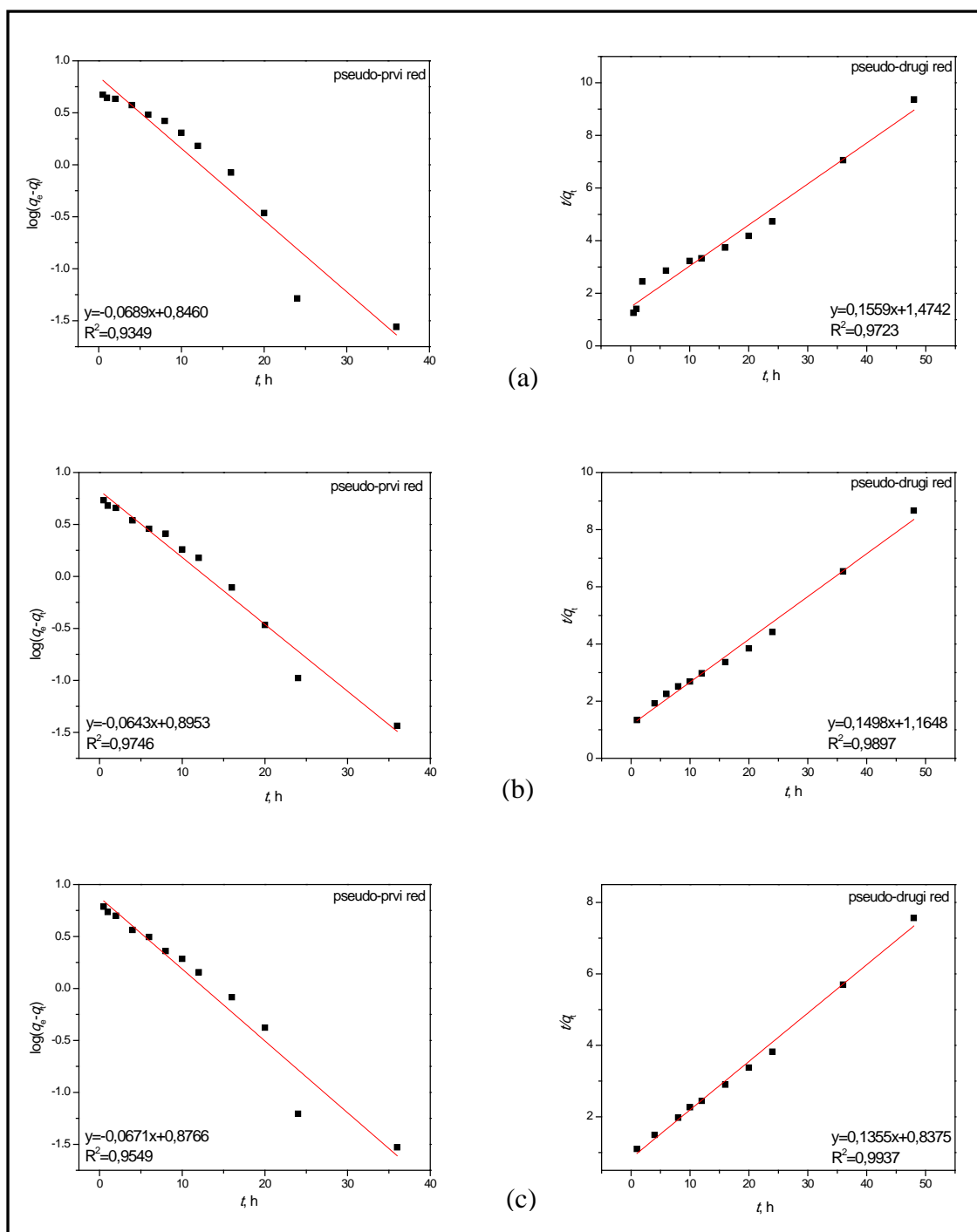
IV. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA ADSORPCIJE Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} NA Ch/IA/MAA HIDROGELOVE



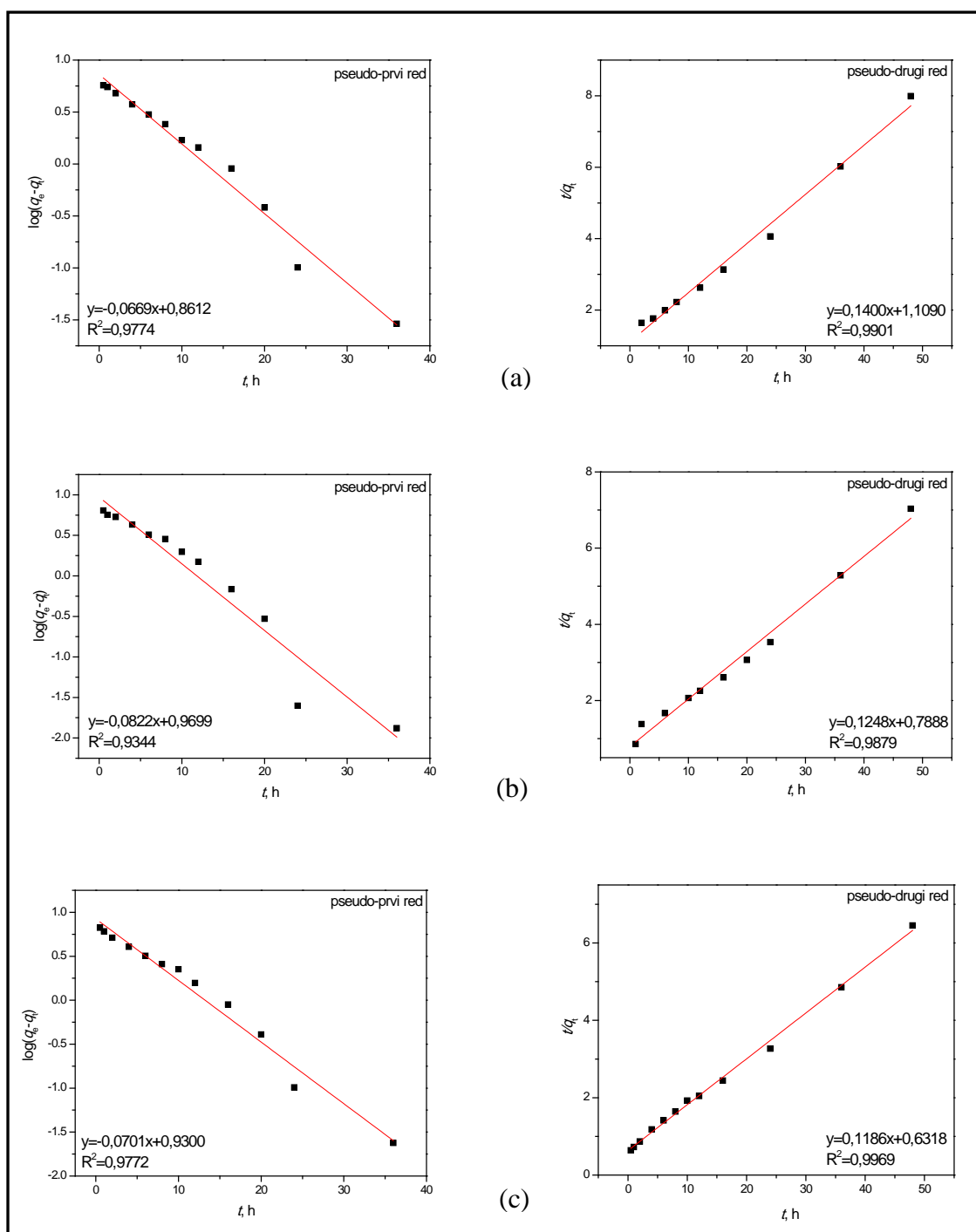
Slika IV.1. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od (a) 5 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,2 mg/L i temperaturi od 25 °C.



