



UNIVERZITET U NIŠU
TEHNOLOŠKI FAKULTET U LESKOVCU



Aleksandar S. Zdravković

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA
HIDROGELOVA NA BAZI
N-IZOPROPILAKRILAMIDA I ANJONSKIH
KOMONOMERA ZA UKLANJANJE
HROMA, MANGANA I OLOVA IZ
VODENIH RASTVORA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Leskovac, 2019.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF TECHNOLOGY IN LESKOVAC



Aleksandar S. Zdravković

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
APPLICATION OF HYDROGELS BASED
ON *N*-ISOPROPYLACRYLAMIDE AND
ANIONIC COMONOMERS FOR
CHROMIUM, MANGANESE AND LEAD
REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

DOCTORAL DISSERTATION

Leskovac, 2019.

MENTOR:

Prof. dr Ljubiša Nikolić, redovni profesor
Univerzitet u Nišu
Tehnološki fakultet u Leskovcu

ČLANOVI KOMISIJE:

Prof. dr Suzana Cakić, redovni profesor
Univerzitet u Nišu
Tehnološki fakultet u Leskovcu

Prof. dr Vesna Nikolić, redovni profesor
Univerzitet u Nišu
Tehnološki fakultet u Leskovcu

Dr Snežana Ilić-Stojanović, docent
Univerzitet u Nišu
Tehnološki fakultet u Leskovcu

Dr Enis Džunuzović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Datum odbrane: _____

Podaci o doktorskoj disertaciji

Mentor:	prof. dr Ljubiša Nikolić, redovni profesor Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu
Naslov:	Sinteza, karakterizacija i primena hidrogelova na bazi <i>N</i> -izopropilakrilamida i anjonskih komonomera za uklanjanje hroma, mangana i olova iz vodenih rastvora
Rezime:	<p>U ovoj doktorskoj disertaciji sintetisani su hidrogelovi osetljivi na promene temperature i pH vrednosti na bazi <i>N</i>-izopropilakrilamida (NIPAM) i anjonskih komonomera (akrilna kiselina, AA, i metakrilna kiselina, MAA) i ispitani kao adsorbentni materijali za uklanjanje Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora.</p> <p>Hidrogelovi su sintetisani postupkom radikalne polimerizacije variranjem sadržaja komonomera i umreživača. Dobijeni hidrogelovi poli(<i>N</i>-izopropilakrilamid-<i>ko</i>-akrilna kiselina) (p(NIPAM/AA)) i poli(<i>N</i>-izopropilakrilamid-<i>ko</i>-metakrilna kiselina) (p(NIPAM/MAA)) su okarakterisani primenom metoda: infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), difrakcije X-zraka (XRD), tečne hromatografije pod visokim pritiskom (HPLC) i određivanjem intenziteta bubrenja u vodenim rastvorima različitih temperatura i pH vrednosti. Ispitana je kinetika bubrenja hidrogelova pre i posle procesa liofilizacije i reverzibilnost bubrenja kroz 3 ciklusa naizmeničnog bubrenja i kontrahovanja pod uticajem temperature. U cilju opisivanja bubrenja sintetisanih hidrogelova u funkciji temperature, pH vrednosti i sadržaja umreživača matematičkim modelom primenjen je puni eksperimentalni dizajn na tri nivoa.</p> <p>Karakterizacija hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) sa adsorbovanim jonima metala je izvršena FTIR i SEM metodom. Joni teških metala prisutni u strukturi hidrogelova su identifikovani energetskom disperzivnom spektroskopijom X-zracima (EDX). Ispitan je uticaj pH vrednosti, temperature, kontaktnog vremena i početne koncentracije teškog metala na kapacitet adsorpcije hidrogelova.</p>

Kinetički i ravnotežni podaci se najbolje slažu sa modelom pseudo-drugog reda i Langmirovom adsorpcionom izotermom. Na osnovu termodinamičkih rezultata zaključuje se da je adsorpcija Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora na hidrogelove spontan i egzoterman proces.

Adsorpcioni kapacitet hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) za ispitivane jone metala opada sledećim redom: Pb(II)>Cr(VI)>Mn(II).

Hidrogelovi na bazi NIPAM-a i AA odnosno MAA se smatraju pogodnim adsorbentima za uklanjanje Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora, zbog visoke efikasnosti u temperaturnom opsegu od 25 do 45 °C.

Naučna oblast:	Tehnološko inženjerstvo
Uža naučna oblast:	Hemija i hemijske tehnologije
Ključne reči:	hidrogel, bubrenje, difuzija, adsorpcija, teški metal, kinetika
UDK:	544.773.432 + 678.7 : 502/504 (043.3)
CERIF klasifikacija:	T 390 Tehnologija polimera, biopolimeri
Tip licence Kreativne zajednice:	CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	prof. dr Ljubiša Nikolić, professor Faculty of Technology in Leskovac, University of Niš
Title:	Synthesis, characterization and application of hydrogels based on <i>N</i> -isopropylacrylamide and anionic comonomers for chromium, manganese and lead removal from aqueous solutions
Abstract:	<p>In this doctoral dissertation, the hydrogels sensitive to temperature and pH changes based on <i>N</i>-isopropylacrylamide (NIPAM) and anionic comonomers (acrylic acid, AA, and methacrylic acid, MAA) were synthesized and investigated as adsorbent materials for removal of Cr(VI), Mn(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions.</p> <p>The hydrogels were synthesized by radical polymerization process by varying the content of comonomer and crosslinker. The obtained poly(<i>N</i>-isopropylacrylamide-<i>co</i>-acrylic acid) (p(NIPAM/AA)) and poly(<i>N</i>-isopropylacrylamide-<i>co</i>-methacrylic acid) (p(NIPAM/MAA)) hydrogels were characterized using the following methods: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), high pressure liquid chromatography (HPLC) and determining the swelling intensity in aqueous solutions of different temperatures and pH values. Kinetics of hydrogel swelling before and after the lyophilization process, as well as swelling reversibility through 3 alternate swell-shrink cycles under the influence of temperature were investigated. A full three-level experimental design was applied in order to describe the swelling of synthesized hydrogels as a function of temperature, pH value and crosslinker content by a mathematical model.</p> <p>Characterization of p(NIPAM/AA) and p(NIPAM/MAA) hydrogels with adsorbed metal ions was performed by FTIR and SEM method. Heavy metal ions in the structure of hydrogels were identified by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The influence of pH, temperature, contact time and initial concentration of heavy metals on adsorption capacity of hydrogels was investigated.</p>

The kinetic and equilibrium data match best to the pseudo-second order model and Langmuir adsorption isotherm. Based on the thermodynamic results, it has been concluded that the adsorption of Cr(VI), Mn(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions onto hydrogels was spontaneous and exothermic process.

The adsorption capacity of p(NIPAM/AA) and p(NIPAM/MAA) hydrogels for investigated metal ions decreases in the following order: Pb(II)>Cr(VI)>Mn(II).

Hydrogels based on NIPAM and AA or MAA are considered to be suitable adsorbents for removal of Cr(VI), Mn(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions, due to high efficiency in the temperature range from 25 to 45 °C.

Scientific Field: Technological engineering

Scientific Discipline: Chemistry and chemical technology

Key Words: hydrogel, swelling, diffusion, adsorption, heavy metal, kinetics

UDC: 544.773.432 + 678.7 : 502/504 (043.3)

CERIF Classification: T 390 Polymer technology, biopolymers

Creative Commons License Type: **CC BY-NC-ND**

IZRAZI ZAHVALNOSTI

Ova disertacija predstavlja deo rezultata istraživanja u okviru projekta TR 34012, koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr Ljubiši Nikoliću na stečenom znanju i naučno-stručnoj pomoći tokom realizacije doktorske disertacije. Bezuslovna podrška i korisni saveti su pomogli da temu u potpunosti sagledam i savladam novonastale prepreke. Iskrenu zahvalnost dugujem i komentorki prof. dr Vesni Nikolić, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Nišu, za ogromnu podršku, pomoć i konstruktivne savete i predloge koji su obogatili moju disertaciju.

Želim takođe da se zahvalim prof. dr Suzani Cakić, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Nišu i dr Enisu Džunuzoviću, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na stručnom mišljenju i komentarima koji su doprineli kvalitetnijem obliku ove disertacije. Izražavam punu zahvalnost i dr Snežani Ilić-Stojanović, docentu Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Nišu, za nesebičnu pomoć, podršku i saradnju proteklih godina.

Eksperimentalni deo doktorske disertacije je najvećim delom urađen u laboratorijama Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, tako da se ovom prilikom iskreno zahvaljujem kolegama i stručnim saradnicima na pomoći i ukazanim sugestijama. Zahvaljujem se prof. dr. Stevi Najmanu, redovnom profesoru Medicinskog fakulteta Univerziteta u Nišu i dr Žarku Mitiću, vanrednom profesoru Medicinskog fakulteta Univerziteta u Nišu, na pomoći oko SEM-EDX snimanja i analize. XRD istraživanja urađena su na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu za šta se posebno zahvaljujem prof dr. Agneš Kapor. Pomoć u eksperimentalnim istraživanjima pružila mi je i dr Ana Ćirić sa Instituta za biološka istraživanja "Siniša Stanković".

Najveću zahvalnost posvećujem svojoj porodici koja je imala strpljenja, razumevanja i bezrezervnu podršku za mene svih ovih godina.

LISTA VAŽNIJIH SKRAĆENICA I SIMBOLA

AA	akrilna kiselina
AM	akrilamid
AN	akrilonitril
APS	amonijum persulfat
AZDN	2,2'-Azobis(2-metilpropionitril)
CA	krotonska kiselina
CP	tačka zamućenja
CST	kritična temperatura rastvaranja
D_h	hidrodinamički prečnik
DLS	dinamičko rasipanje svetlosti
DNK	dezoksiribonukleinska kiselina
DSC	diferencijalno skenirajuća kalorimetrija
EDX	energetska disperzivna spektroskopija X-zracima
EDM	etilen dimetakrilat
EGDM	etilen glikol dimetakrilat
FTIR	infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
GC	gasna hromatografija
HPLC	tečna hromatografija pod visokim pritiskom
IA	itakonska kiselina
IPN	interpenetrirajuće mreže
ICP-OES	optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom
LCST	donja kritična temperatura rastvaranja
MA	maleinska kiselina
MAA	metakrilna kiselina
MBA	<i>N,N'</i> -metilen bisakrilamid
NIPAM	<i>N</i> -izopropilakrilamid
PAA	poli(akrilna kiselina)
PAM	poli(akrilamid)
p(AM/MA)	poli(akrilamid- <i>ko</i> -maleinska kiselina)
PEG	poli(etilen glikol)
PEG/PCL	poli(etilen glikol)- <i>ko</i> -poli(ϵ -kaprolakton)

PEG.MEMA	poli(etilen glikol) metiletar metakrilat
PMAA	poli(metakrilna kiselina)
p(NIPAM)	poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)
p(NIPAM/AA)	poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid- <i>ko</i> -akrilna kiselina)
p(NIPAM/AAD)	poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid- <i>ko</i> -derivati akrilne kiseline)
p(NIPAM/BCAM)	poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid- <i>ko</i> -benzo-18-kruna-6-akrilamid)
p(NIPAM/MAA)	poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid- <i>ko</i> -metakrilna kiselina)
p(NIPAM/IA)	poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid- <i>ko</i> -itakonska kiselina)
p(HEA/MALA)	poli(hidroksi etilmetakrilat- <i>ko</i> -maleaminska kiselina)
PVA	poli(vinil alkohol)
RSM	metodologija površine odgovora
SAPs	superapsorpcioni polimeri
semi-IPN	semi-interpenetrirajuće mreže
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
TEGDMA	tetraetilen glikol dimetil akrilat
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -tetrametiletilendiamin
TSA	"Temperature Swing" adsorpcija
TS-SPE	ekstrakcija čvrstom fazom sa promenom temperature
UCST	gornja kritična temperatura rastvaranja
VPTT	temperatura zapreminskog faznog prelaza
XRD	difrakcija X-zraka
2FI	dvo-faktorsko interakcioni model
α_t	stepen bubrenja u trenutku vremena t
α_e	ravnotežni stepen bubrenja

SADRŽAJ

1 UVOD	1
2 TEORIJSKI DEO	4
2.1 Hidrogelovi: pojam i osobine	4
2.1.1 Klasifikacija hidrogelova	6
2.1.2 Metode sinteze hidrogelova	9
2.1.2.1 Sinteza hemijski umreženih hidrogelova	9
2.1.2.2 Sinteza fizički umreženih hidrogelova	12
2.1.3 Hidrogelovi osetljivi na spoljne stimulanse	12
2.1.3.1 Temperaturno-osetljivi hidrogelovi	13
2.1.3.2 pH-osetljivi hidrogelovi	15
2.1.3.3 Temperaturno- i pH-osetljivi hidrogelovi	18
2.1.4 Bubrenje hidrogelova	21
2.1.4.1 Mehanizam apsorpcije rastvarača	25
2.2 Primena hidrogelova za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora	26
2.2.1 Svojstva i toksičnost hroma, mangana i olova	28
2.2.1.1 Hrom	28
2.2.1.2 Mangan	29
2.2.1.3 Olovo	30
2.2.2 Adsorpcija na granici čvrsto-tečno	31
2.2.3 Adsorpcioni mehanizam jona teških metala na hidrogelove	32
2.2.4 Kinetika adsorpcije	34
2.2.4.1 Model pseudo-prvog reda	35
2.2.4.2 Model pseudo-drugog reda	35
2.2.4.3 Model difuzije unutar čestica	36
2.2.5 Adsorpcione izoterme	37
2.2.5.1 Langmirova izoterma	37
2.2.5.2 Frojndlihovala izoterma	38
2.2.6 Termodinamika adsorpcije	38
2.2.7 Pregled primene hidrogelova na bazi NIPAM-a i anjonskih komonomera za uklanjanje teških metala	39
3 EKSPERIMENTALNI DEO	42
3.1 Reaktanti korišćeni za sintezu hidrogelova	42
3.1.1 Monomeri	42
3.1.1.1 <i>N</i> -izopropilakrilamid (NIPAM)	42
3.1.1.2 Akrilna kiselina (AA)	42
3.1.1.3 Metakrilna kiselina (MAA)	43
3.1.2 Umreživač	43
3.1.2.1 Etilen glikol dimetakrilat (EGDM)	43
3.1.3 Inicijator	44
3.1.3.1 2,2'-Azobis(2-metilpropionitril) (AZDN)	44
3.1.4 Rastvarači	45
3.2 Sintaza hidrogelova	45
3.3 Karakterizacija hidrogelova	47
3.3.1 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	47
3.3.2 Difrakcija X-zraka (XRD)	47

3.3.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	47
3.3.4 Tečna hromatografija pod visokim pritiskom (HPLC)	48
3.3.5 Bubrenje hidrogelova	48
3.3.5.1 Modelovanje procesa bubrenja eksperimentalnim dizajnom	49
3.4 Uklanjanja jona hroma, mangana i olova iz vodenih rastvora	51
3.4.1 Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES)	52
3.4.2 Uticaj eksperimentalnih parametara na adsorpciju jona teških metala	53
3.4.2.1 Uticaj pH	53
3.4.2.2 Uticaj kontaktnog vremena	53
3.4.2.3 Uticaj koncentracije i temperature rastvora adsorbata	53
3.4.3 Karakterizacija hidrogelova nakon adsorpcije jona teških metala	54
3.4.3.1 Energetska disperzivna spektroskopija X-zracima (EDX)	54
4 REZULTATI I DISKUSIJA	55
4.1 Sinteza hidrogelova	55
4.2 Karakterizacija hidrogelova	56
4.2.1 FTIR analiza	56
4.2.2 XRD analiza	63
4.2.3 SEM analiza	65
4.2.4 HPLC analiza rezidualnih reaktanata	68
4.2.5 Bubrenje hidrogelova	72
4.2.5.1 Uticaj sadržaja umreživača, monomera, pH vrednosti i temperature na bubrenje hidrogelova	72
4.2.5.2 Uticaj temperature na bubrenje hidrogelova	79
4.2.5.3 Ispitivanje reverzibilnosti bubrenja hidrogelova	80
4.2.5.4 Uticaj procesa liofilizacije na bubrenje hidrogelova	82
4.2.5.5 Modelovanje procesa bubrenja hidrogelova	86
4.3 Uklanjanja jona hroma, mangana i olova iz vodenih rastvora	93
4.3.1 Karakterizacija hidrogelova nakon adsorpcije jona teških metala	93
4.3.1.1 FTIR analiza	93
4.3.1.2 SEM-EDX analiza	97
4.3.2 Uticaj eksperimentalnih parametara na adsorpciju jona teških metala	100
4.3.2.1 Uticaj pH vrednosti	100
4.3.2.2 Uticaj kontaktnog vremena	102
4.3.2.3 Uticaj koncentracije i temperature rastvora adsorbata	109
5 ZAKLJUČAK	114
6 LITERATURA	118
PRILOZI	131
Prilog 1: FTIR analiza sintetisanih hidrogelova	131
Prilog 2: Bubrenje hidrogelova u rastvorima različitih pH vrednosti na 37 °C	133
Prilog 3: FTIR spektri hidrogelova pre i posle adsorpcije jona teških metala	135
Prilog 4: Kinetički parametri adsorpcije jona teških metala na hidrogelove	137
BIOGRAFIJA	139
BIBLIOGRAFIJA	140

1 UVOD

Zagađenje životne sredine teškim metalima, prvenstveno vodenih tokova, je povećalo zabrinutost javnosti zbog njihove toksičnosti na čoveka i živi svet koja se manifestuje pri vrlo niskim koncentracijama. Negativna svojstva ovih elemenata su i nepostojanje mogućnosti razgradnje biološkim putem i bioakumulacija [Kelter i sar., 1997; Karnitz i sar., 2009; Singh i sar., 2005; Sivagangi Reddy i Krishna Rao, 2016]. Industrijske otpadne vode koje sadrže značajne koncentracije jona teških metala su glavni izvor zagađenja podzemnih i površinskih voda. Stoga je njihovo uklanjanje neophodno iz otpadnih voda pre odlaganja [Muya i sar., 2016]. Različite tehnologije tretmana poput hemijske precipitacije, filtracije, ultrafiltracije, oksidacije, ekstrakcije rastvaračem, elektrolize, reverzne osmoze i jonske izmene su korišćene za sanaciju potencijalno toksičnih elemenata iz vodenih medijuma. Većina ovih tehnologija pokazala je nedostatke u pogledu primenljivosti, efikasnosti, troškova procesa i proizvodnje sekundarnih zagađivača [Al-qudah i sar., 2014; Fei i sar., 2012; Muya i sar., 2016; Raval i sar., 2016; Volesky, 2001]. Međutim, adsorpcija se pokazala kao efikasna, ekonomski isplativa i lako izvodljiva tehnika za uklanjanje toksičnih teških metala iz otpadnih voda [Anah i Astrini, 2017]. Tehnika adsorpcije omogućava efikasno uklanjanje teških metala pri veoma niskoj koncentraciji (1-100 mg/dm³) [Muya i sar., 2016].

Sve veće interesovanje za uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda od strane istraživača, povećalo je razvoj i testiranje novih sorpcionih materijala. U žiži interesovanja poslednjih godina su hidrogelovi sa helatnim ligandima koji predstavljaju sintetičke adsorbente [Sivagangi Reddy i Krishna Rao, 2016]. Postojanje jednog ili više elektron donorskih atoma (N, S, O i P) ovim hidrofilnim materijalima omogućava obrazovanje helata sa metalima koordinativnim vezama [Warshawsky, 1987]. Joni teškog metala se mogu vezati za površinu hidrogela i fizičkim interakcijama [Lo i sar., 2011]. Efektivno uklanjanje teških metala hidrogelovima iz vodenih medijuma je posledica visokog adsorpcionog kapaciteta vode, jednostavnog korišćenja, sposobnosti regeneracije i selektivnosti prema određenim teškim metalima [Mahmoud i Mohamed, 2012; Souda i Sreejith, 2015; Wang i sar., 2011].

Širok spektar primene pokazali su kopolimerni hidrogelovi koji reaguju na promene pH vrednosti i temperature [Chen i sar., 2013; Kam i sar., 2012; Taşdelen i sar., 2013; Wu i Tian, 2008]. Osnovna karakteristika temperaturno-osetljivih hidrogelova je sposobnost bubrenja i kontrahovanja usled promene temperature okolnog fluida [Peppas i sar., 2000].

pH osetljivi hidrogelovi sadrže jonizujuće bočne funkcionalne grupe koje reaguju na promene pH vrednosti okolnog medijuma. Pri određenoj pH vrednosti bočne grupe mogu da jonizuju i usled odbijanja istoimeno nastalog naelektrisanja dolazi do povećanja stepena bubrenja [Kumar i sar., 2007; Jeong i Gutowska, 2002; Peppas, 1991]. Prisustvo amidne, amino i karboksilne grupe u ovim hidrogelovima omogućava vezivanje teških metala iz vodenih rastvora [Chen i sar., 2013; Cheng i sar., 2015; Wu i Tian, 2008].

U literaturi je nedovoljno podataka o primeni temperaturno- i pH-osetljivih hidrogelova na bazi *N*-izopropilakrilamida i akrilne, odnosno metakrilne kiseline za adsorpciju jona teških metala. Stoga je bilo potrebno sintetisati i okarakterisati ove kopolimerne hidrogelove, ispitati svojstva adsorpcije i definisati optimalne uslove za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora.

Osnovni ciljevi u okviru ove doktorske disertacije su:

- sinteza temperaturno- i pH-osetljivih hidrogelova na bazi monomera *N*-izopropilakrilamida i akrilne, odnosno metakrilne kiseline, uz primenu etilen glikol dimetakrilata kao umreživača i odgovarajućeg inicijatora;
- karakterizacija sintetisanih hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilna kiselina) i poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-metakrilna kiselina) različitim spektroskopskim metodama;
- ispitivanje stepena i brzine bubrenja hidrogelova u zavisnosti od sadržaja komonomera (akrilne, odnosno metakrilne kiseline), sadržaja umreživača i procesa liofilizacije;
- ispitivanje kinetike i kapaciteta bubrenja hidrogelova na različitim temperaturama i pH vrednostima medijuma i modelovanje procesa bubrenja;
- ispitivanje adsorpcionih svojstava sintetisanih hidrogelova za uklanjanje jona teških metala (Cr, Mn i Pb) iz vodenih rastvora;
- karakterizacija sintetisanih hidrogelova nakon adsorpcije jona teških metala;
- ispitivanje uticaja pH, temperature, kontaktnog vremena, početne koncentracije adsorbata i sastava hidrogelova na proces adsorpcije jona teških metala sintetisanim hidrogelovima;
- određivanje kinetike adsorpcije jona teških metala sintetisanim hidrogelovima primenom različitih modela;
- određivanje termodinamičkih parametara procesa i tipa interakcija između hidrogelova i jona metala.

U cilju uspješne realizacije postavljenih ciljeva bilo je neophodno primeniti različite metode:

- Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), difrakcija X-zraka (XRD) i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) za karakterizaciju sintetisanih kopolimernih hidrogelova.
- Tečna hromatografija pod visokim pritiskom (HPLC) za određivanje sadržaja neproreagovanih (rezidualnih) reaktanata.
- Eksperimentalni dizajn za modelovanje procesa bubrenja hidrogelova u zavisnosti od temperature, pH vrednosti i sadržaja umreživača.
- Energetska disperzivna spektroskopija X-zracima (EDX) za karakterizaciju hidrogelova nakon adsorpcije jona teških metala.
- Metoda optičke emisije spektrometrije sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES) za određivanje koncentracije teških metala u vodenim rastvorima.

2 TEORIJSKI DEO

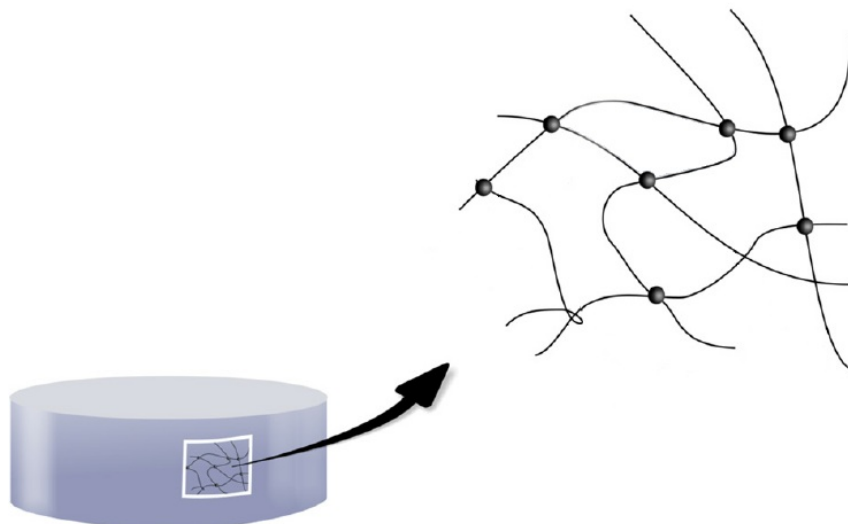
2.1 Hidrogelovi: pojam i osobine

Polimerni gel se sastoji od elastične polimerne mreže i fluida koji ispunjava njen intersticijalni prostor. Polimerna mreža zadržava tečnost, što pruža gelu određeni stepen krutosti [Osada i sar., 2004]. Termini "gel" i "hidrogel" se često poistovećuju u polimernoj nauci. U hemijskom smislu gel i hidrogel su slični (polimerne mreže), dok su sa fizičke tačke gledišta različiti [Gupta i sar., 2002]. Gelovi se mogu definisati kao sistemi kod kojih je mala količina čvrste supstance dispergovana u velikoj zapremini tečnosti (polu-čvrsti sistemi). Po karakteru su približniji čvrstim supstancama [Kleeh, 1999]. Termin hidrogel je složenica i sastoji se od dve reči: "hidro" što znači voda i "gel" što znači led. Isti se odnosi na gelove koji sadrže vodu [Zavan i sar., 2009] tj. podrazumeva nabubrelu mrežu hidrofilnih polimera u vodi. Nakon dostizanja stanja ravnoteže u vodenom medijumu hidrogelovi ostaju u nabubrelom stanju, dok se gelovi rastvaraju. Ovakvo ponašanje hidrogelova se pripisuje umrežavanju koje je ključno svojstvo za njihovo funkcionisanje [Gupta i sar., 2002].

Kod hidrogelova se koristi još jedan pojam "hidrosol" koji označava neumrežene hidrofilne polimere rastvorene u vodenom medijumu [Omidian i Park, 2010]. U binarnom sistemu polimera i tečnosti, sol se formira usled većeg favorizovanja interakcija polimer-tečnost u odnosu na interakcije polimer-polimer i tečnost-tečnost. Stepem ove interakcije generalno zavisi od polimerne strukture, funkcionalnih grupa, vrste i količine jona u rastvoru i polimernoj strukturi, pH vrednosti i temperature. Hidrosole karakteriše ponašanje nalik tečnostima, ne mogu zadržati svoj oblik, a hidrogelove (umrežene hidrosole) ponašanje nalik čvrstim supstancama [Omidian i Park, 2010 i 2012].

Hidrogelovi se definišu kao hidrofilni funkcionalni polimerni materijali sa specijalnom trodimenzionalnom umreženom strukturom sastavljenom od polimernih lanaca spojenih u tačkama umreženja (Slika 2.1). Sastavljeni su od hemijski ili fizički umreženih polimera na takav način da mogu da apsorbuju i zadrže velike količine vode u okviru svoje trodimenzionalne mreže, bez rastvaranja [Ebara i sar., 2014; Ilić-Stojanović i sar., 2016; Peppas i sar., 2000]. Mogu da apsorbuju čak 3000 puta veću količinu vode od njihove težine u kserogel stanju [Osada i sar., 2004], stoga nalaze primenu u oblasti superapsorpcionih materijala [Tonge i Tighe, 2001; Zohuriaan-Mehr i Kabiri, 2008]. Kserogel predstavlja polimernu mrežu bez prisustva vode, kruti oblik hidrogela [Pal i sar., 2009].

Sposobnost hidrogelova da apsorbuju vodu zasniva se na postojanju hidrofilnih funkcionalnih grupa vezanih za polimerne lance, dok otpor rastvaranju pružaju fizički ili hemijski umreženi polimerni lanci [Ahmed, 2015; Omidian i Park, 2012]. Hidrofilni polimeri mogu da bubre u vodenom medijumu do određenog stepena, u zavisnosti od broja umreženja, odnosno gustine umreženja [Omidian i Park, 2012; Pal i sar., 2009]. Umreženje polimernih lanaca doprinosi elastičnosti i krutosti strukture hidrogela [Gulrez i sar., 2011].



Slika 2.1 Grafički prikaz mreže hidrogela [Bünger i sar., 2012]

Hidrogelovi su vlažni i meki, podsećaju na čvrst materijal. U stanju su da prođu kroz velike deformacije [Osada i sar., 2004]. Karakteristike ovih materijala iz perspektive oponašanja biosredine su: dobra biokompatibilnost, mali površinski napon i minimalna iritacija mehaničkim putem i usled trenja. Visok sadržaj vode omogućava hidrogelovima stepen fleksibilnosti veoma sličan prirodnom tkivu. Pored toga odlikuju se i biorazgradljivošću i poroznom strukturom [Chai i sar., 2017; Peppas i sar., 2000; Zavan i sar., 2009; Zohuriaan-Mehr i Kabiri, 2008].

Istraživanja hidrogelova su počela 1960. godine sa papirom za obeležavanje na poli(hidroksietil metakrilatu) [Wichterle i Lim, 1960], dok je 1964. godine Wichterle [Wichterle, 1964] racionalno dizajnirao hidrofilnu polimernu mrežu za biološku primenu (meka kontaktna sočiva). Ovi polimerni materijali su 1975. godine primenjeni kao implantati u humanoj medicini [Voldřich i sar., 1975]. Kasnije su našli primenu u inženjerstvu tkiva [Hoffman, 2002] i kao nosači za isporuku lekovitih supstanci i proteina [Peppas, 1997].

Visoka apsorpciona moć ovih polimera omogućila im je primenu za izradu jednokratnih pelena, ambalaže, guma koje bubre pri dodiru sa vodom, gelova za gašenje požara, kao i za zadržavanje vode u zemljištu [Kabiri i sar., 2011a]. U zaštiti životne sredine hidrofilne polimerne matrice su korišćene za uklanjanje zagađivača (teških metala, boja) iz vodene sredine [Chen i sar., 2013; Özkahraman i sar., 2011] i za kontrolisano oslobađanje agrohemijskih: pesticida i veštačkih đubriva [Abd El-Mohdy, 2007; Rudzinski i sar., 2002; Singh i sar., 2008]. Kao superapsorpcioni materijali takođe se koriste i za koncentrisanje rastvora različitih jedinjenja i mikroorganizama tj. njihovu separaciju od vodenog rastvora [Cai i sar., 2001; Xie i sar., 2016].

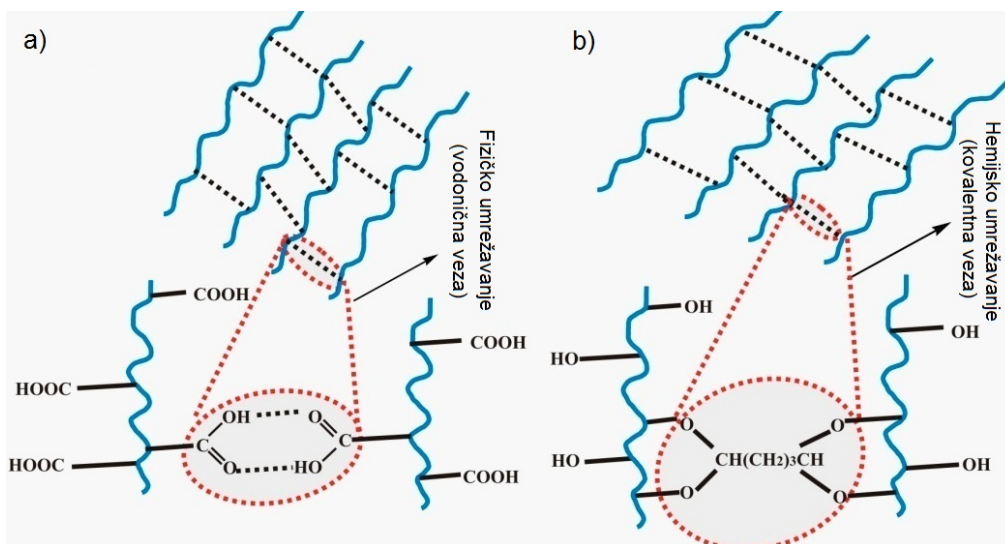
Pod hidrogelovima podrazumevamo prirodne materijale biljnog i životinjskog porekla, materijale dobijene modifikovanjem prirodne strukture, kao i umrežene sintetičke polimerne materijale [Osada i sar., 2004].

2.1.1 Klasifikacija hidrogelova

Klasifikacija hidrogelova se može izvršiti na nekoliko načina i to u zavisnosti od njihovog porekla, prirode umrežavanja, jonskog naelektrisanja, prirode bubrenja, fizičkih svojstava, stepena razgradivosti, kao i načinu reagovanja na stimulanse iz spoljne sredine [Coelho i sar., 2010; Ullah i sar., 2015].

Prema poreklu monomera, hidrogelovi mogu biti prirodni, sintetički i hibridni (kombinacija prirodnih i sintetičkih) [Ahmed, 2015; Lee i Mooney, 2001; Slaughter i sar., 2009]. Hidrogelovi dobijeni iz prirodnih polimera (kolagen, želatin, škrob, alginat i agaroz) su biokompatibilni, biorazgradivi i netoksični, ali nemaju dobra mehanička svojstva i mogu da sadrže patogene [Ahmed, 2015; Ebara i sar., 2014]. Sintetički hidrogelovi imaju definisanu strukturu i mogu se dobiti različitim metodama polimerizacije. Odabirom monomera i uslova reakcije mogu se dizajnirati željena svojstva u cilju njihove primene [Ahmed, 2015].

Umreženje između polimernih lanaca hidrogelova može biti fizičke ili hemijske prirode. Polimerni lanci hemijski umreženih hidrogelova su povezani kovalentnim vezama [Hoffman, 2002], dok su lanci fizički umreženih hidrogelova povezani vodoničnim vezama, jonskim, hidrofobnim i antigen-antitelo interakcijama (Slika 2.2) [Jeong i sar., 2006; Knoblen i sar., 2007; Omidian i Park, 2010].



Slika 2.2 Fizički (a) i hemijski (b) umreženi hidrogel [Rizwan i sar., 2017]

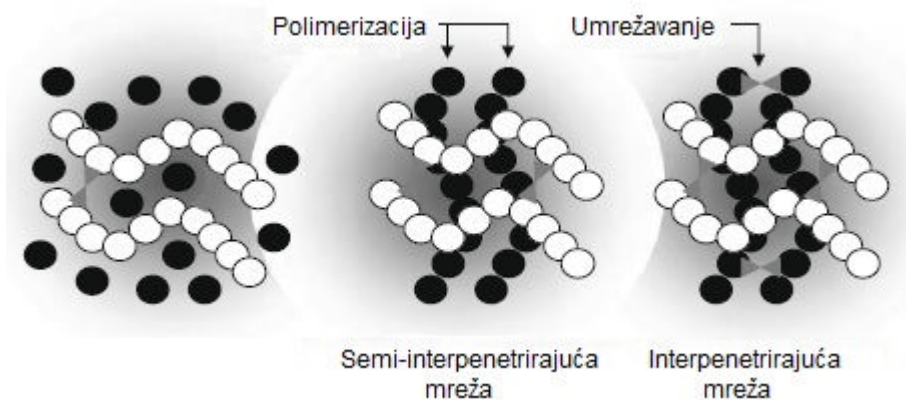
Hemijski hidrogelovi se obično sintetišu polimerizacijom monomera koji su rastvorljivi u vodi (akrilna kiselina, akrilamid, hidroksipropil akrilat) u prisustvu bi- ili multifunkcionalnog umreživača. Hidrofilni monomeri koji sadrže funkcionalne grupe, kao što su hidroksilna ili karboksilna, koriste se za umrežavanje hidrogelova na primer preko hidroksil-karboksil interakcija. Ovo je drugi metod sinteze hemijskih hidrogelova, umrežavanje funkcionalnim grupama [Jeong i sar., 2006; Kopeček i Yang, 2007; Omidian i Park, 2010]. Fizički gelovi se sintetišu umrežavanjem bez hemijske reakcije i dodatka umrežavajućeg agensa [Ebara i sar., 2014]. Oni su rezultat procesa asocijacije, agregacije, kristalizacije, građenja kompleksa i vodoničnih veza [Jeong i sar., 2006; Knoben i sar., 2007; Omidian i Park, 2010]. Hemijskim umrežavanjem dobija se polimerna mreža relativno visoke mehaničke čvrstine kojoj se može diktirati razgradivost u zavisnosti od tipa monomernih jedinica i prirode umreženja [Varaprasad i sar., 2017].

Hidrogelovi se u odnosu na naelektrisanje polimerne mreže, odnosno grupa inkorporiranih u polimernoj strukturi dele na nejonske (neutralne) i jonske (katjonske, anjonske i amfifilne) [Ahmed, 2015; Peppas, 1991; Peppas i Lustig, 1986; Slaughter i sar., 2009]. Nejonski hidrogelovi bubre u vodenom medijumu isključivo usled polimer-voda interakcija, dok jonski hidrogelovi bubre u zavisnosti od pH vrednosti medijuma, odnosno stepena disocijacije jonskih lanaca. Tačnije, do bubrenja kod jonskih hidrogelova dolazi usled elektrostatičkog odbijanja između jonizovanih grupa polimera. Amfifilni hidrogelovi sadrže i kisele i bazne grupe i stoga imaju svojstva bubrenja i katjonskih (u kiseljoj sredini) i anjonskih hidrogelova (u baznoj sredini) [Ahmed, 2015; Omidian i Park, 2010].

U zavisnosti od sadržaja apsorbovane vode, ove polimerne materijale možemo podeliti na hidrogelove sa malim, srednjim i visokim stepenom bubrenja i superapsorbente [Ribeiro, 2017]. Superapsorpcioni polimeri (SAPs) predstavljaju slabo umrežene hidrogelove koji mogu da apsorbuju i zadržavaju 100 puta veću količinu vode u odnosu na kserogel stanje ($>100 \text{ g/g}_{\text{kserogela}}$). Ove polimere karakteriše postojanje jakih odbojnih sila između funkcionalnih grupa istog nalektrisanja u strukturi [Buchholz i Graham, 1998; Cipriano i sar., 2014; Zdravković i sar., 2017; Zheng i Wang, 2015; Zohuriaan-Mehr i Kabiri, 2008].

Poroznost strukture određuje kinetiku bubrenja kao i potencijalnu primenu hidrogelova. Na osnovu veličine pora delimo ih na neporozne (1-10 nm), mikroporozne (10-100 nm), makroporozne (0,1-1 μm) i superporozne ($>1 \mu\text{m}$) [Ganji i sar., 2010]. Park i saradnici definišu makroporozne hidrogelove kao hidrofilne materijale sa efektivnom veličinom pora u opsegu 0,1-10 μm [Park i sar., 2001], dok Amin i saradnici definišu superporozne hidrogelove kao materijale sa veličinom pora većom od 10 μm [Amin i sar., 2008].

Prema sastavu hidrogelovi mogu biti klasifikovani kao: homopolimeri, kopolimeri i multipolimeri (semi-interpenetrirajuće mreže (semi-IPN) i interpenetrirajuće mreže (IPN)) [Ahmed, 2015]. Homopolimerni hidrogelovi su polimerne mreže sastavljene od jedne vrste monomerne jedinice, dok su kopolimerni hidrogelovi mreže sastavljene od dve ili više različitih monomernih jedinica, od kojih jedna mora biti hidrofilne prirode [Ullah i sar., 2015]. Semi-IPN predstavlja mrežu polimera isprepletanu drugim linearnim polimerom bez umreženja [Zhang i sar., 2009]. IPN hidrogel se definiše kao kombinacija dve polimerne mreže, od kojih se jedna sintetiše ili umrežava u neposrednom prisustvu druge, Slika 2.3 [Lipatov, 2002]. Cilj pripreme interpenetrirajućih mreža je poboljšanje mehaničkih svojstava hidrogelova, npr. polimera superapsorpcionih karakteristika [Omidian i Park, 2010].



Slika 2.3 Multipolimeri [Omidian i Park, 2010]

Prema mogućnosti razgradnje u organizmu, hidrogelovi se dele na razgradive i nerazgradive [Kopeček i Yang, 2007].

Hidrogelovi se različito ponašaju usled promena u svom okruženju i stoga ih možemo podeliti na konvencionalne i hidrogelove osetljive na spoljne stimulanse (pametni hidrogelovi). Konvencionalni hidrogelovi su umreženi polimeri koji pokazuju male ili neznatne fizičko-hemijske promene (npr. bubrenje u vodenom medijumu) sa promenom uslova sredine (pH, temperatura, svetlost, električno i magnetno polje). Za razliku od ove klase, hidrogelovi osetljivi na spoljne stimulanse pokazuju značajne fizičko-hemijske promene kao odgovor na male promene u svom okruženju. Promene su povratne, a samim tim pametni hidrogelovi mogu da se vrate u prvobitno stanje uklanjanjem stimulansa sredine. Oni su postali važna klasa polimera i njihova primena se značajno povećala u poslednje tri decenije [Almeida i sar., 2012; Pal i sar., 2009].

2.1.2 Metode sinteze hidrogelova

Postoje različite metode sinteze fizički i hemijski umreženih hidrogelova. Hemijski umreženi hidrogelovi sadrže polimerne lance između kojih su prisutne kovalentne veze, dok između lanaca fizički umreženih hidrogelova postoje fizičke interakcije (Coulomb-ove, dipol-dipol, Van der Waals-ove, hidrofobne interakcije i vodonične veze) [Akhtar i sar., 2016; Kopeček i Yang, 2007].