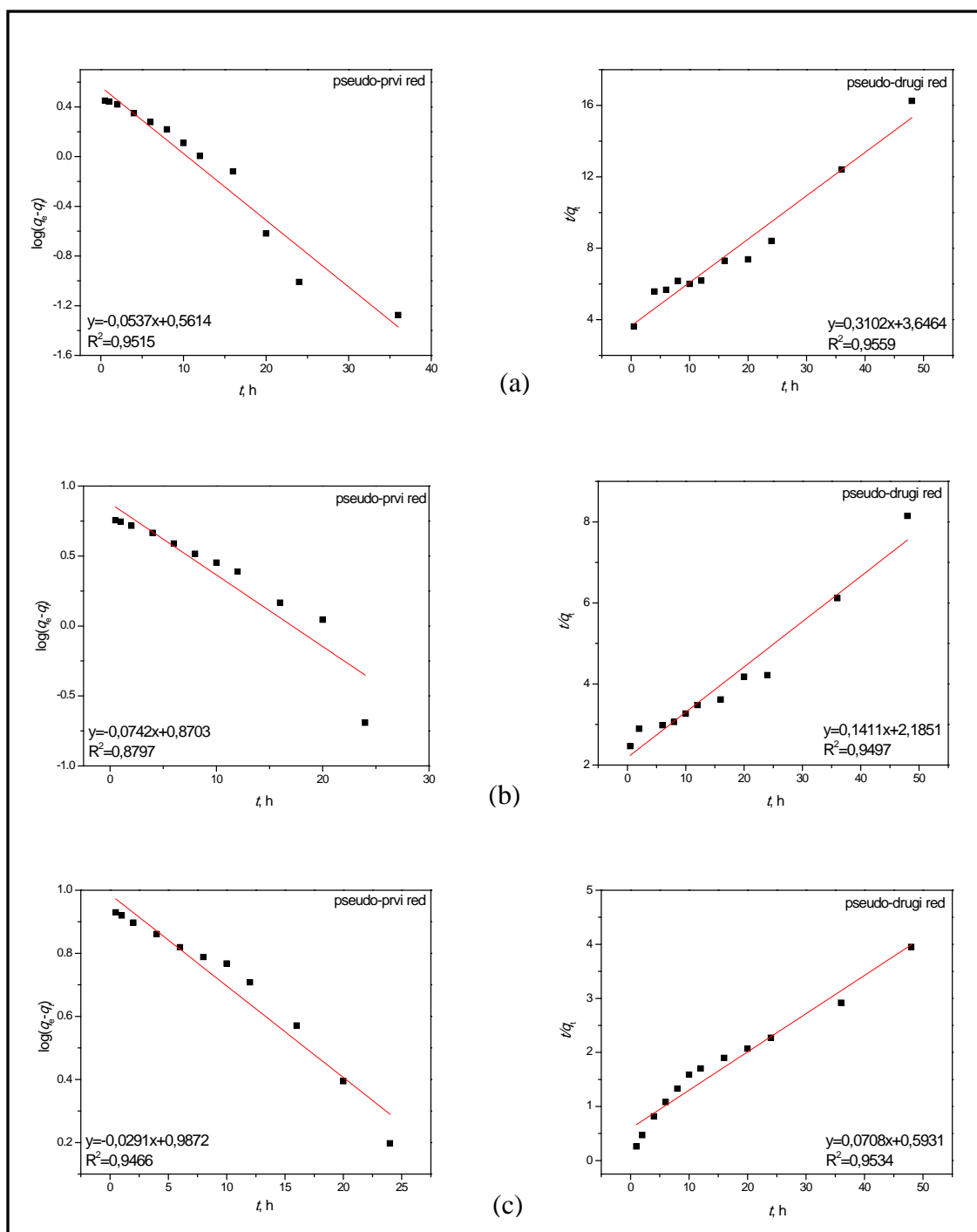
Slika IV.2. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od (a) 5 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,2 mg/L i temperaturi od 25 °C.



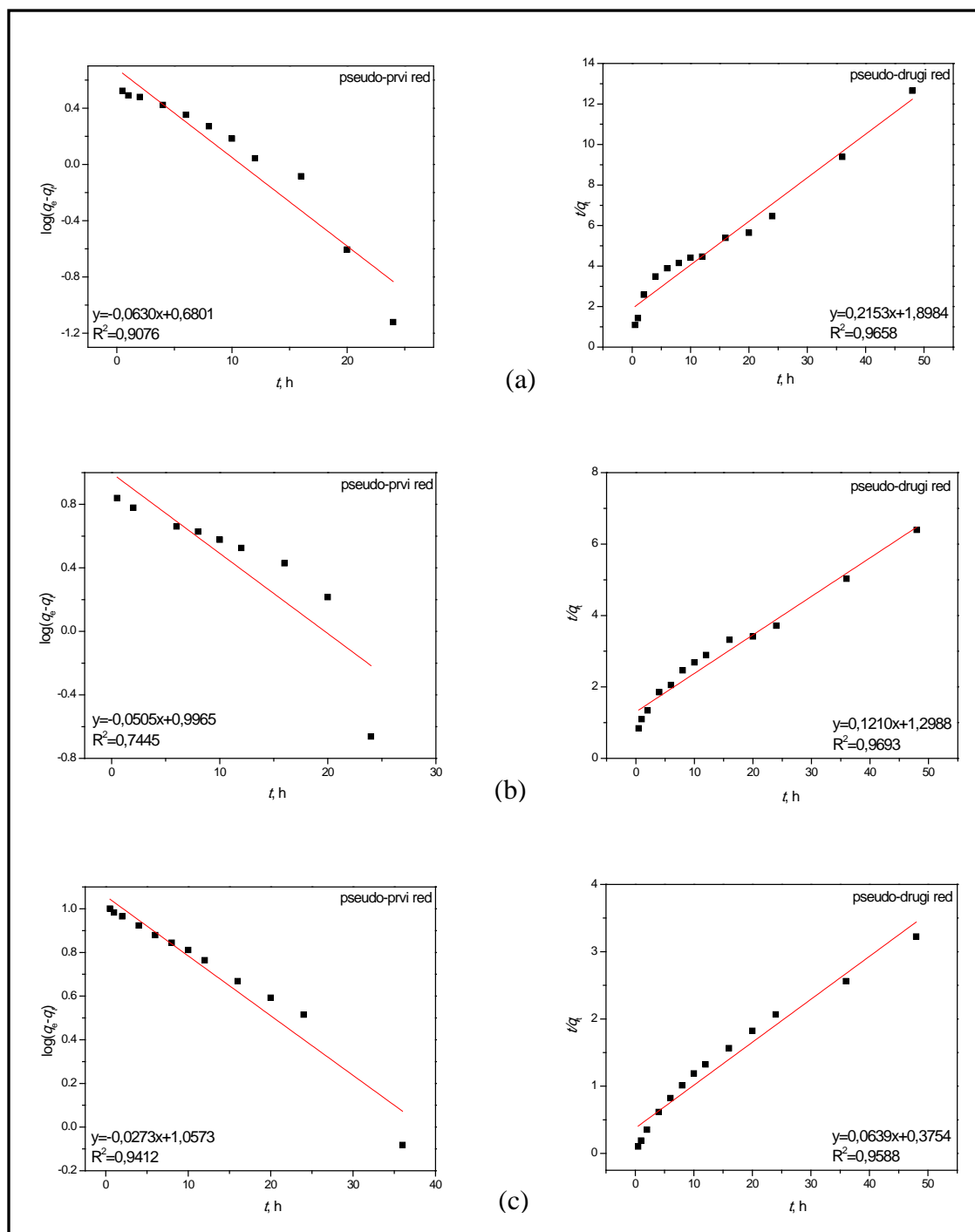
Slika IV.3. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od 10 mg/L.



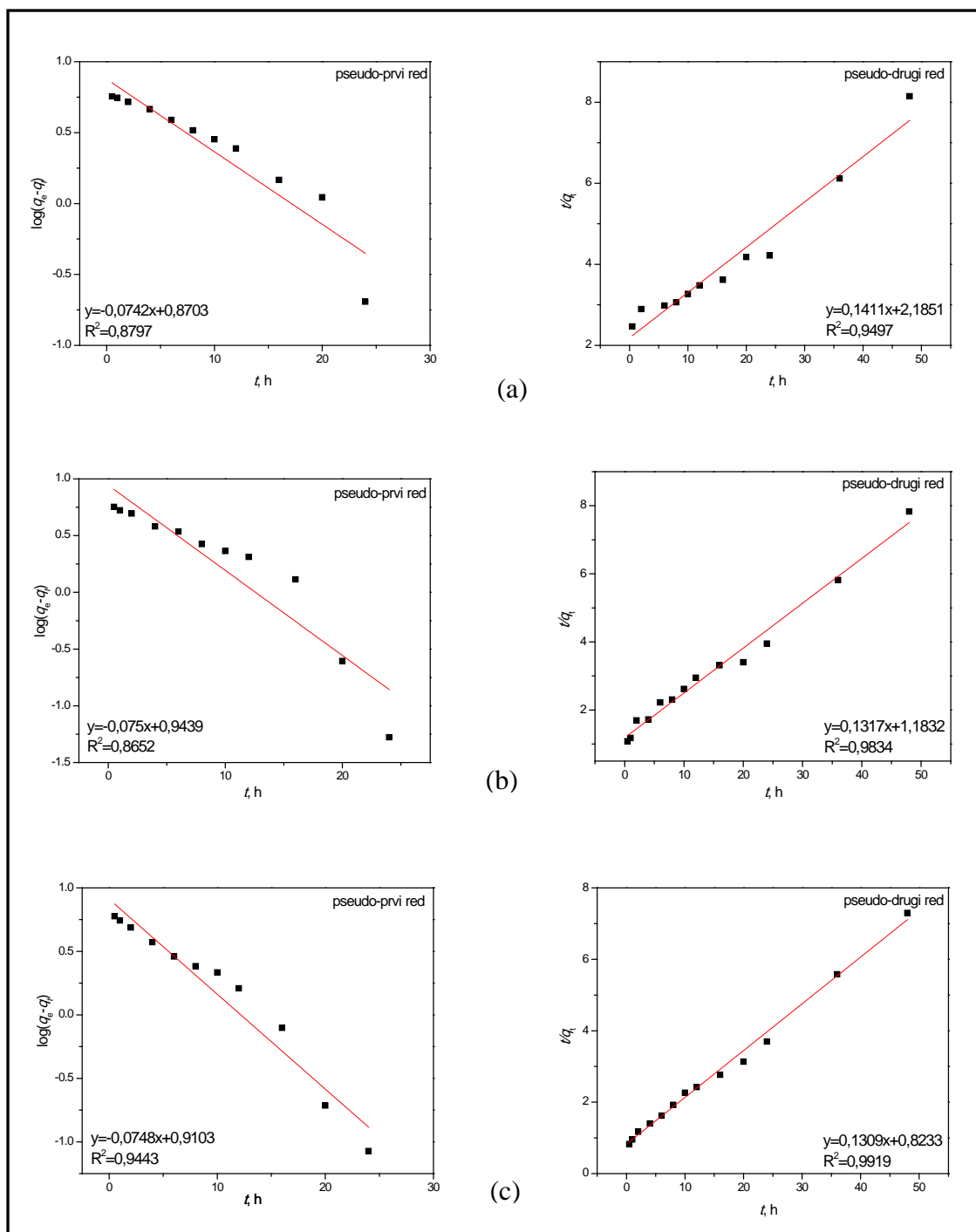
Slika IV.4. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od 10 mg/L.



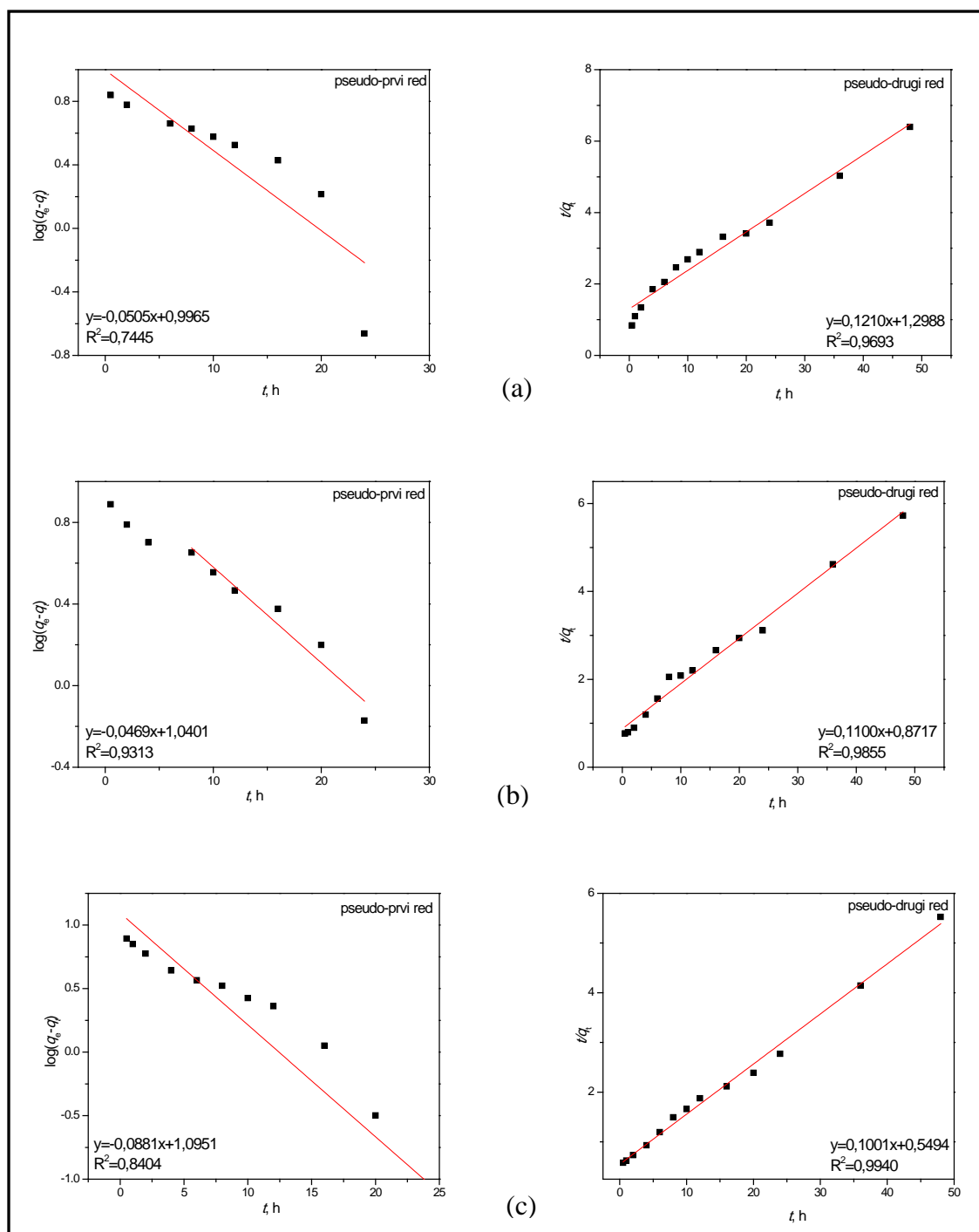
Slika IV.5. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od (a) $4,0 \text{ mg/L}$ (b) 10 mg/L i (c) $12,8 \text{ mg/L}$ i temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



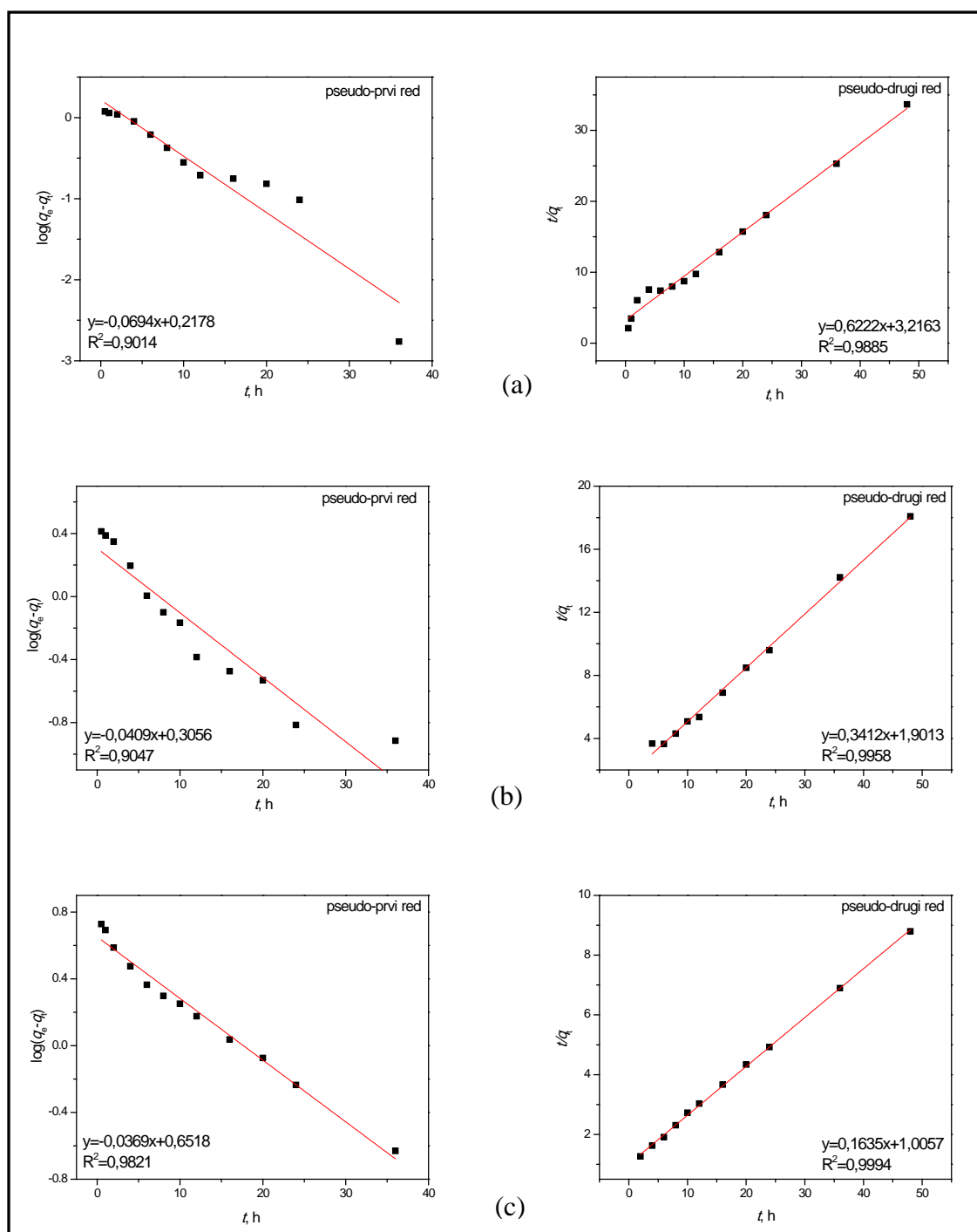
Slika IV.6. Zavisnost $\log(q_e - q_t)$ - t i t/q_t - t za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od (a) $4,0 \text{ mg/L}$ (b) 10 mg/L i (c) $12,8 \text{ mg/L}$ i temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