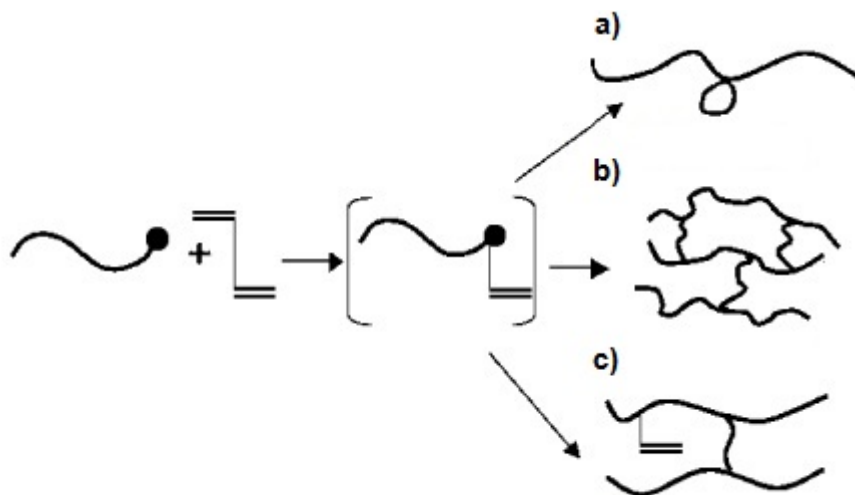
2.1.2.1 Sinteza hemijski umreženih hidrogelova

Sinteza hemijskih hidrogelova može se odigrati reakcijom radikalne polimerizacije, hemijskom reakcijom komplementarnih grupa i primenom enzima [Akhtar i sar., 2016].

Reakcija radikalne polimerizacije se najčešće izvodi u masi, rastvoru ili suspenziji. Kod polimerizacije u rastvoru monofunkcionalni i multifunkcionalni monomeri i agens za umrežavanje su rastvoreni u odgovarajućem rastvaraču, a reakcija je inicirana termičkim putem, zračenjem (UV svetlost, γ -zračenje i X-zračenje) ili primenom inicijatora. Od umreživača najčešće se koriste: etilen dimetakrilat (EDM), etilen glikol dimetakrilat (EGDM), *N,N'*-metilen bisakrilamid (MBA) i divinil benzen, a od rastvarača: voda, etanol, aceton, benzil alkohol i smeša vode i etanola [Ahmed, 2015; Kopeček i Yang, 2007; Peppas i Khare, 1993]. Primenjuje se široki opseg inicijatora: azo jedinjenja, peroksidi, redoks inicijatori itd.

Nakon sinteze, hidrogelove treba isprati, odnosno izvršiti ekstrakciju odgovarajućim rastvaračem radi uklanjanja neproreagovanih monomera, inicijatora, umreživača i neželjenih proizvoda sporednih reakcija. U procesu polimerizacije u rastvoru je znatno bolja kontrola temperature kao i regulisanje svojstava dobijenog polimera, nego kod polimerizacije u masi. Svojstva sintetisanog polimera određuju mnogi faktori: vreme i temperatura reakcije; vrsta i koncentracija monomera, umreživača i inicijatora; odnos umreživača prema monomeru. Kada je količina vode tokom polimerizacije veća od količine vode koja odgovara ravnotežnom bubrenju, dolazi do separacije faza i formiranja heterogenog hidrogela [Omidian i Park, 2010; Peppas i Khare, 1993].

Najčešće korišćena tehnika za sintezu hidrogelova jeste polimerizacija monomera sa jednom dvostrukom vezom u prisustvu umrežavajućeg agensa koji sadrži najmanje dve dvostruke veze. Kada je agens za umrežavanje inkorporiran u rastući lanac polimera, bočna vinil grupa može reagovati na najmanje tri načina (Slika 2.4): (a) reaguje sa radikalom na istom makromolekulu (ciklizacija), b) reaguje sa drugim rastućim polimernim lancem, što dovodi do umrežavanja i (c) ne reaguje. Struktura umrežavajućeg agensa (broj atoma koji razdvaja dvostruke veze) i uslovi polimerizacije (količina rastvarača tokom procesa), utiču na stepen reakcije dvostrukih veza sa istim polimernim lancem i posledično na stepen reakcije bočne vinil grupe tokom polimerizacije [Kopeček i sar., 1968; Kopeček i Yang, 2007].



Slika 2.4 Mogući mehanizmi reakcija bočne vinil grupe kod polimerizacije: a) ciklizacija, b) umrežavanje i c) ne reaguje [Kopeček i Yang, 2007]

Suspenziona ili emulziona polimerizacija primenjuje se za sintezu mikročestica hidrogelova sa prečnikom od 1 μm do 1 mm. Polimerizacija se inicira slobodnim radikalima koji su dobijeni termičkom razgradnjom inicijatora. Veličina, oblik i raspodela veličine čestica zavise od agensa za suspendovanje, brzine mešanja i dizajna mešalice. Dobijanje hidrogelova mikronskih veličina vrši se i inverznom disperzionom tehnikom [Omidian i Park, 2010; Peppas i Khare, 1993].

Umrežavanje polimera se takođe može postići zračenjem linearnog polimera γ -zracima, pri čemu se umreženje ostvaruje reakcijom između susednih lanaca koji sadrže slobodne radikale (umrežavanje makromonomera). Takođe, radioliza molekula vode dovodi do formiranja hidroksil radikala koji napadaju polimerne lance, što za posledicu ima nastajanje makro-radikala. Rekombinacija makro-radikala na različitim lancima dovodi do formiranja kovalentne veze i obrazovanja umrežene strukture. Stepem umreženja polimera zavisi od doze zračenja. Radijacionom polimerizacijom su u literaturi najčešće sintetisani poli(vinil alkohol), (PVA), poli(etilen glikol) (PEG) i poli(akrilna kiselina) (PAA). Ovim načinom polimerizacije dobijaju se hidrogelovi bez rezidualnih nečistoća [Ahmed, 2015; Maitra i Shukla, 2014; Peppas i Khare, 1993].

Umrežavanje hemijskom reakcijom komplementarnih grupa je još jedan način sinteze hemijskih hidrogelova. Vodorastvorni polimeri koji sadrže hidrofilne grupe, uglavnom $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$, primenjuju se za dobijanje ove klase hidrogelova. Kovalentne veze nastaju reakcijom funkcionalnih grupa komplementarne reaktivnosti kao što su amin-karboksilna kiselina ili izocijanat- OH/NH_2 [Akhtar i sar., 2016; Ullah i sar., 2015]. Za umrežavanje prirodnih i sintetičkih polimera koriste se umreživači poput aldehida, glutaraldehida, dihidrazida adipinske kiseline itd. [Gulrez i sar., 2011]. Jedan od primera je umrežavanje PVA i hitozana glutaraldehydom [Zu i sar., 2012]. Umrežavanje aldehydima se vrši pri kontrolisanim uslovima: kisela sredina, visoka temperatura i uz dodatak metanola. Umrežavanje reakcijom komplementarnih grupa postiže se reakcijama adicije (višefunkcionalni umreživači reaguju sa funkcionalnim grupama hidrofilnih polimera) i kondenzacije (dobijanje poliestara i poliamida reakcijama između $-\text{COOH}$ grupa sa $-\text{OH}$ ili $-\text{NH}_2$ grupama, redom) [Akhtar i sar., 2016].

U novije vreme se u cilju dobijanja materijala sa poboljšanim mehaničkim i adsorpcionim karakteristikama sintetišu nanokompozitni hidrogelovi sa glinom [Haraguchi i Takehisa, 2002; Shirsath i sar., 2013].

2.1.2.2 Sinteza fizički umreženih hidrogelova

Fizički umreženi hidrogelovi su privukli veću pažnju istraživača zbog odsustva umrežavajućeg agensa i relativno lake proizvodnje. Umrežavajući agensi utiču na integritet inkorporirane supstance (ćelija, protein, itd.) i postoji potreba za njihovim uklanjanjem pre primene hidrogelova.

U metode dobijanja fizičkih hidrogelova ubrajaju se: hlađenje i zagrevanje polimernog rastvora, umrežavanje jonskim interakcijama (kompleks gela i jona metala), kristalizacijom, vodoničnim vezama, polimer-polimer interakcijama itd. [Gulrez i sar., 2011].

Fizički umreženi hidrogelovi mogu se dobiti hlađenjem zagrejanog rastvora želatina ili karagena usled asocijacije i agregacije heliks struktura [Funami i sar., 2007]. Takođe, zagrevanjem polimernog rastvora nastaje hidrogel npr. poli(etilen oksid)/poli(propilen oksid)/poli(etilen oksid) blok kopolimer u vodi. Hidrogelovi umreženi nekovalentnim vezama nastaju i usled građenja kompleksa polimer-metal, geliranjem rastvora polielektrolita sa multivalentnim jonom suprotnog nalektrisanja (natrijum alginat sa kalcijumom), polimer-polimer kompleksacijom i mešanjem polianjona sa polikatjonom (natrijum alginata sa polilizinom) [Gulrez i sar., 2011; Hoffman, 2002].

Na sobnoj temperaturi u vodenom rastvoru može se dobiti hidrogel PVA slabe mehaničke jačine. Ako se vodeni rastvor polimera podvrgne procesu smrzavanja-odmrzavanja "freeze-thaw cycles", dobija se izdržljiv i značajno elastičan hidrogel sa mikrokristalima unutar strukture [Gulrez i sar., 2011; Yokoyama i sar., 1986]. Vodonična veza služi kao umrežavajući agens polimera koji sadrže iste ili različite funkcionalne grupe, smeša PAA, i poli(akrilamid)-a (PAM). Monomer *N*-izopropilakrilamid (NIPAM) u vodenim rastvorima formira agregate na određenim temperaturama hidrofobnom asocijacijom [Omidian i Park, 2010].

2.1.3 Hidrogelovi osetljivi na spoljne stimulanse

Hidrogelovi osetljivi na spoljne stimulanse su polimeri koji prolaze relativno velike i nagle fizičke ili hemijske promene kao odgovor na male promene u uslovima okoline. Nazivaju se još i inteligentim "intelligent" ili pametnim "smart" polimernim materijalima [Gil i Hudson, 2004].

Prema vrsti spoljnih stimulansa na koje reaguju, hidrogelovi se dele na:

- a) hidrogelove osjetljive na fizičke stimulanse - temperatura, pritisak, električni impuls, ultrazvuk, magnetno polje i svetlost;
- b) hidrogelove osjetljive na hemijske stimulanse - pH, jonska jačina i glukoza;
- c) hidrogelove osjetljive na biohemijske stimulanse - enzim, ligand i antitelo.

Neki polimerni sistemi su razvijeni tako da reaguju na dva stimulanse sredine, tzv. dvostruko osjetljivi hidrogelovi "dual-responsive" [Ebara i sar., 2014; Ilić-Stojanović i sar., 2016; Koetting i sar., 2015; Peppas, 1991].

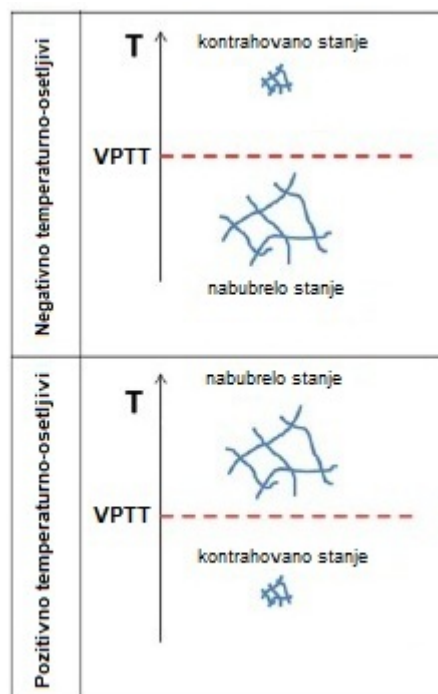
2.1.3.1 Temperaturno-osjetljivi hidrogelovi

Temperaturno-osjetljivi ili termo-osjetljivi hidrogelovi bubre ili se kontrahuju kao rezultat promene temperature okolnog medijuma zahvaljujući prisustvu hidrofilnih monomera kao što su NIPAM, pluronik, tetronik, metilceluloza i *N*-vinilkaprolaktam [Kikuchi i Okano, 1998; Peppas i sar., 2000]. Hidrogelovi mogu da pokazuju pozitivan odgovor na promenu spoljnog stimulansa, hidrogel bubri sa povećanjem temperature, ili negativan odgovor na promenu spoljnog stimulansa, hidrogel se kontrahuje sa povećanjem temperature [Gil i Hudson, 2004; Li, 2008].

Jedinstvena karakteristika polimera je kritična temperatura rastvaranja (CST) na osnovu koje iste možemo podeliti na: negativno temperaturno-osjetljive i pozitivno temperaturno-osjetljive [Gil i Hudson, 2004]. Negativno temperaturno-osjetljivi polimeri imaju donju kritičnu temperaturu rastvaranja (LCST). Na temperaturama nižim od LCST polimer se nalazi u rastvorenom stanju, dok se na temperaturama višim od LCST javlja odvajanje faza. Polimeri sa pozitivnim odzivom na temperaturu su nerastvorljivi ispod gornje kritične temperature rastvaranja (UCST) [Augé i Zhao, 2016; Gil i Hudson, 2004].

Važno je napomenuti da hidrogelove karakteriše temperatura zapreminskog faznog prelaza (Volume Phase Temperature Transition – VPTT), dok linearne polimere karakteriše kritična temperatura rastvaranja [Chen i sar., 2013, Constantin i sar., 2011]. VPTT hidrogelova osjetljivih na temperaturu se određuje merenjem promene hidrodinamičkog prečnika (D_h) metodom dinamičkog rasipanja svetlosti (DLS) [Chen i sar., 2013] kao i metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) [Némethy i sar., 2013]. LCST se kod linearnih polimera određuje metodom tačke zamućenja (CP) tj. određivanjem temperature zamućenja rastvora [Chen i sar., 2013, Constantin i sar., 2011].

Određene molekulske interakcije poput hidrofobnih asocijacija i vodoničnih veza igraju ključnu ulogu u nagloj promeni zapremine hidrogelova. U nabubrelom stanju molekuli vode formiraju vodonične veze sa polarnim grupama hidrogelova i organizuju se oko hidrofobnih grupa kao polu-vezana ("iceberg") voda. Kada su polimer-polimer i voda-voda interakcije dominantnije u odnosu na vodonične veze između polarnih grupa i vode dolazi do kontrahovanja hidrogelova i oslobađanja vode [Ebara i sar., 2014]. U slučaju negativno temperaturno-osetljivih hidrogelova polimer bubri na temperaturama nižim od VPTT, dok se kontrahuje nakon zagrevanja iznad temperature faznog prelaza. Za razliku od ove grupe, pozitivno temperaturno-osetljivi hidrogelovi pokazuju suprotno ponašanje po pitanju bubrenja i kontrahovanja (Slika 2.5).



Slika 2.5 Temperaturno-osetljivo ponašanje hidrogelova [Augé i Zhao, 2016]

Poli(*N*-izopropilakrilamid), p(NIPAM), poznat je kao tipičan temperaturno-osetljiv polimer koji pokazuje LCST na oko 32 °C u vodi [Heskins i Guillet, 1968]. On je jedan od poželjnih trodimenzionalnih matriksa za biomedicinsku primenu, posebno za kontrolisanu isporuku lekovite supstance, ali i kao adsorbent za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora [Almeida i sar., 2012; Ju i sar., 2009; Mohsen i sar., 2016].

Na karakteristike bubrenja i kontrahovanja temperaturno-osetljivih hidrogelova može se značajno uticati inkorporiranjem hidrofilnih ili hidrofobnih komonomera [Gutowska i sar., 1992]. Inkorporiranjem hidrofilnog monomera kao što je akrilna kiselina (AA) u strukturi homopolimera p(NIPAM)-a dobijaju se hidrogelovi većeg stepena apsorpcije i veće LCST vrednosti, koja je bliska fiziološkoj temperaturi tela [Lin i sar., 2014; Vernon i sar., 2000]. Hidrofilni komonomeri (AA i metakrilna kiselina (MAA)) mogu povećati i stepen kontrahovanja mreže hidrogela p(NIPAM)-a [Kaneko i sar., 1998]. U ovu klasu hidrogelova spadaju i poli(*N*-vinilizobutilamid), poli(dimetilaminoetil metakrilat) i kopolimer poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-2-hidroksipropilmetakrilat) [Gil i Hudson, 2004; Ilić-Stojanović i sar., 2014].

Augé i Zhao su sintetisali pozitivno temperaturno-osetljive hidrogelove na bazi akrilamida (AM) i akrilonitrila (AN) slobodnom radikalnom kopolimerizacijom uz primenu *N,N'*-metilen bisakrilamida (MBA) kao umreživača i redoks-inicijatorskog sistema amonijum persulfat (APS) - *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin (TEMED). Koncentracija umreživača MBA tj. gustina umreženja u najvećem procentu utiče na zapreminsku promenu hidrogelova poli(akrilamid-*ko*-akrilonitril) [Augé i Zhao, 2016]. IPN hidrogelovi dobijeni umrežavanjem PAA unutar trodimenzionalne mreže poli(akrilamid-*ko*-butil metakrilata) kao i nasumični hidrogelovi poli(akrilna kiselina-*ko*-akrilamid-*ko*-butil metakrilat) predstavljaju hidrogelove sa pozitivnim odzivom na temperaturu. Temperatura zapreminskog faznog prelaza IPN hidrogelova raste sa povećanjem sadržaja butil metakrilata [Katono i sar., 1991].

2.1.3.2 pH-osetljivi hidrogelovi

pH-osetljivi hidrogelovi sadrže jonizujuće funkcionalne grupe koje mogu da vezuju ili otpuštaju protone kao odgovor na promenu pH vrednosti sredine. Jonski hidrogelovi se najčešće sintetišu homopolimerizacijom jonskih monomera ili kopolimerizacijom jonskih sa neutralnim monomerima (Tabela 2.1).

Nejonski hidrogelovi ne poseduju jonizujuće grupe, stoga stepen bubrenja zavisi samo od hemijskog sastava polimera. Bubrenje hidrogelova koji imaju kisele ili bazne bočne grupe na polimernim lancima zavisi i od pH vrednosti sredine. Postoje dva tipa pH-reagujućih hidrogelova: anjonski i katjonski. Kod anjonskih hidrogelova (sadrže najčešće COOH bočnu grupu ili SO₃H grupu) kada je pH vrednost okolnog rastvora veća od p*K*_a vrednosti kisele bočne grupe polimernog lanca, dolazi do jonizacije bočnih grupa i nastanka negativnog naelektrisanja na polimernim lancima i pozitivnog naelektrisanja u rastvoru.

Nastale odbojne elektrostatičke sile između polimernih lanaca uzrokuju povećanje hidrodinamičke zapremine tj. stepena bubrenja hidrogelova. Pri pH vrednosti rastvora manjoj od pK_a , bočne kisele grupe su protonovane i hidrogel se kontrahuje. Sa druge strane, katjonska polimerna mreža koja sadrži bazne bočne grupe, poput NH_2 grupe, bubri pri pH vrednostima medijuma manjim od pK_b bočne bazne grupe, dok pri pH vrednostima većim od pK_b se kontrahuje. Male promene pH vrednosti kod ovih vrsta hidrogelova dovode do značajne promene u veličini pora polimerne mreže [Gil i Hudson, 2004; Gupta i sar., 2002; Jeong i Gutowska, 2002; Kumar i sar., 2007; Lin i Metters, 2006; Peppas, 1991 i 1993].

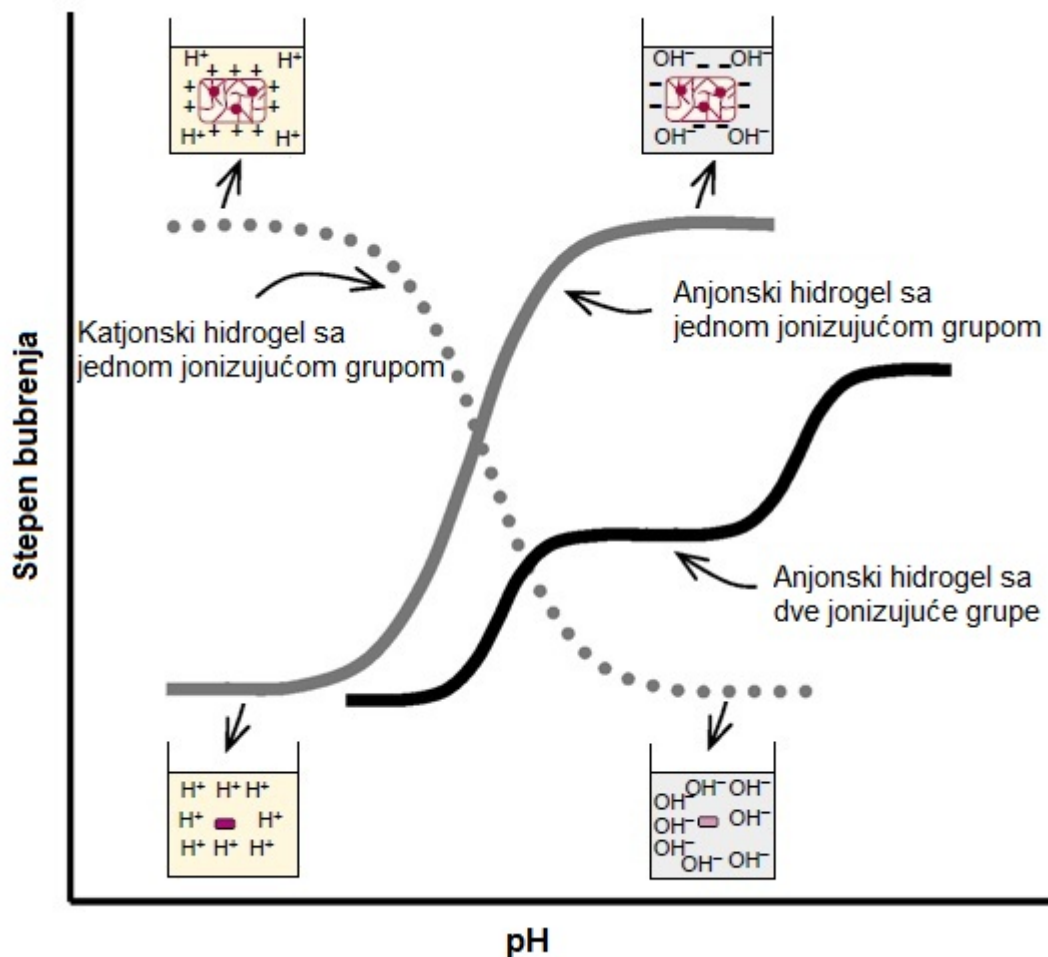
Tabela 2.1 Monomeri koji se najčešće koriste za sintezu pH-osetljivih hidrogelova [Kopeček i Yang, 2007]

Monomeri	Struktura	Naziv
Neutralni	$CH_2=C(\overset{CH_3}{ })CO-O-CH_2-CH_2-OH$	2-Hidroksietil metakrilat
	$CH_2=C(\overset{CH_3}{ })CO-NH-R$	<i>N</i> -alkilmetakrilamidi
	$CH_2=CH-CO-NH-R$	<i>N</i> -alkilakrilamidi
	$CH_2=CH-CO-N(\overset{R}{ })(\underset{R}{ })$	<i>N,N</i> -dialkilakrilamidi
Anjonski (bazni)	$CH_2=CH-CO-OH$	Akrilna kiselina
	$CH_2=C(\overset{CH_3}{ })CO-OH$	Metakrilna kiselina
	$CH_2=CH-CO-NH-C(\overset{CH_3}{ })(\underset{CH_3}{ })-CH_2-SO_3H$	2-Akrilamido-2-metilpropan sulfonska kiselina
Katjonski (kisele)	$CH_2=C(\overset{CH_3}{ })CO-O-CH_2-CH_2-N(\overset{R}{ })(\underset{R}{ })$	<i>N,N</i> -dialkilaminoetil metakrilat
	$CH_2=C(\overset{CH_3}{ })CO-O-CH_2-CH_2-N(\overset{R}{ })(\underset{R}{ })^{\oplus} Br^{\ominus}$	Metakriloil oksietil trialkil-amonijum bromid

U zavisnosti od vrste jonskih monomera koji se koriste za sintezu hidrogelova (Tabela 2.1) pH-zavisna kriva bubrenja pokazuje jednu ili više prevojnih tačaka blizu pK_a/pK_b jonizujućih grupa, Slika 2.6 [Gupta i sar., 2002; Lin i Metters, 2006].

Polimeri sa jonizujućim grupama grade polielektrolite u vodenom sistemu. Postoje dva tipa polielektrolita: slabe polikiseline i slabe polibaze. Ovi polielektroliti podležu prelazu jonizacija/dejonizacija pri pH vrednostima okolnog medijuma 4-8.

Najreprezentativnije polikiseline sa vrednošću pK_a između 5 i 6 jesu poli(akrilna kiselina), PAA i poli(metakrilna kiselina), PMAA. Dodatna metil grupa kod PMAA indukuje jake hidrofobne interakcije kao što je sila agregacije [Gil i Hudson, 2004; Philippova i sar., 1997; Tonge i Tighe, 2001].



Slika 2.6 Stepen bubrenja jonskih hidrogelova u zavisnosti od pH vrednosti sredine [Gupta i sar., 2002; Lin i Metters, 2006]

U pH-reagujuće polibaze ubrajaju se poli(*N,N'*-dimetil aminoetil metakrilat) i poli(*N,N'*-dietil aminoetil metakrilat). Anjonske i katjonske karakteristike (amfifilni hidrogelovi) imaju poliamino kiseline i interpenetrirajući hidrogel, sastavljen od hidrofilne PAA i hidrofobnog poli(butil akrilata) i kopolimer poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-akrilne kiseline) (p(NIPAM/AA)) i poli(etil akrilata) [Gil i Hudson, 2004; Liu i sar., 2006a i b; Peppas, 1993].

2.1.3.3 Temperaturno- i pH-osetljivi hidrogelovi

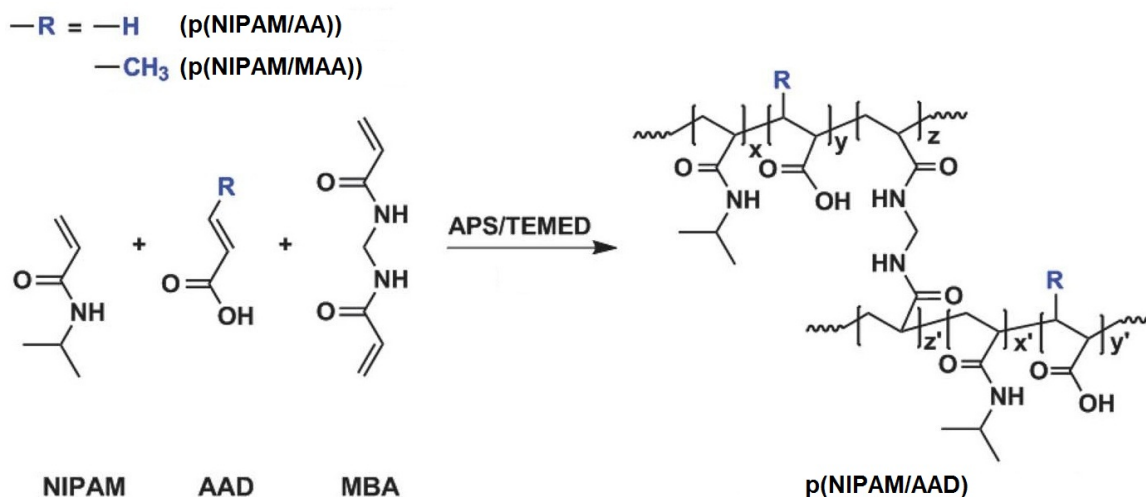
Sve veća pažnja istraživača poslednjih godina je usmerena ka temperaturno- i pH-osetljivim sintetičkim hidrogelovima na bazi NIPAM-a i anjonskih komonomera (AA, MAA, itakonske kiseline (IA), maleinske kiseline (MA) i krotanske kiseline (CA)) za različite primene: biološku [Milašinović i sar., 2010], farmaceutsku [Constantin i sar., 2014; Fundueanu i sar., 2017], u zaštiti životne sredine [Chen i sar., 2013; Özkahraman i sar., 2011; Saraydin i sar., 1998], kao i za koncentrisanje rastvora [Champ i sar., 2000].

Ovi hidrofilni polimeri mogu biti sintetisani emulzionom [Chen i sar., 2013], disperzionom [Chen i sar., 2010], slobodno radikalnom polimerizacijom u rastvoru [Fundueanu i sar., 2017; Ling i Lu, 2009] i polimerizacijom γ -zracima [Kam i sar., 2012; Pei i sar., 2004]. Poželjne karakteristike dvostruko osetljivih hidrogelova mogu se dizajnirati variranjem sastava kopolimera.

2.1.3.3.1 Hidrogelovi na bazi NIPAM-a i anjonskih komonomera

Prisustvo strukturne jedinice NIPAM-a omogućava hidrogelovima p(NIPAM/AA) i poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-metakrilna kiselina), p(NIPAM/MAA), odgovor na promenu temperature, dok postojanje jonizujućih grupa pruža pH osetljivost [Díez-Peña i sar., 2004]. Promene pH vrednosti dovode do promena stepena jonizacije bočnih grupa elektrolita (AA, MAA), stoga i promenu kapaciteta bubrenja. Zapremina ovih hidrogelova zavisi od ravnoteže između odbojnih i privlačnih interakcija u polimernoj mreži. Kombinacija intermolekulskih interakcija, kao što su Van der Waals-ove sile, hidrofobne interakcije, vodonična veza i elektrostatičke interakcije, određuje ravnotežno bubrenje hidrogelova. Dokazano je MTT testom da ovi hidrogelovi nemaju citotoksično delovanje. MTT test je kolorimetrijski test za određivanje metaboličke aktivnosti živih ćelija koje su sposobne da redukuju tetrazolijum boju 3-(4,5-dimetil(tiazol-2-il)-3,5-difenil-tetrazolijum-bromid (MTT) do nerastvorljivog formazana purpurne boje [Gao i sar., 2013; Velada i sar., 1998].

U radu Gao i saradnika hidrogelovi poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-derivati akrilne kiseline), p(NIPAM/AAD), su sintetisani radikalnom polimerizacijom sa umreživačem MBA na 25 °C. Kao inicijator i katalizator korišćeni su amonijum persulfat, APS, i *N,N,N',N'*-tetrametilendiamin, TEMED, redom (Slika 2.7).

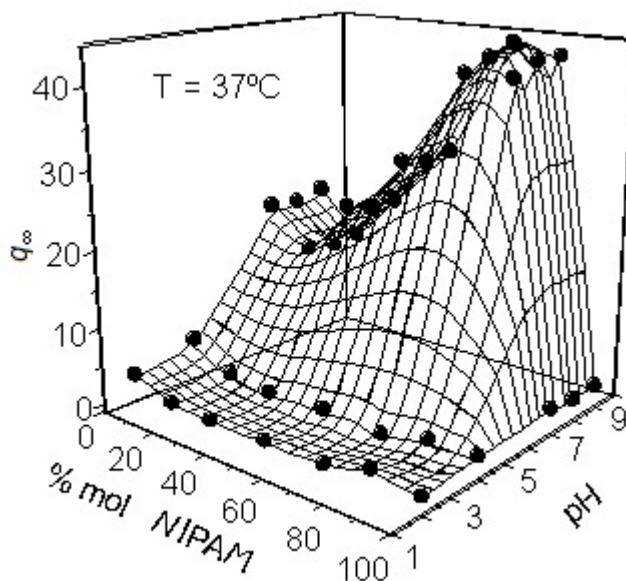


Slika 2.7 Put sinteze hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) [Gao i sar., 2013]

Eksperimentalno ispitivanje stepena bubrenja je ukazalo da je temperaturna osetljivost zavisna od pH vrednosti sredine i od hidrofobnosti derivata akrilne kiseline. Hidrogelovi p(NIPAM/AA) na ispitivanim pH vrednostima, veštački želudačni fluid (pH=1,2) i veštački intestinalni fluid (pH=6,8), pokazuju veće stepene ravnotežnog bubrenja i veće pore u nabubrelom stanju, nego kopolimeri p(NIPAM/MAA) [Gao i sar., 2013]. Veća veličina pora hidrogelova p(NIPAM/AA) se može postići kopolimerizacijom monomera NIPAM-a i AA u alkalnom rastvoru (Tris HCl rastvor, pH=8,8 i jonska jačina 0,5), jer dolazi do elektrostatičkog odbijanja između karboksilnih jona (COO^-) AA pri čemu nastaje proširena mreža. Dobijena mreža hidrogelova ima veću temperaturnu osetljivost i bolja svojstva bubrenja i kontrahovanja [Zhang i sar., 2002].

Velada i saradnici su sintetisali slobodnom radikalnom polimerizacijom hidrogelove na bazi NIPAM-a i AA ili MAA, sa različitim molskim odnosom monomera i različitim sadržajem umreživača. Ispitivan je uticaj različite pH vrednosti (1, 5,7 i 12) na karakteristike bubrenja hidrogelova. Pri pH vrednosti 1 dobijeni su najmanji stepeni bubrenja sintetisanih hidrogelova. Ova pH vrednost je mnogo manja od $\text{p}K_a$ kiselog komonomera (≈ 5), a izračunata konstanta disocijacije AA jedinice je ekstremno niska ($<10^{-4}$). Stoga, nedostatak odbojnih sila između karboksilnih grupa uzrokuje kontrahovanje hidrogelova. Vodonične sile između karboksilnih grupa AA i amidnih grupa NIPAM-a doprinose kompaktnijoj strukturi hidrogelova, efektivno deluju kao umreženje, pa je interakcija sa vodom smanjena. Pri većim pH vrednostima (5,7 i 12) dobijene su veće vrednosti stepena bubrenja usled elektrostatičkog odbijanja između istoimeno naelektrisanih grupa AA ili MAA [Velada i sar., 1998].

Ravnotežno bubrenje hidrogelova p(NIPAM/MAA) u funkciji pH vrednosti sredine i različitog sastava hidrogelova na 37 °C prikazano je na Slici 2.8. Homopolimer p(NIPAM) ne pokazuje promenu stepena bubrenja na ovoj temperaturi, jer je njegova LCST oko 32 °C, dok PMAA bubri usled promene pH vrednosti, jer sadrži jonizujuće grupe. pH osetljivost znatno zavisi od sastava (Slika 2.8). Visoki stepeni bubrenja postižu se u neutralnoj i baznoj sredini [Díez-Peña i sar., 2004].



Slika 2.8 Zavisnost ravnotežnog stepena bubrenja, q_{∞} , na 37 °C od mol% NIPAM-a i pH vrednosti [Díez-Peña i sar., 2004]

Hidrogelovi na bazi NIPAM-a i MAA sintetisani sa različitim sadržajem monomera i uz primenu umreživača tetraetilen glikol dimetil akrilata (TEGDMA) ispitivani su na promenu temperature (18-49 °C). Temperaturna osetljivost kopolimera p(NIPAM/MAA) je veoma blaga do 70% molskog sadržaja NIPAM-a u strukturi. Veća osetljivost je uočena sa većim molskim sadržajem monomera NIPAM-a u strukturi kopolimera p(NIPAM/MAA) [Prior-Cabanillas i sar., 2005]. Vodonična veza između amidne i karboksilne grupe značajno utiče na termička svojstva kopolimera p(NIPAM/MAA). Kopolimeri p(NIPAM/MAA) sa većim udelom komonomera MAA imaju relativno bolju termičku stabilnost u odnosu na hidrogelove sa većim sadržajem NIPAM-ske jedinice. Razgradnja hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa većim sadržajem komonomera MAA se odigrava u dva stupnja u glavnom degradacionom regionu [Díez-Peña i sar., 2002].

UV fotopolimerizacioni metod u rastvoru je korišćen za dobijanje hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa biorazgradivim umreživačem, poli(etilen glikol)-*ko*-poli(ϵ -kaprolakton) (PEG/PCL). Hidrolitička razgradnja kopolimera p(NIPAM/MAA) na pH 7,4 odigrava se raskidanjem labilnih estarskih veza. Sa povećanjem sadržaja MAA u hidrogelovima povećava se hidrolitička razgradnja kopolimera. Ovaj efekat je rezultat razgradnje estarskih veza PCL segmenta usled izlaganja većoj količini vode u nabubrelim hidrogelovima. Veća apsorpcija i širenje polimerne mreže rezultat je većeg broja jonizovanih karboksilnih grupa, pri pH vrednosti 7,4, između kojih se javljaju elektrostatičke interakcije. Nakon 6 nedelja pri simuliranim fiziološkim uslovima dolazi do značajnog gubitka težine hidrogelova [Zhao i sar., 2010].

2.1.4 Bubrenje hidrogelova

Flory i Rehner su davne 1943. godine predložili model bubrenja za umrežene polimere poput vulkanizovane gume, vinil-divinil kopolimera i slabo umrežene termoreaktivne smole [Flory i Rehner, 1943]. Ovim modelom mogu se analizirati hidrogelovi koji ne sadrže jonske grupe. Na ravnotežno bubrenje hidrogelova u rastvoru utiču dve suprotne sile: termodinamička sila mešanja polimera i medijuma koja doprinosi bubrenju i elastična sila polimernih lanaca koja doprinosi kontrakciji. Elastične sile su određene stepenom umreženja hidrogelova. U slučaju jonskih hidrogelova ovaj model je neprimenljiv zato što su prisutne i dodatne sile koje su rezultat jonskih interakcija unutar hidrogelova kao i interakcije hidrogelova sa okolnim medijumom [Koetting i sar., 2015; Omidian i Park, 2010; Peppas i sar., 2000]. Stoga su kasnije i razvijeni modeli koji detaljnije i preciznije opisuju proces bubrenja hidrogelova.

Proces bubrenja se može opisati kroz tri faze: 1) difuzija molekula vode ili nekog drugog rastvarača kroz matriks, 2) relaksacija polimernih lanaca hidratacijom i 3) širenje polimernog matriksa nakon relaksacije [Ganji i sar., 2010; Gemeinhart i Guo, 2004]. Molekuli rastvarača nakon ostvarivanja kontakta sa hidrogelom penetriraju unutar polimerne mreže pri čemu dolazi do širenja rastojanja između čvorova mreže. Širenje mreže omogućava penetriranje ostalih molekula rastvarača [Ganji i sar., 2010].

Voda prisutna u strukturi hidrogelova deli se na četiri vrste: vezana, polu-vezana, "prava" slobodna i intersticijalna voda. Molekuli vode pri kontaktu sa kserogelom penetriraju u polimerni matriks i hidratišu polarne hidrofilne grupe ("primarno vezana voda").

Nakon hidratacije hidrogelovi bubre i dolazi do interakcije molekula vode sa hidrofobnim nepolarnim grupama ("sekundarno vezana voda"). Sila osmotskog pritiska rastvarača omogućava dalje penetriranje molekula vode u matriks, pri čemu se javlja širenje polimernih lanaca. Hidrogelovi dostižu ravnotežno bubrenje kada se izjednači sila osmotskog pritiska sa elastičnom silom koja teži da istegnute lance vrati u prvobitni položaj. Ravnotežno bubrenje hidrogelova jonskog karaktera je rezultat ravnoteže između sile osmotskog pritiska rastvarača i elektrostatičkih sila sa elastičnim silama. Nakon zasićenja polarnih i hidrofobnih grupa, hidrogel apsorbuje vodu koja se zove slobodna voda, koja se dalje deli na "srednju" odnosno polu-vezanu vodu i "pravu" slobodnu vodu. Polu-vezana voda je vrsta vode sa intermedijarnim svojstvima vezane i slobodne vode. Intersticijalna voda nije vezana za mrežu hidrogelova, već je fizički smeštena između hidratiranih polimernih lanaca. "Prava" slobodna voda i intersticijalna voda mogu biti uklonjene iz hidrogelova centrifugiranjem i mehaničkom kompresijom. Sve vrste vode u hidrogelovima mogu da se identifikuju i okarakterišu DSC metodom [Hoffman, 2002; Omidian i Park, 2010].

Ravnotežni stepen bubrenja je parametar koji opisuje količinu vode unutar hidrogelova u stanju ravnoteže i zavisi od karakteristika hidrogelova: strukture mreže, gustine umreženja, hidrofilnosti i stepena jonizacije funkcionalnih grupa [Bajpai i Sharma, 2006; Peppas i sar., 2000].

Stepen bubrenja (α_t) može se izračunati gravimetrijskom metodom prema sledećoj jednačini 2.1:

$$\alpha_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} = \frac{w_t}{m_0} \quad (2.1)$$

gde su m_0 i m_t masa suvog gela i masa nabubrelog hidrogela u trenutku vremena t , redom. w_t predstavlja masu tečnosti koju gel apsorbuje u trenutku vremena t .

Vrednosti ravnotežnog stepena bubrenja (α_e) mogu se odrediti jednačinom 2.2:

$$\alpha_e = \frac{m_e - m_0}{m_0} = \frac{w_e}{m_0} \quad (2.2)$$

gde je m_e masa nabubrelog gela u ravnoteži, dok je w_e masa tečnosti koju je gel apsorbovao u stanju ravnoteže.