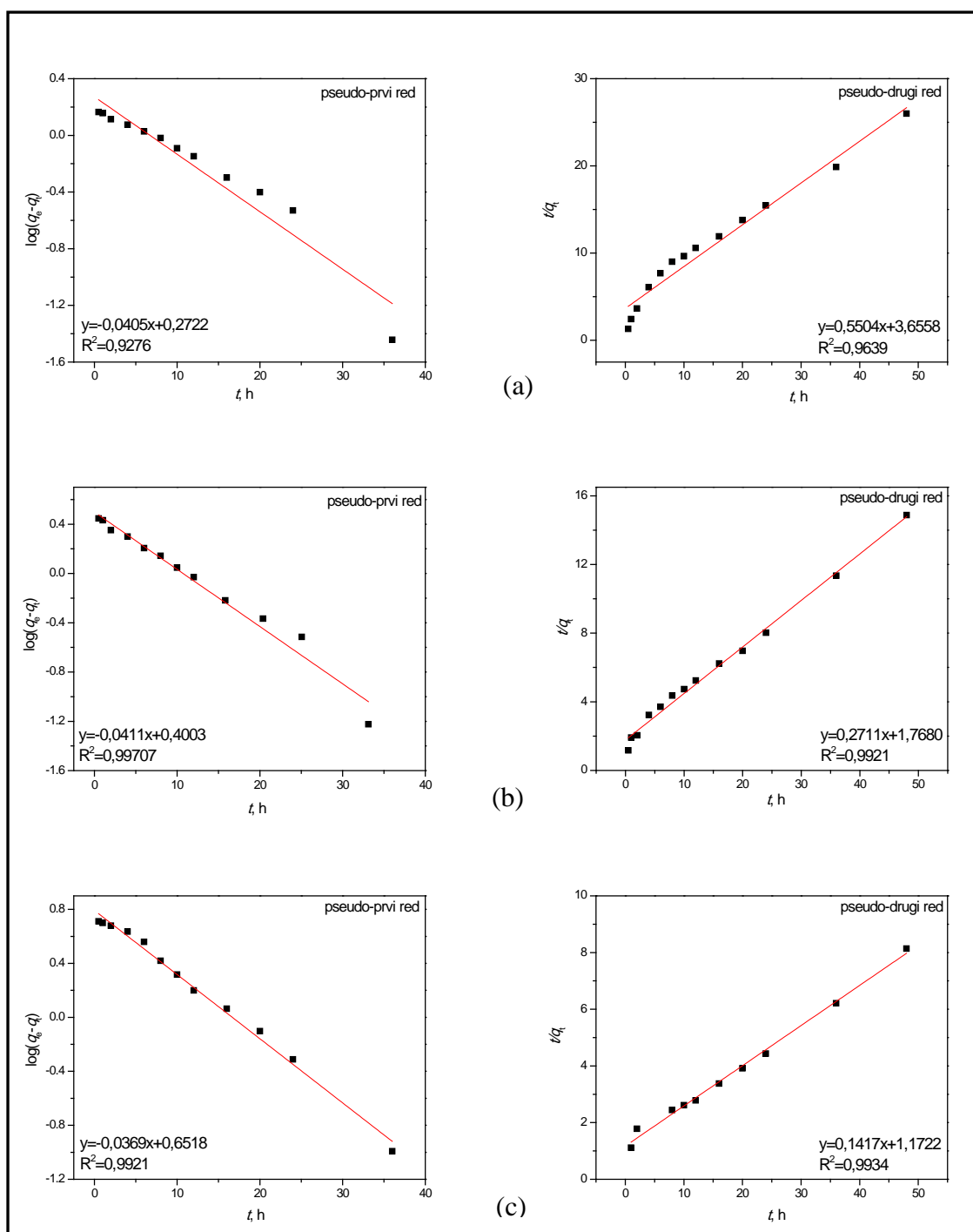
Slika IV.7. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od 10 mg/L.



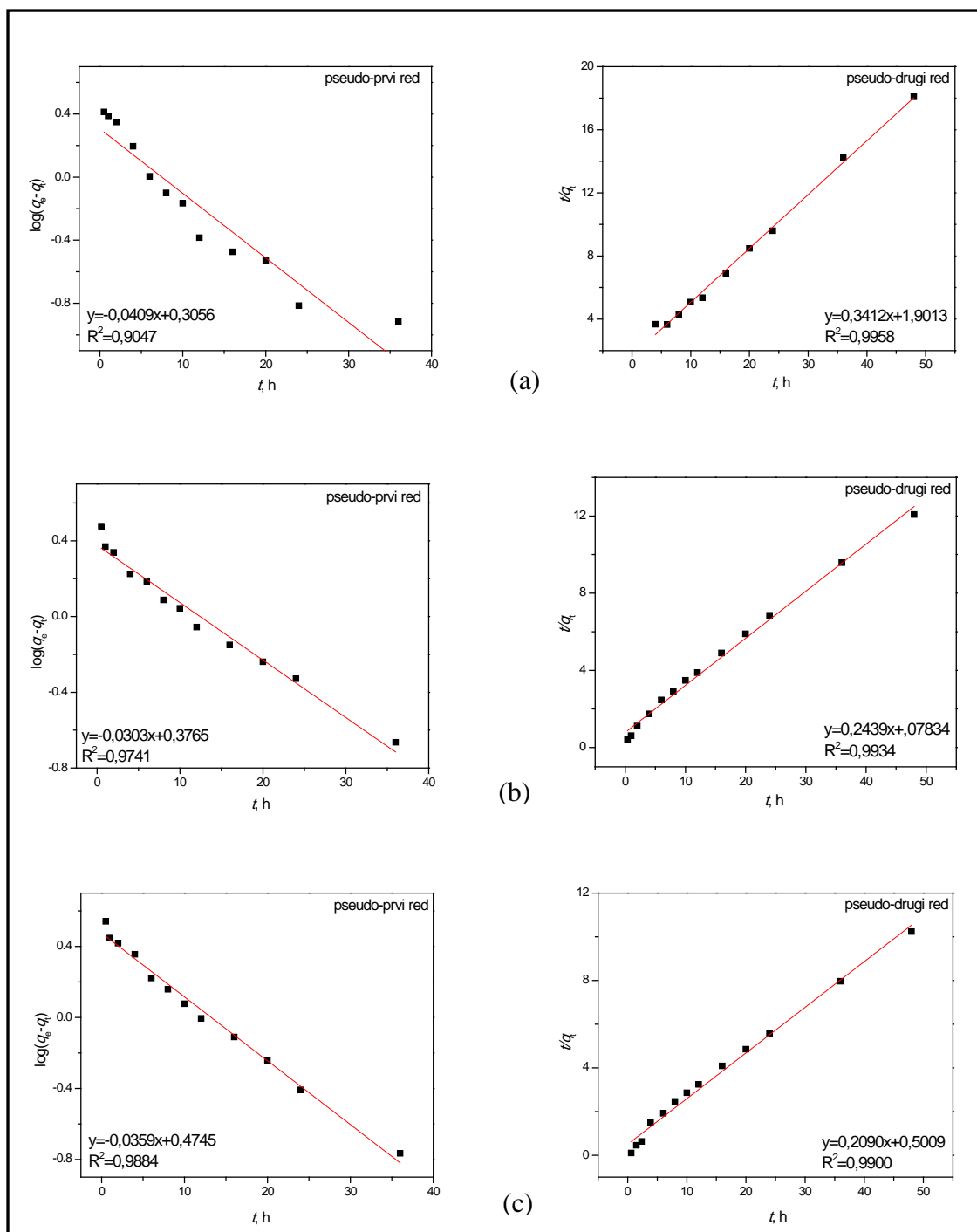
Slika IV.8. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od 10 mg/L.



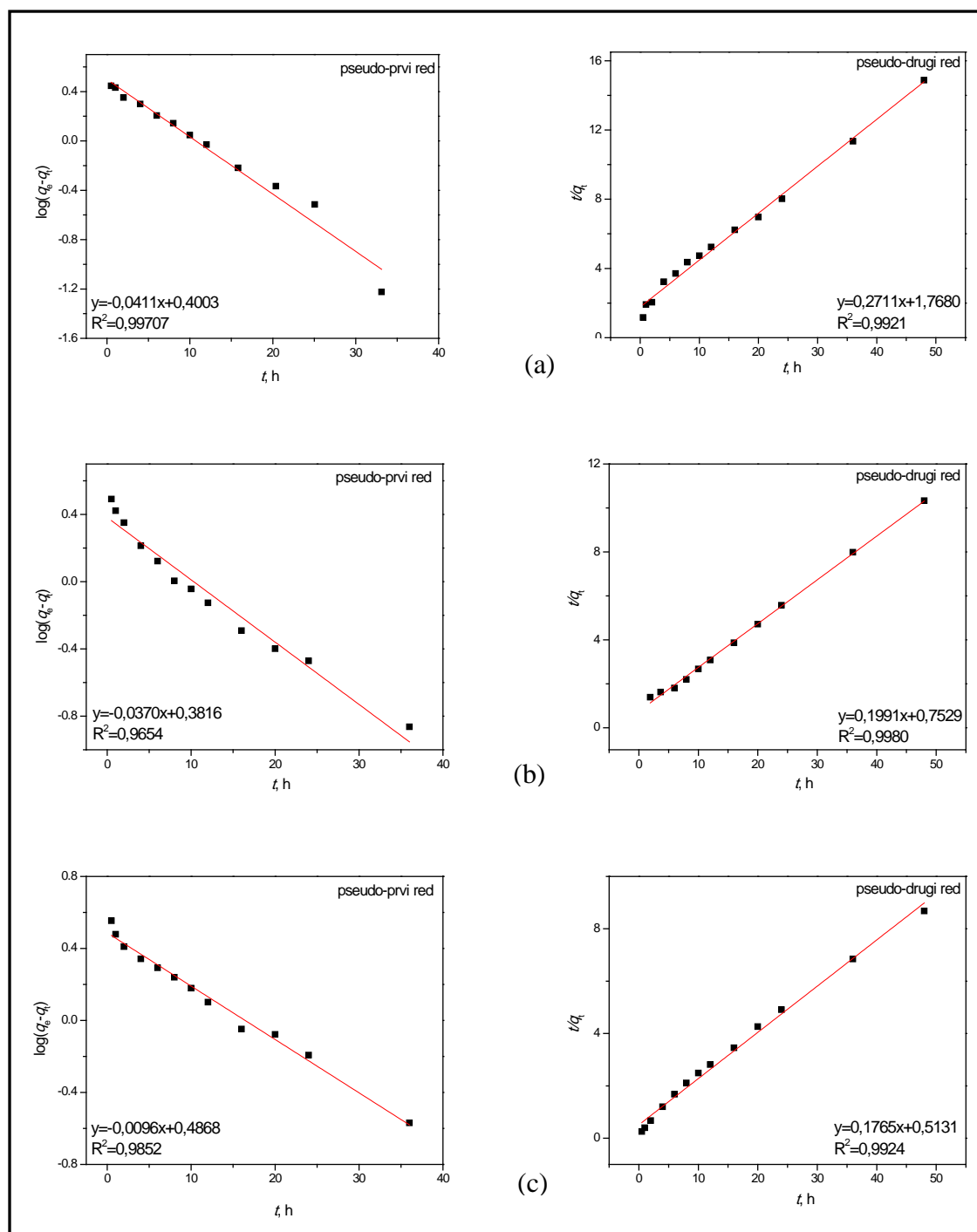
Slika IV.9. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od (a) 4,6 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,1 mg/L i temperaturi od 25 °C.