Stepen bubrenja se može definisati i kao odnos zapremine nabubrelog gela prema zapremini suvog uzorka gela (v_0), jednačina 2.3:

$$\alpha_t = \frac{v_t - v_0}{v_0} \quad (2.3)$$

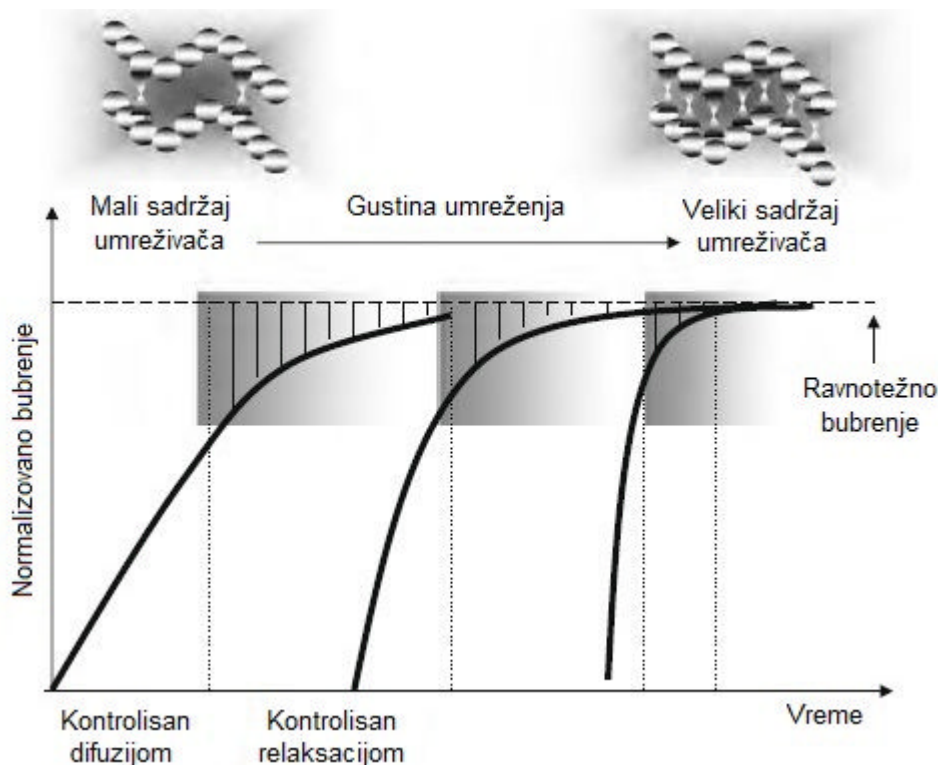
gde v_t u jednačini 2.3 označava zapreminu apsorbovanog rastvora u trenutku vremena t [Ilić-Stojanović, 2013].

Bubrenje hidrogelova zavisi od sastava i poroznosti hidrogelova, kompatibilnosti polimera i rastvarača, stepena umreženja i tehnike sušenja. Pored ovih faktora i jonizacija bočnih grupa doprinosi procesu bubrenja u slučaju jonskih hidrogelova. Dakle, priroda medijuma za bubrenje i kontra jona igraju veoma važnu ulogu u apsorpciji vode [Firestone i Siegel, 1991; Omidian i Park, 2010; Peppas i Barr-Howell, 1986; Peppas i Khare, 1993].

Gustina umreženja je najvažniji faktor u procesu bubrenja. Predstavlja odnos broja molova umreživača prema broju molova ponavljajuće jedinice polimera. Određena je efektivnom koncentracijom umreživača u procesu polimerizacije. Gustina umreženja određuje rastojanje između dva umreženja na istom polimernom lancu. Što je kraće rastojanje, veća je gustina umreženja. Umreženje otežava mobilnost polimernih lanaca, a time i izaziva smanjenje stepena bubrenja [Omidian i Park, 2010; Peppas i sar., 2000]. Pri malim umreženjima proces bubrenja se može posmatrati kao proces difuzije praćen relaksacijom polimernih lanaca. Drugim rečima, brzina kojom sama voda može difundovati u polimernu mrežu je ograničavajući faktor u početku procesa bubrenja. Ovo uglavnom zavisi od molekulske mase rastvarača, temperature rastvora i stepena poroznosti unutar strukture hidrogelova. Bubrenje hidrogelova je određeno i brzinom, odnosno stepenom relaksacije polimernih lanaca. Kao što je prikazano na Slici 2.9, apsorpcioni mehanizam hidrogelova zavisi od gustine umreženja [Omidian i Park, 2010].

Bubrenje hidrogelova koji sadrže pH-osetljivu komponentu zavisi i od jonske jačine rastvora. U radu Bajpai-a ravnotežno bubrenje sintetisanih hidrogelova poli(akrilamid-*ko*-maleinska kiselina), p(AM/MA), u medijumu pH vrednosti 7 opada sa porastom jonske jačine, dok pri pH vrednosti 2 jonska jačina medijuma nema efekta na stepen bubrenja kopolimera [Bajpai, 2001].

Uticao jonske jačine rastvora na bubrenje pH-osetljivih hidrogelova zavisi od stepena jonizacije bočnih grupa koji je određen pH vrednošću medijuma. Sa porastom jonske jačine rastvora opada jonski osmotski pritisak, stoga opada i apsorpcija rastvarača od strane hidrogelova. Osmotski pritisak proizilazi iz razlike u koncentraciji mobilnih jona unutar hidrogela i spoljašnjeg rastvora [Bajpai, 2001; Bajpai i Sharma, 2006].



Slika 2.9 Kinetika bubrenja hidrogelova [Omidian i Park, 2010]

Kapacitet bubrenja nejonskih hidrogelova nije zavisan od valence i prirode kontra jona. To nije slučaj kod kopolimera sa jonizujućim grupama. Uopšteno, polielektrolitni hidrogelovi preferiraju kontra jone veće valence. Povećanje valence kontra jona sa 1 (Na^+) na 2 (Ca^{2+}) u spoljašnjem rastvoru pH vrednosti 7 uzrokuje pad vrednosti stepena bubrenja hidrogelova p(AM/MA). Kod smeše želatina i PVA efikasnost supresije stepena bubrenja hidrogela opada sledećim redom: $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$. Redosled efikasnosti može se objasniti činjenicom da FeCl_3 daje najveći broj jona posle disocijacije, dok NaCl najmanji [Bajpai, 2001; Bajpai i Sharma, 2006; Peppas i Khare, 1993].

Površinska morfologija hidrogelova određuje stepen i brzinu apsorpcije vode. Stoga, ako je hidrogel poroznije strukture, lakši je transport molekula vode iz spoljne sredine u polimerni matriks (gel bubri brže) i polimer dostiže veće stepene apsorpcije rastvarača [Zhang i sar., 2006]. Važno je napomenuti da hidrogelovi nemaju homogenu strukturu i obično sadrže regione sa velikom gustinom umreženja pod nazivom "klasteri". Oni su prisutni u regionima sa malom gustinom umreženja, a verovatno su posledica hidrofobne agregacije umreživača [Hoffman, 2002]. Metod uklanjanja vode (etanolom, acetonom, u sušnici) se povezuje sa profilom bubrenja hidrogelova [Zhang i sar., 2006].

2.1.4.1 Mehanizam apsorpcije rastvarača

Tokom početne faze bubrenja molekuli vode ostvaruju kontakt sa površinom kserogela i difunduju unutar polimerne mreže pri čemu se javljaju dva mehanizma bubrenja: Fick-ova difuzija i ne-Fick-ova difuzija [Wang i sar., 2008].

Za analizu prirode procesa difuzije rastvarača unutar hidrogelova primenjuje se jednačina 2.4 koja daje zavisnost promene mase hidrogelova sa vremenom u toku procesa bubrenja [Bajpai, 2001; Ritger i Peppas, 1987]:

$$F = \frac{M_t}{M_e} = kt^n \quad (2.4)$$

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

Jednačina 2.4 važi za uslov $M_t/M_e \leq 0,6$ i njenim logaritmovanjem dobija se jednačina 2.5.

$$\ln F = \ln(M_t / M_e) = \ln k + n \ln t \quad (2.5)$$

Vrednost difuzionog eksponenta n se izračunava iz nagiba, a konstanta k iz odsečka pravolinijske zavisnosti između $\ln F$ i $\ln t$. Mehanizam transporta vode u nabubrele hidrogelove zavisi od hemijske strukture hidrogela, ravnotežnog sadržaja vode, relativnog stepena difuzije vode i relaksacije makromolekulskih lanaca.

Koeficijent difuzije molekula rastvarača u hidrogel (D) može se odrediti brojnim metodama. Među njima je najkorišćeniji metod određivanja koji uzima u obzir samo početnu fazu bubrenja (60% bubrenja) tokom koje debljina polimera u osnovi ostaje konstantna, jednačina 2.6 [Wang i sar., 2008]:

$$\frac{M_t}{M_e} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

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

Logaritmovanjem jednačine 2.6 dobija se pravolinijska zavisnost između $\ln(M_t/M_e)$ i $\ln t$ (jednačina 2.7) iz čijeg odsečka se izračunava D .

$$\ln \left(\frac{M_t}{M_e} \right) = \ln \left(\frac{4D^{1/2}}{\pi^{1/2}l} \right) + \frac{1}{2} \ln t \quad (2.7)$$

Vrednost difuzionog eksponenta n određuje mehanizam difuzije vode, odnosno rastvarača. Za planarnu geometriju pri vrednosti $n=0,5$ transport rastvarača odgovara Fick-ovom mehanizmu difuzije (Slučaj I), stepen difuzije je mnogo manji nego stepen relaksacije polimernih lanaca. Kada je penetracija rastvarača znatno sporija od relaksacije polimernih lanaca moguće su vrednosti eksponenta manje od 0,5. U tom slučaju mehanizam transporta rastvarača takođe pripada Fick-ovoj difuziji i naziva se "manje Fick-ovom" difuzijom. Anomalni mehanizam difuzije (ne-Fick-ova difuzija) se javlja kada bubrenje hidrogelova kontrolišu i difuzija rastvarača u matriks i relaksacija polimernih lanaca ($0,5 < n < 1$). Smatra se da na proces difuzije kod ovog mehanizma utiče postojanje "rupa" i "mikrošupljina" u polimernoj strukturi. Za vrednost difuzionog eksponenta $n=1$, proces difuzije rastvarača je mnogo brži od relaksacije lanaca polimernog sistema (Tip II, Slučaj II). Postoji još jedan tip transporta vode u polimerni matriks gde relaksacija polimernih lanaca kontrolišu bubrenje, a to je tip III (Slučaj III, Super Slučaj II), $n > 1$ [Bajpai, 2001; Crank, 1975; Hansen, 2010; Khare i Peppas, 1995; Mercea, 2008; Ritger i Peppas, 1987; Wang i sar., 2008]. Kod jonskih hidrogelova na relaksaciju polimera utiče jonizacija funkcionalnih grupa. Povećanje stepena jonizacije dovodi do elektrostatičkog odbijanja između jonizovanih funkcionalnih grupa i do širenja lanaca, što zauzvrat utiče na relaksaciju polimernih lanaca. Sa povećanjem stepena jonizacije hidrogelova mehanizam bubrenja postaje sve više kontrolisan procesom relaksacije [Gierszewska-Drużyńska i Ostrowska-Czubenko, 2012].

Apsorpcija rastvarača kod Fick-ove difuzije je linearna sa kvadratnim korenom vremena, kod anomalne difuzije apsorpciona kriva ima S-oblik sa kvadratnim korenom vremena, za Slučaj II apsorpcija je linearna sa vremenom, a za Super Slučaj II apsorpcija rastvarača se odigrava znatno brže nego za Slučaj II [Hansen, 2010].

2.2 Primena hidrogelova za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora

Uklanjanje zagađivača iz vode je postala veoma važna tema današnjice, jer ova jedinjenja ispoljavaju negativne efekte na životnu sredinu. Teški metali su veoma toksični za žive organizme pri malim koncentracijama. Njihova toksičnost zavisi od nekoliko faktora: doze, načina izloženosti, hemijske vrste, kao i starosti, pola i genetike izloženih pojedinaca. Imaju tendenciju bioakumulacije i ne mogu se razgraditi prirodnim procesima [Júnior i sar., 2009; Kelter i sar., 1997; Singh i sar., 2005; Tchounwou i sar., 2012].

Termin "teški metal" odnosi se na metal i metaloid koji ima relativno veliku gustinu veću od 5 g/cm^3 i tu se ubrajaju sledeći elementi: živa (Hg), kadmijum (Cd), arsen (As), hrom (Cr), talijum (Tl), cink (Zn), nikl (Ni), bakar (Cu) olovo (Pb) i mangan (Mn) [Duffus, 2002; Lozet i Mathieu, 1991; Parker, 1989]. Prisustvo teških metala u otpadnim vodama je posledica rada hemijske industrije (topionica obojenih metala, termoelektrana, fabrika čelika i gvožđa itd.) i ulivanja efluenata iz domaćinstava [Gallo i sar., 2006; Honnen i sar., 2001; Nriagu i Pacyna, 1988]. Konvencionalne tehnike koje se koriste za uklanjanje teških metala iz vode (hemijska precipitacija, filtracija, ultrafiltracija, oksidacija, ekstrakcija rastvaračem, elektroliza, reverzna osmoza i jonska izmena) pokazuju izvesna ograničenja poput male efikasnosti i visoke cene procesa [Al-qudah i sar., 2014; Fei i sar., 2012; Volesky, 2001]. Još jedan nedostatak ovih tehnika je proizvodnja mulja koji mora biti adekvatno tretiran u kasnijim fazama. Među alternativnim tehnikama prečišćavanja zagađene vode, adsorpcija se izdvojila zbog ekonomičnosti i fleksibilnosti samog procesa uklanjanja teških metala [Raval i sar., 2016]. Zato se u novije vreme primenjuju različiti sintetički polimerni materijali kao sorbenti [Roy i sar., 2011; Yetimoğlu i sar., 2007].

Sintetički hidrogelovi poseduju strukturnu fleksibilnost, termičku i mehaničku stabilnost i funkcionalne grupe (karboksilna, amidna, itd.) koje omogućavaju vezivanje organskih i neorganskih zagađivača [Fei i sar., 2012; Souda i Sreejith, 2015]. Mogućnost inkorporiranja različitih helirajućih grupa čini ove materijale adekvatnim za primenu u zaštiti životne sredine [Hua i Li, 2014]. Visok kapacitet adsorpcije vode, lako korišćenje i selektivnost prema određenim teškim metalima predstavljaju privlačne karakteristike hidrogelova za primenu u postupku uklanjanja teških metala [Mahmoud i Mohamed, 2012; Souda i Sreejith, 2015; Wang i sar., 2011]. Sposobnost regeneracije hidrogelova značajno povećava ekonomičnost procesa adsorpcije. Regeneracija se kod kopolimernih hidrogelova osetljivih na spoljne stimulanse vrši promenom temperature ili pH vrednosti. Do desorpcije teškog metala dolazi na temperaturama većim od faznog prelaza hidrogela ili u kiseloj sredini koja se postiže najčešće primenom azotne ili hlorovodonične kiseline [Al-qudah i sar., 2014; El-Hag Ali i sar., 2003; Ju i sar., 2009]. Hidrogelovima se pored teških metala mogu ukloniti i boje, radioaktivni i retki zemljini elementi [Corona-Rivera i sar., 2017; Zheng i Wang, 2015].

2.2.1 Svojstva i toksičnost hroma, mangana i olova

2.2.1.1 Hrom

Hrom je prirodni element prisutan u Zemljinoj kori sa valentnim stanjem od +2 do +6. To je izuzetno tvrd, sjajan, rastegljiv metal otporan na koroziju. Jedinjenja hroma su stabilna u trovalentnom obliku [Cr(III)] i nalaze se prirodi u rudama poput ferohromita (FeCr_2O_4). Šestovalentni hrom [Cr(VI)] je nestabilniji od trovalentnog. On je zagađivač životne sredine i ima kancerogeno, mutageno i teratogeno delovanje na ljude i životinje [Arandelović i Jovanović, 2009; Jacobs i Testa, 2005; Oana, 2006; Patlolla i sar., 2009].

Hrom dospeva u životnu sredinu iz prirodnih i antropogenih izvora. Vulkanske erupcije i fizičko-hemijsko raspadanje stena, zemljišta i sedimenata predstavljaju prirodne izvore zagađenja hromom, dok su od antropogenih najvažniji proizvodnja hromata, plastičnih omotača, metala, boja, pigmenata, procesi štavljenja i dorade kože i zaštite drveta.

U vodenoj sredini hrom postoji u obliku kompleksnih anjona sa oksidacionim stanjem +3 i +6 [Gautam i sar., 2014; Mohan i sar., 2006; Oana, 2006]. Vrsta anjona šestovalentnog hroma zavisi od pH vrednosti sredine: dihromatni ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) i hidrogen hromatni jon (HCrO_4^-) su zastupljeni u kiseloj sredini, a hromatni jon (CrO_4^{2-}) u neutralnoj i baznoj sredini. Trovalentni hrom je manje mobilan u vodenoj sredini od šestovalentnog i taloži se kao $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ili $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}(\text{OH})_3$ u baznim i slabo kiselim uslovima. Redukcija Cr(VI) jona u Cr(III) jon vrši se elektron donorima kao što je Fe(II) jon [Eary i Rai, 1988; Katz i Salem, 1994; Rai i sar., 1987; Sass i Rai, 1987].

Za ljudski organizam je Cr(III) esencijalni nutrijent koji ima važnu ulogu u metabolizmu glukoze, masti i proteina [Goyer i Clarkson, 2001]. Hrom se akumulira u jetri, bubrezima i plućima. Vezivanje i transport hroma u organizmu zavise uglavnom od njegovog valentnog stanja. Šestovalentni hrom lako prolazi kroz membrane crvenih krvnih zrnaca i nakon redukovanja do trovalentnog hroma vezuje se za hemoglobin. Kada se proces redukcije odigrava unutar ćelija dolazi do ispoljavanja toksičnog efekta hroma, jer se povećava mogućnost interakcije trovalentnog hroma i dezoksiribonukleinske kiseline (DNK) [Hubicki i Kołodyńska, 2018]. Udisanje šestovalentnog hroma kod ljudi može izazvati iritaciju sluzokože i čir nosa [Tchounwou i sar., 2012]. U slučaju hroničnog trovanja najčešće posledice su: alergijski dermatitis, astma, hepatitis i tumor pluća i digestivnog trakta [Arandelović i Jovanović, 2009; Kaufaman i sar., 1970; Smith, 1972].

Ekotoksičnost Cr(VI) ogleda se u ispoljavanju negativnog efekta na biljke [Shanker i sar., 2005], vodene životinje [Velma i sar., 2009] i mikroorganizme [Petrilli i De Flora, 1977]. Kod riba hrom može uzrokovati različite toksične efekte na fiziološkom, histološkom, biohemijskom, enzimskom i genetskom nivou [Velma i sar., 2009].

2.2.1.2 Mangan

Mangan je veoma tvrd, krt metal, srebrnasto-bele boje. Rastvara se u razblaženim kiselinama. U prirodi se javlja u obliku borata, oksida, karbonata, fosfata, sulfida i silikata. Njegov najvažniji mineral je piroluzit (MnO_2). Postoji u oksidacionim stanjima od 0 do +7. Najveću stabilnost pokazuje dvovalentni mangan, Mn(II) [Barceloux, 1999].

Mangan se u životnoj sredini javlja u oksidacionim stanjima: +2, +3 i +4. Abiotički faktori (temperatura, pH, koncentracija i redoks potencijal) utiču na hemiju mangana u prirodnim vodama. U anoksičnim uslovima i pri maloj pH vrednosti vode mangan je prisutan u dvovalentnom stanju, Mn(II). Rastvorljivost mangana raste sa smanjenjem pH vrednosti i oksidaciono-redukcionog potencijala vode. U vodenim rastvorima pri visokim vrednostima pH tj. u baznoj sredini dolazi do taloženja dvovalentnog mangana u obliku hidroksida, $Mn(OH)_2$. U alkalnim površinskim vodama sa visokom koncentracijom kiseonika dominiraju trovalentni i četvorovalentni mangan u obliku taloga (oksidi i hidroksidi). Pored toga, proces oksidacije ili redukcije mangana može u vodi biti uzrokovan i biotičkim faktorima, mikrobiološkim putem [Howe i sar., 2004; Moore, 1991; Popov i sar., 2010; Sinha i Khare, 2013].

Sam mangan i njegova jedinjenja se široko primenjuju. Osnovna primena mangana jeste u proizvodnji ojačanih čeličnih materijala. Koristi se i u proizvodnji baterija, stakla, kalijum permanganata i hidrohina, fungicida i kao aditiv za gorivo. Sve navedene primene predstavljaju izvore zagađenja manganom antropogenog porekla [Arandelović i Jovanović, 2009; Gerber i sar., 2002].

Pripada grupi esencijalnih metala i neophodan je za različite metaboličke funkcije: pravilan razvoj kostiju, za metabolizam energije, aktiviranje određenih enzima (konstituent je metaloenzima), normalno funkcionisanje nervnog sistema i kao antioksidant [Arandelović i Jovanović, 2009; Wedler, 1994]. Hrana je najvažniji izvor mangana i dnevna potreba ljudskog organizma je 2-9 mg [Barceloux, 1999].

Mangan pokazuje jedinstveno ponašanje u pogledu toksičnosti. On je relativno netoksičan u organizmu odrasle osobe, osim u mozgu, gde uzrokuje neurološke poremećaje slične Parkinsonovoj bolesti. Ovi simptomi se javljaju čak i pri hroničnoj izloženosti osobe umerenim koncentracijama metala inhalacionim putem. Visoka koncentracija mangana kod sisara utiče na DNK oštećenja i izaziva mutacije u ćelijama. Velike količine mangana utiču na plodnost i toksične su za embrion i fetus sisara [Gerber i sar., 2002; Takeda, 2003]. Dokazano je da mangan toksično deluje na kaspijsku belu ribu [Zahedi i sar., 2014], dok kod nekih algi, prvenstveno plavo-zelenih, uzrokuje nedostatak gvožđa što za posledicu ima inhibiciju sinteze hlorofila [Csatorday i sar., 1984].

2.2.1.3 Olovo

Olovo je mek, rastegljiv, sivkasto-plav metal, niske tačke topljenja koji na vazduhu vrlo brzo potamni tj. oksidiše pri čemu nastaje sloj olovo oksida. Sva ova svojstva dovela su do njegove široke primene u proizvodnji automobila, boje, keramike, plastike, cevi, baterija i municije, što za posledicu ima veću rasprostranjenost slobodnog olova u biološkim sistemima i životnoj sredini. U procesu sagorevanja fosilnih goriva i proizvodnji rude oslobađaju se visoke koncentracije olova. U prirodi se retko može naći u elementarnom obliku, već pretežno u dvovalentnom obliku [Pb(II)] kao sulfidna, karbonatna i sulfatna ruda: galenit (PbS), ceruzit (PbCO₃) i anglezit (PbSO₄) [Arandelović i Jovanović, 2009; Flora i sar., 2012; Tchounwou i sar., 2012].

Jonske vrste olova u vodenom rastvoru su u funkciji pH vrednosti, tako da je u jako kiseljoj sredini (pH=2) dominantan Pb(II) jon. U opsegu pH vrednosti vode od 3 do 7 pored Pb(II) jona, olovo se javlja i kao PbOH⁺ jon. Do nastajanja olovo hidroksida, Pb(OH)₂, a smanjenja koncentracije dvovalentnog jona dolazi u baznoj sredini (pH>7). Na pH vrednostima većim od 10,5 prisutna je rastvorljiva hidroksi vrsta olova, Pb(OH)₃⁻ [Merrikhpour i Jalali, 2012; Pierrard i sar., 2002; Zhang i sar., 2008].

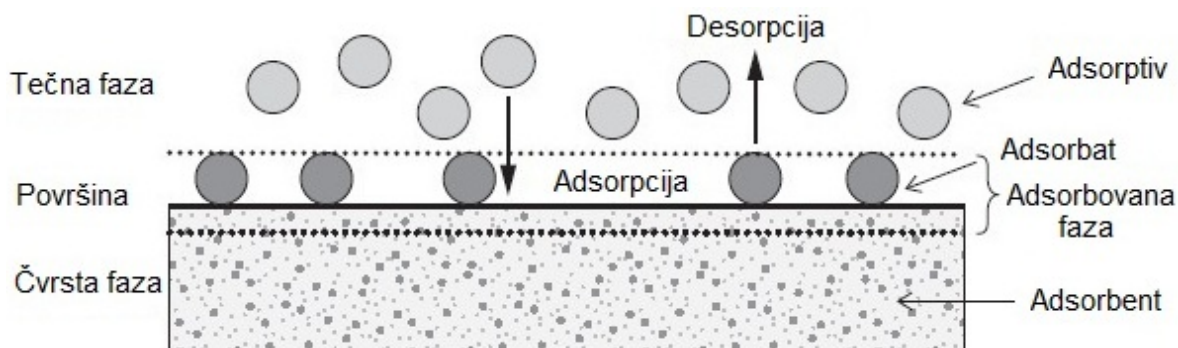
Odrasle osobe apsorbuju preko vode za piće od 35 do 50% olova, dok stepen apsorpcije za decu može biti veći čak i od 50%. Apsorpcija ovog metala zavisi od starosti i fiziološkog stanja. Prvenstveno se deponuje u kostima, a u manjem procentu u mekim tkivima: bubregu, jetri, plućima i slezini [Arandelović i Jovanović, 2009; Flora i sar., 2006].

Simptomi akutnog trovanja olovom kod čoveka su: povraćanje, grčevi u stomaku, proliv i povišena telesna temperatura. Toksični efekti olova na centralni nervni sistem su izraženiji kod dece za razliku od odraslih, gde teški metal toksično deluje preventivno na periferni nervni sistem [Hubicki i Kołodyńska, 2018]. Izloženost olovu dovodi do raznih štetnih efekata i na urinarni i hematopoetski sistem uglavnom usled povećanog oksidativnog stresa [Flora i sar., 2012]. Mehanizam kojim olovo ispoljava svoje toksično dejstvo putem biohemijskog procesa jeste inhibicija delovanja enzima. Vezivanjem za sulfhidrilne i amidne grupe enzima menja njihovu strukturu, a time i smanjuje aktivnost [Flora i sar., 2007].

Olovo za biljke nije esencijalni element, a lako se apsorbuje i akumulira u njihovim različitim delovima. Povećane količine olova kod biljaka dovode do: hloroze (gubitak zelene boje lišća usled nemogućnosti biljke da sintetisuje hlorofil), tamnjenja korenovog sistema i otežanog razvoja same biljke. Inhibira sintezu hlorofila i dovodi do poremećaja apsorbovanja vode i ishrane biljke mineralima [Sharma i Dubey, 2005].

2.2.2 Adsorpcija na granici čvrsto-tečno

Prema Ruthven-u, adsorpcija predstavlja akumulaciju rastvorene supstance iz gasne ili tečne faze (adsorptiv) na površinu tečnosti ili čvrste materije (adsorbent) u obliku filma. Opšta definicija opisuje adsorpciju kao obogaćenje površine čvrste supstance hemijskim vrstama (molekula, atoma, jona) iz tečne faze. U tretmanu voda adsorpcija je dokazana kao efikasan proces uklanjanja različitih hemijskih vrsta. Adsorbovane hemijske vrste se označavaju adsorbatom (Slika 2.10).



Slika 2.10 Osnovni termini kod adsorpcije [Worch, 2012]

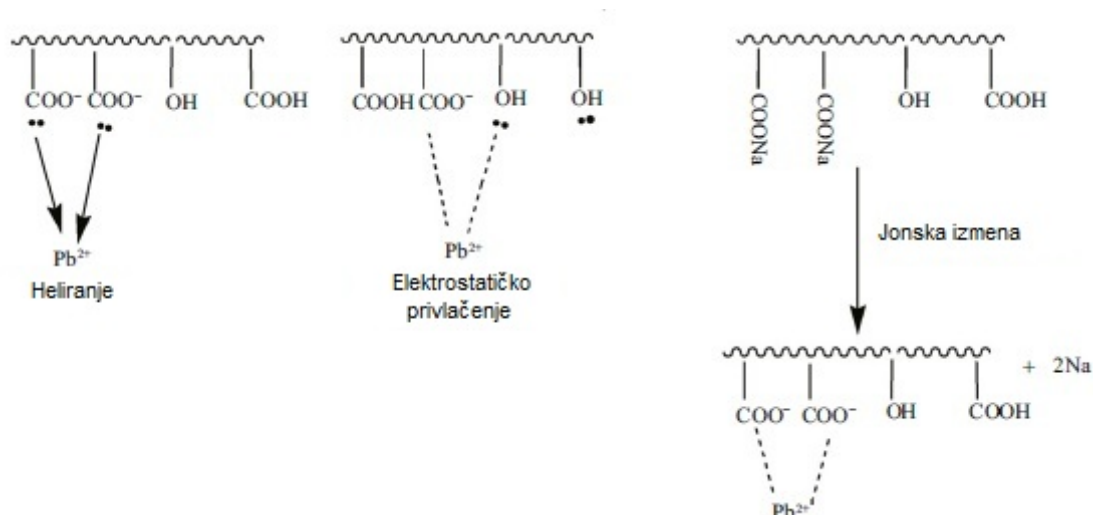
Promenom svojstava tečne faze (koncentracija, temperatura, pH) adsorbovane hemijske vrste mogu se osloboditi sa površine i ponovo vratiti u tečnu fazu. Ovaj reverzni proces se naziva desorpcija.

Adsorpcija se deli prema tipu na fizičku sorpciju (fizisorpciju) i hemijsku sorpciju (hemisorpciju). Kod fizičke sorpcije uspostavljaju se slabe Van der Waals-ove veze. Fizički adsorbovani molekuli mogu difundovati duž površine adsorbenta i obično nisu vezani za određeno mesto na površini i pretežno se nalaze u više adsorpcionih slojeva. Energija aktivacije fizisorpcije je veoma mala (promena standardne entalpije je manja od 20 kJ/mol) i stoga je praktično povratan proces. Odvija se na niskoj temperaturi ispod tačke ključanja adsorbata i sa povećanjem temperature proces sorpcije se smanjuje tj. dolazi do desorpcije. U pogledu interakcija hemisorpcija je veoma specifična i rezultat je formiranja hemijskih veza usled preraspodele naelektrisanja između adsorbenta i adsorbata. Karakteriše je visoka energija aktivacije i promena standardne entalpije 80-200 kJ/mol, nepovratnost procesa, kao i monoslojno adsorbovanje hemijskih vrsta. Jedinjenja adsorbovana fizičkom sorpcijom ne trpe hemijsku promenu i desorpcijom se vraćaju u rastvor u prvobitno stanje, dok hemisorbovana jedinjenja trpe hemijsku promenu čime menjaju hemijski identitet [Bandosz, 2006; Li i sar., 2010; Ruthven, 1984; Webb, 2003; Worch, 2012].

Adsorpcija teških metala iz vodenih rastvora hidrogelovima zavisi od površinske morfologije adsorbenta, temperature, pH vrednosti, kontaktnog vremena i početne koncentracije adsorbata [Al-qudah i sar., 2014; Chen i sar., 2013].

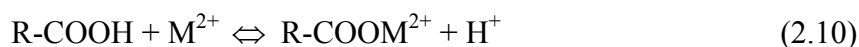
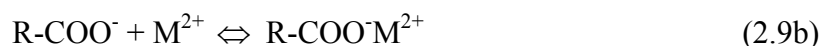
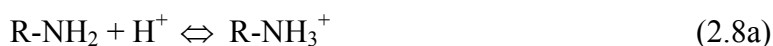
2.2.3 Adsorpcioni mehanizam jona teških metala na hidrogelove

Mehanizmi interakcije katjona teškog metala sa hidrogelovima pri postupku sorpcije su: elektrostatičko privlačenje, obrazovanje helata i jonska izmena [Wu i Li, 2013]. Hidrogelovi mogu da obrazuju helate sa jonima metala, jer se ponašaju kao Luisove baze (ligandi). Elektron donori u strukturi hidrogelova jesu atomi N, S, O i P tj. funkcionalne grupe kao što su amino, amidna, hidroksilna, karboksilna i sulfonska grupa. Preklapanjem valentne nepopunjene orbitale metala i popunjene orbitale bočne grupe hidrogelova nastaje koordinativna veza metal-ligand [Chauhan i sar., 2003; Chen i sar., 2014; Ju i sar., 2009; Warshawsky, 1987]. Irani i saradnici su predložili mehanizme adsorpcije za uklanjanje Pb(II) jona iz vodenih rastvora kompozitnim hidrogelom na bazi polietilena male gustine, AA, skroba i organo-montmorionita (Slika 2.11) [Irani i sar., 2015].



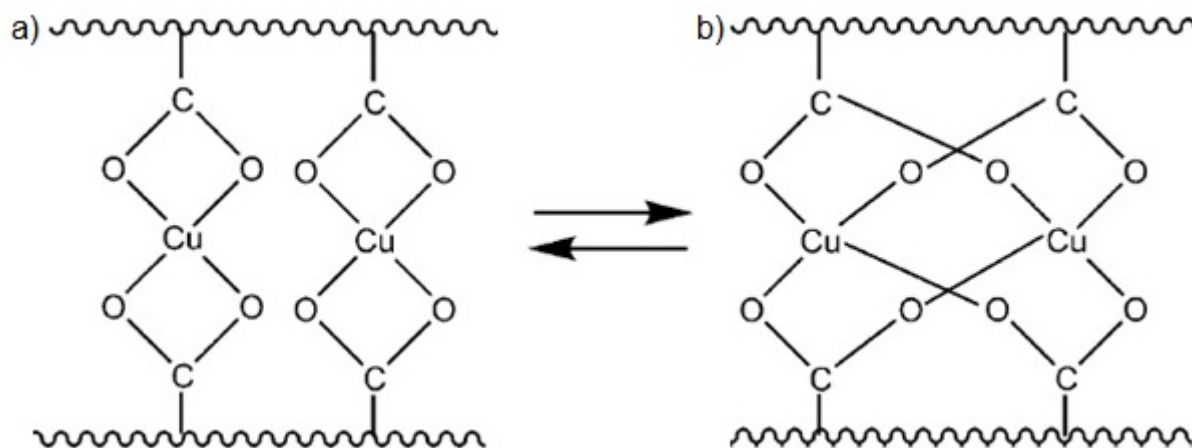
Slika 2.11 Predloženi mehanizmi uklanjanja Pb(II) jona kompozitnim hidrogelom
[Irani i sar., 2015]

Mehanizam vezivanja jona metala je zavisan proces od pH vrednosti medijuma adsorbata. Za hidrogelove koji poseduju karboksilnu i amino grupu, poput kopolimera poli(hidroksi etilmetakrilat-*ko*-maleaminska kiselina) p(HEA/MALA), mehanizam uklanjanja dvovalentnog katjona teškog metala (M^{2+}) na različitim pH vrednostima može biti rezultat kombinovanog delovanja elektrostatičkih interakcija, heliranja i jonske izmene (jednačine 2.8-2.10).



U kiseloj sredini ($pH \leq 4$) amino grupe hidrogelova su protonovane usled čega se javljaju odbojne elektrostatičke sile sa dvovalentnim katjonima teških metala (jednačina 2.8a). Posledica ovih interakcija je smanjen broj dostupnih adsorpcionih mesta za vezivanje metala. Na visokim pH vrednostima karboksilne grupe su jonizovane pri čemu se uspostavljaju privlačne elektrostatičke interakcije sa jonom metala, a samim tim se i povećava adsorpcioni kapacitet hidrogelova. Takođe, karboksilne grupe hidrogelova formiraju metalne komplekse procesom jonske izmene, jednačina 2.10 [Wu i Li, 2013].

Cu(II) katjon može da gradi helatne komplekse sa karboksilnim grupama mikro- i nanočestica hidrogelova p(NIPAM/MAA), Slika 2.12.



Slika 2.12 Formiranje helatnog kompleksa Cu(II) jona sa p(NIPAM/MAA) česticama [Wu i Tian, 2008].

Uopšteno, katjon bakra može da se koordinativno veže za dve karboksilne grupe čestica hidrogelova (Slika 2.12a), a dva katjona bakra mogu da se heliraju sa četiri karboksilne grupe pri čemu nastaje "interlocking" struktura (Slika 2.12b) [Wu i Tian, 2008].

Na osnovu ranijih istraživanja drugih autora o uklanjanju jona metala hidrogelovima, pretpostavka je da se mehanizam uklanjanja može objasniti i fizičkom sorpcijom [Lo i sar., 2011].

2.2.4 Kinetika adsorpcije

Adsorpcija zagađivača na porozni adsorbent se odigrava u 4 uzastopna koraka [Worch, 2012]:

- 1) transport adsorbata iz tečne faze do hidrodinamičkog graničnog sloja lokalizovanog oko adsorbentne čestice (difuzija u masi);
- 2) transport adsorbata kroz granični sloj do spoljašnje površine adsorbenta (difuzija kroz film ili spoljašnja difuzija);
- 3) transport adsorbata unutar čestica adsorbenta (difuzija unutar čestica) molekulskom difuzijom kroz pore (difuzija putem pora) i/ili difuzijom duž površine adsorbenta nakon procesa adsorpcije (površinska difuzija) i
- 4) interakcija molekula adsorbata sa adsorpcionim centrima.

Opšte je prihvaćena pretpostavka da su prvi i četvrti korak vrlo brzi, tako da je brzina procesa adsorpcije određena difuzijom kroz granični sloj ili difuzijom unutar čestica. Sporiji proces određuje ukupnu brzinu adsorpcije.

Kinetika procesa pruža važne podatke o mehanizmu adsorpcije, kao i svojstvima adsorbenta za uklanjanje zagađivača. Za određivanje mehanizma adsorpcije zagađivača iz vodenih rastvora primenjuju se modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model difuzije unutar čestica [Al-qudah i sar., 2014; Ho i McKay, 1998].

2.2.4.1 Model pseudo-prvog reda

Kinetički model pseudo-prvog reda za adsorpcione sisteme čvrsto/tečno je predložio Lagergren [Lagergren, 1898; Senthil Kumar i sar., 2010], jednačina 2.11:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.11)$$

q_e i q_t predstavljaju adsorpcione kapacitete u stanju ravnoteže i u trenutku vremena t , redom. k_1 je konstanta brzine pseudo-prvog reda (1/min).

Integraljenjem jednačine 2.11 uz primenu graničnih uslova: $q_t=0$ za $t=0$ i $q_t=q_t$ za $t=t$, dobija se jednačina 2.12.

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.12)$$

Preuređivanjem jednačine 2.12 dobija se linearna zavisnost $\log(q_e - q_t)$ od t iz čijeg nagiba se izračunava konstanta brzine k_1 , a iz odsečka q_e :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.13)$$

U većini slučajeva u literaturi Lagergren-ova jednačina pseudo-prvog reda pokazuje dobro slaganje teorijskih vrednosti sa eksperimentalnim rezultatima samo tokom početnih 20 do 30 min procesa adsorpcije i nije primenljiva za ceo opseg kontaktnog vremena [Ho i McKay, 1998].

2.2.4.2 Model pseudo-drugog reda

Ho-ova jednačina pseudo-drugog reda se izražava sledećom jednačinom [Ho i McKay, 1998; Senthil Kumar i sar., 2010]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.14)$$

gde je k_2 konstanta brzine pseudo-drugog reda (g/mg min). Nakon integraljenja jednačina 2.14 za granične uslove: $q_t=0$ za $t=0$ i $q_t=q_t$ za $t=t$, dobija se jednačina:

$$\left(\frac{1}{q_e - q_t} \right) = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.15)$$

Sređivanjem jednačine 2.15 može se dobiti linearni oblik:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.16)$$

Iz odsečka grafika linearne zavisnosti t/q_t od t određuje se konstanta brzine k_2 , dok iz nagiba q_e .

2.2.4.3 Model difuzije unutar čestica

Modelom difuzije unutar čestica može se steći uvid u mehanizme i korake koji određuju brzinu adsorpcije. Model po Weber-u i Morris-u dat je jednačinom 2.17 [Senthil Kumar i sar., 2010; Weber i Morris, 1963]:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (2.17)$$

k_{id} je konstanta brzine difuzije unutar čestica (mg/g min^{1/2}) koja se dobija iz nagiba linearne zavisnosti q_t od $t^{1/2}$, a C iz odsečka. Odsečak grafika odražava efekat graničnog sloja i što je veći odsečak veći je doprinos površinske sorpcije u koraku koji kontroliše brzinu procesa. Difuzija unutar čestica je jedini faktor koji kontroliše brzinu adsorpcije samo u slučaju prolaska regresione prave q_t od $t^{1/2}$ kroz koordinatni početak. U suprotnom, ako prava ne prolazi kroz koordinatni početak difuzija unutar čestica nije jedini faktor koji određuje brzinu procesa [Al-qudah i sar., 2014; Senthil Kumar i sar., 2010]. Multilinearost grafika q_t od $t^{1/2}$ ukazuje da dva ili više koraka određuju ukupnu brzinu adsorpcije zagađivača. Proces adsorpcije se u slučaju uklanjanja teških metala hidrogelovima odigrava u dva ili tri koraka. Prva linearna prava na grafiku zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ predstavlja spoljašnu površinsku adsorpciju, dok druga prava adsorpcionu fazu u kojoj difuzija unutar čestica kontroliše brzinu procesa. Treća linearna prava se odnosi na ravnotežnu fazu gde difuzija teškog metala unutar čestica počinje polako da opada usled ekstremno male koncentracije rastvorene supstance u medijumu [Chen i sar., 2013].

2.2.5 Adsorpcione izoterme

Podaci o adsorpcionoj ravnoteži u sistemu adsorbat/adsorbent su važni radi karakterizacije adsorptivnosti zagađivača vode i identifikovanja pogodnog adsorbenta. Ravnoteža u ovom sistemu zavisi od jačine interakcija između adsorbenta i adsorbata i svojstava rastvora kao što su: temperatura, pH vrednost i prisustvo konkurentnih adsorbata. Izoterme predstavljaju funkciju na konstantnoj temperaturi koja izražava ravnotežnu količinu adsorbovane rastvorene supstance pri ravnotežnom pritisku ili koncentraciji rastvorene supstance u gasovitoj ili tečnoj fazi. Za adsorpciju na granici čvrsto-tečno funkcija ima oblik:

$$q_e = f(c_e), T = \text{konst.} \quad (2.18)$$

Za poređenje adsorpcione sposobnosti rastvorene supstance ili kapaciteta adsorbenta dovoljno je da se okarakteriše adsorpcija pojedinačnih rastvorenih supstanci. Modeli za matematički opis ili predviđanje multikomponentne adsorpcije se obično zasnivaju na izotermama jedne komponente [Králik, 2014; Worch, 2012].

Mnoge teorije i modeli su dostupni u literaturi za opisivanje izoterma. Najčešće korišćene izoterme za predstavljanje procesa adsorpcije jesu Langmirova i Frojndlihovala izoterma.

2.2.5.1 Langmirova izoterma

Langmirov model podrazumeva vezivanje adsorbata na specifičnim lokalizovanim mestima (adsorpcioni centri) površine koja je energetska homogena. Na sorpcionim centrima se smešta samo po jedan molekul ili atom adsorbata pri čemu nastaje monomolekulski sloj. Ne postoje interakcije između čestica adsorbata i ne dolazi do njihovog migriranja duž adsorpcione površine [Czepirski i sar., 2000; Langmuir, 1918; Worch, 2012]. Langmirova izoterma ima sledeći oblik:

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{K_L c_e + 1} \quad (2.19)$$

gde q_e i q_m predstavljaju ravnotežni i maksimalni adsorpcioni kapacitet za dati adsorbat (mg/g), redom. c_e je koncentracija adsorbata u stanju ravnoteže (mg/dm³). Langmirova konstanta K_L (dm³/mg) je temperaturno zavisan parametar koji se odnosi na energiju adsorpcije i može se koristiti za određivanje termodinamičkih osobina procesa adsorpcije.

Pri malim koncentracijama adsorbata ($K_L c_e \ll 1$) jednačina 2.19 se redukuje do linearne Henry-jeve izoterme ($q_e = q_m K_L c_e$). U slučaju visokih koncentracija ($K_L c_e \gg 1$) postiže se konstantni kapacitet sorpcije. Linearni oblik Langmirove izoterme dat je jednačinom 2.20.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{c_e}{q_m} \quad (2.20)$$

Iz nagiba zavisnosti c_e/q_e od c_e izračunava se parametar q_m , a potom iz odsečka parametar K_L . Osobina Langmirove izoterme je i bezdimenziona konstanta nazvana separacioni faktor (R_L) koja se izražava sledećom jednačinom [Hall i sar., 1966]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \quad (2.21)$$

gde c_0 odgovara početnoj koncentraciji adsorbata (mg/dm^3). Priroda adsorpcije se može odrediti na osnovu vrednosti separacionog faktora: nefavorizovana ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), favorizovana ($0 < R_L < 1$) i ireverzibilna adsorpcija ($R_L = 0$).

2.2.5.2 Frojndliхова izoterma

Za razliku od Langmirovog, Frojndliхов model (jednačina 2.22) podrazumeva postojanje interakcija između adsorbovanih čestica i višeslojnu adsorpciju koja se odigrava na energetski heterogenoj površini adsorbenta [Freundlich, 1906].

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (2.22)$$

Frojndliхова konstanta K_F označava jačinu adsorpcije tj. odnosi se na adsorpcioni kapacitet, dok se eksponent n odnosi na energetsku heterogenost površine adsorbenta.

Linearni logaritamski oblik Frojndliховe izoterme prikazan je jednačinom 2.23.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \quad (2.23)$$

Iz nagiba grafika linearne zavisnosti $\log q_e$ od $\log c_e$ dobija se parametar n , a iz odsečka parametar K_F .

2.2.6 Termodinamika adsorpcije

Spontanost, priroda i tip procesa adsorpcije određuje se na osnovu termodinamičkih parametara: promena slobodne Gibsove energije (ΔG°), promena entalpije (ΔH°) i promena entropije (ΔS°). Promena slobodne Gibsove energije (J/mol) izražava se sledećom jednačinom:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.24)$$

gde je R univerzalna gasna konstanta (8,314 J/mol K), a T apsolutna temperatura (K). K je adsorpciona ravnotežna konstanta koja se izračunava iz Langmirove izoterme.

Veza između termodinamičkih parametara ΔG° , ΔH° i ΔS° je data jednačinom 2.25:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.25)$$

Zamenom jednačine 2.25 u jednačini 2.24 dobija se zavisnost adsorpcione ravnotežne konstante K od temperature:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.26)$$

ΔH° (J/mol) i ΔS° (J/mol K) se izračunavaju iz nagiba i odsečka grafika zavisnosti $\ln K$ od $1/T$, redom [Chen i sar., 2013; Souda i Sreejith, 2015].

ΔG° vrednosti određuju spontanost procesa i što su negativnije vrednosti, to je adsorpcija rastvorene supstance povoljnija. Predznak ΔH° ukazuje na egzotermnu ili endotermnu prirodu adsorpcije. Promena ΔS° koristi se za karakterizaciju neuređenosti međufazne površine čvrsto/tečno [Senthil Kumar i sar., 2010].

2.2.7 Pregled primene hidrogelova na bazi NIPAM-a i anjonskih komonomera za uklanjanje teških metala

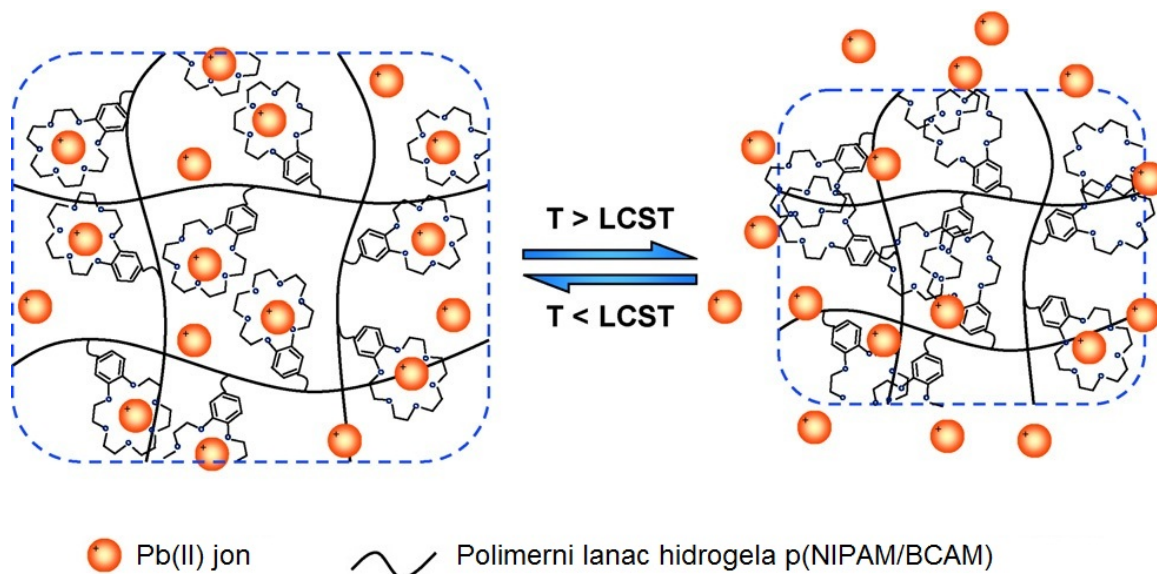
U dostupnoj literaturi ne postoje podaci o adsorpciji Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora hidrogelovima p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA). U Tabeli 2.2 dat je pregled korišćenih hidrogelova na bazi NIPAM-a i NIPAM-a i AA odnosno MAA za teške metale.

Tabela 2.2 Korišćeni hidrogelovi na bazi NIPAM-a i NIPAM-a i komonomera AA odnosno MAA kao adsorbenata za uklanjanje teških metala

Hidrogel	Teški metal	Reference
p(NIPAM/AA)	Cu(II)	[Chen i sar., 2013]
p(NIPAM/MAA)	Cu(II)	[Wu i Tian, 2008]
p(NIPAM)	Pb(II)	[Ju i sar., 2009]
p(NIPAM)	Cu(II)	[Tokuyama i Iwama, 2007]

Kopolimernim hidrogelovima p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) (u obliku mikro/nano čestice) adsorpcijom iz rastvora su uklanjani samo Cu(II) joni [Chen i sar., 2013; Wu i Tian, 2008]. U radu Chen-a i saradnika sintetisani hidrogel p(NIPAM/AA) je primenjen za uklanjanje Cu(II) jona procesom ultrafiltracije. Kompleks jona metala i hidrogela je imao najveći stepen zadržavanja na celulozno acetatnoj membrani na temperaturi nižoj od 40 °C i pH vrednosti rastvora 5 [Chen i sar., 2014].

Ju i saradnici su ispitivali adsorpcionu sposobnost temperaturno-osetljivog hidrogela p(NIPAM)-a za Pb(II) jone. Uklanjanje jona metala je vršeno na temperaturama nižim od LCST homopolimera. U opsegu ispitivanih temperatura (23-50 °C) hidrogel je pokazao najveći adsorpcioni kapacitet za Pb(II) jone na 23 °C. Povećanjem temperature iznad LCST dolazi do desorpcije Pb(II) jona sa hidrogela p(NIPAM)-a. Hidrogel adsorbuje ili desorbuje jone teškog metala sa promenom temperature ("Temperature Swing" Adsorpcija, TSA). Šematski prikaz TSA metode za uklanjanje Pb(II) jona kopolimernim hidrogelom poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-benzo-18-kruna-6-akrilamid), p(NIPAM/BCAM), dat je na Slici 2.13 [Ju i sar., 2009].



Slika 2.13 Šematski prikaz adsorpcionog/desorpcionog ponašanja hidrogela p(NIPAM/BCAM) prema Pb(II) jonima [Ju i sar., 2009]

Za adsorpciju jona teških metala iz vodenih rastvora koristi se i metoda ekstrakcije čvrstom fazom sa promenom temperature ("Temperature-Swing Solid-Phase Extraction", TS-SPE). TS-SPE metoda se odigrava u više faza. Jon metala se u vodenom rastvoru kompleksira sa ekstraktantom, a potom se kompleks metala i ekstraktanta adsorbuje na temperaturno-osetljive hidrogelove na temperaturi iznad LCST. Između metal-ekstraktant kompleksa i hidrogelova kao što je p(NIPAM) ostvaruju se hidrofobne interakcije. Promenom temperature može se kontrolisati proces adsorpcije odnosno desorpcije kompleksa metala i surfaktanta (ekstraktant). Tokuyama i Iwama su ovom metodom adsorbovali Cu(II) jone iz rastvora pomoću p(NIPAM)-a i surfaktanata natrijum *N*-dodecilbenzensulfonata i *N*-dodecilbenzensulfonske kiseline [Tokuyama i Iwama, 2007 i 2009].

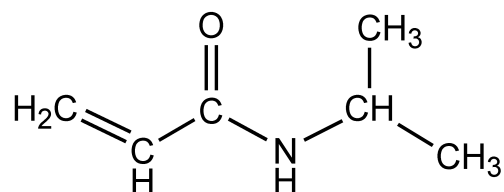
3 EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Reaktanti korišćeni za sintezu hidrogelova

3.1.1 Monomeri

3.1.1.1 *N*-izopropilakrilamid (NIPAM)

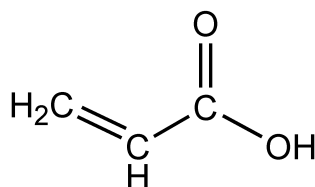
Za sintezu kopolimera korišćen je NIPAM kupljen od Acros Organics-a (New Jersey, SAD) sa stepenom čistoće 99%. NIPAM je bela kristalna supstanca molarne mase 113,16 g/mol i strukturne formule prikazane na Slici 3.1. Rastvorljiv je u vodi, stabilan na sobnoj temperaturi i pritisku, pokazuje temperaturu topljenja u opsegu 60-64 °C. Često se koristi kao monomer za dobijanje hidrogelova, jer pruža temperaturnu osetljivost višestruko osetljivim kopolimerima [Lewis, 2004; Material Safety Data Sheet, *N*-Isopropylacrylamide; Rwei i sar., 2015].



Slika 3.1 Strukturna formula NIPAM-a

3.1.1.2 Akrilna kiselina (AA)

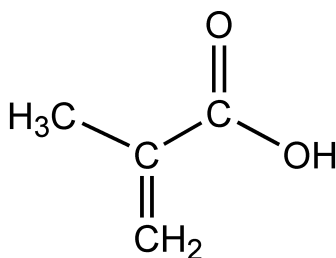
AA čistoće 98% je dobijena od kompanije Fluka (AG Buchs SG; Chemical Corp, CH). AA je bistra, bezbojna tečnost karakterističnog oštrog mirisa molarne mase 72,06 g/mol. Mešljiva je sa vodom. Predstavlja najprostiju nezasićenu karbonsku kiselinu koja ima dvostruku vezu u α položaju tj. na C2 atomu u odnosu na karboksilnu grupu. Strukturna formula prikazana je na Slici 3.2. AA je zbog prisustva dve funkcionalne grupe pogodna kao monomer u reakciji polimerizacije pa se koristi u proizvodnji površinskih premaza, tekstila, lepkova, kože, vlakana, deterdženata, superapsorpcionih materijala (najčešće PAA) i u tretmanu vode [Aşçı i İnci, 2010; Bauer, 2004; Keshav i sar., 2009a i b; Material Safety Data Sheet, Acrylic acid].



Slika 3.2 Strukturna formula AA

3.1.1.3 Metakrilna kiselina (MAA)

Od komonomera korišćena je i MAA stepena čistoće 98% (Fluka, AG Buchs SG, Chemical Corp, CH). MAA je bistra bezbojna tečnost, neprijatnog i jakog mirisa sa molarnom masom 86,06 g/mol. Delimično je rastvorljiva u acetonu i dietil etru, a veoma slabo u metanolu [Material Safety Data Sheet, Methacrylic acid]. Kao i AA sadrži iste funkcionalne grupe, pa je kao monomer pogodna za dobijanje polimera koji se mogu koristiti kao lepila, premazi i superapsorpcioni gelovi [Swift, 2002]. Strukturna formula ovog komonomera prikazana je na Slici 3.3.

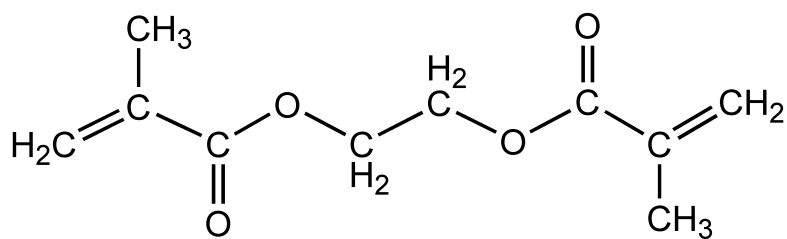


Slika 3.3 Strukturna formula MAA

3.1.2 Umreživač

3.1.2.1 Etilen glikol dimetakrilat (EGDM)

EGDM stepena čistoće 97% je dobijen od kompanije Fluka (Fluka, AG Buchs SG; Chemical Corp, CH). On je bistra bezbojna tečnost molarne mase 198,22 g/mol. Nerastvoran je u vodi, ali rastvoran u etanolu i benzenu. Ovaj estar metakrilne kiseline je osetljiv na svetlost i vlagu, zbog čega se čuva u dobro provetrenim prostorijama. Veoma je pogodan za reakcije polimerizacije kao umreživač i njegova strukturna formula data je na Slici 3.4 [Material Safety Data Sheet, Ethylene Glycol Dimethacrylate].

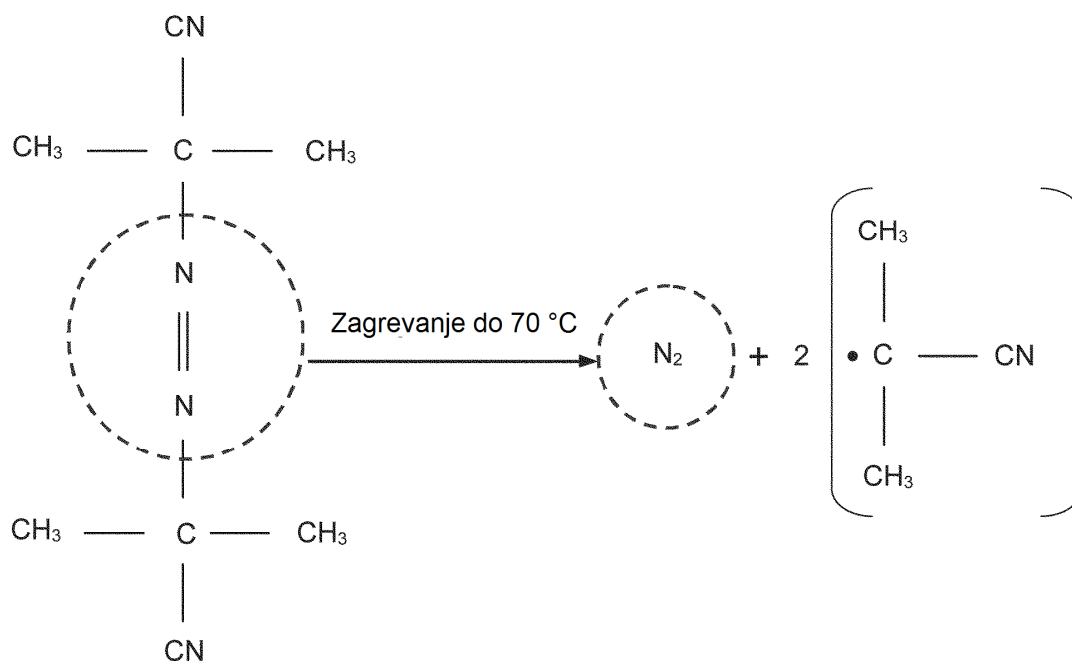


Slika 3.4 Strukturna formula EGDM-a

3.1.3 Inicijator

3.1.3.1 2,2'-Azobis(2-metilpropionitril) (AZDN)

Od inicijatora je korišćen 2,2'-azobis(2-metilpropionitril) ili 2,2'-azobisizobutironitril (AZDN) stepena čistoće 98% (Acros Organics, New Jersey, SAD). AZDN je bela kristalna supstanca blagog mirisa i molarne mase 164,21 g/mol. Veoma je osetljiv i termički nestabilan [Material Safety Data Sheet, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile)]. Razgradnja AZDN-a se može odigrati pod uticajem svetlosti ili temperature. Postoje dve faze razgradnje AZDN-a termičkim putem. U prvoj fazi na temperaturi 65-67 °C dolazi do homolitičkog raskidanja veze i nastajanja dva radikala i gasa azota (Slika 3.5). Druga temperatura razgradnje je blizu tačke topljenja AZDN-a (105 °C). AZDN se može koristiti i kao hemijski propellant [Hageman, 1985; Hong i sar., 2003; Li i sar., 2008; Tabka i sar., 2000].



Slika 3.5 Mehanizam termičke razgradnje AZDN-a [Hong i sar., 2003]

3.1.4 Rastvarači

Od rastvarača u sintezi su korišćeni:

- Aceton (Centrohem, Beograd, Srbija), čistoće 99,5%.
- Metanol (99,5%, Centrohem, Beograd, Srbija) za ekstrakciju rezidualnih monomera iz sintetisanih hidrogelova.

3.2 Sinteza hidrogelova

Kopolimerni hidrogelovi p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) sintetisani su postupkom radikalne polimerizacije koji je termički iniciran na sledeći način: 0,5 h na 75 °C, 2 h na 80 °C i 0,5 h na 85 °C. U sintezama kopolimera variran je sadržaj monomera i umreživača, dok je koncentracija inicijatora AZDN-a konstantna (2,7 mol% ili 4 mas% računato na količinu monomera NIPAM-a). Za sintezu kopolimera su pripremljene po 2 serije uzoraka pri čemu su količine komonomera AA odnosno MAA iznosile 5 i 10 mol%, a umreživača EGDM-a 1, 1,5, 2 i 3 mol% u odnosu na količinu smeše monomera.

Potrebne količine reaktanata za sintezu hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) prikazane su u Tabelama 3.1 i 3.2, redom.

Tabela 3.1 Odmerene količine reaktanata za sintezu hidrogelova p(NIPAM/AA)

Uzorak	Masa (mg)			
	NIPAM	AA	EGDM	AZDN
95/5/1			9,195	
95/5/1,5		15,92	13,793	
95/5/2			18,391	
95/5/3	500		27,856	20
90/10/1			9,634	
90/10/1,5		31,84	14,451	
90/10/2			19,268	
90/10/3			28,903	

Tabela 3.2 Odmerene količine reaktanata za sintezu hidrogelova p(NIPAM/MAA)

Uzorak	Masa (mg)			
	NIPAM	MAA	EGDM	AZDN
95/5/1			9,195	
95/5/1,5			13,793	
95/5/2		19,02	18,391	
95/5/3			27,856	
90/10/1	500		9,634	20
90/10/1,5			14,451	
90/10/2		38,04	19,268	
90/10/3			28,903	

U nazivu uzorka, npr. 95/5/1,5, prvi broj označava mol% NIPAM-a, drugi broj mol% AA ili MAA u odnosu na NIPAM, a treći mol% umreživača EGDM-a u odnosu na ukupnu količinu komonomera NIPAM i AA odnosno MAA.

Radi potpunije karakterizacije kopolimera p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) sintetisan je i homopolimer p(NIPAM) pri istim uslovima polimerizacije sa sledećim sastavom reakcione smeše: 500 mg NIPAM-a, 17,52 mg EGDM-a i 20 mg AZDN-a.

Kao rastvarač monomera i umreživača je korišćen aceton, čija je zapremina u reakcionoj smeši iznosila 0,9 cm³. Nakon homogenizacije i rastvaranja reaktanata smeše su ubrizgavane u staklene cevi i zatopljene. Hidrogelovi dobijeni posle reakcije polimerizacije su sečeni na diskove prečnika 5 mm i debljine 2 mm.

Za uklanjanje neproreagovalih količina reaktanata diskovi hidrogelova su potapani u metanol u vremenskom periodu od 72 h (0,5 g je preliveno sa 30 cm³ metanola). Zatim su metanolni rastvori odvojeni od hidrogelova dekantovanjem i analizirani tečnom hromatografijom pod visokim pritiskom (HPLC) kako bi se detektovale količine neproreagovalih monomera i umreživača u reakcijama polimerizacije. Uklanjanje metanola je vršeno prelivanjem hidrogelova rastvorom metanol/destilovana voda u odnosu 75/25%, 50/50%, 25/75% i 0/100%, v/v, po 24 h. Posle ispiranja diskovi su sušeni do konstantne mase u sušnici tokom 3 h na 40 °C. Hidrogelovi su nakon sušenja imali prečnik 4 mm i debljinu 1 mm.

Dobijeni kopolimeri sa 1 mol% EGDM-a, izuzev serije sa 5 mol% AA, nisu bili predmet daljih ispitivanja zbog želatinozne konzistencije.

3.3 Karakterizacija hidrogelova

3.3.1 Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

FTIR spektri NIPAM-a i sintetisanih hidrogelova su snimljeni tehnikom tankih transparentnih tableta sa kalijum bromidom (99%, Merck, Darmstadt, Germany). Uzorci su pre same izrade tableta usitnjeni do praha na amalgamatoru (WIG-L-BVG, 31210-3A, SAD). Tablete su pripremljene sa po 150 mg KBr i 1 mg uzoraka vakuumiranjem i presovanjem pod pritiskom od oko 200 MPa. Komonomeri AA i MAA i umreživač EGDM su snimani u obliku tankog filma između dve pločice od zink selenida (ZnSe).

Snimanje uzoraka je vršeno u oblasti talasnih brojeva od 4000 do 400 cm^{-1} na FTIR spektrofotometru Bomem Hartmann & Braun MB-series i dobijeni spektri su obrađeni primenom softvera Win-Bomem Easy.

3.3.2 Difrakcija X-zraka (XRD)

Uzorci su samleveni u obliku praha i ispitivani na automatskom difraktometru za prah Phillips PW1030 sa monohromatskom CuK_α radijacijom talasne dužine $\lambda=0,154178$ nm. Radni napon uređaja je iznosio 40 kV, a jačina struje 20 mA. Snimanje uzoraka je vršeno u opsegu 3–48°, sa korakom 0,05° i vremenom snimanja, $\tau=5$ s.

3.3.3 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

SEM je primenjena u cilju ispitivanja morfologije sintetisanih hidrogelova kao i utvrđivanja razlika između kopolimernih i homopolimernih hidrogelova. Uzorci su pre snimanja liofilizovani u nabubrelom stanju u liofilizatoru (Freeze Dryers Rotational-Vaccum-Concentrator GAMMA 1-16 LSC, Germany). Liofilizovani uzorci hidrogelova su potopljeni u tečni azot i polomljeni, a nakon toga na njih je naparena legura zlato/paladijum (15/85) u naparivaču JEOL Fine Coat JFC-1100E Ion sputter (JEOL Co., Japan). Metalizirani uzorci su snimani na uređaju JEOL Scanning Electron Microscope JSM-5300 (JEOL. Co., Japan).

3.3.4 Tečna hromatografija pod visokim pritiskom (HPLC)

Analiza rezidualnih reaktanata (monomera i umreživača) u uzorcima hidrogelova je izvršena HPLC metodom. Snimanja su vršena na HPLC uređaju Agilent 1100 serije (Waldborn, Germany) koji sadrži Agilent 1100-Series DAD detektor i autosempler. Hromatografsko razdvajanje reaktanata je vršeno Zorbax Eclipse XDB-C18 (5 μm , 4,6 \times 250 mm) kolonom na temperaturi od 25 $^{\circ}\text{C}$. Metanol (Chromoslov, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, DE, 99,9% HPLC čistoće) je korišćen kao mobilna faza sa brzinom protoka od 1 cm^3/min , dok je injektirana zapremina uzoraka iznosila 10 μdm^3 . Za konstruisanje kalibracionih krivih pripremljene su serije standardnih rastvora poznatih koncentracija. Zatim su standardni i metanolni rastvori sa ekstrahovanim rezidualnim reaktantima filtrirani na celuloznom membranskom filtru prečnika pora 0,45 μm (Econofilters, Agilent Technologies, Germany) i korišćeni za HPLC analizu. Odabrana talasna dužina detekcije monomera i umreživača je bila 210 nm. Dobijeni rezultati su obrađeni softverom Agilent Chemstation.

3.3.5 Bubrenje hidrogelova

Hidrogelovi u suvom stanju (kserogelovi) su potapani u rastvore određenih pH vrednosti i temperature i proces bubrenja je praćen gravimetrijski. Uzorci su vađeni iz rastvora i uklanjani je višak rastvora sa njihove površine, nakon čega je merena masa uzoraka u određenim vremenskim periodima do postizanja ravnoteže tj. konstantne mase. Stepen bubrenja, α , je računat prema jednačinama 2.1 i 2.2.

Ispitivan je uticaj temperature (25, 31 i 37 $^{\circ}\text{C}$) i pH vrednosti medijuma (2,2; 4,5; 6; 6,8 i 9,1) na bubrenje hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA). Sposobnost kontrakcije hidrogelova je ispitana u temperaturnom opsegu od 20 do 80 $^{\circ}\text{C}$. Hidrogelovi su podvrgnuti i kroz tri ciklusa naizmeničnog bubrenja i kontrahovanja pod uticajem temperature (25-70 $^{\circ}\text{C}$) u cilju određivanja reverzibilnosti bubrenja. Kod hidrogelova nakon liofilizacije je takođe praćeno bubrenje i to u rastvoru pH vrednosti 6 na 25 $^{\circ}\text{C}$.

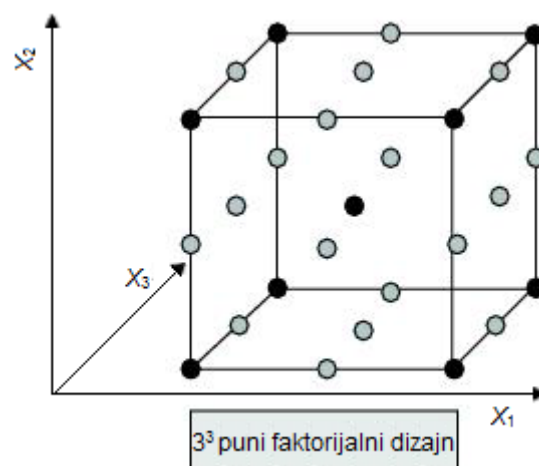
Rastvori određenih pH vrednosti su pripremljeni dodatkom hlorovodonične kiseline (Zorka, Šabac, Srbija) ili natrijum hidroksida (Centrohem, Beograd, Srbija) u destilovanoj vodi. Kiselost, odnosno baznost rastvora je merena digitalnim pH-metrom (HI9318-HI9219, HANNA, Portugal). Osetljivost hidrogelova na temperaturu je ispitana na vodenom kupatilu (Sutjeska, Beograd, Srbija).

3.3.5.1 Modelovanje procesa bubrenja eksperimentalnim dizajnom

Eksperimentalni dizajn je strukturiran i organizovan način vođenja i analize kontrolisanih eksperimenata u cilju procene faktora (nezavisne promenljive, X) koji utiču na odgovor sistema (zavisna promenljiva, Y) [Telford, 2007]. Potrebno je pre primene bilo koje vrste eksperimentalnog dizajna definisati broj faktora, nivoe faktora kao i vrstu eksperimentalnog dizajna. Screening dizajnom se može odrediti broj faktora koji može uticati na odgovor sistema i u tu svrhu primenjuju se puni faktorijalni dizajn na dva nivoa i frakcioni faktorijalni dizajn. Optimizovanje uticaja procesnih uslova tj. eksperimentalnih faktora na odzivnu veličinu sistema vrši se punim faktorijalnim dizajnom na tri nivoa, centralnim kompozitnim, Box–Behnken-ovim, Doehlert-ovim dizajnom itd. [Lundstedt i sar., 1998; Sharif i sar., 2014].

Kod punog faktorijalnog dizajna se istražuje efekat svih eksperimentalnih faktora i interakcionih efekata na odgovor sistema [Lundstedt i sar., 1998]. U 3^k sistemu dizajna, kada su faktori (k) kvantitativni, nivoi se označavaju kodiranim vrednostima, -1 (niski nivo), 0 (srednji nivo) i 1 (visoki nivo).

Najjednostavniji dizajn u 3^k sistemu je 3^2 dizajn, koji ima dva faktora, od kojih je svaki na tri nivoa [Montgomery, 2012]. Broj eksperimenata za puni faktorijalni dizajn zavisi od broja faktora i nivoa. Za eksperimentalni dizajn na 3 nivoa sa kombinacijom 2 faktora potreban broj eksperimenata iznosi 9, a u 3^3 dizajnu 27 eksperimenata (Slika 3.6) [Lundstedt i sar., 1998]. Puni faktorijalni dizajn na tri nivoa je primenjen za modelovanje procesa bubrenja sintetisanih hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) u zavisnosti od sadržaja umreživača EGDM-a, pH vrednosti i temperature okolnog medijuma.



Slika 3.6 Puni faktorijalni dizajn tri faktora na tri nivoa [Veldhuis i sar., 2016]

Rezultat sprovedenog eksperimentalnog dizajna može se opisati odgovarajućim matematičkim modelima (jednačine 3.1-3.3). Najjednostavniji polinomni model sadrži samo linearne članove i opisuje samo linearnu vezu između nezavisnih promenljivih i odgovora sistema. Linearni model ili polinom prvog reda za dve nezavisno promenljive X_1 i X_2 ima sledeći oblik:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \text{ostatak} \quad (3.1)$$

Polinomni model drugog reda sadrži dodatne članove koji opisuju interakciju između različitih nezavisnih promenljivih. Linearni interakcioni model se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + \text{ostatak} \quad (3.2)$$

Za određivanje optimalnog maksimuma ili minimuma (zakrivljenost površine odgovora) potrebno je u model uvesti i kvadratne članove. Uvođenjem ovih članova moguće je odrediti nelinearnu vezu između nezavisno promenljivih i odgovora. Polinomna funkcija koja opisuje kvadratni model sa interakcijama za dve nezavisne promenljive data je jednačinom 3.3 [Lundstedt i sar., 1998].

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 + \text{ostatak} \quad (3.3)$$

U jednačinama 3.1-3.3 [Lundstedt i sar., 1998, Rožić i sar., 2011]:

- Y je odgovor sistema,
- b je regresioni koeficijent - b_0 je odsečak ili srednja vrednost odgovora sistema, b_1 i b_2 linearni regresioni koeficijenti, b_{11} i b_{22} kvadratni regresioni koeficijenti, b_{12} regresioni koeficijent međufaktorskog dejstva,
- *ostatak* je greška odnosno razlika između izračunatih i eksperimentalnih rezultata.

Veća apsolutna vrednost regresionog koeficijenta ukazuje na veći uticaj odgovarajućeg faktora na zavisnu promenljivu. Znak ispred regresionog koeficijenta određuje uticaj faktora na odgovor sistema. U slučaju pozitivnog znaka, efekat faktora na odzivnu veličinu je sinergistički, povećanje vrednosti regresionog koeficijenta faktora uzrokuje povećanje odgovora sistema. Za negativan znak, efekat faktora na odzivnu veličinu je suprotan [Garba i sar., 2014; Zabeti i sar., 2010].

Faktori i nivoi primenjeni kod punog faktorijalnog dizajna na tri nivoa dati su u Tabeli 3.3. Odgovor sistema je ravnotežni stepen bubrenja (α_e) kopolimernih hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA).

Tabela 3.3 Faktori i nivoi za puni faktorijalni dizajn na tri nivoa

Faktori	Kod.	Nekod.	Vrednosti nivoa	
			Kodirana	Nekodirana
Temperatura (°C)	X_1	t	-1	25
			0	31
			1	37
pH	X_2	pH	-1	2,2
			0	4,5
			1	6,8
Sadržaj umreživača (mol%)	X_3	n	-1	1
			0	2
			1	3

Odabir i procena adekvatnosti modela i statistički značajnih faktora u modelu izvršena je ANOVA testom. Statistički značajnim članovima u modelu smatraju se faktori i interakcije čije su vrednosti verovatnoće pojavljivanja greške (p) manje od 0,05. Eksperimentalni podaci su obrađeni primenom softvera Design-Expert, version 7.0.0 (Stat-Ease Inc., Minnesota, USA).

3.4 Uklanjanja jona hroma, mangana i olova iz vodenih rastvora

Kserogelovi (0,01 g) su uronjeni u 25 cm³ rastvora Cr, Mn i Pb određenih pH vrednosti i temperature. Osnovni rastvori teških metala su pripremljeni rastvaranjem sledećih soli: K₂Cr₂O₇ (Zorka, Šabac, Srbija), MnCl₂·4H₂O (Acros Organics, UK) i Pb(CH₃COO)₂·3H₂O (Zdravlje, Leskovac, Srbija) u redestilovanoj vodi. Soli su korišćene bez prethodnog prečišćavanja. Adsorpcija jona teških metala od strane hidrogelova je praćena u vremenskom periodu od 72 h. U cilju određivanja rezidualne koncentracije jona teških metala u vodenim rastvorima uzorkovano je po 0,05 cm³ rastvora i rastvoreno u 4,95 cm³ destilovane vode LC-MS čistoće. Svi uzorci su filtrirani na celuloznom membranskom filtru prečnika pora 0,45 μm (Econofilters, Agilent Technologies, Germany) i analizirani na Optičkom emisionom spektrometru sa indukovanom kuplovanom plazmom (ARCOS FHE12 SPECTRO, Germany).

Adsorbovana količina metala od strane hidrogelova tokom vremena q_t (mg/g) je izračunata po sledećoj jednačini:

$$q_t = \frac{c_0 V_0 - c_t V_t}{W} \quad (3.4)$$

gde su c_0 i c_t početna koncentracija rastvora jona metala i koncentracija rastvora jona metala u trenutku vremena t (mg/dm^3), redom. V_0 je početna zapremina rastvora jona metala, a V_t zapremina rastvora jona metala u trenutku vremena t (dm^3), dok je W masa suvog hidrogela (g).

3.4.1 Optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES)

Pripremljeni uzorci su analizirani na ICP-OES uređaju metodom kvantitativne analize u skladu sa uputstvima proizvođača. Radni uslovi ICP-OES uređaja i parametri za određivanje koncentracije odabranih elemenata su dati u Tabeli 3.4.

Tabela 3.4 Operativni uslovi za ICP-OES uređaj

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

Kao noseći gas korišćen je Argon 5,0 (čistoće 99,999%). Pored uzoraka za analizu ranije su pripremljeni i kalibracioni standardi. Za pripremu rastvora za kalibraciju korišćen je Multistandard IV multielementarni standardni rastvor (Merck) koji sadrži Cr, Mn i Pb u koncentracijama od $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Odabrane talasne dužine detekcije za svaki ispitivani element, korelacioni koeficijent (R^2), limit detekcije (LD), kao i opseg linearnosti prikazani su u Tabeli 3.5.

Tabela 3.5 Parametri kalibracione prave za određivanje elemenata: λ (nm), R^2 , LD ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) i opseg linearnosti (mg/dm^3)

Naziv elementa	Talasna dužina za detekciju (nm)	Korelacioni koeficijent (R^2)	Limit detekcije ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	Opseg linearnosti (mg/dm^3)
Cr	283,563	0,99998	0,435	0,000435–12,00
Mn	257,611	0,99992	0,0357	0,0000357–12,00
Pb	220,353	0,99998	1,78	0,00178–12,00

3.4.2 Uticaj eksperimentalnih parametara na adsorpciju jona teških metala

3.4.2.1 Uticaj pH

Adsorpcija jona teških metala na hidrogelove ispitivana je u širokom opsegu pH vrednosti (2,2; 3,5; 4,5; 5,5; 6,8 i 8) na temperaturi 25 °C i pri početnoj koncentraciji adsorbata 500 mg/dm^3 . pH vrednosti početnih rastvora su podešene dodatkom 0,1M HCl i 0,1M NaOH i merene na digitalnom pH-metru.

3.4.2.2 Uticaj kontaktnog vremena

Ispitivanje uticaja kontaktnog vremena je rađeno pri početnoj koncentraciji teških metala 500 mg/dm^3 na temperaturi 25 °C i pri pH vrednostima početnih rastvora teških metala: 4,5 (hidrogelovi p(NIPAM/MAA)) i 6,8 (hidrogelovi p(NIPAM/AA)) za Cr(VI) jone, 4,5 za Mn(II) jone i 4,5 za Pb(II) jone. Step en uklanjanja jona teških metala je praćen do 72 h. Za opisivanje kinetike adsorpcije teških metala na hidrogelove primenjeni su modeli pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i model difuzije unutar čestica.

3.4.2.3 Uticaj koncentracije i temperature rastvora adsorbata

Kapacitet uklanjanja hidrogelova za jone metala je praćen za vremenski period od 72 h u početnim rastvorima teških metala optimalnih pH vrednosti. U eksperimentima je varirana koncentracija teških metala od 100 do 500 mg/dm^3 na temperaturama 25, 35 i 45 °C. Dobijeni setovi ravnotežnih podataka su analizirani Langmirovom i Frojndlihovom adsorpcionom izotermom. Zavisnost adsorpcionog kapaciteta hidrogelova za jone teških metala od temperature je iskorišćena za određivanje termodinamičkih parametara procesa (ΔG° , ΔH° i ΔS°). Eksperimenti su izvođeni u vodenom kupatilu (Sutjeska, Beograd, Srbija).

3.4.3 Karakterizacija hidrogelova nakon adsorpcije jona teških metala

Hidrogelovi sa adsorbovanim Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jonima su okarakterisani FTIR i SEM metodom. Uzorci hidrogelova sa teškim metalima su pripremljeni na isti način kao i uzorci hidrogelova, odeljak 3.3.1 i 3.3.3.

3.4.3.1 Energetska disperzivna spektroskopija X-zracima (EDX)

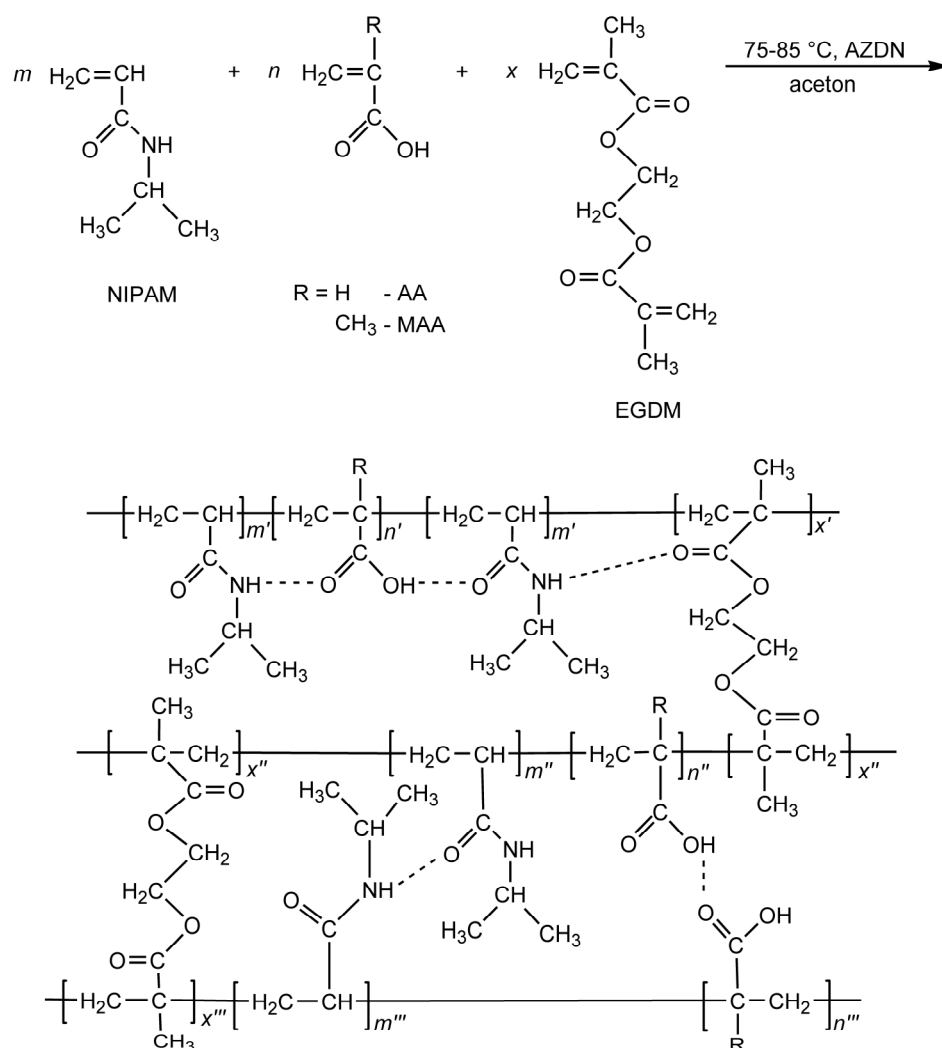
Semikvantitativna analiza sadržaja teških metala u hidrogelovima je određena EDX spektroskopijom. Snimanja EDX spektara su vršena primenom Link-Analytical QX-2000 mikroprobe koja je postavljena na skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM, JEOL JSM-5300). Mikroproba radi na 20 kV. EDX spektri su analizirani EDS analyzer v2[©] softverom.