Slika IV.10. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od (a) 4,6 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,1 mg/L i temperaturi od 25 °C.

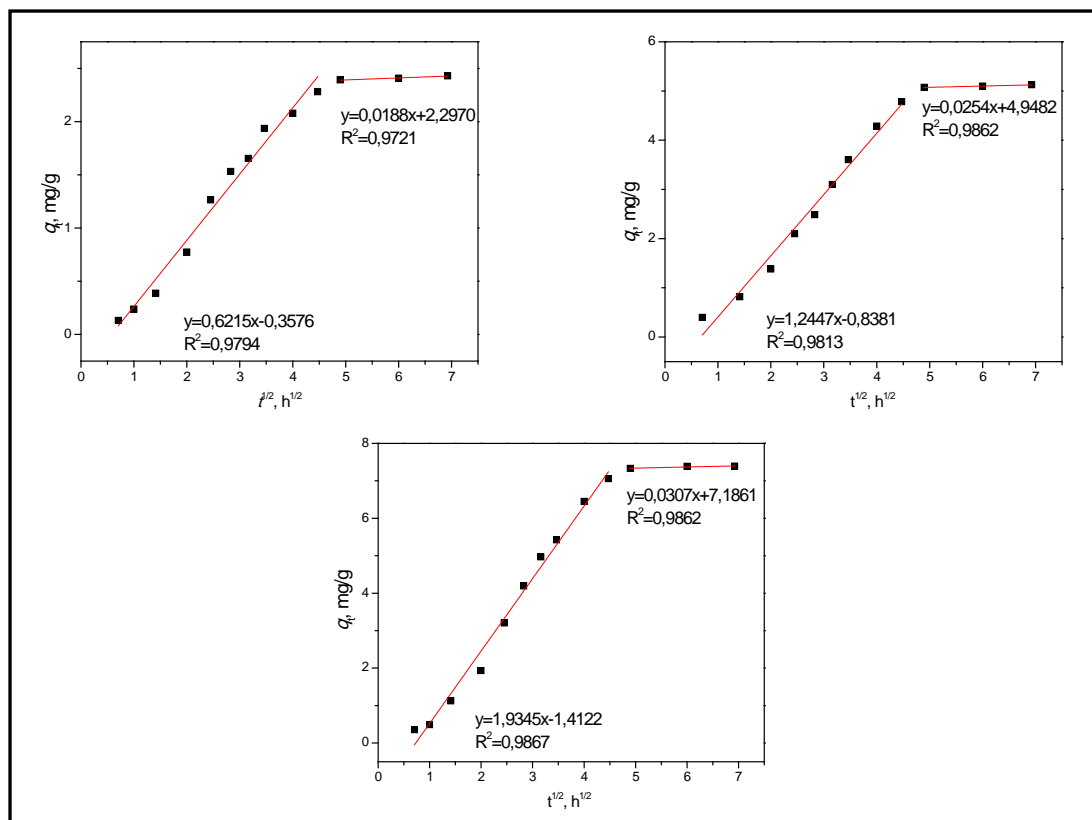


Slika IV.11. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od 10 mg/L.

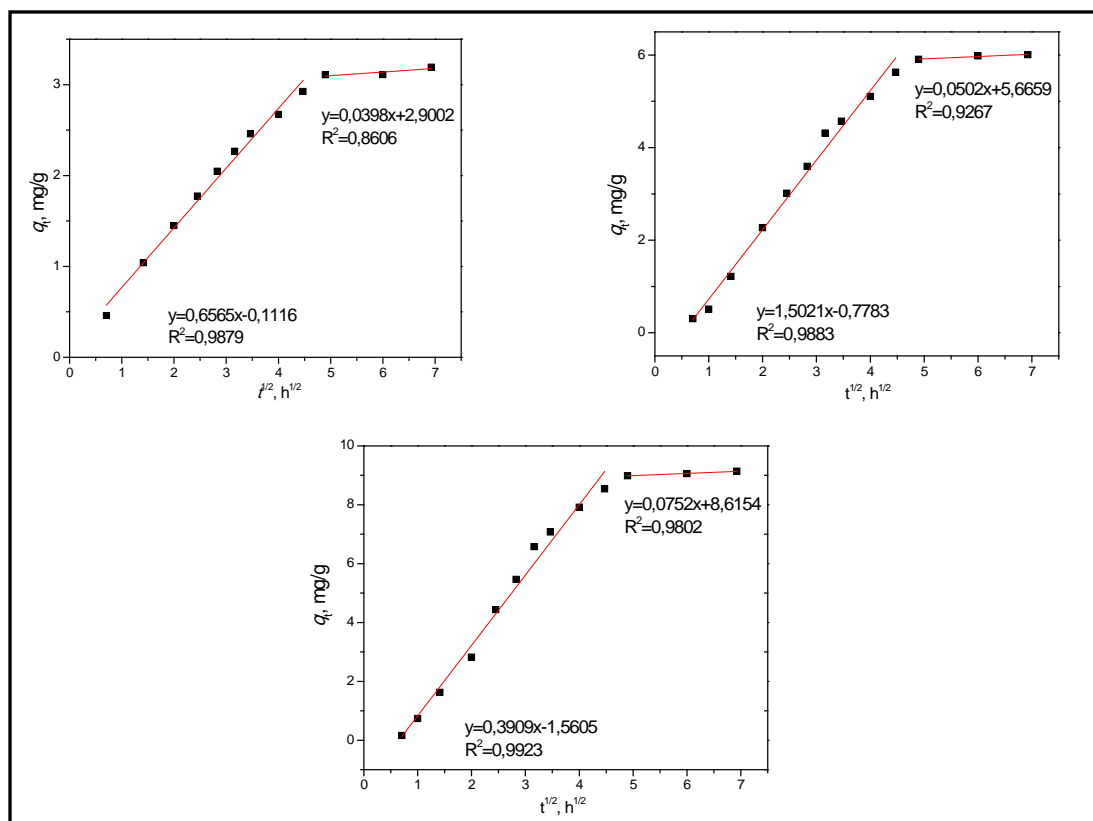


Slika IV.12. Zavisnost $\log(q_e - q_t) - t$ i $t/q_t - t$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od 10 mg/L.

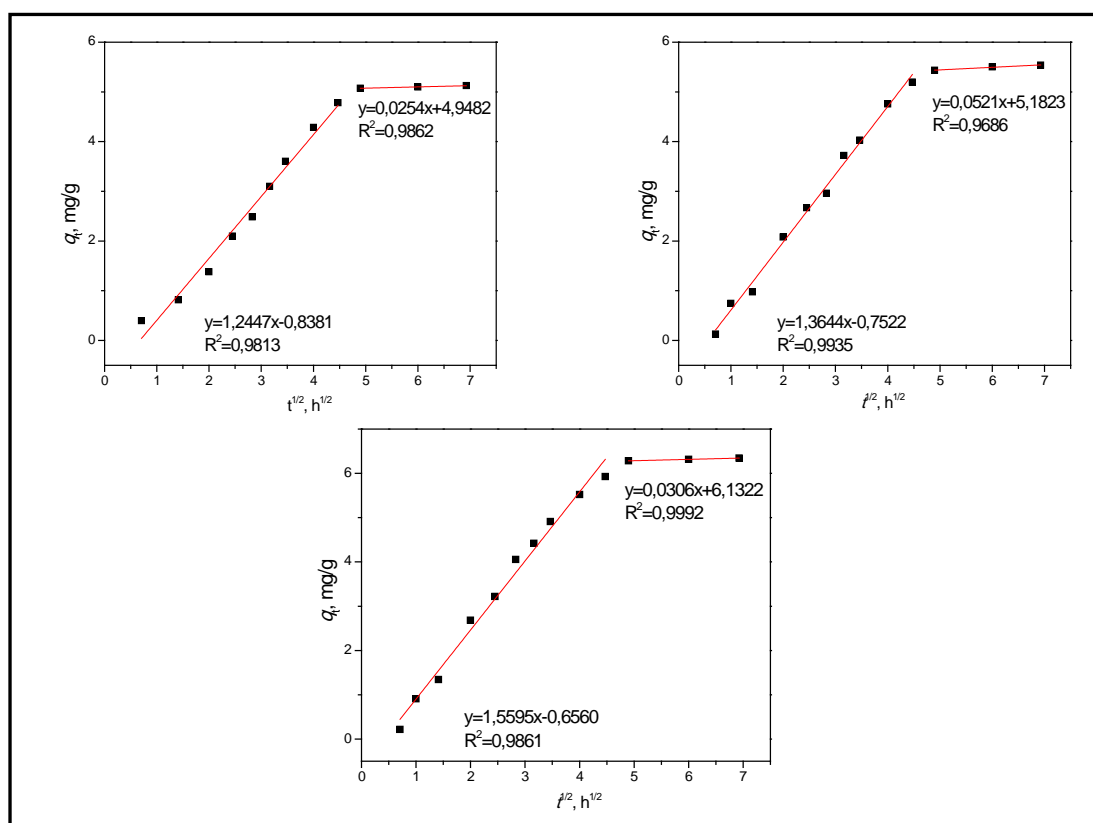
V. ODREĐIVANJE KINETIČKIH PARAMETARA ADSORPCIJE Cu^{2+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} NA Ch/IA/MAA HIDROGELOVE PRIMENOM MODELA DIFUZIJE UNUTAR ČESTICA