4 REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Sinteza hidrogelova

Hidrogelovi p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) sintetisani su polimerizacijom preko slobodnih radikala u prisustvu umreživača EGDM-a i inicijatora AZDN-a. U reakcijama sinteze kopolimernih hidrogelova sadržaj AZDN-a je bio konstantan (2,7 mol%), dok je variran sadržaj komonomera AA odnosno MAA (5 i 10 mol%) i umreživača EGDM-a (1, 1,5, 2 i 3 mol%). Homopolimer p(NIPAM) je sintetisan sa 2 mol% EGDM-a. Jedini uspešno sintetisan kopolimer sa 1 mol% EGDM-a je uzorak dobijen pri molском odnosu monomera NIPAM/AA, 95/5.

Na šemi 4.1 prikazan je mogući način sinteze hidrogelova na bazi NIPAM-a i anjonskih komonomera AA odnosno MAA.



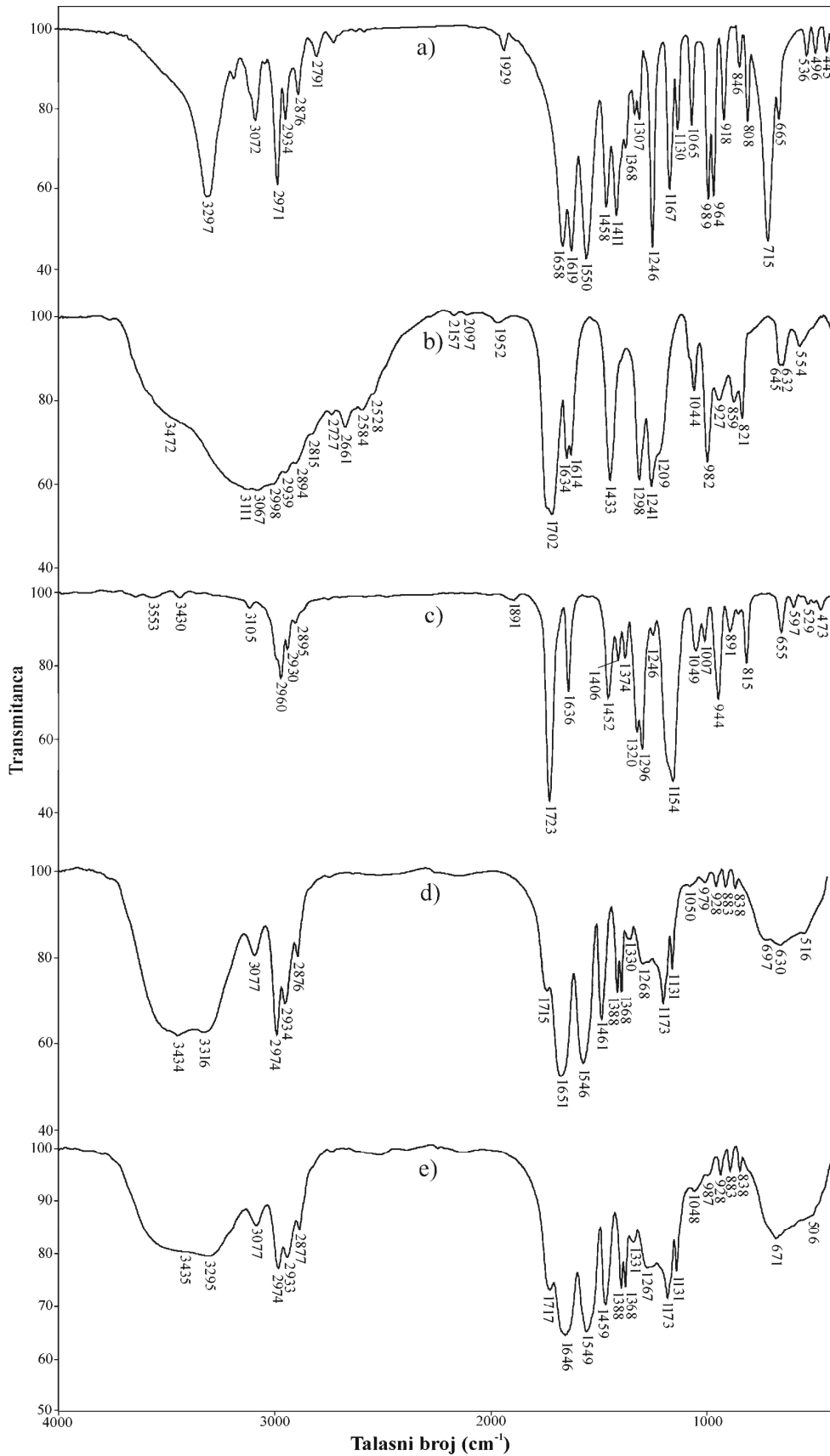
Šema 4.1 Sinteza kopolimera p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) radikalnom polimerizacijom

Polimerizacija je inicirana radikalima dobijenim razgradnjom AZDN-a na temperaturi 75-85 °C. Nespareni elektron radikala AZDN-a reaguje sa elektronom suprotnog spina dvostruke veze monomera (NIPAM-a, AA ili MAA) i dolazi do raskidanja slabije π veze [Stamenković i sar., 2011]. Rast lanca polimera se odigrava raskidanjem nezasićenih veza vinil grupa monomera, dok se umrežavanje linearnih lanaca postiže preko vinilnih grupa umreživača EGDM-a. Verovatni raspored strukturnih monomera jeste proizvoljan (statistički). U sintetisanim hidrogelovima mogu se uspostaviti intramolekulske interakcije po tipu vodonične veze između amidnih funkcionalnih grupa monomera NIPAM-a i karboksilnih funkcionalnih grupa komonomera AA odnosno MAA (Šema 4.1), na šta je i ukazala FTIR analiza (odjeljak 4.2.1). Vodonične veze mogu biti posledica interakcije OH grupe i protona karboksilnih grupa anjonskih komonomera ili NH i C=O grupa NIPAM-a. Predložene vodonične veze unutar hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) (Šema 4.1) igraju veoma važnu ulogu prilikom bubrenja i kontrahovanja kopolimera u vodenom medijumu [Sun i sar., 2011].

4.2 Karakterizacija hidrogelova

4.2.1 FTIR analiza

Na Slici 4.2 prikazani su FTIR spektri monomera NIPAM-a (a), komonomera AA (b), umreživača EGDM-a, (c) i uzoraka kopolimera p(NIPAM/AA) 95/5/1,5 (d), i 90/10/1,5 (e). Na FTIR spektru monomera NIPAM-a (Slika 4.2a) u oblasti talasnih brojeva 3200-3500 cm^{-1} postoji samo jedna apsorpciona traka jakog intenziteta sa maksimumom na 3297 cm^{-1} koja je rezultat valencionih vibracija sekundarne amino grupe, $\nu(\text{N-H})$ [Kurečić i sar., 2012]. U oblasti talasnih brojeva iznad 3000 cm^{-1} karakteristična je i apsorpciona traka na 3072 cm^{-1} koja se pripisuje asimetričnim valencionim vibracijama C-H veze iz vinilne grupe ($\text{CH}=\text{CH}_2$), $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$. Asimetrične i simetrične valencione vibracije C-H veze iz metil grupa daju apsorpcione trake sa maksimumima na 2971 i 2876 cm^{-1} , redom. Posledica vibriranja amidne grupe u strukturi NIPAM-a su apsorpcione trake jakog intenziteta na 1658 cm^{-1} (amidna traka I) i 1550 cm^{-1} (amidna traka II), što je u skladu sa literaturnim podacima drugih autora [Saikia i sar., 2013]. Amidna traka I je rezultat C=O valencionih vibracija, dok je amidna traka II rezultat kuplovanja N-H deformacionih vibracija u ravni, $\delta(\text{N-H})$, i valencionih vibracija C-N veze, $\nu(\text{C-N})$.



Slika 4.2 FTIR spektri: NIPAM-a (a), AA (b), EGDM-a (c) i uzoraka hidrogelova p(NIPAM/AA) 95/5/1,5 (d) i 90/10/1,5 (e)

U ovoj oblasti talasnih brojeva (Slika 4.2a) javlja se i jaka apsorpciona traka sa maksimumom na 1619 cm^{-1} od valencionih vibracija dvostruke veze, $\nu(\text{C}=\text{C})$, [Jadhav i sar., 2016]. Deformacione vibracije C-H veza vinilnih grupa, $\delta(\text{C}=\text{H})$, daju trake na 1411 i 1246 cm^{-1} . U FTIR spektru NIPAM-a uočava se samo jedna apsorpciona traka od deformacionih vibracija C-H veze iz izopropil grupe, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, i to na 1368 cm^{-1} . Potvrdu postojanja izopropil grupe u strukturi monomera pružaju i apsorpcione trake na 1167 i 1130 cm^{-1} , kao i traka od asimetričnih deformacionih C-H vibracija u ravni $\text{CH}_3\text{-C}$ grupe na 1458 cm^{-1} .

U istraživanjima drugih autora se apsorpciona traka od valencionih OH vibracija AA, $\nu(\text{OH})$, javlja u oblasti talasnih brojeva $2500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ [Umemura i Hayashi, 1974], dok na dobijenom FTIR spektru AA (Slika 4.2b) ista apsorpciona traka postoji u oblasti talasnih brojeva $2400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Valencione vibracije vinilne grupe, $\nu(\text{C}=\text{H})$, daju apsorpcione trake jakog intenziteta sa maksimumima na 3111 i 3067 cm^{-1} . Apсорpciona traka u oblasti talasnih brojeva $1710\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ kod alifatičnih karboksilnih kiselina se pripisuje valencionim vibracijama keto grupe, $\nu(\text{C}=\text{O})$. U ovoj oblasti talasnih brojeva se uočava apsorpciona traka jakog intenziteta sa maksimumom na 1702 cm^{-1} . Položaj ove apsorpcione trake zavisi i od toga da li je dimerni oblik AA u cis ili trans položaju [Milosavljević, 1994; Umemura i Hayashi, 1974]. Vibracije C=C veze ovog olefina apsorbuju zračenje na 1634 i 1614 cm^{-1} . U FTIR spektru AA (Slika 4.2b) je karakteristična i apsorpciona traka sa maksimumom na 1298 cm^{-1} koja je rezultat kuplovanja valencionih vibracija C-O veze, $\nu(\text{C-O})$, i deformacionih vibracija hidroksilne grupe, $\delta(\text{OH})$. Apсорpcione trake jakog intenziteta na 1433 i 1241 cm^{-1} potiču od deformacionih vibracija u ravni CH_2 i CH grupe, redom [Kulbida i sar., 1995; Umemura i Hayashi, 1974]. Posledica deformacionih vibracija van ravni hidroksilne grupe, $\gamma(\text{OH})$, jeste apsorpciona traka na 927 cm^{-1} .

Na FTIR spektru EGDM-a (Slika 4.2c) u oblasti iznad 3000 cm^{-1} postoji apsorpciona traka slabog intenziteta sa maksimumom na 3105 cm^{-1} koja odgovara valencionim vibracijama C-H veze iz vinilne grupe, $\nu(\text{C}=\text{H})$. Apсорpciona traka od valencionih vibracija C-O veze EGDM-a se javlja u oblasti talasnih brojeva od oko 1150 do 1180 cm^{-1} , što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u radu Ilić-Stojanović i saradnika [Ilić-Stojanović i sar., 2013]. Karakteristične su i apsorpcione trake koje su rezultat valencionih vibracija keto grupe, $\nu(\text{C}=\text{O})$, na 1723 cm^{-1} i valencionih vibracija dvostruke veze, $\nu(\text{C}=\text{C})$, na 1636 cm^{-1} .

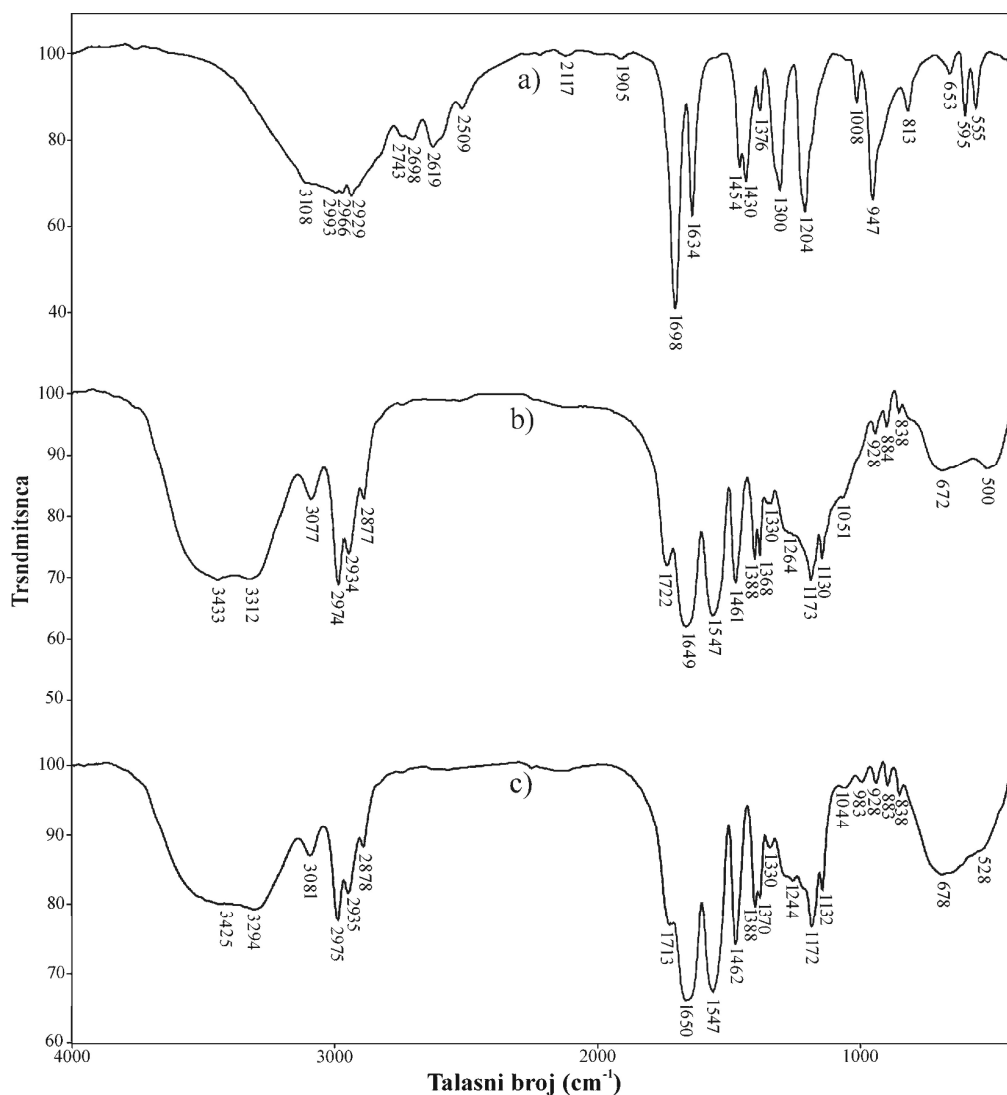
Na FTIR spektrima sintetisanih kopolimera p(NIPAM/AA) sa 5 i 10 mol% AA (Slika 4.2d i e) uočava se gubitak i pomeranje pojedinih apsorpcionih traka od monomera i umreživača, što ukazuje da je došlo do nastajanja nove strukture od polaznih reaktanata.

Široka apsorpciona traka u oblasti talasnih brojeva $3000-3700\text{ cm}^{-1}$ u FTIR spektrima kopolimera (Slika 4.2d i e) je rezultat vodonično vezane karboksilne i amino grupe, COO-H-N(C=O)H [Venegas-Sanchez i sar., 2013]. Prevoj na ovoj apsorpcionoj traci sa maksimumom na 3434 odnosno 3435 cm^{-1} odgovara valencionim OH vibracijama, $\nu(\text{OH})$, iz monomera AA, dok drugi prevoj na 3316 odnosno 3295 cm^{-1} se pripisuje valencionim N-H vibracijama, $\nu(\text{N-H})$, iz monomera NIPAM-a. Apsorpciona traka od valencionih OH vibracija je u FTIR spektrima kopolimera p(NIPAM/AA) (Slika 4.2d i e) pomerena ka višim talasnim brojevima u odnosu na istu traku u FTIR spektru AA (Slika 4.2b). Postojanje C=O grupe u strukturi kopolimera p(NIPAM/AA) potvrđuju apsorpcione trake sa maksimumima na 1715 i 1717 cm^{-1} . Ove trake su verovatno posledica vibriranja karboksilne grupe AA ili estarske keto grupe umreživača i pokazuju pomeranje centroida u odnosu na odgovarajuće trake u FTIR spektrima monomera i umreživača. Navedena pomeranja apsorpcionih traka od AA ukazuju da u građenju vodoničnih veza u kopolimeru p(NIPAM/AA) mogu učestvovati OH i C=O grupe. U poređnom analizom FTIR spektara NIPAM-a i kopolimera p(NIPAM/AA) sa $5\text{ mol}\%$ AA se uočava kod kopolimera pomeranje trake od valencionih N-H vibracija za 19 jedinica ka višim talasnim brojevima. Kod uzorka hidrogela 90/10/1,5 javlja se pomeranje iste trake za 2 jedinice ka nižim talasnim brojevima u odnosu na monomer. Amidne trake I i II su takođe pomerene u odnosu na položaj istih traka u spektru NIPAM-a. Dakle, amidna grupa monomera NIPAM-a tj. N-H grupa kao proton donorska i C=O kao proton akceptorska grupa verovatno učestvuju u građenju intramolekulskih interakcija po tipu vodonične veze. Na FTIR spektrima kopolimera (Slika 4.2d i e) postoje apsorpcione trake srednjeg intenziteta sa maksimumima na 1368 i 1388 cm^{-1} koje odgovaraju deformacionim vibracijama u ravni C-H veze, $\delta(\text{C-H})$, iz $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ grupe [Hu i sar., 2013]. Vodonične veze se u sintetisanim hidrogelovima ostvaruju između bočnih grupa i istih monomernih jedinica NIPAM-a i AA (Šema 4.1).

Na FTIR spektrima kopolimera p(NIPAM/AA) u oblasti talasnih brojeva $1610-1640\text{ cm}^{-1}$ ne postoje apsorpcione trake od valencionih vibracija C=C veza, $\nu(\text{C=C})$, [Farooqi i sar., 2017] i deformacionih vibracija u ravni CH_2 i CH grupe, $\delta(=\text{C-H})$, monomera NIPAM-a i AA kao i umreživača EGDM-a. Stoga se može zaključiti da je polimerizacija uspešno izvršena raskidanjem dvostrukih veza, C=C. Apsorpcione trake sa maksimumima na 3077 cm^{-1} se pripisuju asimetričnim valencionim vibracijama vinilne grupe, $\nu_{\text{as}}(=\text{C-H})$, prisutnih u spektrima monomera NIPAM-a i umreživača. U strukturi hidrogelova p(NIPAM/AA) su verovatno prisutni i lanci neproreagovalog EGDM-a i određena količina rezidualnog monomera NIPAM-a, što je i potvrđeno rezultatima analize rezidualnih reaktanata.

FTIR spektri ostalih kopolimera sa 5 i 10 mol% AA, ali sa različitim sadržajem umreživača (1, 2 i 3 mol% EGDM-a) su dati u Prilogu 1, jer su potpuno identični sa onim prikazanim Slici 4.2d i e. Na ovim spektrima se takođe uočava gubitak traka od valencionih vibracija C=C veze i deformacionih vibracija vinilne grupe iz oba monomera i umreživača. Ovi rezultati daju još jednu potvrdu da je kopolimerna struktura nastala raskidanjem dvostrukih C=C veza.

Na Slici 4.3 prikazani su FTIR spektri komonomera MAA i sintetisanih kopolimera p(NIPAM/MAA) sa 5 i 10 mol% MAA pri sadržaju umreživača od 1,5 mol%.



Slika 4.3 FTIR spektri: MAA (a) i uzoraka hidrogelova p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5 (b) i 90/10/1,5 (c)

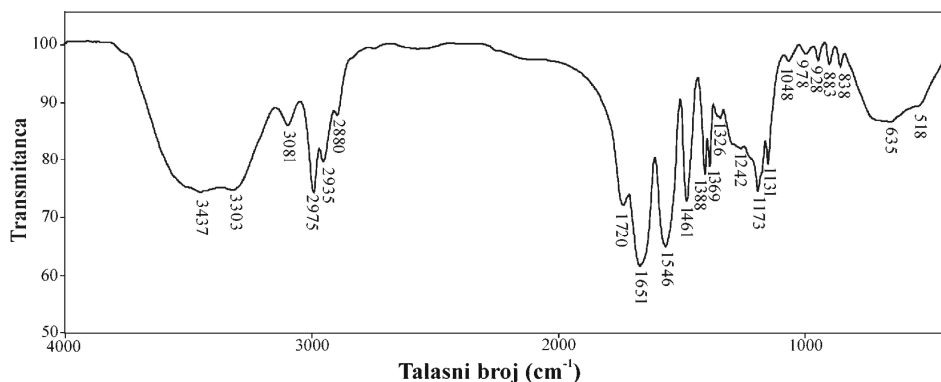
Dobijeni FTIR spektar MAA (Slika 4.3a) je u skladu sa literaturno dostupnim spektrima [Arya i sar., 2016; Gupta i Shivakumar, 2012]. U oblasti talasnih brojeva 2700-3500 cm^{-1} spektar pokazuje široku traku od valencionih OH vibracija, $\nu(\text{OH})$. Rezultat valencionih i deformacionih vibracija C-H veze iz vinilne grupe jesu apsorpcione trake sa maksimumom na 3108 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{=C-H})$), 1430 cm^{-1} ($\delta(\text{=C-H})$ iz grupe CH_2) i 1204 cm^{-1} ($\delta(\text{=C-H})$ iz CH grupe). Asimetrične valencione vibracije iz CH_3 i CH_2 grupe, $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$, daju apsorpcione trake na 2966 i 2929 cm^{-1} , redom. U FTIR spektru komonomera (Slika 4.3a) postoji i apsorpciona traka jakog intenziteta sa maksimumom na 1698 cm^{-1} koja se pripisuje valencionim vibracijama C=O grupe, $\nu(\text{C=O})$. Rezultat valencionih C=C vibracija, $\nu(\text{C=C})$, je apsorpciona traka srednjeg intenziteta koja u FTIR spektru MAA (Slika 4.3a) postoji sa maksimumom na 1634 cm^{-1} [Arya i sar., 2016, Asman i sar., 2015]. Apsorpciona traka sa maksimumom na 1300 cm^{-1} nastaje usled kuplovanja valencionih vibracija C-O veze, $\nu(\text{C-O})$, i deformacionih vibracija hidroksilne grupe, $\delta(\text{OH})$. Deformacione vibracije C-H veze, $\delta(\text{C-H})$, iz CH_3 grupe apsorbuju zračenje na 1454 cm^{-1} . Vibriranje veza vinilne grupe daje i najintenzivniju apsorpcionu traku u oblasti talasnih brojeva ispod 1000 cm^{-1} sa maksimumom na 947 cm^{-1} .

Apsorpcione trake jakog intenziteta sa maksimumom na oko 1547 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} i u oblasti talasnih brojeva 3290-3320 cm^{-1} u FTIR spektrima kopolimera p(NIPAM/MAA), (Slika 4.3b i c) ukazuju na prisustvo C=O i N-H grupa NIPAM-a unutar strukture sintetisanih kopolimera. Apsorpciona traka od valencionih vibracija N-H veza, $\nu(\text{N-H})$, je pomerena za 15 jedinica ka višim talasnim brojevima u uzorku kopolimera 95/5/1,5 (Slika 4.3b), odnosno za 3 jedinice ka nižim talasnim brojevima u uzorku 90/10/1,5 (Slika 4.3c) u odnosu na položaj iste trake u FTIR spektru NIPAM-a (Slika 4.2a). Na FTIR spektrima kopolimera javlja se i apsorpciona traka od valencionih vibracija OH grupe iz MAA, $\nu(\text{OH})$, sa znatnim pomeranjem ka većim talasnim brojevima (3000-3700 cm^{-1}). Apsorpciona traka koja se pripisuje valencionim vibracijama C=O veze MAA ili EGDM-a sa maksimumima na 1722 i 1713 cm^{-1} u FTIR spektrima kopolimera je takođe pomerena u odnosu na položaj traka u spektrima monomera (Slika 4.3a) ili umreživača (Slika 4.2c). Na osnovu pomeranja navedenih traka može se zaključiti da je moguća intramolekulska vodonična interakcija u kopolimeru između N-H grupe iz NIPAM-a i OH i C=O grupa iz MAA. U prilog konstataciji da N-H grupa iz NIPAM-a može učestvovati u vodoničnim interakcijama kao proton donorska grupa, ide i pomeranje apsorpcione amidne trake II. U kopolimeru i C=O grupa iz NIPAM-a može biti akceptor vodonika prilikom formiranja intramolekulskih interakcije po tipu vodonične veze.

Rezultati FTIR analize pokazuju da inkorporirani umreživač može graditi vodonične veze preko C=O i C-O-C grupe sa proton donorskim N-H grupama NIPAM-a (Šema 4.1).

Vezivanje monomera u reakciji polimerizacije je izvršeno raskidanjem dvostrukih C=C veza. Dokaz za to je odsustvo valencionih vibracija C=C veze i deformacionih vibracija vinilne grupe oba monomera [Farooqi i sar., 2015]. FTIR spektri sintetisanih kopolimera p(NIPAM/MAA) sa 2 i 3 mol% EGDM-a prikazani su u Prilogu 1. Spektri imaju iste apsorpcione trake kao i FTIR spektri kopolimera sa 5 i 10 mol% MAA (Slika 4.3b i c), ali postoji neznatna razlika u njihovom položaju.

Na FTIR spektru homopolimera p(NIPAM)-a koji je prikazan na Slici 4.4 u oblasti talasnih brojeva iznad 3000 cm^{-1} uočavaju se dve apsorpcione trake od valencionih vibracija N-H veze sa maksimumima na 3303 cm^{-1} (vodonično vezana amino grupa) i 3437 cm^{-1} (slobodna amino grupa) [Sun i sar., 2007].



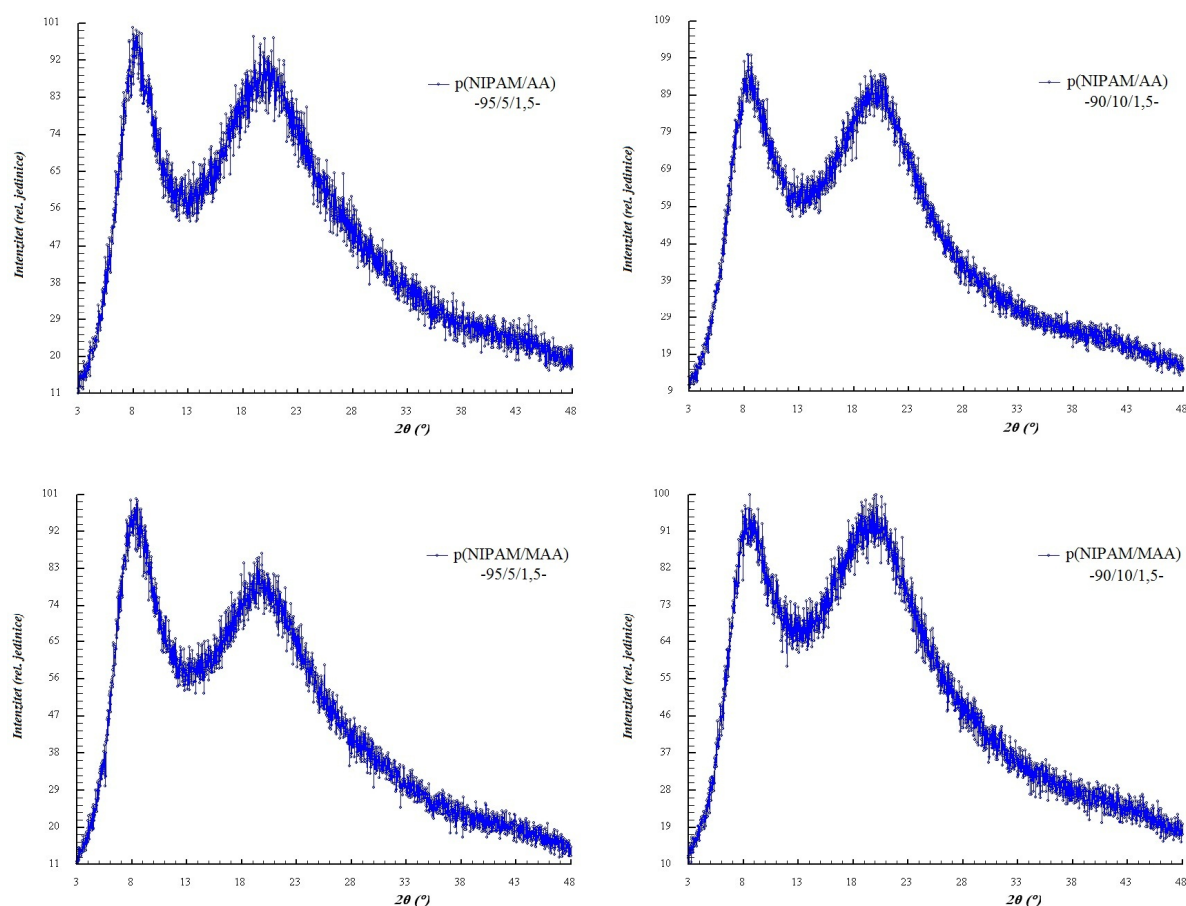
Slika 4.4 FTIR spektar p(NIPAM)-a

Nastajanje ove nove kompleksne trake kao i gubitak traka koje su rezultat vibriranja vinilne grupe ukazuje na nastajanje nove strukture homopolimerne prirode. U spektru homopolimera karakteristične apsorpcione trake su još i amidna traka I i II sa maksimumima na 1651 i 1546 cm^{-1} , redom [Pei i sar., 2004]. Centroidi amidnih traka u spektru p(NIPAM)-a su pomereni u poređenju sa trakama u FTIR spektru NIPAM-a (Slika 4.2a). Razlika u apsorpciji postoji i kod trake na 1720 cm^{-1} od keto grupe umreživača koja je pomeren za 3 jedinice ka manjim talasnim brojevima. Struktura hidrogela je verovatno stabilizovana vodoničnim vezama u kojima učestvuju NH i C=O grupe NIPAM-a i C=O grupa EGDM-a.

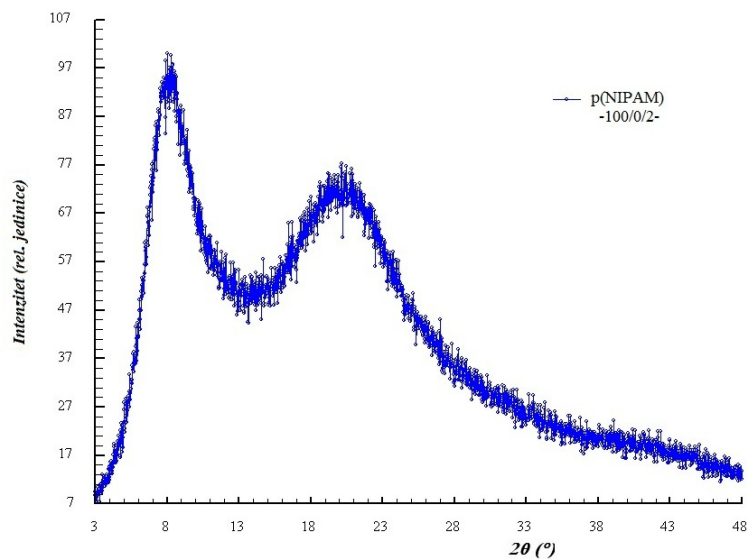
4.2.2 XRD analiza

Difrakcija X-zraka (XRD) predstavlja napredni i sofisticiran analitički metod za procenu hemijskog i strukturnog sastava polimernih materijala. Na osnovu izgleda i intenziteta difrakcionih pikova može se odrediti da li polimer ima amorfnu ili semikristaliničnu strukturu i koliki je stepen kristaliničnosti. XRD metoda pruža mogućnost određivanja stepena kristaliničnosti od kojeg zavise fizička i mehanička svojstva polimera [Chauhan i Chauhan, 2017; Guirguis i Moselhey, 2012].

XRD difraktogrami prahova kserogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) sa po 5 i 10 mol% komonomera AA, odnosno MAA dati su na Slici 4.5. Difraktogram homopolimera p(NIPAM)-a, Slika 4.6, je poslužio za uporednu analizu sa difraktogramima kopolimera.



Slika 4.5 XRD difraktogrami kserogelova: p(NIPAM/AA), uzorci 95/5/1,5 i 90/10/1,5, i p(NIPAM/MAA), uzorci 95/5/1,5 i 90/10/1,5



Slika 4.6 XRD difraktogram kserogela p(NIPAM)-a, 100/0/2

Na XRD difraktogramima svih analiziranih uzoraka (Slike 4.5 i 4.6) ne postoje jasno definisani, oštri difrakcioni pikovi, već široki pikovi koji ukazuju na amorfnu strukturu sintetisanih hidrogelova.

XRD difraktogrami kopolimera p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA), Slika 4.5, pokazuju velike sličnosti sa difraktogramom p(NIPAM)-a, Slika 4.6. Na svim difraktogramima hidrogelova javljaju se dva široka difrakciona pika: prvi uži na vrednostima ugla difrakcije 2θ 8-8,6° i drugi širi na vrednostima 19,7-20,2° (Tabela 4.1).

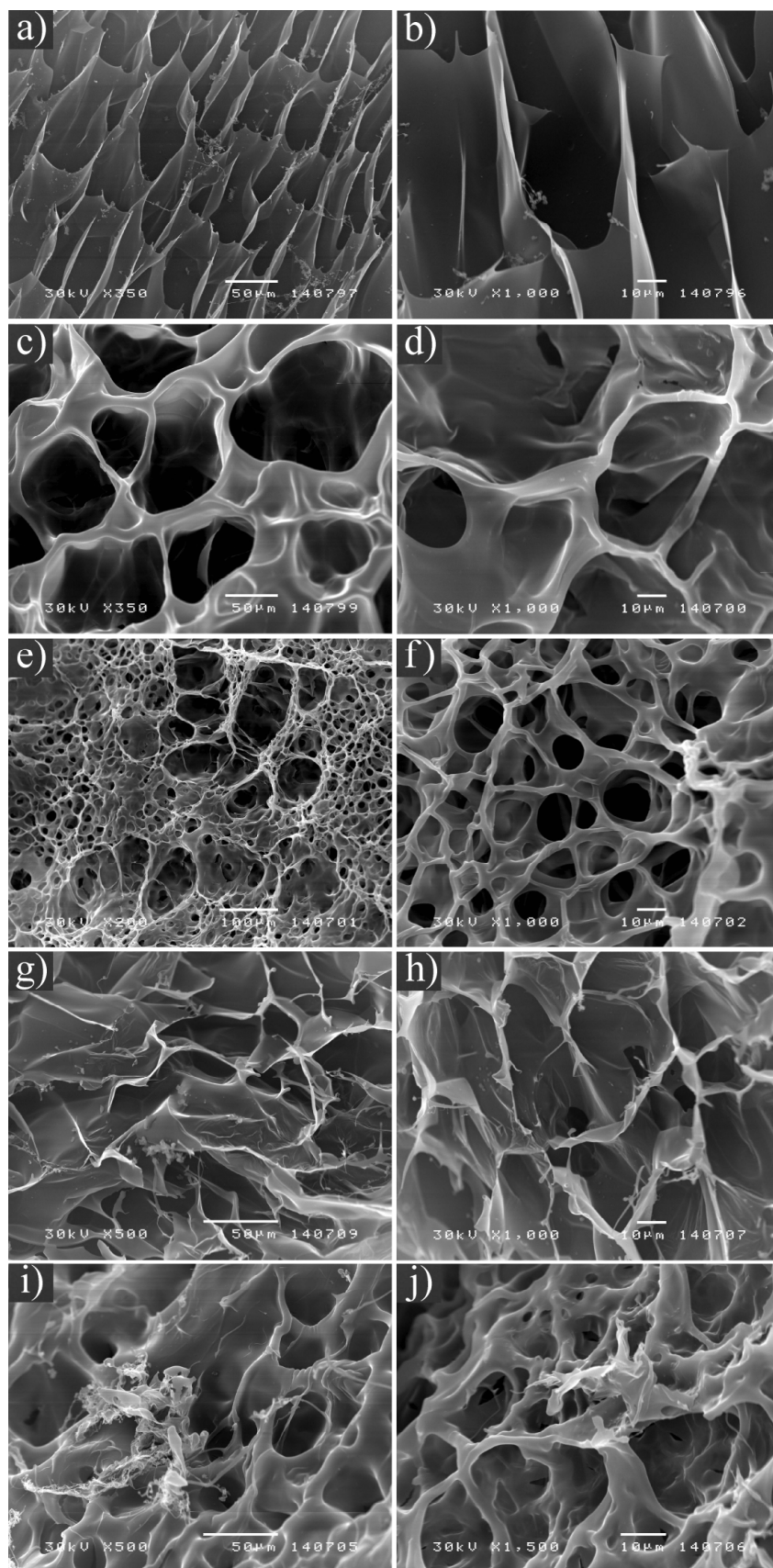
Tabela 4.1 Vrednosti ugla difrakcije analiziranih kserogelova

Hidrogel	Uzorak	2θ (°)	
		I pik	II pik
p(NIPAM/AA)	95/5/1,5	8,29	20,02
	90/10/1,5	8,39	19,87
p(NIPAM/MAA)	95/5/1,5	8,43	19,78
	90/10/1,5	8,64	19,80
p(NIPAM)	100/0/2	8,05	20,14

Pikovi ukazuju na prosečnu udaljenost između molekula u amorfnoj oblasti [Karanović, 1996; Milosavljević i sar., 2011]. Kod nasumično umreženog kopolimera poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko-N*-hidroksimetilakrilamid) autori navode da je uži difrakcioni pik na manjim vrednostima ugla difrakcije rezultat interpolimernih interakcija lanaca usled postojanja bočnih grupa, dok širi difrakcioni pik nastaje usled intermolekulskih interakcija [Liu i sar., 2004]. Rentgenskom difrakcionom analizom se uočava da je prvi uži pik kopolimera p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) pomeren ka većim vrednostima ugla difrakcije u odnosu na pik p(NIPAM)-a, dok je drugi širi pik pomeren ka manjim vrednostima ugla difrakcije. Difrakcioni pik na oko 20° je kod kopolimera sa 5 mol% AA, odnosno MAA, pored pomeranja i oštrije i intenzivniji u odnosu na pik p(NIPAM)-a. Izraženije sužavanje i povećanje intenziteta drugog difrakcionog pika javlja se na XRD difraktogramu oba kopolimera sa po 10 mol% komonomera AA, tj. MAA.

4.2.3 SEM analiza

Mikrostruktura liofilizovanih uzoraka p(NIPAM)-a i njegovih kopolimernih hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) data je SEM mikrografijama na Slici 4.7 pri različitim uvećanjima (od $\times 200$ do $\times 1500$). Hidrogelovi su pre liofilizacije nabubrela do stanja ravnoteže u destilovanoj vodi. Svi hidrogelovi u nabubrelom stanju pokazuju poroznu strukturu sa različitom veličinom i distribucijom pora, što ukazuje da nije ostvaren uniforman proces umreženja u samoj strukturi polimera (Slika 4.7). Homopolimer p(NIPAM) ima kompaktnu strukturu sa veličinom pora do 50 μm . Morfologiju i veličinu pora p(NIPAM)-a može odrediti temperatura procesa polimerizacije. Sintetisane hidrogelove na 60 °C u radu Ju i saradnika karakteriše heterogena unutrašnja mikrostruktura sastavljena od brojnih malih gel čestica submikrometerskih dimenzija. Autori smatraju da je kod sinteze ovih hidrogelova u dejonizovanoj vodi došlo do odvajanja faza i nastajanja mikrogelova, jer je temperatura bila značajno iznad LCST. S druge strane, hidrogelovi pripremljeni na 25 °C imaju homogeniju poroznu mikrostrukturu nalik na "saće" [Ju i sar., 2006]. Iako je sinteza p(NIPAM)-a prikazanog na Slici 4.7 i izvršena na 75-85 °C, to nije uzrokovalo odvajanje faze i nastajanja p(NIPAM)-a sa malim gel česticama. SEM mikrograf konvencionalnog p(NIPAM)-a u radu Liu i saradnika ukazuje da je homopolimer mikroporozne morfologije sa gustim zidovima [Liu i sar., 2017].