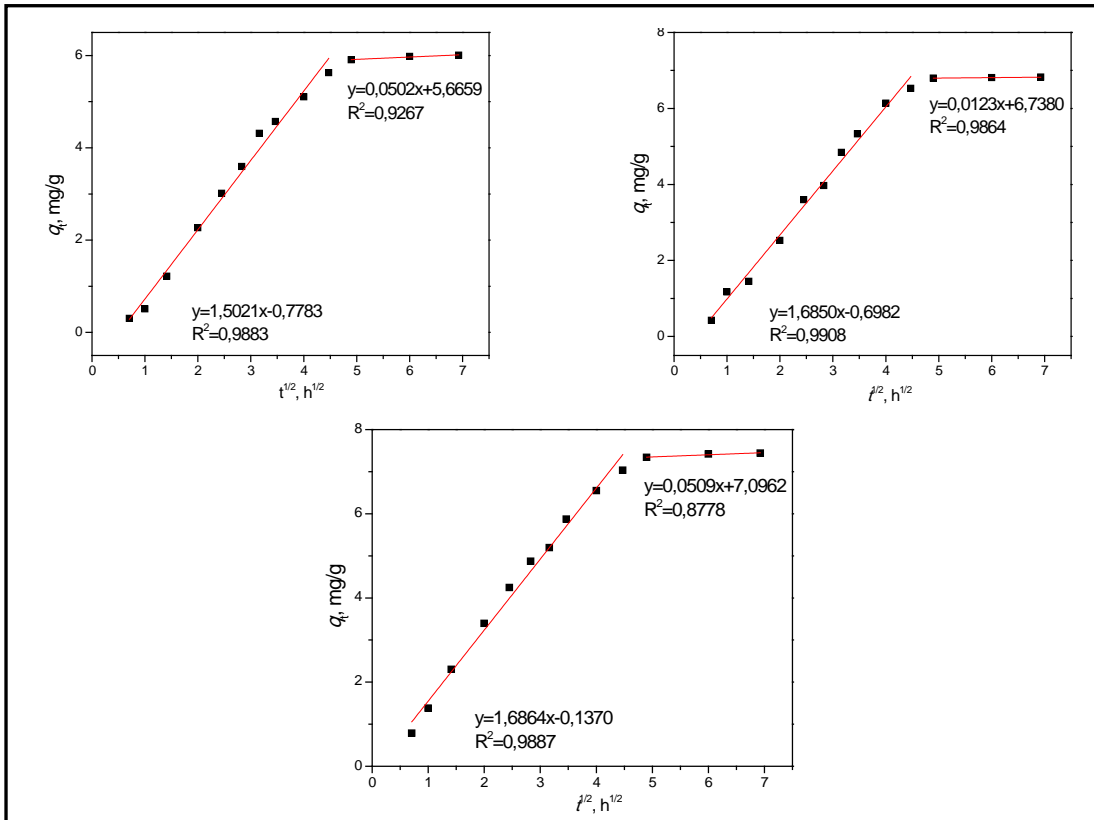
Slika V.1. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od (a) 5 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,2 mg/L i temperaturi od 25 °C.



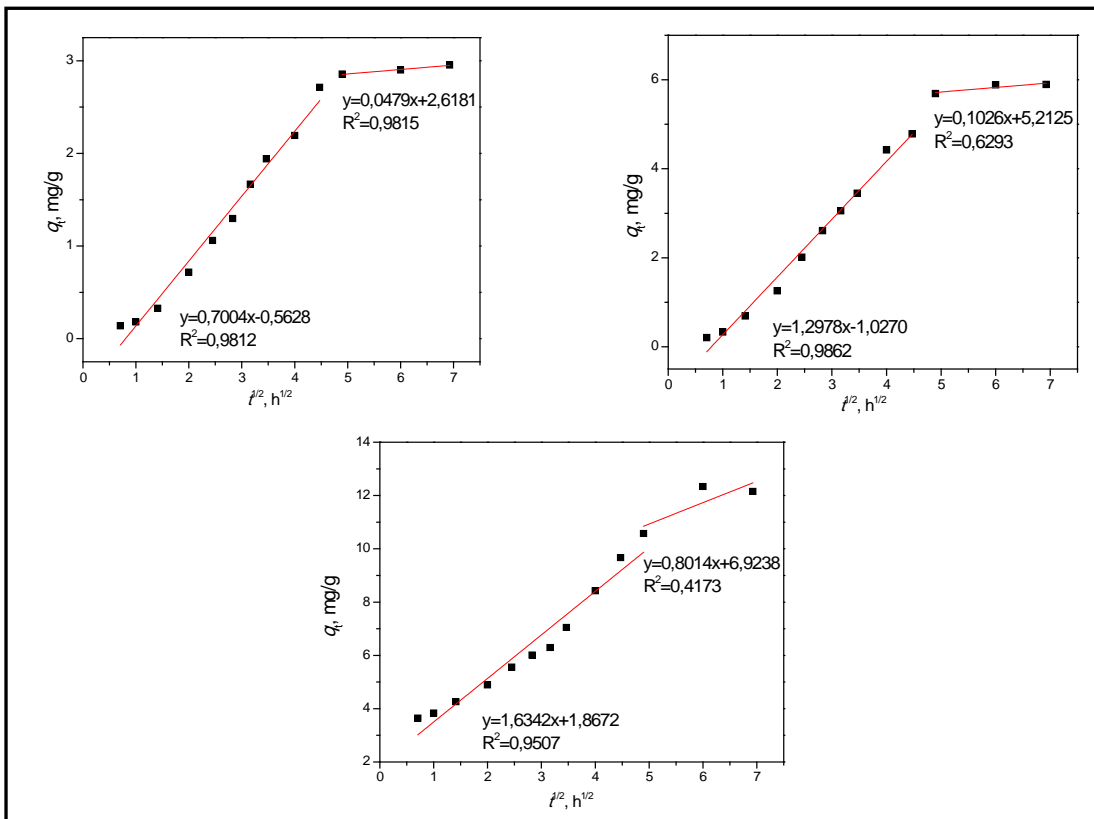
Slika V.2. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od (a) 5 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,2 mg/L i temperaturi od 25 °C.



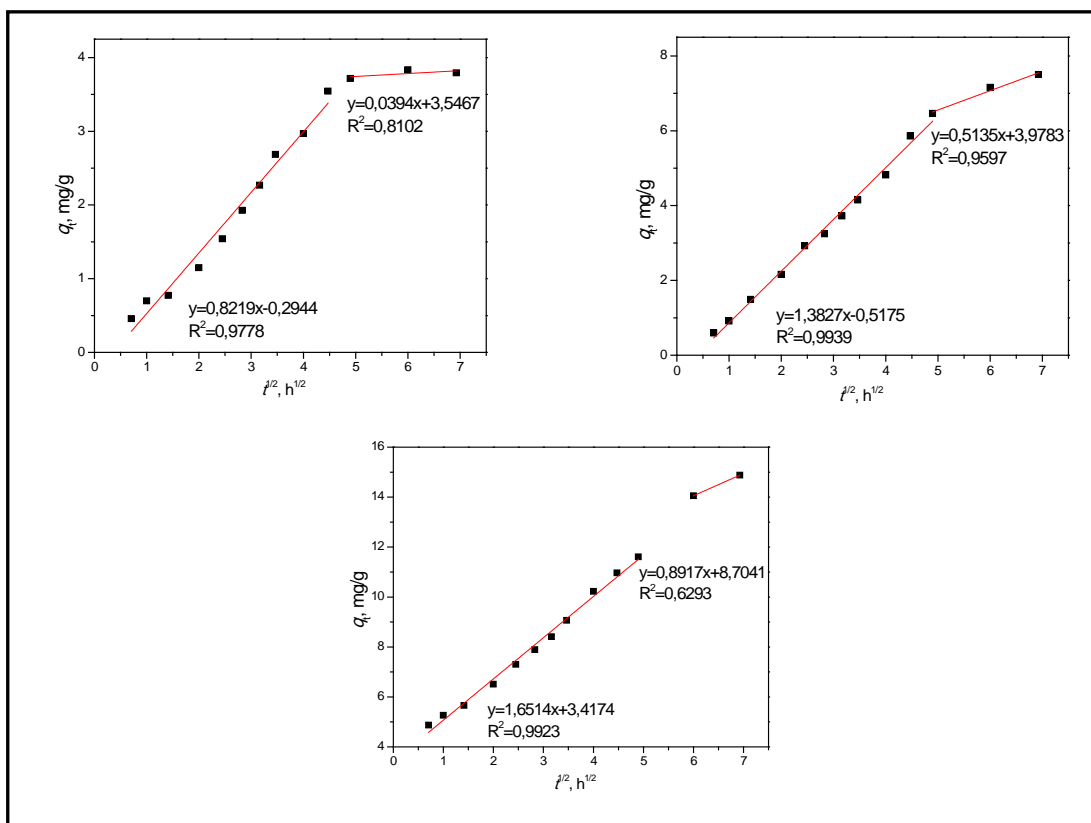
Slika V.3. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cd^{2+} od 10 mg/L.