Slika 4.7 SEM mikrografije liofilizovanih uzoraka hidrogelova: p(NIPAM/AA) 95/5/1,5 (a i b) i 90/10/1,5 (c i d), p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5 (e i f) i 90/10/1,5 (g i h) i p(NIPAM) 100/0/2 (i i j)

Na SEM mikrografijama je dobijena poroznija struktura za kopolimere p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) u poređenju sa homopolimerom (Slika 4.7). Veličina pora je za kopolimere p(NIPAM/AA) sa 5 i 10 mol% AA do 150 μm , s tim da se izgled i distribucija pora znatno razlikuju. Elipsoidni oblik pora sa uniformnijim rasporedom javlja se na SEM mikrografu uzorka hidrogela p(NIPAM/AA) 95/5/1,5. Hidrogel p(NIPAM/AA) sa 10 mol% AA ima karakterističnu unutrašnju mikrostrukturu nalik na "saće". Polimerizacijom monomera NIPAM-a i AA u alkalnoj sredini postiže se znatno slabija struktura hidrogelova, veće poroznosti za razliku od konvencionalnih. Ovako sintetisani hidrogelovi imaju znatno proširenu mrežu zahvaljujući disocijaciji karboksilnih grupa (COO^-) AA i elektrostatičkom odbijanju istoimenih grupa u alkalnom kopolimerizacionom rastvaraču [Zhang i sar., 2002]. Hidrogelovi na bazi NIPAM-a i AA mogu biti umreženi mikrogelovima p(NIPAM/AA), na 60 °C, ali pokazuju heterogenu unutrašnju mikrostrukturu [Xia i sar., 2010]. U trodimenzionalnoj strukturi hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa 5 mol% MAA više su zastupljene pore u opsegu 5-30 μm . U sunderastoj strukturi javlja se i nekoliko pora dimenzija 50-150 μm , tako da je u slučaju uzorka hidrogela p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5 najizraženija neuniformnost procesa umrežavanja (Slika 4.7e). U radu Qi i saradnika porozna struktura hidrogela p(NIPAM/MAA) u nabubrelom stanju je regularna sa ujednačenijim rasporedom pora veličine $28,3 \pm 7,5 \mu\text{m}$ [Qi i sar., 2016]. Morfologija površinskih i unutrašnjih struktura nabubrelih hidrogelova je u funkciji sastava i svojstava bubrenja kopolimera. Veličina pora se kod nabubrelih hidrogelova p(NIPAM/AAD), gde AAD predstavlja akrilnu kiselinu i njene derivate (MAA, β -etil akrilna kiselina, β -propil akrilna kiselina), smanjuje sa povećanjem hidrofobnosti akrilne jedinice, jer dolazi do smanjenja stepena bubrenja [Gao i sar., 2013]. Uticaj hidrofobnosti je evidentan i kod sintetisanih hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA), Slika 4.7a-h, i stepen bubrenja se odražava na dimenzije pora. Poroznost i regularnost strukture hidrogela p(NIPAM/MAA) se može poboljšati postupkom hemijskog umrežavanja sa porogenom poput oligomera poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-hidroksietilakrilamida) sa MBA na temperaturi ispod LCST kopolimera [Constantin i sar., 2014]. Kopolimer p(NIPAM/MAA) sa 10 mol% MAA poseduje "iskidanu strukturu" poroznog karaktera sa srednjom veličinom pora oko 60 μm (Slika 4.6g i h). Ovakva morfologija hidrogela može biti posledica visokog ravnotežnog stepena bubrenja ili procesa liofilizacije [Panić, 2012].

Veličina pora sintetisanih hidrogelova u nabubrelom stanju je do 150 μm (Slika 4.7) što ih svrstava u grupu makroporoznih polimernih materijala [Ganji i sar., 2010; Park i sar., 2001].

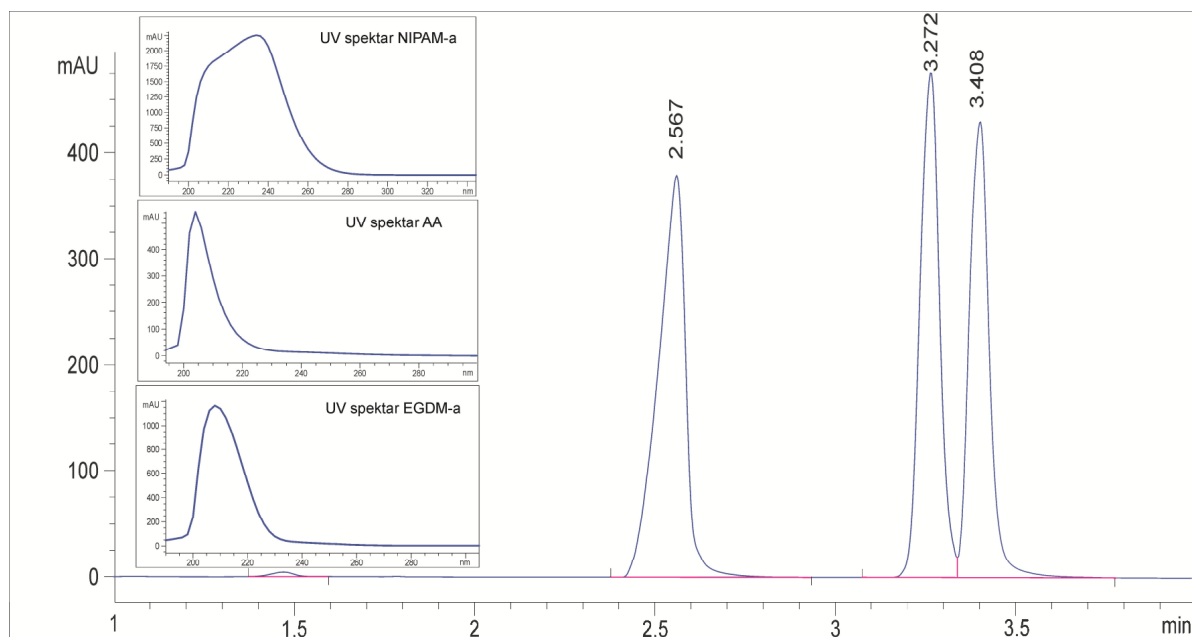
4.2.4 HPLC analiza rezidualnih reaktanata

Proces radikalne polimerizacije retko se odigrava do kraja, stoga sintetisani polimeri sadrže određenu količinu rezidualnih (neizreagovalih) reaktanata. U polimeru mogu biti prisutni i sporedni proizvodi procesa polimerizacije. Sadržaj rezidualnih reaktanata u polimeru zavisi od prirode i koncentracije reaktanata i uslova polimerizacije. Dugotrajno izlaganje čoveka monomerima u toku proizvodnje ili primene polimernih proizvoda može imati za posledicu kancerogene, teratogene, alergijske i iritacione efekte na organizam [Araújo i sar., 2002; Chien i sar., 2012; Pemberton i Lohmann, 2014]. Zato je potrebno tokom sinteze podesiti uslove polimerizacije tako da se dobiju manje količine rezidualnih reaktanata u konačnom proizvodu, ili pak naknadnim postupcima smanjiti njihovu količinu. Tehnike za smanjenje količine rezidualnih monomera mogu se podeliti na hemijske i fizičke. Kod hemijskih tehnika reaktanti reaguju i formiraju nove polimerne lance ili u reakciji grade novo jedinjenje manje toksičnosti u odnosu na polazna jedinjenja. Fizičkim metodama se zaostali reaktanti uklanjaju isparavanjem ili ekstrakcijom pogodnim rastvaračima (voda, metanol i aceton). Dozvoljeni sadržaj reaktanata zavisi od njihove primene. Akrilni polimeri nalaze primenu kod farmaceutskih, stomatoloških, higijenskih proizvoda i ambalaža za pakovanje hrane [Araújo i sar., 2002; Ilić-Stojanović i sar., 2012; Kabiri i sar., 2011b; Kostić i sar., 2011; Mohamed i sar., 2008; Pemberton i Lohmann, 2014].

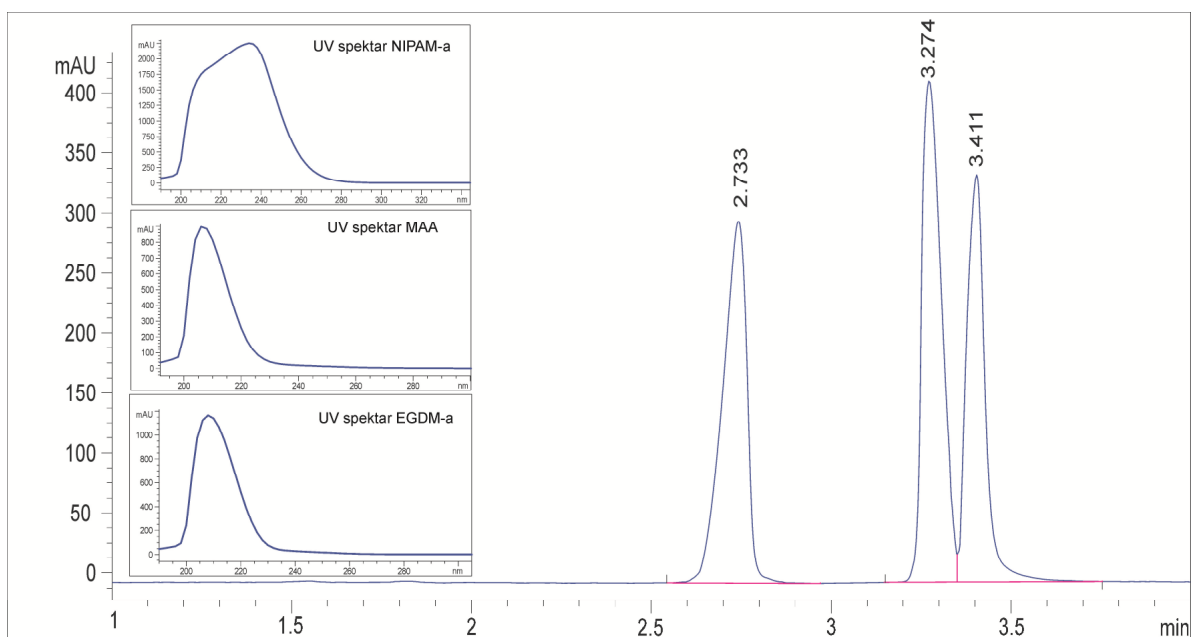
Detekcija zaostalih monomera i umreživača u sintetisanim polimerima može se izvršiti metodama tačne i gasne hromatografije (HPLC i GC) [Ayman, 2017; Ilić-Stojanović i sar., 2012; Vallo i sar., 1998]. Određivanje sadržaja reaktanata u ekstrahovanim rastvorima može poslužiti za procenu stepena konverzije polaznih jedinjenja.

Metanolni rastvori dobijeni ekstrakcijom hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) su analizirani na HPLC sistemu radi identifikacije rezidualnih reaktanata. Monomeri AA i MAA pokazuju maksimume apsorpcije zračenja iz UV oblasti na 205 nm, EGDM na 210 nm i NIPAM na 235 nm. Za ispitivanja je uzeta talasna dužina detekcije 210 nm. HPLC hromatogrami metanolnih ekstrakata kopolimera p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) prikazani su na Slikama 4.8 i 4.9, redom. Na hromatogramima su prikazani i odgovarajući UV spektri polaznih jedinjenja.

Na odabranim hromatografskim uslovima retenciona vremena za reaktante su iznosila: oko 3,270 min za NIPAM, 2,567 min za AA, 2,733 min za MAA i oko 3,410 min za EGDM.

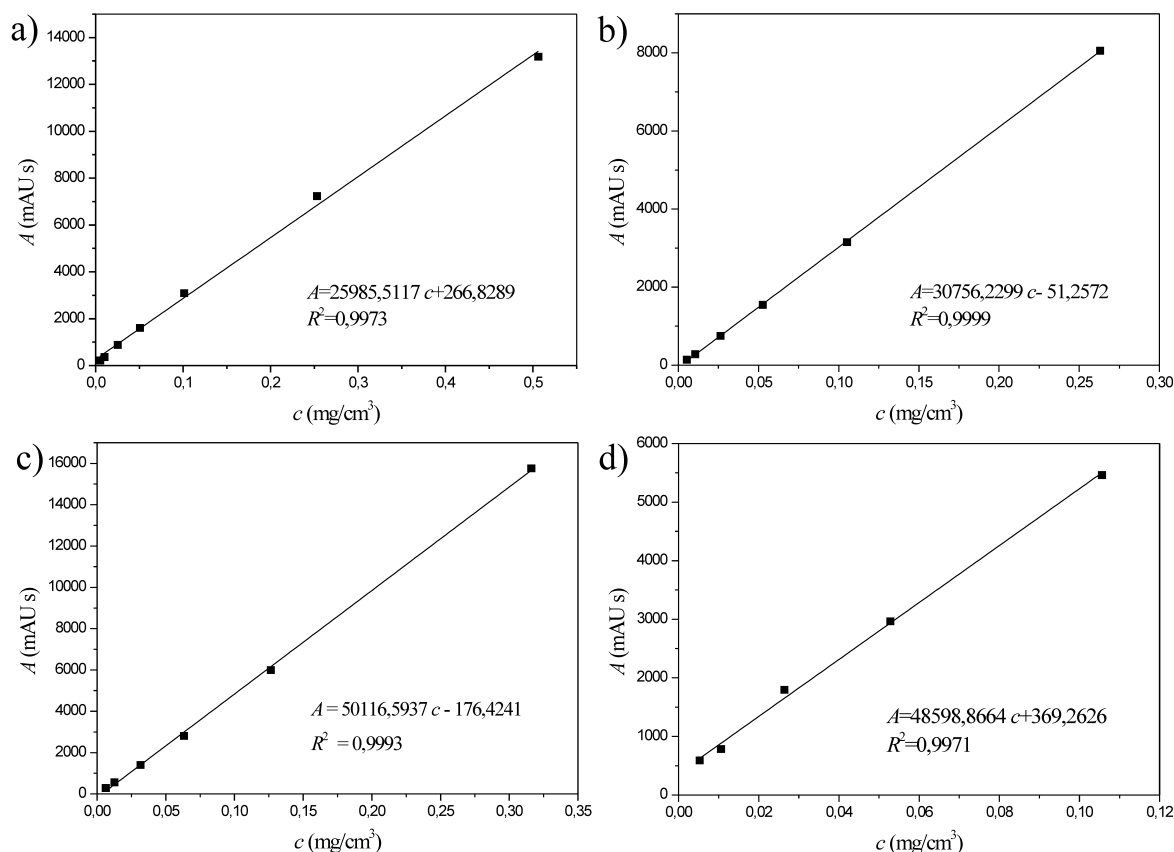


Slika 4.8 HPLC hromatogram metanolnog ekstrakta kopolimera p(NIPAM/AA) sa prikazom UV spektara reaktanata NIPAM-a, AA i EGDM-a



Slika 4.9 HPLC hromatogram metanolnog ekstrakta kopolimera p(NIPAM/MAA) sa prikazom UV spektara reaktanata NIPAM-a, MAA i EGDM-a

Na osnovu pripremljenih poznatih koncentracija reaktanata konstruisane su kalibracione krive i prikazane na Slici 4.10 sa jednačinama prave i korelacionim koeficijentima. U jednačinama prave A je površina pika (mAU·s), a c koncentracija reaktanta (mg/cm^3).



Slika 4.10 Kalibracione krive NIPAM-a (a), AA (b), MAA (c) i EGDM-a (d)

Količine monomera NIPAM-a, AA, MAA i umreživača EGDM-a koje nisu izreagovale u reakcijama kopolimerizacije u odnosu na ukupnu masu sintetisanih hidrogelova (mg/g) date su u Tabeli 4.2. Takođe su izračunati i procentualni udeli reaktanata u odnosu na početnu masu u reakcionoj smeši (mas%).

Na osnovu vrednosti količine i procentualnog udela reaktanata u metanolnim rastvorima (Tabela 4.2) zaključuje se da su monomeri i umreživač u procesu kopolimerizacije skoro u potpunosti izreagovali i nagradili hidrogelove p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA). Visok stepen konverzije reaktanata omogućava primenu ovih materijala za izradu farmaceutskih i medicinskih proizvoda.

Najveći sadržaji zaostalih monomera u odnosu na ukupne mase sintetisanih kopolimera su dobijeni za NIPAM i to u opsegu 1,206-5,321 mg/g, što se može povezati sa količinama koje su unete u reakcione smeše, po 500 mg. Veoma važno je napomenuti da količina zaostalog reaktanata računata u masenim procentima ne prelazi vrednost 1%, tačnije maksimalna vrednost je 0,604 mas%, što je u prihvatljivim granicama.

Tabela 4.2 Količine rezidualnih reaktanata u odnosu na ukupnu masu sintetisanih kopolimera (mg/g) i u odnosu na početnu masu u reakcionoj smeši (mas%)

Mase neizreagovalih reaktanata u odnosu na ukupnu masu kserogela (mg/g)						
EGDM (mol%)	AA (mol%)					
	5			10		
	NIPAM	AA	EGDM	NIPAM	AA	EGDM
1	1,206	0,056	0,042	-	-	-
1,5	2,057	0,101	0,128	1,937	0,103	0,101
2	2,112	0,112	0,134	3,364	0,178	0,095
3	5,321	0,175	0,192	1,511	0,065	0,072
EGDM (mol%)	MAA (mol%)					
	5			10		
	NIPAM	MAA	EGDM	NIPAM	MAA	EGDM
1,5	3,737	0,167	0,133	5,085	0,228	0,172
2	3,082	0,201	0,156	1,862	0,341	0,085
3	3,093	0,186	0,219	2,261	0,209	0,138
Mase neizreagovalih reaktanata u odnosu na početnu količinu u reakcionoj smeši (mas%)						
EGDM (mol%)	AA (mol%)					
	5			10		
	NIPAM	AA	EGDM	NIPAM	AA	EGDM
1	0,127	0,185	0,240	-	-	-
1,5	0,218	0,336	0,492	0,212	0,175	0,382
2	0,226	0,376	0,389	0,371	0,305	0,272
3	0,578	0,597	0,378	0,169	0,114	0,140
EGDM (mol%)	MAA (mol%)					
	5			10		
	NIPAM	MAA	EGDM	NIPAM	MAA	EGDM
1,5	0,399	0,468	0,469	0,563	0,332	0,604
2	0,332	0,570	0,417	0,208	0,501	0,226
3	0,340	0,537	0,398	0,258	0,313	0,249

Kod akrilnih superapsorbentnih hidrogelova moguće je iskoristiti makromonomer nejonske prirode poli(etilen glikol) metiletar metakrilat (PEG.MEMA) za uklanjanje i smanjenje rezidualnog reaktanta. Inkorporiranjem makromonomera, smanjuje se temperatura prelaska u staklasto stanje polimernog gela, tako da tokom faze konvencionalnog sušenja (70-110 °C) superapsorbentni hidrogel prelazi iz staklastog u gumoliko stanje i dolazi do uklanjanja neproreagovalog monomera AA.

Visoke koncentracije makromonomera tokom sinteze hidrogela na bazi neutralizovane AA imaju negativne efekte na njegovu apsorpcionu moć [Kabiri i sar., 2011b]. Strategija sinteze hidrogelova baziranih na AA sa dvostepenom inicijacijom sa APS i 4,4'-azobis(4-cijanopentanoinskom kiselinom) uzrokuje smanjenje sadržaja rezidualnog monomera do malih koncentracija (212 ± 6 ppm) [Kabiri i sar., 2011c].

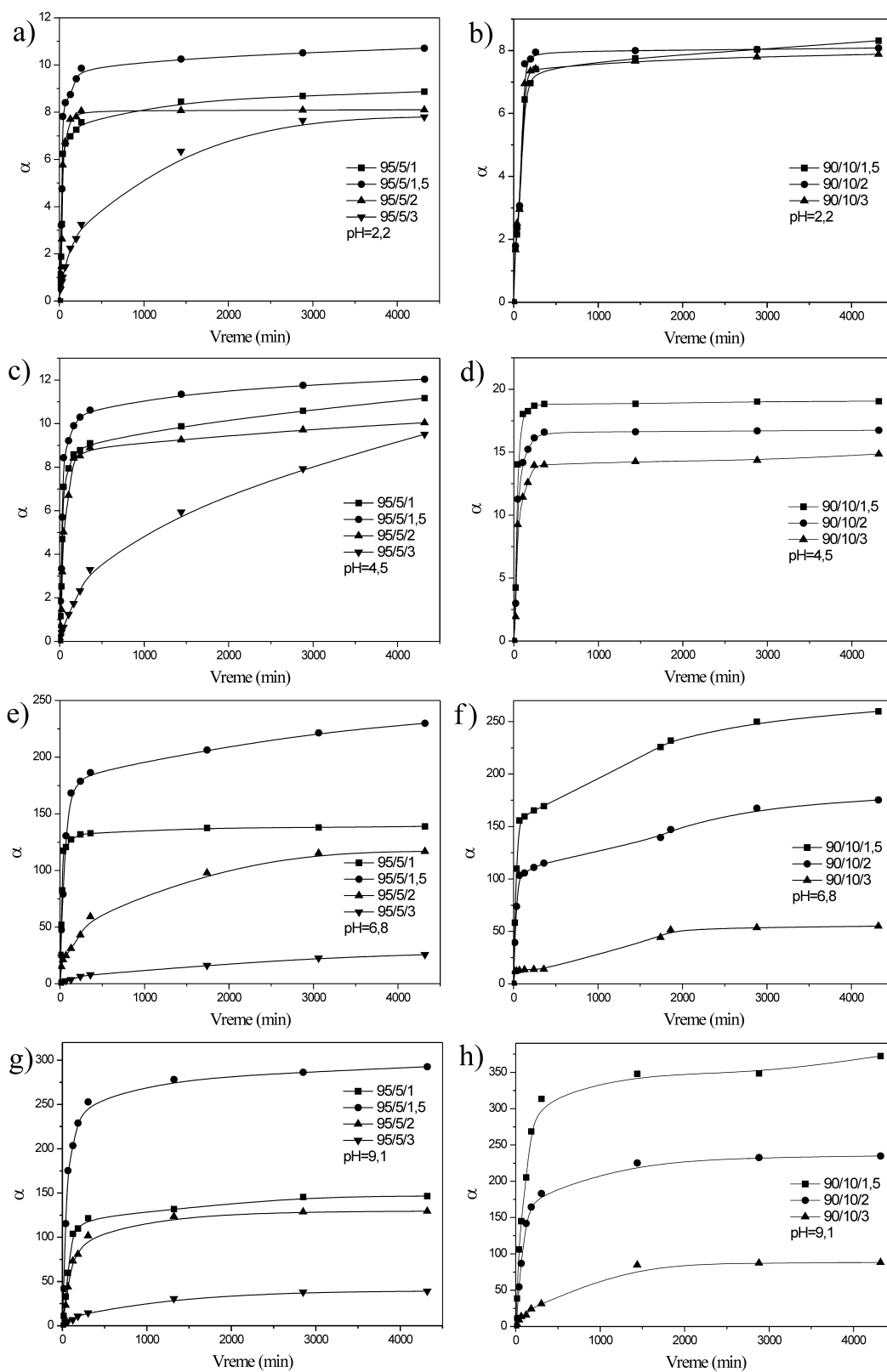
4.2.5 Bubrenje hidrogelova

4.2.5.1 Uticaj sadržaja umreživača, monomera, pH vrednosti i temperature na bubrenje hidrogelova

Bubrenje je svojstvo hidrogelova koje zavisi od sastava polimera (vrste monomera, stepena umreženja i koncentracije umreživača) i medijuma za bubrenje (pH vrednosti, temperature, jonske jačine). Bubrenje određuje i primenu ovih polimernih materijala u sistemima za isporuku lekovite supstance, uklanjanje zagađivača ili pak kao superapsorpcionih materijala. Stepenn bubrenja je određen gravimetrijskim putem i izračunat primenom jednačina 2.1 i 2.2. Zavisnosti stepena bubrenja serije hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA), α , od vremena pri različitim pH vrednostima (2,2, 4,5, 6,8 i 9,1) na temperaturi 25 °C prikazane su na Slikama 4.11 i 4.13, redom.

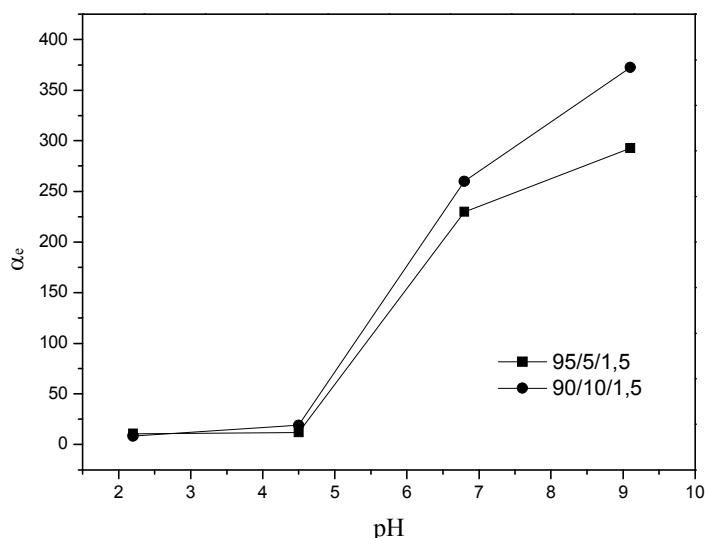
Stepenn bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) intezivno raste do 300 min. Ravnotežno bubrenje kod nekih uzoraka se postiže tek za 2 dana (Slika 4.11). Najveći stepenn bubrenja na svim ispitivanim pH vrednostima pokazuje uzorak p(NIPAM/AA) sa 1,5 mol% EGDM-a (95/5/1,5 i 90/10/1,5). Stepenn umreženja utiče na stepenn bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) i sa povećanjem koncentracije umreživača smanjuje se ravnotežni stepenn bubrenja hidrogelova (α_e). Pri većim koncentracijama umreživača nastaje kompaktnija polimerna mreža sa fiksiranim lancima. Manje je rastojanje između čvorova mreže kao i unutrašnja slobodna zapremina koju može ispuniti voda prilikom procesa bubrenja. Sa druge strane, u sintetisanim hidrogelovima sa manjim koncentracijama umreživača dobija se struktura sa fleksibilnijim polimernim lancima i većim rastojanjem između čvorova mreže, koja omogućava veći kapacitet apsorpcije vode ili nekog rastvarača.

Uzorak hidrogela p(NIPAM/AA) 95/5/1 ima manje stepene bubrenja od uzorka hidrogela 95/5/1,5 na svim pH vrednostima. Kod hidrogela p(NIPAM/AA) sa 1 mol% EGDM-a dolazi do nedovoljnog umrežavanja (relativno mala gustina umreženja) usled male koncentracije umreživača.



Slika 4.11 Zavisnost stepena bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) sa 5 i 10 mol% AA od vremena u rastvorima različitih pH vrednosti: 2,2 (a i b), 4,5 (c i d), 6,8 (e i f) i 9,1 (g i h) na 25 °C

Vrednosti ravnotežnih stepena bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) sa 5 i 10 mol% AA u funkciji pH vrednosti rastvora na 25 °C prikazane su na Slici 4.12.



Slika 4.12 Uticaj sadržaja AA i pH vrednosti na ravnotežno bubrenje hidrogelova p(NIPAM/AA) na 25 °C

Hidrogelovi p(NIPAM/AA) imaju znatno veće stepene bubrenja u rastvorima pH vrednosti 6,8 i 9,1 i temperaturi 25°C (reda veličine od 229,9 do 372,4). Pored toga evidentno je da veći sadržaj AA doprinosi povećanju apsorpcionog kapaciteta hidrogelova p(NIPAM/AA), izuzev u rastvoru pH vrednosti 2,2. Pri ovoj pH vrednosti veća inkorporirana količina AA u kopolimeru p(NIPAM/AA) nema uticaja na bubrenje hidrogelova, jer su karboksilne grupe u nejonizovanom stanju (pKa vrednost AA za karboksilnu grupu je 4,25) [Pomogailo i sar., 2010].

Male vrednosti stepena bubrenja u kiseljoj sredini (Slika 4.12) su verovatno posledica nastajanja vodoničnih veza između polimernih lanaca pri čemu se uspostavlja hidrofobnija i kompaktnija struktura hidrogela p(NIPAM/AA). Bubrenje hidrogelova p(NIPAM/AA) na pH 2,2 je rezultat elektrostatičkog odbijanja protonovanih amino grupa (NH_2^+). Povećanje pH vrednosti uzrokuje porast broja jonizovanih grupa (COO^-) i širenje polimerne mreže usled elektrostatičkog odbijanja između jonizovanih karboksilnih grupa polimernih lanaca [Zhang i sar., 2002]. Za veći stepen bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) u rastvoru pH vrednosti 4,5 odgovorna je jonizacija karboksilnih grupa i raskidanje vodoničnih veza. Jonizacija i širenje polimerne mreže, a samim tim povećanje kapaciteta bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) je znatno izraženije u rastvoru čija je pH vrednost 9,1.

U radu Pei i saradnika kopolimeri p(NIPAM/AA) sa sadržajem AA 3,72 i 9,59 mol% imaju znatno manje stepene bubrenja u rastvoru čija je pH vrednost 7 ($\alpha_e \approx 22$ za uzorak sa molskim odnosom NIPAM:AA 96,28:3,72 i $\alpha_e \approx 28$ za uzorak sa molskim odnosom 90,41:9,59) [Pei i sar., 2004].

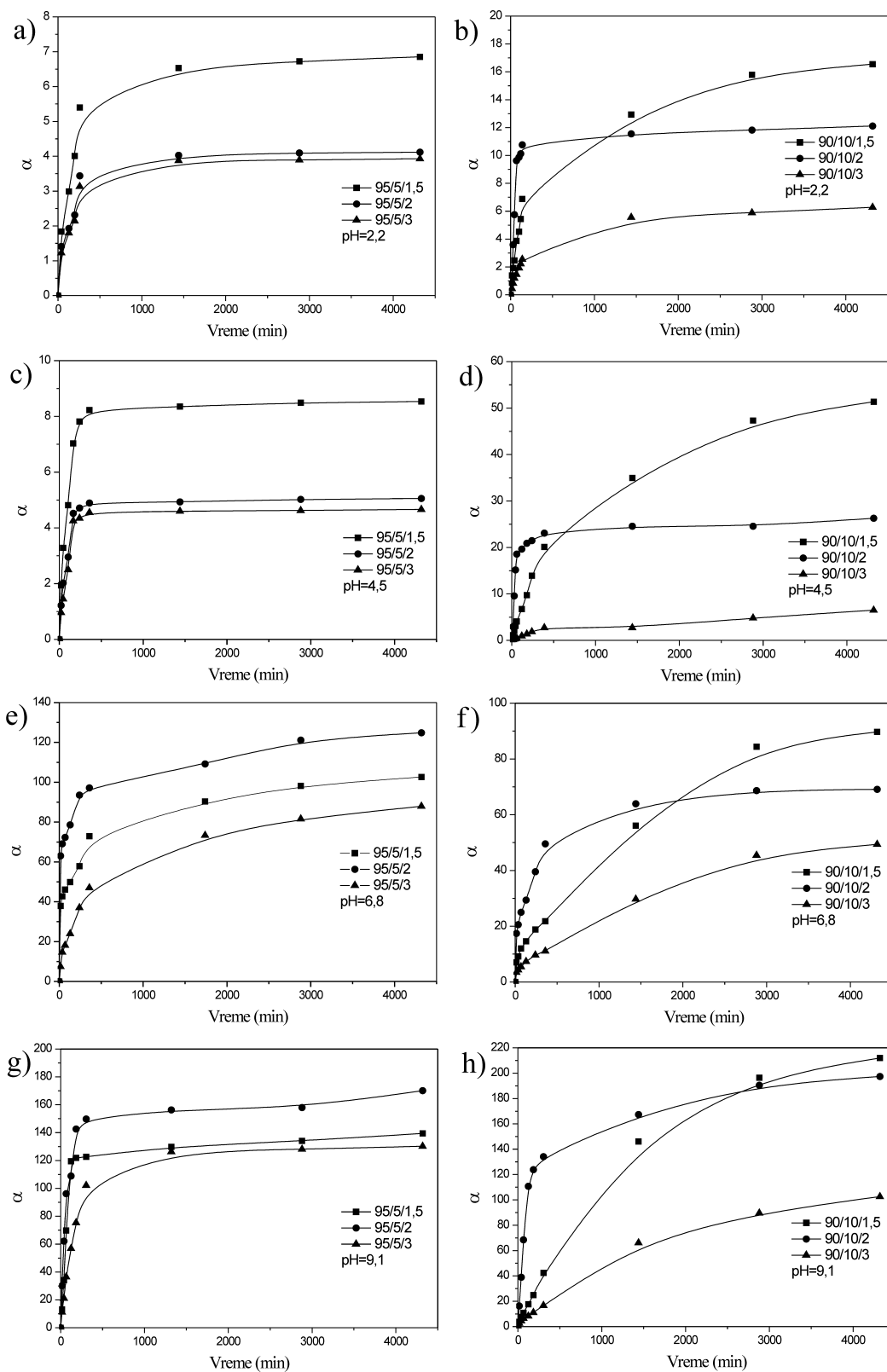
Kapaciteti apsorpcije hidrogelova p(NIPAM/AA) sintetisanih radikalnom polimerizacijom u neutralnoj i baznoj sredini u ultračistoj vodi na sobnoj temperaturi su veoma visoki čak do 650 [Zhang i sar., 2002]. Rezultati bubrenja (Slike 4.11 i 4.12) ukazuju da se sintetisani hidrogelovi p(NIPAM/AA) mogu klasifikovati kao superapsorbentni polimeri [Buchholz i Graham, 1998; Zohuriaan-Mehr i Kabiri, 2008].

U Prilogu 2 data je promena stepena bubrenja serije hidrogelova p(NIPAM/AA) u sredinama sa različitim pH vrednostima (2,2, 4,5, 6,8 i 9,1) na 37 °C, dok su vrednosti ravnotežnih stepena bubrenja date u Tabeli 4.3.

Tabela 4.3 Ravnotežni stepeni bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) sa 5 i 10 mol% AA u rastvorima različitih pH vrednosti na 37 °C

Uzorak	α_e			
	pH=2,2	pH=4,5	pH=6,8	pH=9,1
95/5/1	3,410	7,673	24,989	96,406
95/5/1,5	3,762	10,212	51,743	179,000
95/5/2	2,523	4,222	8,267	31,241
95/5/3	0,678	1,133	2,966	9,550
90/10/1,5	2,507	15,870	30,988	214,125
90/10/2	2,303	10,243	22,353	100,690
90/10/3	1,780	8,281	8,516	16,409

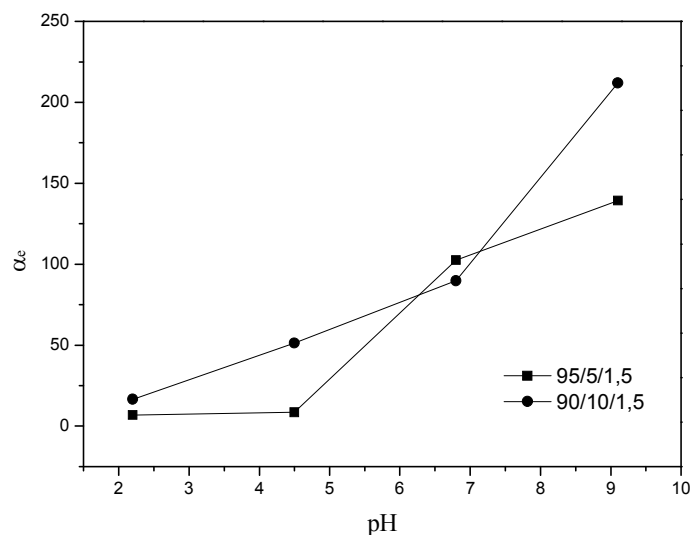
Hidrogelovi su i na temperaturi 37 °C osetljivi na promene pH vrednosti (Tabela 4.3), s tim da su vrednosti ravnotežnih stepena bubrenja niže nego na 25 °C (Slika 4.11). Uočava se da su pri pH vrednosti 9,1 dobijene visoke vrednosti ravnotežnih stepena bubrenja. U hidrogelovima p(NIPAM/AA) na 37 °C bubrenje određuju odbojne elektrostatičke sile između karboksilatnih anjona i hidrofobne intramolekulske interakcije [Kalagasidis-Krušić, 2006].



Slika 4.13 Zavisnost stepena bubrenje hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa 5 i 10 mol% MAA od vremena u rastvorima različitih pH vrednosti: 2,2 (a i b), 4,5 (c i d), 6,8 (e i f) i 9,1 (g i h) na 25 °C

Stepen bubrenja hidrogelova p(NIPAM/MAA) je obrnuto proporcionalan koncentraciji umreživača EGDM-a. Hidrogele sa većim sadržajem umreživača karakteriše gušća polimerna mreža sa manjim kapacitetom apsorpcije vodenih rastvora različitih pH vrednosti i obratno manji sadržaj EGDM-a uzrokuje veći kapacitet apsorpcije. Izuzetak je serija hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa 5 mol% MAA, gde u vodenom rastvoru pH vrednosti 6,8 i 9,1 hidrogel sa 2 mol% EGDM-a ima veći ravnotežni kapacitet bubrenja od hidrogela sa 1,5 mol% umreživača (Slika 4.13e i g).

Na Slici 4.14 prikazane su zavisnosti ravnotežnih stepena bubrenja hidrogelova p(NIPAM/MAA) od sadržaja komonomera MAA i ispitivanih pH vrednosti medijuma za bubrenje na 25 °C.



Slika 4.14 Uticaj sadržaja komonomera MAA i pH vrednosti na ravnotežno bubrenje hidrogelova p(NIPAM/MAA) na 25 °C

Zapaženo je da pH vrednost i sadržaj hidrofilnog komonomera MAA imaju značajan uticaj na proces bubrenja hidrogelova p(NIPAM/MAA). U kiselj sredini (pH 2,2 i 4,5) postignuti su manji ravnotežni stepeni bubrenja, pri čemu je apsorpcija vodenog rastvora u funkciji sadržaja komonomera. Ibarra-Montaño i saradnici navode da je pKa vrednost kisele grupe MAA 4,462, a Pomogailo i saradnici 4,660 [Ibarra-Montaño i sar., 2015; Pomogailo i sar., 2010]. Visoka apsorpciona sposobnost hidrogela p(NIPAM/MAA) sa 10 mol% MAA u poređenju sa hidrogelom sa 5 mol% MAA u medijumu pH vrednosti 4,5 (Slika 4.14) se objašnjava većom koncentracijom jonizovanih karboksilnih grupa na polimernim lancima koja dovodi do većeg rastojanja između čvorova mreže i povećanja zapremine.

Javlja se rast ravnotežnog stepena bubrenja kod obe serije hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa povećanjem pH vrednosti vodenog medijuma. Maksimalni kapacitet apsorpcije od sintetisanih hidrogelova na bazi NIPAM-a i MAA postigao je uzorak sa 10 mol% AA i 1,5 mol% EGDM-a u rastvoru pH vrednosti 9,1 (1 g gela apsorbuje 212,025 g vode). Hidrogelovi sa MAA mogu naći primenu kao superapsorpcioni materijali. Hidrogel p(NIPAM/MAA) sintetisan u radu Brazel i Peppas-a slobodnom radikalnom polimerizacijom u rastvoru sa molskim udelom NIPAM-a 88% i EGDM-om kao umreživačem je ispitan na promene temperature i pH vrednosti. Hidrogel je u dejonizovanoj vodi postigao najveći zapreminski stepen bubrenja oko 20 [Brazel i Peppas, 1996].

U Prilogu 2 prikazane su promene stepena bubrenja serije hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa promenom vremena u različitim pH medijumima (2,2, 4,5, 6,8 i 9,1) na temperaturi 37 °C. Kopolimeri p(NIPAM/MAA) za razliku od kopolimera p(NIPAM/AA) imaju drugačije ponašanje na svim ispitivanim pH vrednostima na 37 °C u zavisnosti od sadržaja komonomera, stoga su u Tabeli 4.4 dati ravnotežni stepeni bubrenja svih uzoraka.

Tabela 4.4 Ravnotežni stepeni bubrenja hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa 5 i 10 mol% MAA u rastvorima različitih pH vrednosti na 37 °C

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

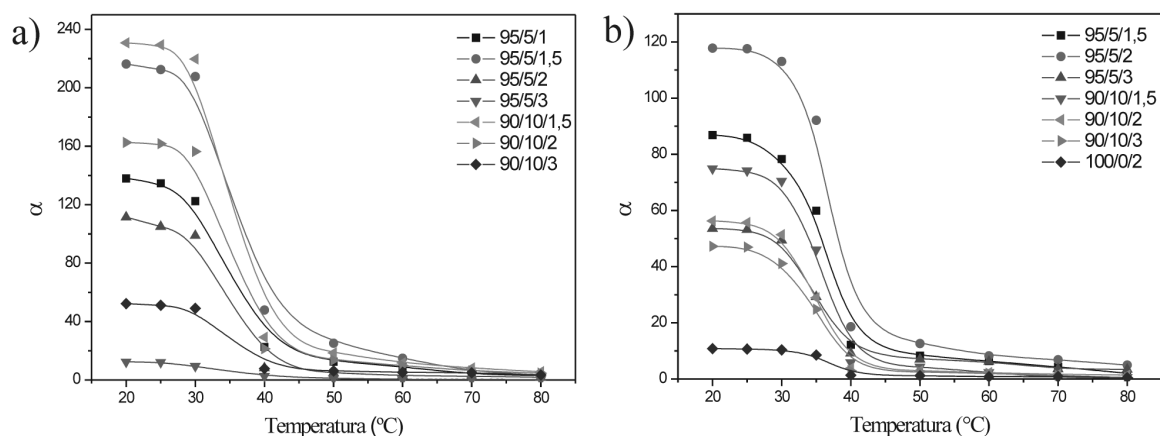
Iz Tabele 4.4 se zaključuje da su hidrogelovi p(NIPAM/MAA) pH-osetljivi na povišenoj temperaturi od 37 °C i da imaju manje ravnotežne stepene bubrenja u odnosu na dostignute vrednosti bubrenja na 25 °C. Na 37 °C povećanje sadržaja MAA ima antagonistički efekat na apsorpciju vodenog medijuma. Antić i saradnici objašnjavaju da smanjenje stepena bubrenja hidrogelova poli(*N*-izopropilakrilamid-*ko*-itakonska kiselina), p(NIPAM/IA), u dejonizovanoj vodi sa povećanjem udela itakonske kiseline u kopolimeru je rezultat formiranja intermolekulskih vodoničnih interakcija. Ove interakcije dovode do povećanja ukupne gustine umreženja hidrogela [Antić i sar., 2015].

Dodatna metil grupa u strukturi anjonskog komonomera doprinosi većoj hidrofobnosti sintetisanih kopolimera p(NIPAM/MAA) i smanjenju kapaciteta bubrenja u odnosu na kopolimere p(NIPAM/AA), što je u skladu sa ispitivanjima drugih autora [Gao i sar., 2013]. Kao i kod hidrogelova p(NIPAM/AA), neki uzorci hidrogelova p(NIPAM/MAA) dostižu ravnotežna bubrenja tek za 2 dana, prvenstveno iz serije sa 10 mol% MAA (Slika 4.13b, d, f i h).

4.2.5.2 Uticaj temperature na bubrenje hidrogelova

Osetljivost hidrogelova p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) na promene temperature u opsegu od 20 do 80 °C u rastvoru pH vrednosti 6 prikazana je na Slici 4.15.

Kopolimerni hidrogelovi p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) reaguju na promenu temperature u vodenom medijumu obrazovanjem ili disocijacijom vodoničnih veza sa molekulima vode. U građenju vodoničnih veza učestvuju funkcionalne grupe: karbonilna, karboksilna i amino [Chen i sar., 2014; Sun i sar., 2011].