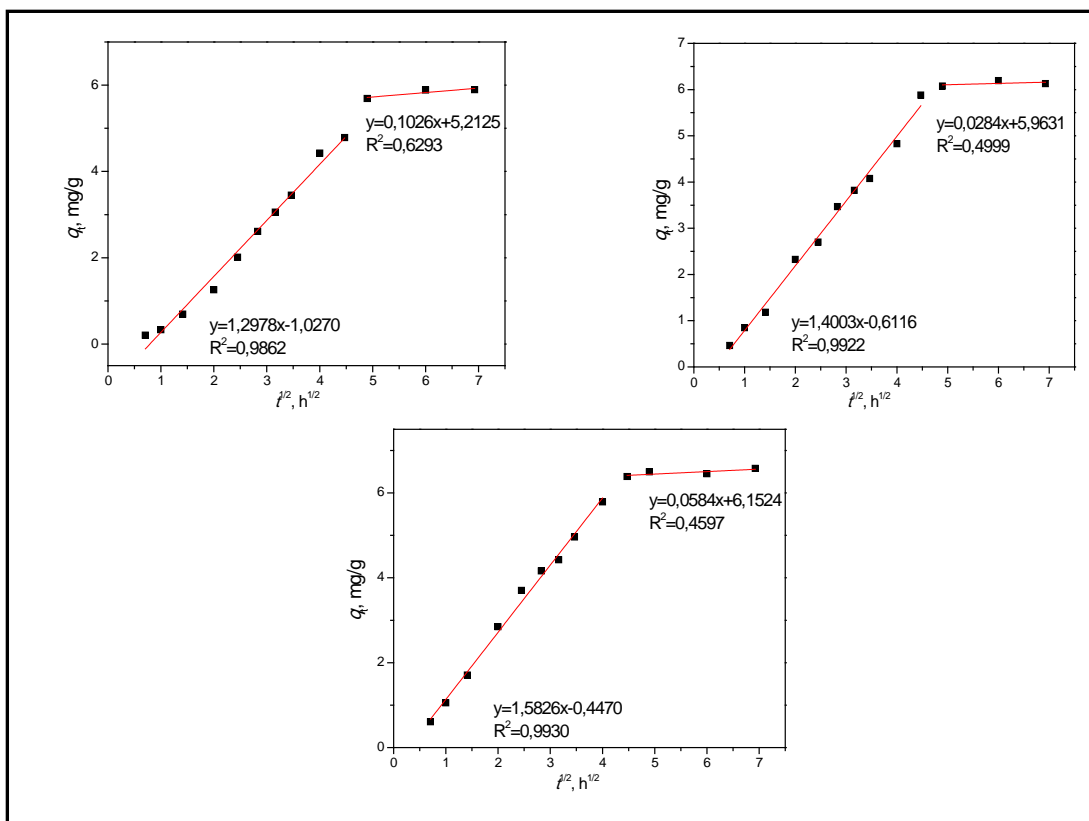
Slika V.4. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cd²⁺ od 10 mg/L.



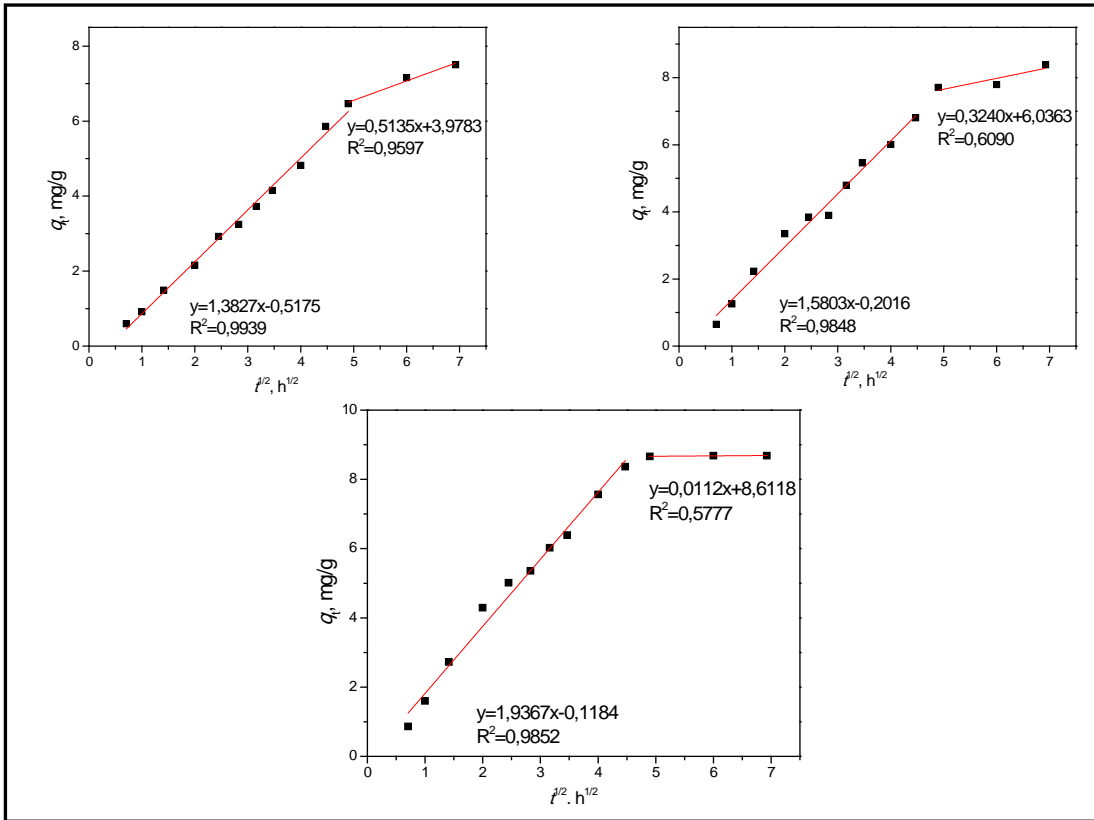
Slika V.5. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Cu²⁺ od (a) 4,0 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 12,8 mg/L i temperaturi od 25 °C.



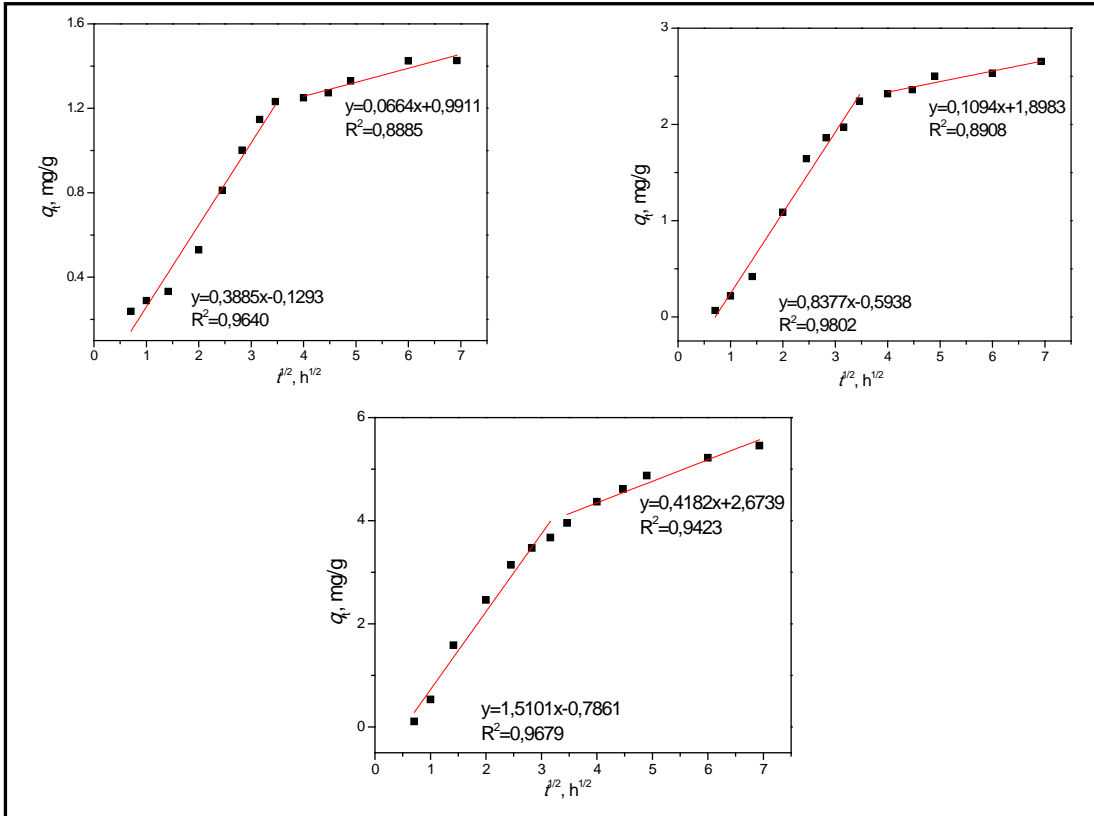
Slika V.6. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od (a) 4,0 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 12,8 mg/L i temperaturi od 25 °C.