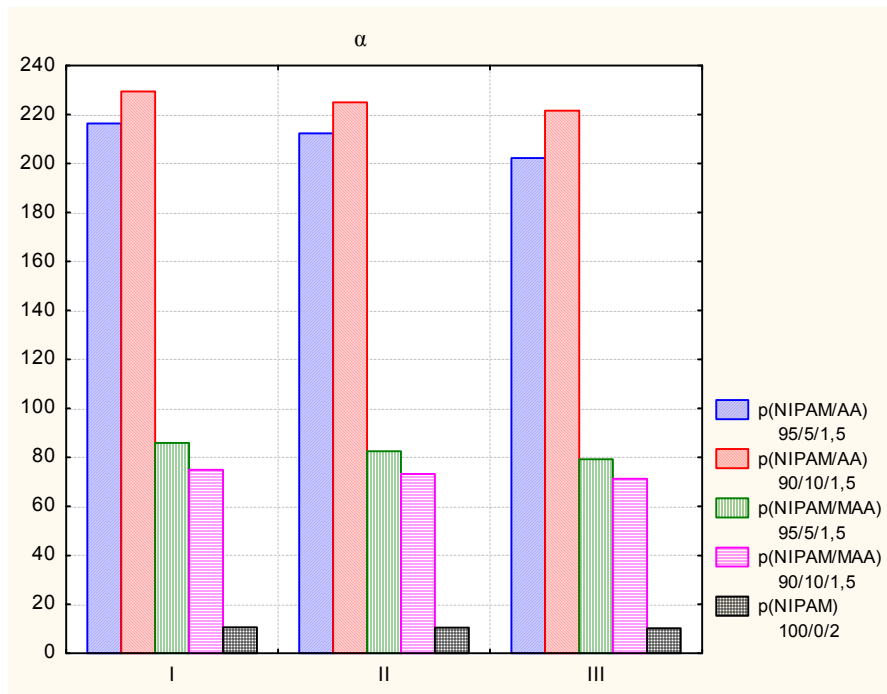
Slika 4.15 Zavisnost stepena bubrenja hidrogelova: p(NIPAM/AA) (a), p(NIPAM/MAA) (b) i p(NIPAM) (b) od temperature u rastvoru pH 6

Na Slici 4.15 se može videti da temperatura ima antagonistički efekat na stepen bubrenja svih hidrogelova u ispitivanom opsegu. Povišenjem temperature iznad 30 °C dolazi do značajnog smanjenja stepena bubrenja, tako da se hidrogelovi mogu svrstati u grupu negativno temperaturno-osetljivih. Na temperaturama ispod VPTT u hidrogelovima dolazi do hidratacije bočnih grupa tj. ostvarivanja intermolekulskih vodoničnih interakcija sa molekulima vode.

Na temperaturama iznad faznog prelaza se raskidaju vodonične veze sa molekulima vode i postaju dominantnije hidrofobne interakcije između bočnih grupa polimerne mreže, stoga dolazi do kontrahovanja kopolimera i izbacivanja vode iz njegove strukture [Zhang i sar., 2002]. Porast pH vrednosti dovodi do većeg stepena jonizacije AA, što se odražava na temperaturu faznog prelaza koja se pomera ka višim vrednostima [Maeda i sar., 2004]. Hidrofilni anjonski komonomeri AA i MAA omogućavaju kopolimerima p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) veće stepene bubrenja u odnosu na homopolimerni hidrogel p(NIPAM).

4.2.5.3 Ispitivanje reverzibilnosti bubrenja hidrogelova

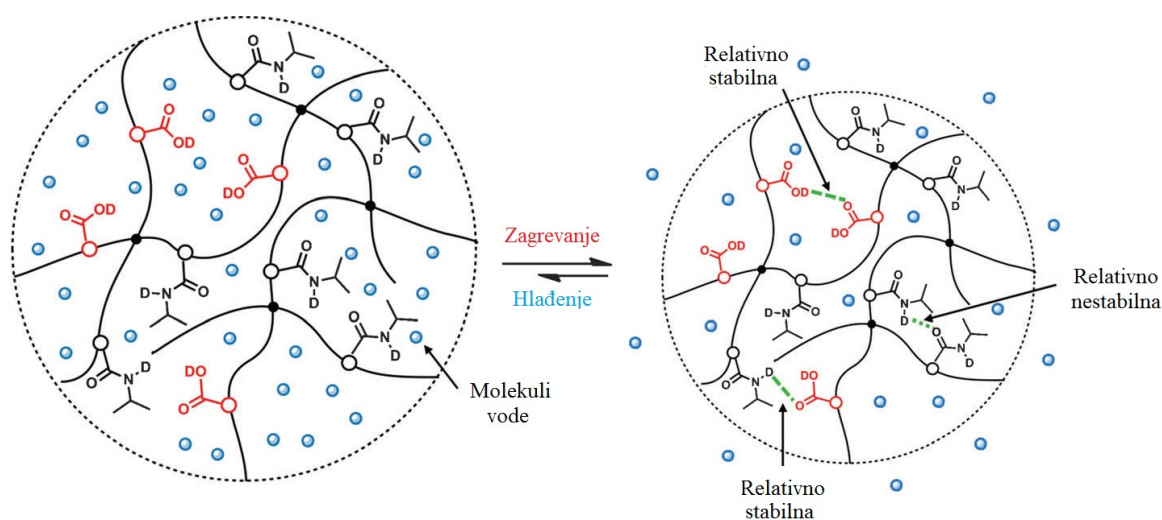
Za ispitivanje reverzibilnosti odabrani su pojedini uzorci kopolimernih hidrogelova p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM). Hidrogelovi su podvrgnuti kroz 3 ciklusa naizmeničnog bubrenja i kontrahovanja u rastvoru pH vrednosti 6, variranjem temperature od 25 do 70 °C. Na ovaj način je određena i mogućnost ponovne primene sintetisanih hidrogelova. Na Slici 4.16 prikazani su rezultati ispitivanja koji predstavljaju ravnotežne stepene bubrenja uzoraka hidrogelova p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) u rastvoru pH 6 na 25 °C u svakom ciklusu naizmeničnog bubrenje i kontrahovanja.



Slika 4.16 Reverzibilnost bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) sa promenom temperature od 25 do 70 °C kroz 3 ciklusa naizmeničnog bubrenja i kontrahovanja

Hidrogelovi u nabubreloj stanju na 25 °C imaju meku, prozirnu strukturu, a povišenjem temperature iznad faznog prelaza dobijaju belu čvrstu konzistenciju. U II ciklusu bubrenja javlja se smanjenje stepena bubrenja ispitivanih hidrogelova u procentualnom opsegu od 1,014 do 3,685%. Ovakav trend smanjenja kapaciteta apsorpcije rastvora nastavlja se i u III ciklusu, s tim da su stepeni bubrenja hidrogelova na 25 °C manji u odnosu na I ciklus za 3,474 do 8,360%. Evidentno je da hidrogelovi p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) pri ponovnom ciklusu bubrenja postižu i dalje izuzetno visoke apsorpcione kapacitete rastvora. U radu Cai i saradnika u II i III ciklusu bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM) dolazi do opadanja kapaciteta apsorpcije vode [Cai i sar., 2001]. Sun i saradnici su ispitivali kako utiče proces hlađenja i zagrevanja na zapreminski fazni prelaz hidrogela p(NIPAM/AA) [Sun i sar., 2011]. Autori su primenom različitih tehnika došli do zaključka da se pri ponovnom ciklusu bubrenja ne može potpuno povratiti zapreminski fazni prelaz hidrogela p(NIPAM/AA). Zagrevanjem se molekuli vode izbacuju iz polimerne mreže zahvaljujući obrazovanju najpre stabilnih unutrašnjih vodoničnih veza između strukturnih jedinica AA, a posle i raskidanjem vodoničnih veza između strukturnih jedinica NIPAM-a i molekula vode i uspostavljanjem vodoničnih veza unutar NIPAM-ske jedinice hidrogela. Hlađenjem dolazi do bubrenja hidrogelova usled hidratacije hidrofobnih grupa NIPAM-ske jedinice. Nastale jake intramolekulske vodonične veze AA ne dozvoljavaju potpuno bubrenje hidrogelova p(NIPAM/AA).

Na Slici 4.17 ilustrovana je struktura hidrogelova p(NIPAM/AA) sa obrazovanim vodoničnim vezama tokom procesa zagrevanja i hlađenja [Sun i sar., 2011].

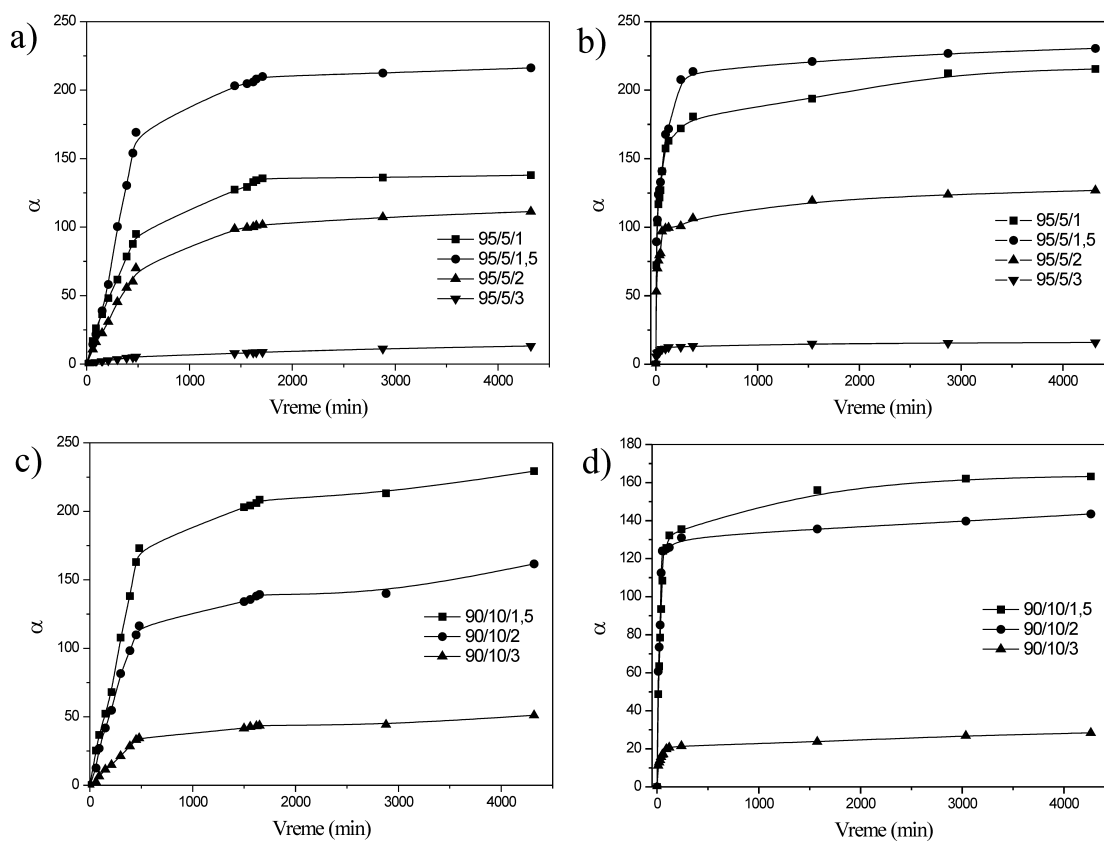


Slika 4.17 Prikaz strukture hidrogela p(NIPAM/AA) sa prisutnim vodoničnim vezama tokom hlađenja i zagrevanja [Sun i sar., 2011]

4.2.5.4 Uticaj procesa liofilizacije na bubrenje hidrogelova

Uzorci serije hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) pre i posle liofilizacije su uronjeni u rastvore pH vrednosti 6 na temperaturi 25 °C pri čemu je praćen proces bubrenja u toku 72 h (Slike 4.18 i 4.19).

Uzorci kopolimera p(NIPAM/AA) nakon liofilizacije postižu znatno veće stepene bubrenja u intervalu od 240 min (Slika 4.18b i d), nego kod neliofilizovanih uzoraka (Slika 4.18a i c). Uzorci hidrogelova su pre procesa liofilizacije nabubrela u vodi do ravnotežnog stanja, tako da su ovom tehnikom sušenja dobijeni hidrogelovi većih pora. Zato i liofilizovani hidrogelovi p(NIPAM/AA) brže apsorbiraju rastvor tj. veći je stepen penetracije molekula rastvarača unutar polimernog matriksa.



Slika 4.18 Zavisnosti procesa bubrenja serije hidrogelova p(NIPAM/AA) sa 5 i 10 mol% AA od vremena pre (a i c) i posle liofilizacije (b i d) u rastvoru pH vrednosti 6 na 25 °C

Hidrogelovi p(NIPAM/AA) i nakon liofilizacije zadržavaju istu zavisnost bubrenja od koncentracije umreživača. U poređnom analizom procesa bubrenja hidrogelova pre i posle liofilizacije (Slika 4.18) se uočava da su ravnotežni stepeni bubrenja liofilizovanih hidrogelova veći za seriju sa 5 mol% AA, a manji za seriju sa 10 mol% AA u odnosu na neliofilizovane uzorke. Manja vrednost ravnotežnih stepena bubrenja liofilizovanih hidrogelova p(NIPAM/AA) sa 10 mol% može biti posledica ponovljenog, II ciklusa bubrenja, kao što je to bio slučaj kod ispitivanja reverzibilnosti bubrenja (Slika 4.16). Polimerna mreža koja je već dostigla ravnotežno stanje nakon procesa liofilizacije je postala kruta tj. polimerni lanci su postali manje fleksibilni. Nasuprot tome kod liofilizovanih uzoraka sa 5 mol% AA je zapažen suprotan efekat. Fleksibilniji polimerni lanci, a samim tim i mreža su omogućili veće kapacitete apsorpcije rastvora.

Kinetički parametri bubrenja n , k i D za hidrogelove p(NIPAM/AA) u rastvoru pH vrednosti 6 i temperaturi 25 °C, određeni primenom jednačina 2.4-2.7, dati su u Tabeli 4.5.

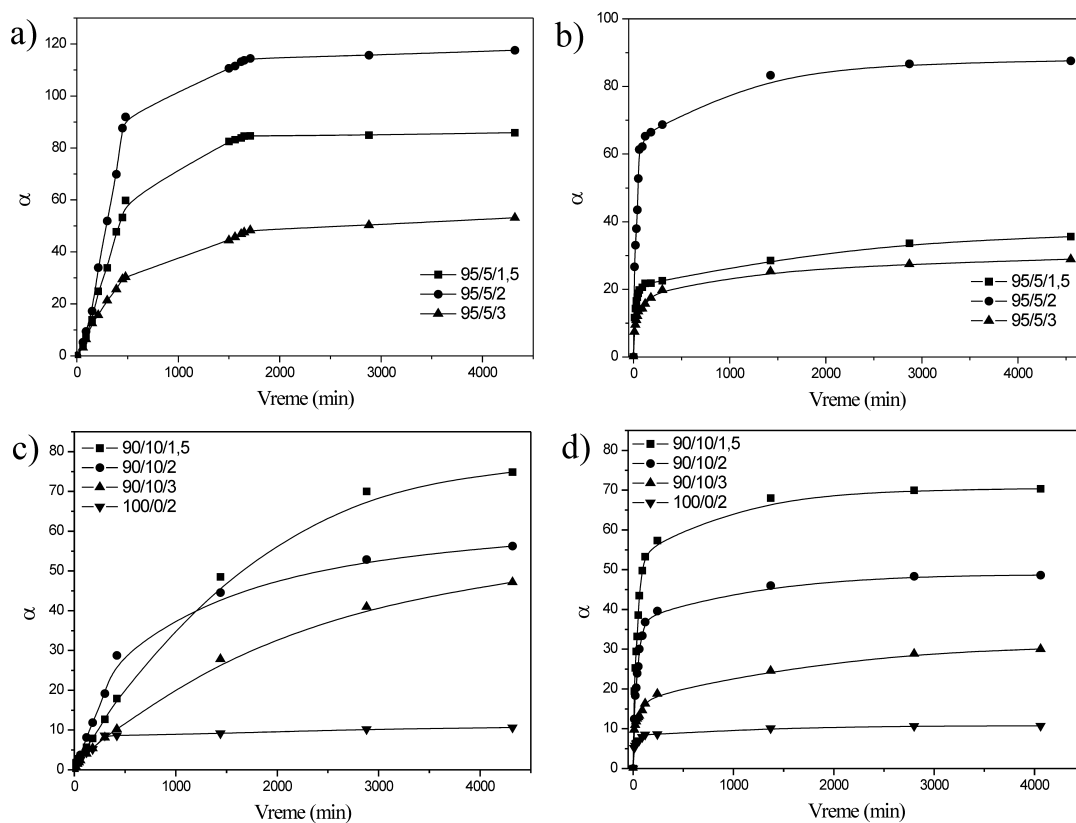
Tabela 4.5 Kinetički parametri bubrenja serije hidrogelova p(NIPAM/AA) na pH 6 i 25 °C

Uzorak	Pre liofilizacije				Posle liofilizacije			
	n	$k \times 10^3$ ($\text{min}^{1/n}$)	R^2	$D \times 10^8$ (cm^2/min)	n	k ($\text{min}^{1/n}$)	R^2	$D \times 10^4$ (cm^2/min)
95/5/1	0,794	4,950	0,994	4,808	0,259	0,228	0,966	1,016
95/5/1,5	1,188	0,492	0,992	0,047	0,187	0,285	0,971	1,592
95/5/2	0,859	2,898	0,995	1,648	0,226	0,293	0,979	1,685
95/5/3	0,678	5,341	0,965	5,599	0,234	0,248	0,961	1,207
90/10/1,5	0,856	3,296	0,983	2,131	0,464	0,100	0,982	0,198
90/10/2	1,097	1,007	0,963	0,199	0,303	0,210	0,989	0,864
90/10/3	1,219	0,424	0,950	0,035	0,256	0,215	0,975	0,903

Vrednost difuzionog eksponent n za seriju hidrogelova p(NIPAM/AA) pre liofilizacije je u opsegu od 0,678 do 1,219 (Tabela 4.5). Kod hidrogelova je zastupljen anomalni mehanizam difuzije i Super Slučaj II difuzije, tako da bubrenje hidrogelova kontrolišu i difuzija rastvarača u matriks i relaksacija polimernih lanaca ili pak samo relaksacija. Liofilizovani uzorci hidrogelova p(NIPAM/AA) u rastvoru pH vrednosti 6 imaju vrednosti difuzionog eksponenta manju od 0,5, što odgovara "manje Fick-ovoj" difuziji. Bubrenje kontrolišu difuzija vodenog rastvora unutar matriksa polimera [Bajpai, 2001; Hansen, 2010; Khare i Peppas, 1995; Mercea, 2008; Ritger i Peppas, 1987].

Veće vrednosti parametra k i D ukazuju na brže apsorbovanje rastvora odnosno veću difuziju penetranta unutar hidrogelova p(NIPAM/AA).

Liofilizovani hidrogelovi p(NIPAM/MAA) u rastvoru pH 6 i na temperaturi 25 °C (Slika 4.19b i d) se isto ponašaju kao i liofilizovani uzorci hidrogelova p(NIPAM/AA) (Slika 4.18b i d) u pogledu brzine apsorpcije rastvora. Pri tom obe serije liofilizovanih hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa 5 i 10 mol% MAA pokazuju manje vrednosti ravnotežnih stepena bubrenja (Slika 4.19b i d) u odnosu na hidrogelove koji nisu podvrgnuti ovoj tehnici sušenja pri niskim temperaturama (Slika 4.19a i c). Posledica procesa bubrenja i liofilizacije hidrogelova p(NIPAM/MAA) je smanjena fleksibilnost polimernih lanaca koji doprinose manjoj apsorpciji rastvora pri ponovnom bubrenju.



Slika 4.19 Zavisnosti procesa bubrenja serije hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa 5 i 10 mol% MAA i homopolimera p(NIPAM)-a od vremena pre (a i c) i posle liofilizacije (b i d) u rastvoru pH vrednosti 6 na 25 °C

Zapaženo je da p(NIPAM) nakon procesa liofilizacije u nabubrelom stanju ima skoro isti kapacitet bubrenja kao i neliofilizovani uzorak. Zaključuje se da nakon liofilizacije ne nastaje kruta struktura hidrogela p(NIPAM)-a. Takođe, homopolimer u liofilizovanom stanju (Slika 4.19d) ima izraženiji stepen apsorpcije rastvora u toku prvih 120 min procesa bubrenja u poređenju sa kontrolnim uzorkom (Slika 4.19c).

U Tabeli 4.6 prikazane su vrednosti kinetičkih parametara (n , k i D) procesa bubrenja serije hidrogelova p(NIPAM/MAA) i homopolimera p(NIPAM)-a.

Povećanjem sadržaja komonomera MAA od 5 na 10 mol% menja se mehanizam difuzije vodenog rastvora unutar hidrogelova p(NIPAM/MAA) od Super Case II tipa do anomalnog tipa difuzije (Tabela 4.6). Ovo znači da promena sastava hidrogelova p(NIPAM/MAA) određuje koji proces kontroliše bubrenje polimera, odnosno penetraciju rastvora. Kod svih liofilizovanih uzoraka hidrogelova p(NIPAM/MAA) je stepen penetracije vode u polimerni matriks znatno manji u odnosu na stepen relaksacije polimernih lanaca ("manje Fick-ova" difuzija) [Bajpai, 2001; Wang i sar., 2008].

Tabela 4.6 Kinetički parametri bubrenja p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) hidrogelova u rastvoru pH vrednosti 6 na 25 °C

Uzorak	Pre liofilizacije				Posle liofilizacije			
	n	$k \times 10^4$ ($\text{min}^{1/n}$)	R^2	$D \times 10^9$ (cm^2/min)	n	k ($\text{min}^{1/n}$)	R^2	$D \times 10^5$ (cm^2/min)
95/5/1,5	1,278	2,782	0,995	0,152	0,273	0,178	0,975	6,228
95/5/2	1,409	1,389	0,994	0,038	0,345	0,136	0,988	3,632
95/5/3	1,025	11,183	0,969	2,454	0,303	0,134	0,959	3,521
90/10/1,5	0,733	25,072	0,985	12,336	0,411	0,106	0,986	2,198
90/10/2	0,906	19,228	0,984	7,256	0,444	0,094	0,980	1,753
90/10/3	0,741	24,777	0,999	12,048	0,198	0,202	0,977	8,045
100/0/2	0,507	342,527	0,971	2302,500	0,178	0,316	0,982	19,600

Veće vrednosti koeficijenta difuzije D kod liofilizovanih hidrogelova p(NIPAM/MAA) se objašnjavaju činjenicom da ovi uzorci imaju veća rastojanja između čvorova polimerne mreže, što omogućava bržu difuziju rastvora. Bubrenje homopolimera p(NIPAM)-a pre liofilizacije određuje i difuzija vodenog rastvora i relaksacija polimernih lanaca, a nakon liofilizacije apsorpcija rastvora je određena samo procesom difuzije (Tabela 4.6).

4.2.5.5 Modelovanje procesa bubrenja hidrogelova

Puni faktorijski dizajn omogućava ispitivanje kombinacije faktora na svim nivoima, a samim tim i procenu uticaja faktora [Šljivić-Ivanović i sar., 2013]. Ovaj dizajn pripada i sistemu dizajna površine odgovora, jer uključuje kvadratne efekte promenljivih na odgovor sistema. Metodologija površine odgovora (Response Surface Methodology, RSM) predstavlja skup matematičkih i statističkih modela koji se koriste za razvijanje i utvrđivanje zavisnosti između odgovora sistema (Y) i promenljivih tj. faktora (X) u cilju optimizacije procesa [Khuri i Mukhopadhyay, 2010].

Eksperimentalni dizajn uključuje tri koraka [Guaracho i sar., 2009]:

1. statistički dizajn eksperimenata,
2. određivanje koeficijenata putem matematičkog modela sa predviđanjem odgovora i
3. analizu primenljivosti modela.

Statistički dizajn eksperimenata obuhvata odabir faktora, njihovih nivoa i vrste dizajna. Nakon sprovođenja eksperimenata predviđenih planom, softverima Design-Expert, Statistica i Minitab se mogu odrediti matematički modeli sa koeficijentima koji ukazuju na linearnu i nelinearnu vezu faktora i odgovora sistema. Statistička značajnost faktora na zavisnu promenljivu procenjuje se preko Student-ovog t -testa, F -testa (Fišerova distribucija) i p vrednosti (verovatnoća pojavljivanja greške). Analiza primenljivosti dobijenog modela vrši se analizom varijanse (ANOVA) [Montgomery, 2012; Sharif i sar., 2014; Stanojević i sar., 2006].

Za ispitivanje uticaja temperature, pH okolnog medijuma i sadržaja umreživača EGDM-a, na bubrenje hidrogelova p(NIPAM/AA) sa 5 mol% AA urađeno je 27 eksperimenata. Matrica punog faktorijskog dizajna na tri nivoa sa dobijenim ravnotežnim stepenima bubrenja hidrogelova prikazana je u Tabeli 4.7. Softver Design-Expert je nasumično odredio redosled eksperimenata.

Tabela 4.7 Matrica punog faktorijalnog dizajna sa eksperimentalnim vrednostima odgovora

br. eksp.	X_1 t (°C)	X_2 pH	X_3 n_{EGDM} (mol%)	$Y_{\text{eksp.}}$ α_e
21	37	2,2	3	0,678
4	25	4,5	1	11,165
10	25	2,2	2	8,101
7	25	6,8	1	138,886
24	37	4,5	3	1,133
14	31	4,5	2	9,238
5	31	4,5	1	10,035
23	31	4,5	3	8,412
6	37	4,5	1	7,673
13	25	4,5	2	10,039
15	37	4,5	2	4,222
26	31	6,8	3	18,756
27	37	6,8	3	2,966
12	37	2,2	2	2,523
22	25	4,5	3	9,512
3	37	2,2	1	3,410
9	37	6,8	1	24,989
8	31	6,8	1	117,896
18	37	6,8	2	8,267
19	25	2,2	3	7,802
17	31	6,8	2	104,016
16	25	6,8	2	116,863
2	31	2,2	1	8,238
11	31	2,2	2	7,567
20	31	2,2	3	6,534
1	25	2,2	1	8,875
25	25	6,8	3	25,742

Konačna statistika modela ukazuje da je kvadratni model u poređenju sa linearnim i dvo-faktorsko interakcionim (2FI) modelom pogodniji za opisivanje procesa bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) sa 5 mol% AA u zavisnosti od temperature, pH vrednosti i sadržaja umreživača EGDM-a. Kvadratni model ima najveću vrednost koeficijenta determinacije ($R^2=0,84$) i prilagođenog koeficijenta determinacije (adj. $R^2=0,76$) kao i najmanju vrednost standardne devijacije.

Rezultati analize varijanse (ANOVA) kvadratnog modela za proces ravnotežnog bubrenje hidrogelova p(NIPAM/AA) dati su u Tabeli 4.8.

Tabela 4.8 Rezultati analize varijanse kvadratnog modela

	SS	df	MS	F	p	
Model	36301,60	9	4033,51	10,06	<0,0001	značajan
X_1	4390,59	1	4390,59	10,95	0,0041	
X_2	14148,59	1	14148,59	35,28	<0,0001	
X_3	3462,01	1	3462,01	8,63	0,0092	
X_1X_2	4297,94	1	4297,94	10,72	0,0045	
X_1X_3	596,08	1	596,08	1,49	0,2394	
X_2X_3	4362,38	1	4362,38	10,88	0,0042	
X_1^2	658,27	1	658,27	1,64	0,2173	
X_2^2	4077,71	1	4077,71	10,17	0,0054	
X_3^2	308,02	1	308,02	0,77	0,3930	
Residual	6817,15	17	401,01			
Cor Total	43118,74	26				

SS – suma kvadrata, df – broj stepeni slobode, MS – srednji kvadrat
 F - Fišerova distribucija i p – verovatnoća pojavljivanja greške

Kvadratni model je statistički značajan, jer pokazuje vrednost verovatnoće pojavljivanja greške <0,0001. Statistički značajni članovi (faktori i interakcije) imaju p-vrednost manju od 0,05. Sve tri nezavisno promenljive (temperatura, pH i sadržaj umreživača) imaju uticaja na odgovor sistema, stepen ravnotežnog bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) (Tabela 4.8). Značajan je linearni i kvadratni efekat promenljive pH (X_2), dok je kod temperature (X_1) i sadržaja umreživača (X_3) statistički značajan samo linearni efekat. Od interakcija su značajni samo članovi X_1X_2 i X_2X_3 .

Konačne polinomne jednačine drugog reda kvadratnog modela za ravnotežno bubrenje hidrogelova p(NIPAM/AA) sa kodiranim i stvarnim vrednostima faktora date su jednačinama 4.1 i 4.2, redom.

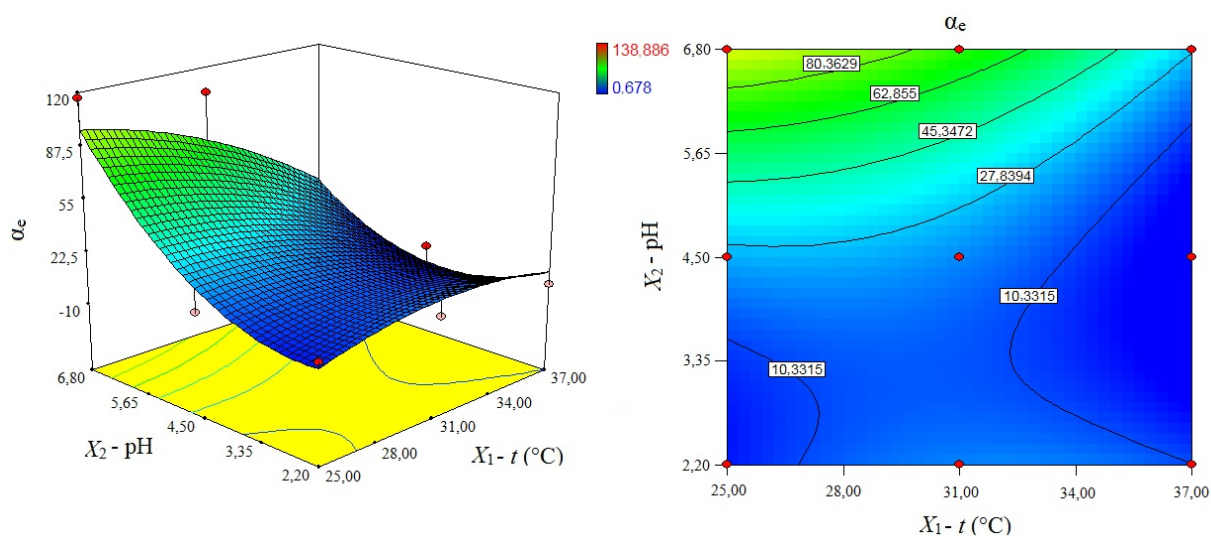
$$Y = 19,70 - 15,62X_1 + 28,04X_2 - 13,87X_3 - 18,93X_1X_2 + 7,05X_1X_3 - 19,07X_2X_3 - 10,47X_1^2 + 26,07X_2^2 - 7,16X_3^2 \quad (4.1)$$

$$\alpha_e = -328,29 + 19,26t + 26,93\text{pH} + 15,68n_{EGDM} - 1,37t\text{pH} + 1,17tn_{EGDM} - 8,29\text{pH}n_{EGDM} - 0,29t^2 + 4,93\text{pH}^2 - 7,16n_{EGDM}^2 \quad (4.2)$$

Jednačine sa kodiranim vrednostima se koriste za određivanje efekta promenljivih na odgovor sistema. Pozitivan znak ispred odgovarajuće promenljive ukazuje na pozitivan efekat, a negativan znak na antagonistički efekat [Garba i sar., 2014; Zabeti i sar., 2010].

pH vrednost ima najveći uticaj na bubrenje hidrogelova p(NIPAM/AA) (visoke vrednosti regresionog koeficijenta, 28,04) i sa povećanjem pH vrednosti dolazi do porasta stepena apsorpcije rastvora. Temperatura i sadržaj umreživača imaju manji uticaj, ali suprotnog karaktera, na ravnotežno bubrenje hidrogelova.

Na Slici 4.20 prikazani su dijagram površine odgovora i konturni dijagram kvadratnog modela za proces bubrenja p(NIPAM/AA) hidrogelova sa 5 mol% AA u zavisnosti od promene temperature i pH vrednosti.



Slika 4.20 Dijagram površine odgovora i konturni dijagram za ravnotežno bubrenje, α_e , hidrogelova p(NIPAM/AA) u funkciji temperature i pH vrednosti

Visoke vrednosti ravnotežnog bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) sa 5 mol% AA su i prema modelu dobijene na temperaturi 25 °C u rastvoru pH vrednosti 6,8 (Slika 4.20). Eksperimentalna vrednost ravnotežnog bubrenja uzorka hidrogela p(NIPAM/AA) 95/5/1 pri ovim uslovima bubrenja iznosi 138,89 (Tabela 4.7), dok prema modelu ta vrednost malo odstupa, $\alpha_e=130,69$.

Za uzorke hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa 10 mol% MAA modelovanje procesa bubrenja je izvršeno u zavisnosti od temperature i pH vrednosti okolnog medijuma. Za puni faktorijski dizajn na tri nivoa za dva faktora, čija je matrica prikazana u Tabeli 4.9, bilo je potrebno uraditi 9 eksperimenata. Odabran je uzorak hidrogela p(NIPAM/MAA) sa 2 mol% umreživača, 90/10/2.

Na osnovu dobijenih statističkih parametara softver je izdvojio 2FI model kao najprihvatljiviji za opisivanje procesa bubrenja hidrogela p(NIPAM/MAA) u funkciji odabranih promenljivih. Vrednosti koeficijenta determinacije i prilagođenog koeficijenta determinacije za ovaj model iznose 0,87 i 0,79, redom.

Tabela 4.9 Matrica punog faktorijalnog dizajna sa eksperimentalnim vrednostima odgovora

br. eksp.	X_1 t (°C)	X_2 pH	$Y_{\text{eksp.}}$ α_e
4	25	4,5	26,300
8	31	6,8	60,654
6	37	4,5	1,493
5	31	4,5	22,362
1	25	2,2	12,110
3	37	2,2	1,123
2	31	2,2	10,651
7	25	6,8	69,081
9	37	6,8	4,376

Anova test za 2FI model faktorijalnog dizajna na tri nivoa za bubrenje uzorka hidrogela p(NIPAM/MAA) sa 2 mol% EGDM-a dat je u Tabeli 4.10.

Tabela 4.10 Rezultati analize varijanse 2FI modela

	SS	df	MS	F	p	
Model	4429,75	3	1476,58	10,83	0,0126	značajan
X_1	1683,34	1	1683,34	12,35	0,0170	
X_2	2025,00	1	2025,00	14,85	0,0120	
X_1X_2	721,41	1	721,41	5,29	0,0698	
Residual	681,78	5	136,36			
Cor Total	5111,53	8				

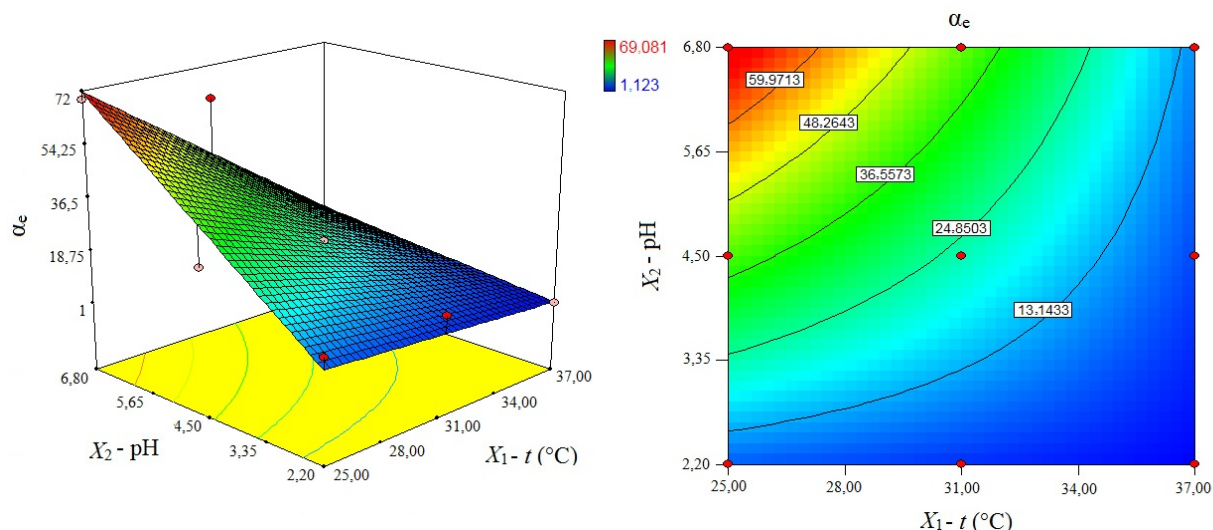
Pored 2FI modela, oba faktora, temperatura i pH vrednost, predstavljaju statistički značajne članove (Tabela 4.10). Njihov interakcioni efekat (X_1X_2) ima vrednost verovatnoće pojavljivanja greške veću od 0,05, stoga se ne smatra značajnim članom.

Jednačine dvo-faktorsko interakcionog modela koje prikazuju bubrenje hidrogelova u zavisnosti od uslova sredine u obliku kodiranih i stvarnih vrednosti date su sledećim jednačinama:

$$Y = 23,13 - 16,75X_1 + 18,37X_2 - 13,43X_1X_2 \quad (4.3)$$

$$\alpha_e = -62,03 + 1,59t + 38,15\text{pH} - 0,97t \text{ pH} \quad (4.4)$$

Na Slici 4.21 prikazana je zavisnost ravnotežnog bubrenja, α_e , uzorka hidrogela p(NIPAM/MAA) 90/10/2 od promene temperature i pH vrednosti rastvora.



Slika 4.21 Dijagram površine odgovora i konturni dijagram za ravnotežno bubrenje, α_e , hidrogela p(NIPAM/MAA) 90/10/2 u funkciji temperature i pH vrednosti

Sa Slike 4.21 i jednačine sa kodiranim vrednostima zapaža se da pH vrednost ima veći uticaj na ravnotežni stepen bubrenja hidrogela p(NIPAM/MAA) sa 2 mol% MAA. Sa povećanjem pH vrednosti rastvora od 2,2 do 6,8 dolazi do značajnog porasta ravnotežnog stepena bubrenja hidrogela na 25 °C u poređenju sa bubrenjem polimera na 37 °C (Slika 4.21). Povišenjem temperature u ispitivanom opsegu smanjuje se ravnotežni stepen bubrenja hidrogela p(NIPAM/MAA) (jednačina 4.3), što još jednom potvrđuje činjenicu da su hidrogelovi negativno temperaturno-osetljivi.

Za vremenski period bubrenja hidrogela od 72 h u rastvoru pH vrednosti 6,8 i na temperaturi 25 °C po modelu se predviđa ravnotežni stepen bubrenja 71,68, dok je eksperimentalna vrednost pri istim uslovima 69,08.

Za dobijene vrednosti ravnotežnog bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) sa tri nezavisne promenljive najadekvatniji model faktorijskog dizajna na tri nivoa jeste kvadratni model. Za modelovanje procesa bubrenja hidrogela p(NIPAM/MAA), ali u zavisnosti od dva faktora, temperature i pH vrednosti, to je 2FI model.

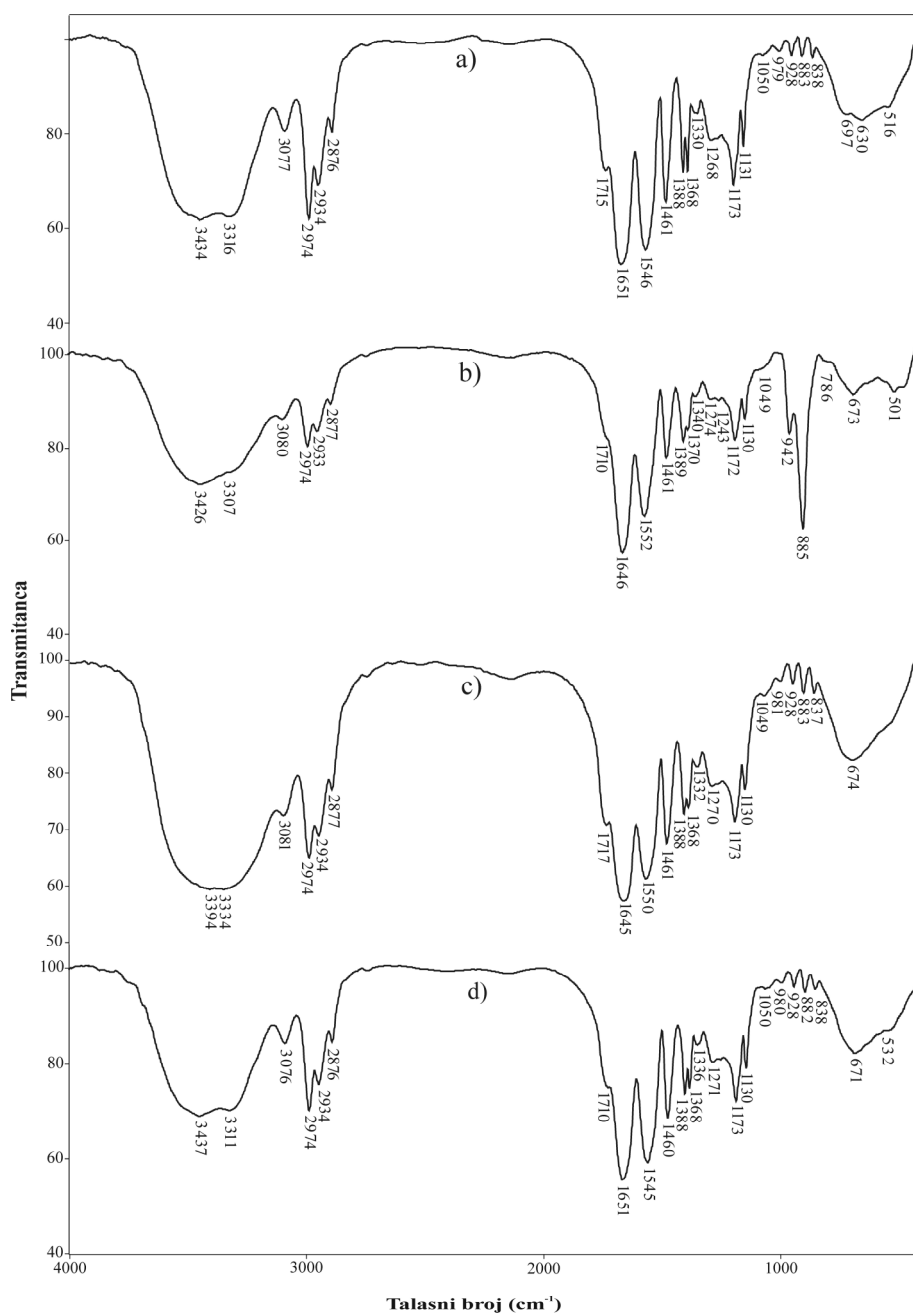
U literaturi postoji malo podataka o opisivanju procesa bubrenja hidrogelova matematičkim modelima koji su dobijeni eksperimentalnim dizajnom. Stanojević i saradnici su ispitivali zavisnost stepena bubrenja hidrogelova p(NIPAM/IA) od njihovog sastava, sadržaja umreživača i itakonske kiseline. Primenili su eksperimentalni dizajn dva faktora na tri nivoa [Stanojević i sar., 2006]. Kalagasidis-Krušić je istom vrstom eksperimentalnog dizajna optimizovala bubrenje hidrogelova p(NIPAM/IA) u funkciji temperature i pH vrednosti medujuma za bubrenje [Kalagasidis-Krušić, 2006].