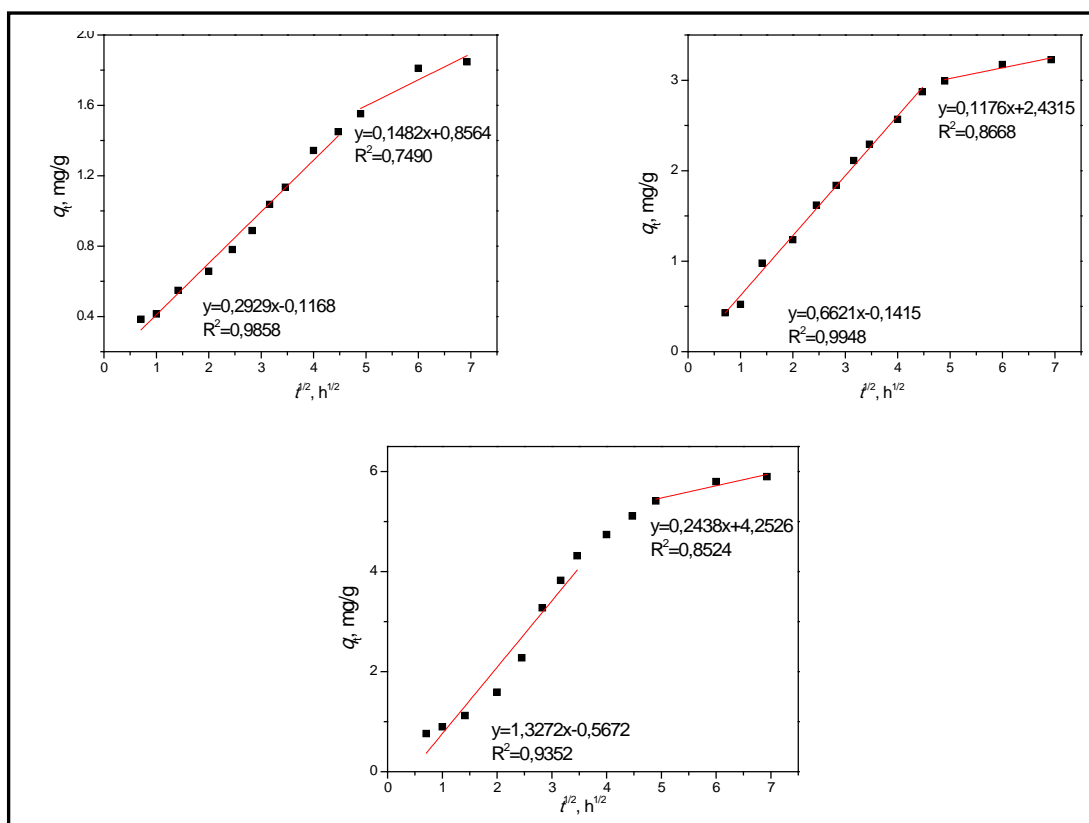
Slika V.7. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od 10 mg/L.



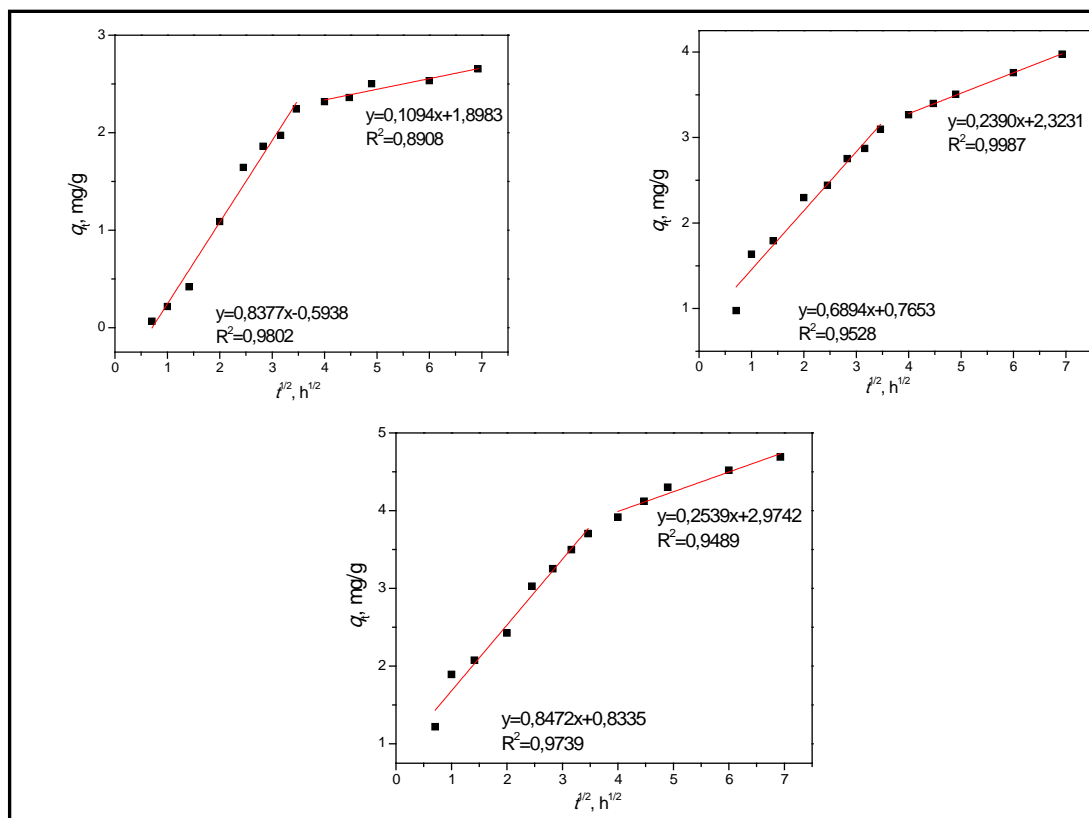
Slika V.8. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Cu^{2+} od 10 mg/L.



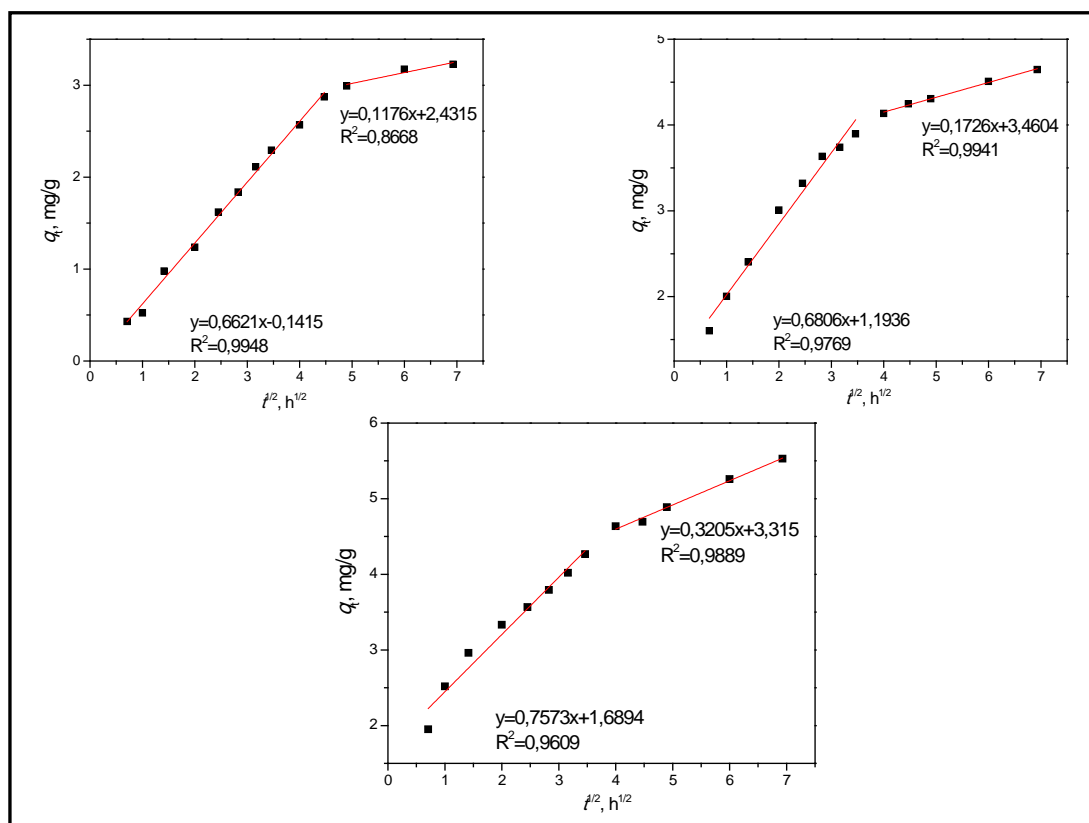
Slika V.9. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od (a) 4,6 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,1 mg/L i temperaturi od 25 °C.



Slika V.10. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od (a) 4,6 mg/L (b) 10 mg/L i (c) 14,1 mg/L i temperaturi od 25 °C.



Slika V.11. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-1 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od 10 mg/L.



Slika V.12. Zavisnost $q_t - t^{1/2}$ za uzorak Ch/IA/MAA-3 pri temperaturi od (a) 25 °C (b) 37 °C i (c) 45 °C i početnoj koncentraciji rastvora Zn^{2+} od 10 mg/L.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

**СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА ХИДРОГЕЛОВА ЗА ИЗДВАЈАЊЕ БАКРА,
КАДМИЈУМА И ЦИНКА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 19. 6. 2014



Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА ХИДРОГЕЛОВА ЗА ИЗДВАЈАЊЕ БАКРА, КАДМИЈУМА И ЦИНКА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис



у Београду, 19.6.2014