4.3 Uklanjanja jona hroma, mangana i olova iz vodenih rastvora

4.3.1 Karakterizacija hidrogelova nakon adsorpcije jona teških metala

4.3.1.1 FTIR analiza

Na Slici 5.1 prikazani su FTIR spektri hidrogela p(NIPAM/AA) sa 5 mol% AA i 1,5 mol% EGDM-a pre i posle adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona.



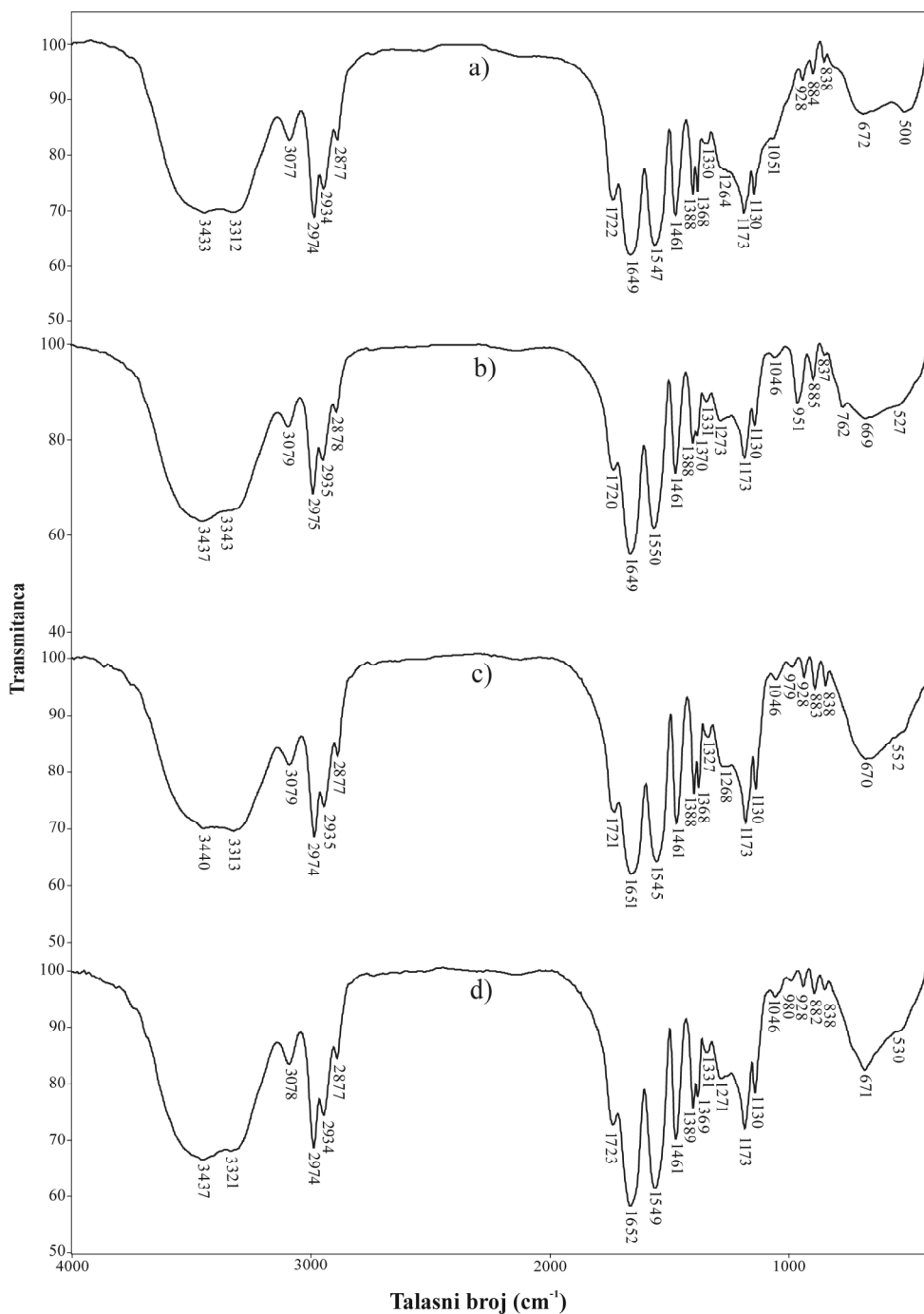
Slika 5.1 FTIR spektri uzorka hidrogela p(NIPAM/AA) 95/5/1,5 pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) (d) jona

Uparednom analizom FTIR spektara čistog kopolimera p(NIPAM/AA) (Slika 5.1a) i kopolimera sa adsorbovanim Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jonima (Slika 5.1b-d) uočavaju se pomeranja apsorpcionih traka koje su posledica vibriranja amidne i karboksilne grupe. U FTIR spektrima kopolimera sa teškim metalima javljaju se pomeranja apsorpcionih traka od valencionih vibracija OH grupe, čak 40 jedinica ka nižim talasnim brojevima, i apsorpcionih traka od C=O grupe karboksilnog dela strukture u odnosu na iste trake u FTIR spektru čistog kopolimera. Navedena pomeranja centroida apsorpcionih traka ukazuju na mogućnost učestvovanja karboksilne grupe kopolimera p(NIPAM/AA) u vezivanju Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona. Amidna grupa takođe može vezati jone teških metala, što je u ovom slučaju potvrđeno pomeranjem apsorpcionih traka koje se u FTIR spektru čistog kopolimera p(NIPAM/AA) nalaze na 3316, 1651 i 1546 cm^{-1} . Na FTIR spektru kopolimera sa adsorbovanim Cr(VI) jonima (Slika 5.1b) postoje dve nove apsorpcione trake u oblasti talasnih brojeva ispod 1000 cm^{-1} . Apсорpciona traka sa maksimumom na 942 cm^{-1} je rezultat asimetričnih valencionih CrO_3 vibracija adsorbovane hemijske vrste anjona šestovalentnog hroma, $\nu_{\text{as}}(\text{CrO}_3)$, dok je traka sa maksimumom na 885 cm^{-1} posledica simetričnih valencionih CrO_3 vibracija, $\nu_{\text{s}}(\text{CrO}_3)$ [Bates i sar., 1973; Carter i Bricker, 1973; Höfer i sar., 2018; Hoffmann i sar., 2001; Palopoli i sar., 1988; Stammreich i sar., 1958]. Između anjona šestovalentnog hroma, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} i HCrO_4^- - hemijska vrsta zavisi od pH vrednosti na kojoj se uklanja teški metal, i protonovanih sekundanih amino grupa (NH_2^+) hidrogela p(NIPAM/AA) mogu se uspostaviti elektrostatičke interakcije. Amino grupe hidrogela mogu vezati sve vrste anjona šestovalentnog hroma i vodoničnim vezama. Sve anjonske hemijske vrste šestovalentnog hroma mogu uspostaviti i vodonične veze sa karboksilnim grupama (COOH) hidrogela p(NIPAM/AA). Postoji mogućnost obrazovanja elektrostatičkih interakcija karboksilatnih anjona (COO^-) hidrogela p(NIPAM/AA) i pozitivnih katjona olova i mangana, Pb(II) i Mn(II). Kao što je već rečeno, jonska izmena i formiranje helatnih kompleksa takođe predstavljaju mehanizme uklanjanja teških metala.

Kako se ne bi ponavljali rezultati u Prilogu 3 su dati svi FTIR spektri uzorka hidrogela p(NIPAM/AA) 90/10/1,5 bez i sa adsorbovanim jonima teških metala, pošto je analiza identična kao kod uzorka hidrogela 95/5/1,5.

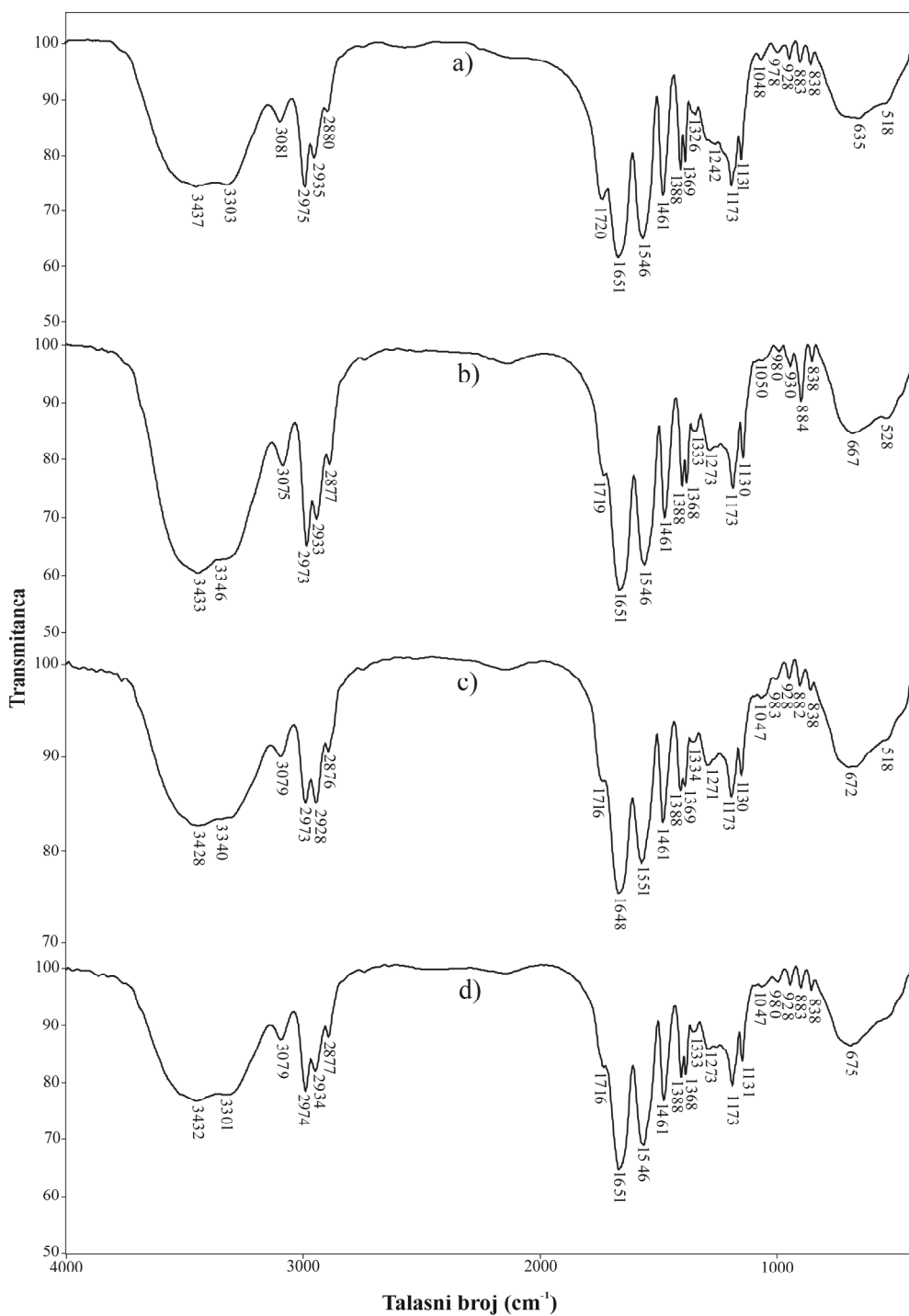
FTIR spektri hidrogelova p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5 i p(NIPAM) sa adsorbovanim Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jonima prikazani su na Slikama 5.2 i 5.3, redom. Radi utvrđivanja promene apsorpcionih traka u pogledu pomeranja i jačine kao i nastajanja novih traka, na slikama su dati i FTIR spektri hidrogelova p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) bez teških metala.

Evidentna su pomaranja apsorpcionih traka koja se pripisuju vibracijama karboksilne i amidne grupe i kod uzorka hidrogela p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5 sa adsorbovanim jonima teških metala iz vodenih rastvora (Slika 5.2). Valencione vibracije CrO_3 strukture adsorbovanog anjona hroma daju apsorpcione trake sa maksimumima na 951 i 885 cm^{-1} u FTIR spektru hidrogela p(NIPAM/MAA) nakon adsorpcije teškog metala (Slika 5.2b).



Slika 5.2 FTIR spektri uzorka hidrogela p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5 pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) (d) jona

Ovo je još jedna potvrda da se joni hroma uklanjaju iz vodenih rastvora kopolimerima baziranim na NIPAM-u i anjonskim komonomerima. Dobijeni FTIR spektri hidrogelova p(NIPAM/MAA) sa 10 mol% MAA koji su korišćeni kao adsorbent za uklanjanje Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona iz rastvora stavljeni su u Prilogu 3.



Slika 5.3 FTIR spektri uzorka p(NIPAM)-a pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) (d) jona

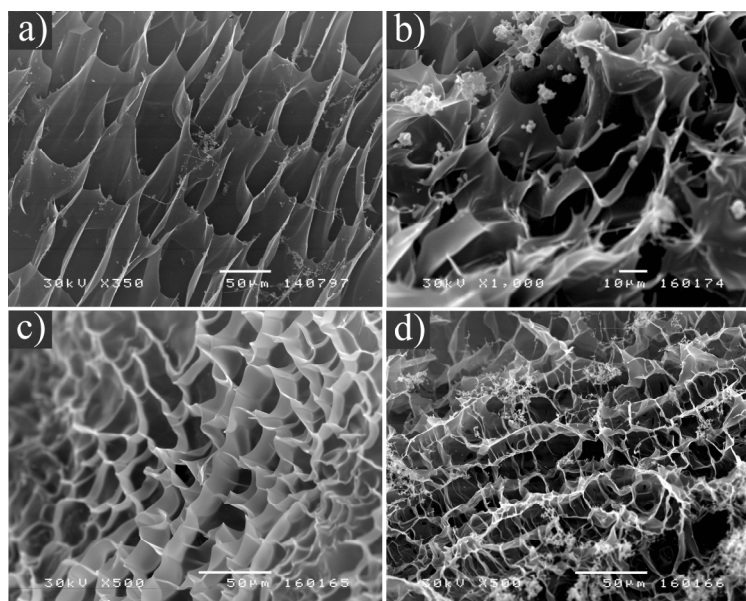
Na FTIR spektrima p(NIPAM)-a sa adsorbovanima jonima metala (Slika 5.3b-d) postoje razlike u pomeranju karakterističnih apsorpcionih traka od amidne grupe u odnosu na čist homopolimer (Slika 5.3a).

FTIR spektri p(NIPAM)-a sa adsorbovanim jonima teških metala u oblasti talasnih brojeva iznad 3100 cm^{-1} pokazuju pomeranja apsorpcionih traka od vibracija vodonično vezane i slobodne amino grupe. Na FTIR spektru p(NIPAM)-a sa adsorbovanim Cr(VI) jonom (Slika 5.3b) dolazi do povećanja intenziteta apsorpcione trake homopolimera sa maksimumom na 884 cm^{-1} u odnosu na istu traku u FTIR spektru čistog homopolimera (Slika 5.3a), što ukazuje na interakciju hidrogela sa jonom teškog metala. Izvodi se zaključak da je za adsorpciju jona hroma, a verovatno i ostalih teških metala odgovorna i amino grupa.

Istraživanja drugih autora pokazuju da se adsorpcija Pb(II) i Cu(II) jona hidrogelovima na bazi NIPAM-a i anjonskih komonomera verovatno odigrava preko karboksilnih (COOH) i amidnih (CONH) funkcionalnih grupa [Chen i sar., 2014; Ju i sar., 2009].

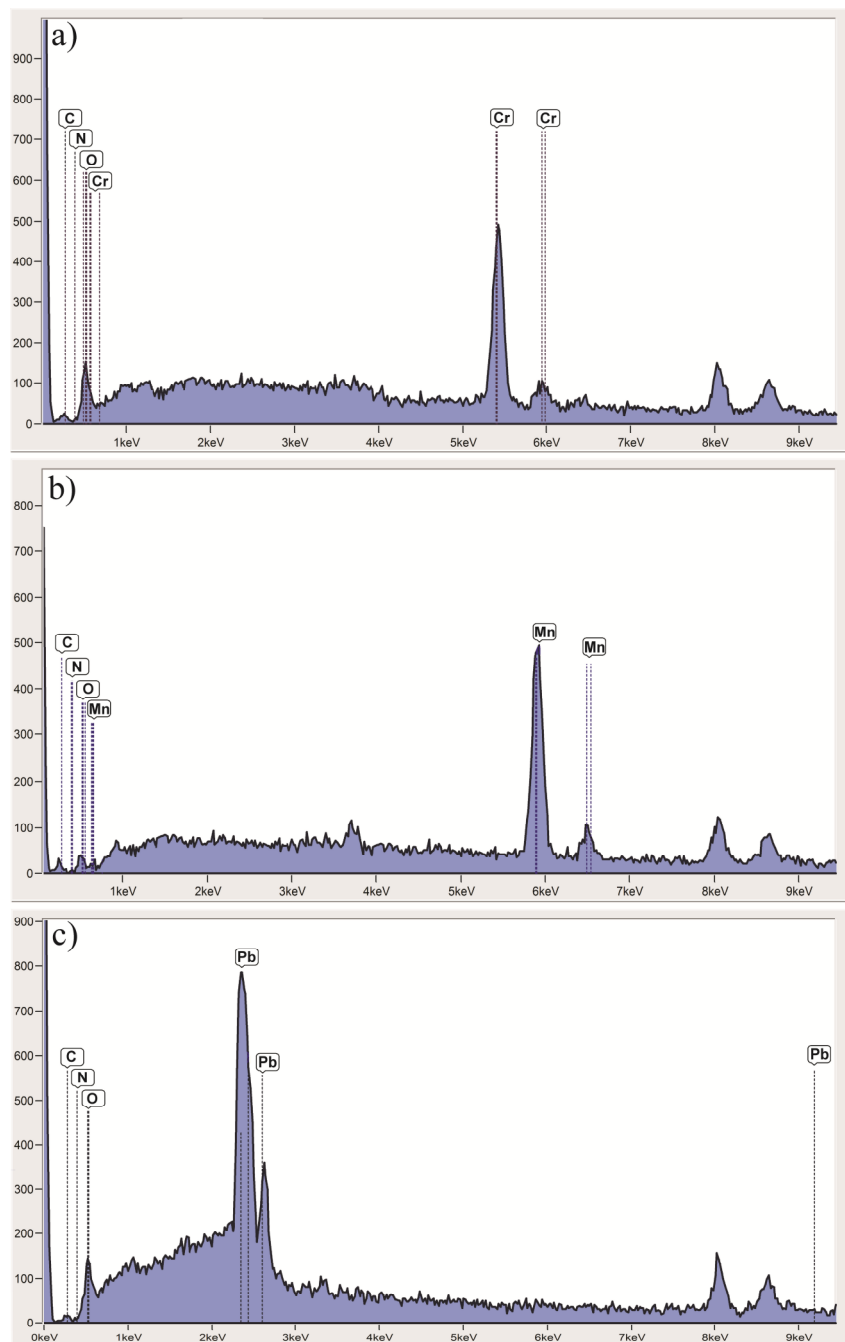
4.3.1.2 SEM-EDX analiza

Morfologija strukture liofilizovanih hidrogelova p(NIPAM/AA) sa 5 mol% AA i 1,5 mol% EGDM-a pre i posle adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora data je na Slici 5.4. Isti liofilizovani uzorci hidrogela sa jonima teških metala korišćeni su i za utvrđivanje prisutnosti metala EDX spektroskopijom (Slika 5.5).



Slika 5.4 SEM mikrografije liofilizovanih hidrogelova p(NIPAM/AA), uzorak 95/5/1,5, pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) (d) jona

Poroznost strukture hidrogelova p(NIPAM/AA) (Slika 5.4a) omogućava penetraciju jona metala sa vodenim rastvorom i njihovu interakciju sa funkcionalnim grupama u unutrašnjosti hidrogelova. Na SEM mikrografijama se uočava da kod liofilizovanih uzoraka hidrogelova p(NIPAM/AA) koji su bubrili u rastvorima soli hroma i olova (Slika 5.4b i d) dolazi do promena mikrostrukture u poređenju sa istim uzorcima hidrogelova koji su bubrili u vodi (Slika 5.4a).

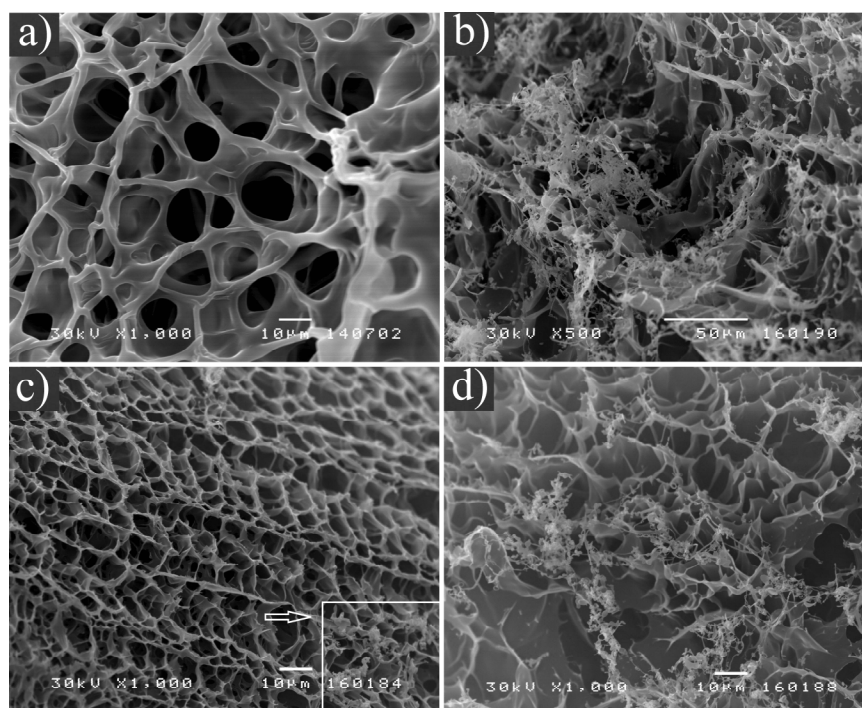


Slika 5.5 EDX spektri hidrogelova p(NIPAM/AA) posle adsorpcije Cr(VI) (a), Mn(II) (b) i Pb(II) (c) jona

Hidrogelove poli(akrilamid-*ko*-natrijum metakrilat) i poli(2-hidroksietil akrilat-*ko*-itakonska kiselina) nakon adsorpcije Cd(II) jona karakteriše manja veličina pora koja nastaje usled smanjenja odbojnih elektrostatičkih interakcija između COO⁻ grupa [Antić i sar., 2015; Milosavljević i sar., 2014].

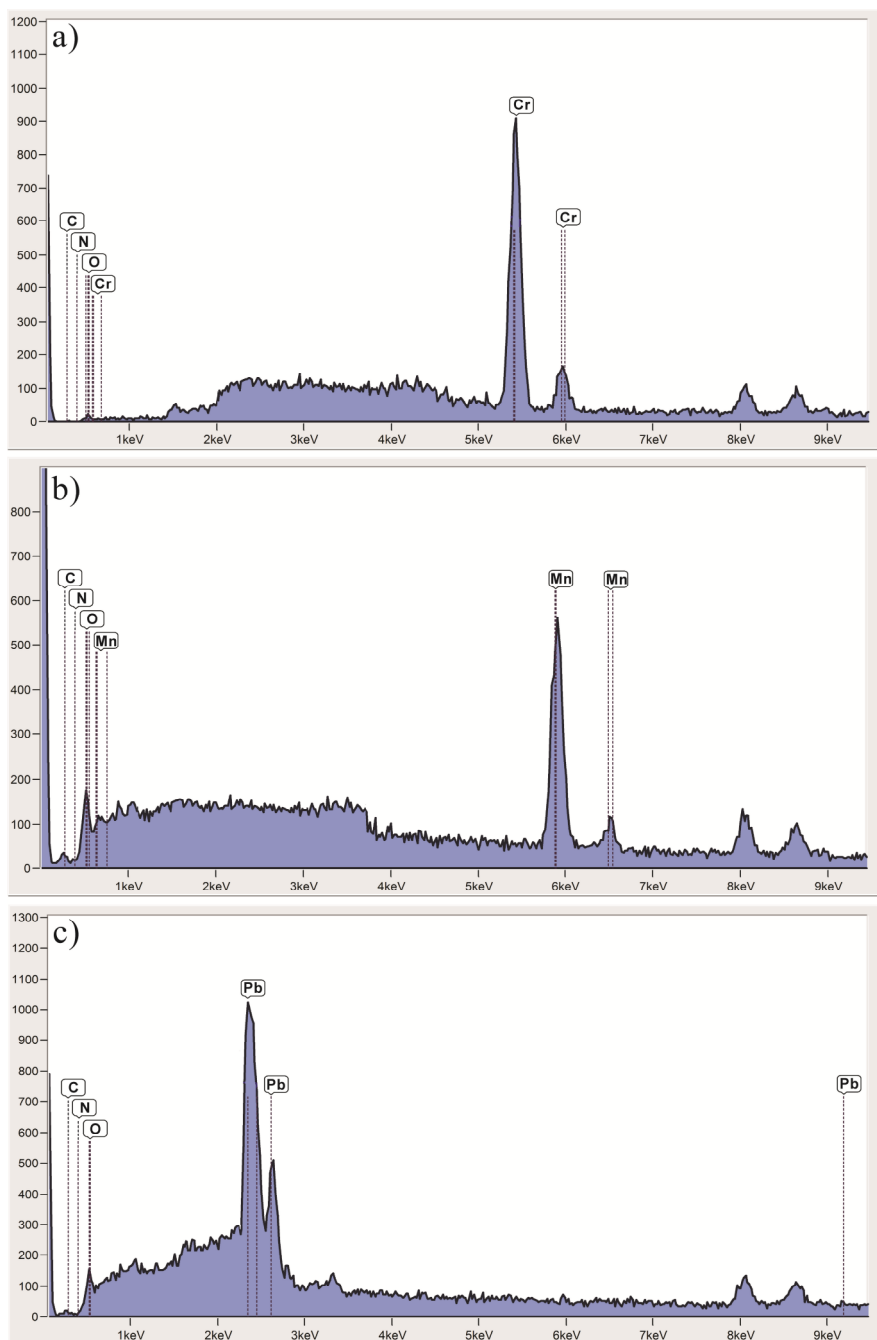
EDX spektri p(NIPAM/AA) hidrogelova nakon adsorpcije jona teških metala ukazuju na prisustvo sledećih elemenata: O (K α 0,525 keV), N (K α 0,392 keV), C (K α 0,277 keV) i metala Cr (K α 5,411, L α 0,573 keV; Slika 5.5a), Mn (K α 5,894, L α 0,637 keV; Slika 5.5b) i Pb (L α 10,550, M 2,342 keV; Slika 5.5c).

Strukture poprečnog preseka liofilizovanih uzoraka p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5 pre i posle procesa adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona prikazane su na Slici 5.6, dok je elementarna analiza istih uzoraka sa adsorbovanim metalima data na Slici 5.7.



Slika 5.6 SEM mikrografije liofilizovanog hidrogela p(NIPAM/MAA), uzorak 95/5/1,5, pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) (d) jona

Liofilizovani uzorci hidrogelova p(NIPAM/MAA) nakon bubrenja u rastvorima soli metala (Slika 5.6b-d) poseduju drugačiju mikrostrukturu u odnosu na iste uzorke hidrogelova nakon bubrenja u vodenom rastvoru (Slika 5.6a). EDX spektroskopskom elementarnom analizom dokazano je prisustvo svih ispitivanih jona teških metala u strukturi hidrogelova p(NIPAM/MAA), Slika 5.7.



Slika 5.7 EDX spektri hidrogelova p(NIPAM/MAA) posle adsorpcije Cr(VI) (a), Mn(II) (b) i Pb(II) (c) jona

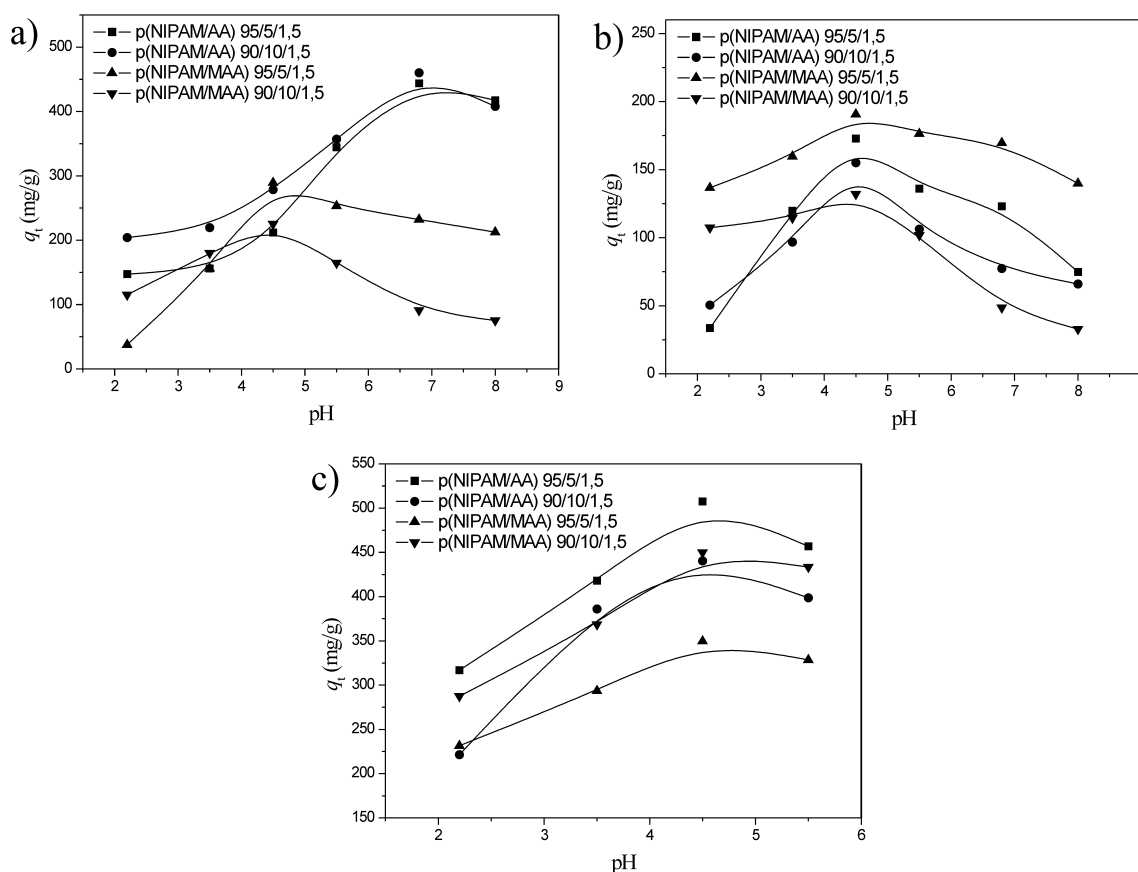
4.3.2 Uticaj eksperimentalnih parametara na adsorpciju jona teških metala

4.3.2.1 Uticaj pH vrednosti

pH vrednost sredine, pored toga što utiče, kao što je pomenuto, na poroznost i stepen jonizacije funkcionalnih grupa hidrogela, utiče i na hemijsku vrstu metala i određuje koncentraciju H^+ i OH^- jona u vodenom rastvoru.

Protoni mogu da se takmiče sa pozitivnim jonima metala pri malim pH vrednostima, dok pri većim pH vrednostima hidroksilni joni sa metalima grade nerastvorljive hidrokside. Iz svih ovih razloga se pH vrednost smatra jednim od procesnih parametara koji utiče na kapacitet uklanjanja teških metala [Al-qudah i sar., 2014; Hua i Li, 2014; Irani i sar., 2015; Lu i sar., 2012; Merrikhpour i Jalali, 2012; Pierrard i sar., 2002; Roy i sar., 2011; Zhang i sar., 2008].

Adsorpcija Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona hidrogelovima p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) je ispitana u opsegu pH vrednosti od 2,2 do 8 na temperaturi 25 °C, kao što je prikazano na Slici 5.8. Za prezentovanje uticaja pH vrednosti rastvora ispitivanih metala prikazani su kapaciteti adsorpcije hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) za 72 h uklanjanja.



Slika 5.8 Uticaj pH vrednosti rastvora na adsorpciju Cr(VI) (a), Mn(II) (b) i Pb(II) (c) jona hidrogelovima p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) na 25 °C

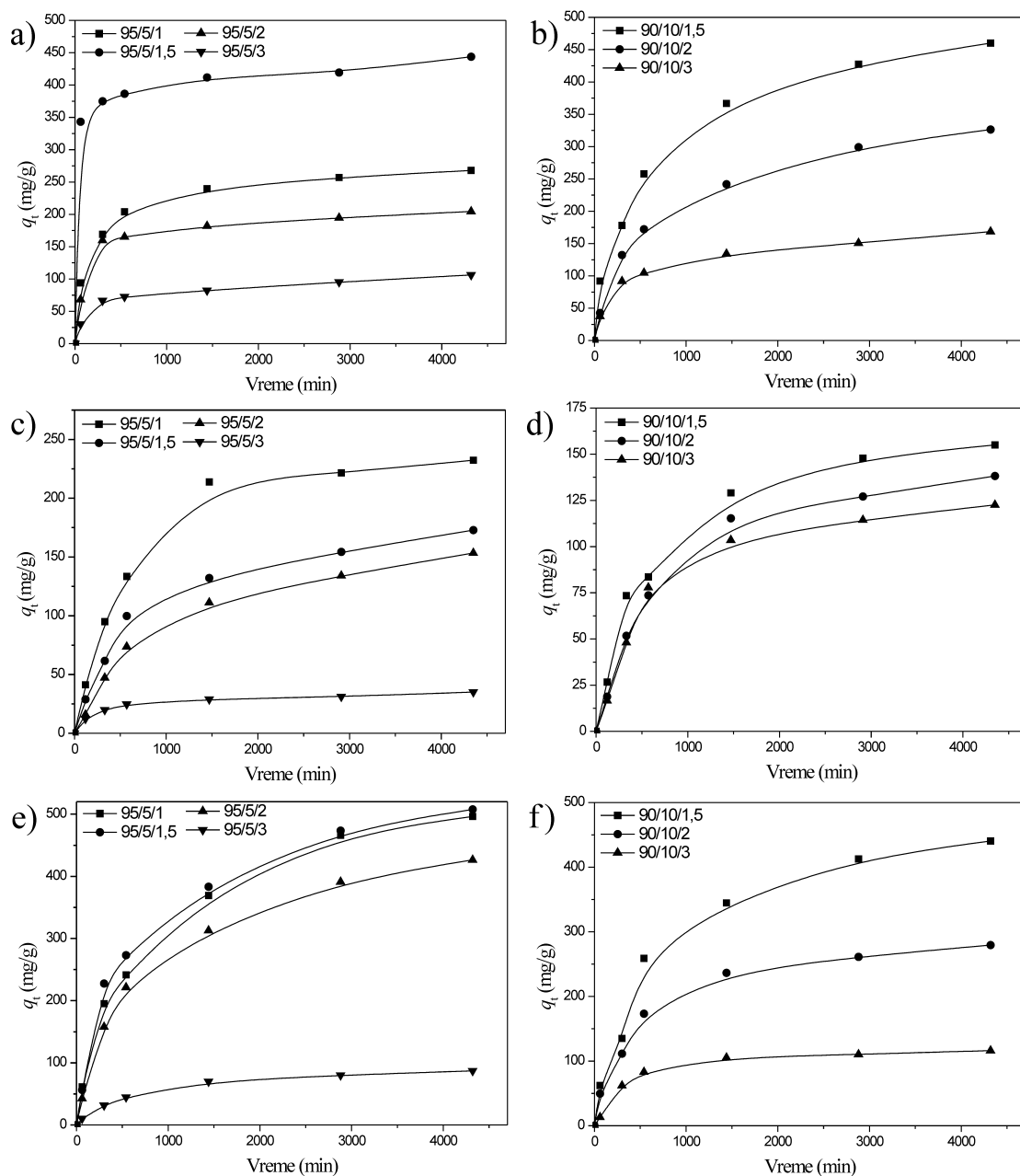
Povećanje pH vrednosti rastvora od 2,2 do 4,5 uzrokuje rast adsorpcionih kapaciteta hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) (Slika 5.8). U rastvoru pH vrednosti 2,2 amino grupe su u protonovanom stanju, što dovodi do elektrostatičkog odbijanja jona olova i mangana i smanjenja adsorpcionih kapaciteta hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA). Karboksilna grupa hidrogelova ima mali stepen jonizacije, stoga i ne predstavlja slobodno adsorpciono mesto za metal [Chen i sar., 2008, Lu i sar., 2012]. Za mali broj jonizovanih karboksilnih grupa postoji konkurentnost jona olova i mangana i H^+ jona. Veći kapaciteti sorpcije hidrogelova u slabo kiseloj sredini (pH=4,5) se objašnjavaju većim brojem dostupnih karboksilnih grupa u jonizovanom stanju za uspostavljanje elektrostatičkih interakcija sa jonom metala. pH vrednost 4,5 je optimalna za uklanjanja jona mangana i olova iz rastvora hidrogelovima p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) (Slika 5.8b i c). Što se tiče jona šestovalentnog hroma, adsorpcioni kapaciteti hidrogelova p(NIPAM/AA) su najveći u rastvorima pH vrednosti 6,8, dok je za hidrogelove p(NIPAM/MAA) ta vrednost 4,5 (Slika 5.8a). Najveći kapacitet adsorpcije anjona hroma u rastvoru pH 6,8 kod hidrogelova p(NIPAM/AA) se može objasniti većim stepenom bubrenja hidrogela usled elektrostatičkog odbijanja između samih jonizovanih karboksilnih grupa i karboksilinih grupa hidrogela i anjona hroma. Anjoni hroma mogu uspostaviti interakcije sa amino grupama hidrogela p(NIPAM/AA). Za hidrogelove p(NIPAM/MAA) adsorpcija anjona hroma je najveća na pH 4,5, što može ukazati na veći doprinos elektrostatičkih interakcija anjona hroma sa protonovanim amino grupama hidrogela p(NIPAM/MAA) u procesu uklanjanja teškog metala iz vodenih rastvora.

Dalja ispitivanja adsorpcije teških metala su vršena iz vodenih rastvora na navedenim optimalnim pH vrednostima. Ispitani su adsorpcioni kapaciteti hidrogelova p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) za Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jone.

Joni metala na visokim pH vrednostima, naročito iznad pH 8, grade nerastvorljive hidrokside [Roy i sar., 2011]. Adsorpcija Pb(II) jona iz vodenih rastvora na hidrogelove p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) je praćena do vrednosti 5,5 (Slika 5.8c), zato što se pri većim pH vrednostima javlja замуćenje rastvora teškog metala, odnosno dolazi do taloženja $Pb(OH)_2$.

4.3.2.2 Uticaj kontaktnog vremena

Zavisnost kapaciteta adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona na seriju hidrogelova p(NIPAM/AA) od kontaktnog vremena prikazana je na Slici 5.9.



Slika 5.9 Uticaj kontaktnog vremena na adsorpcijski kapacitet serije hidrogelova p(NIPAM/AA) za Cr(VI) (a i b), Mn(II) (c i d) i Pb(II) (e i f) jone na 25 °C

Stepen umreženosti ima uticaja na adsorpciju jona teških metala iz vodenih rastvora određenih pH vrednosti na hidrogelove p(NIPAM/AA). Kod hidrogelova sa manjim stepenom umreženja je veća penetracija jona teškog metala i veći kapacitet adsorpcije (Slika 5.9). Zapaža se da i sadržaj komonomera AA ima uticaja na stepen uklanjanja jona teških metala iz vodenih rastvora. Za Cr(VI) jone veći adsorpcijski kapaciteti postižu se serijom hidrogelova sa 10 mol% AA ($q_e=460,24-168,61$ mg/g).

Najveća količina Mn(II) jona je uklonjena uzorkom hidrogela p(NIPAM/AA) 95/5/1 ($q_e=232,30$ mg/g), dok je u slučaju Pb(II) jona to učinjeno uzorkom 95/5/1,5 ($q_e=507,63$ mg/g). Hidrogelovi p(NIPAM/AA) sa 5 mol% AA su se pokazali boljim adsorbentom za Mn(II) i Pb(II) jone.

Intenzivni rast adsorpcije Cr(VI) jona hidrogelovima p(NIPAM/AA) sa 5 mol% AA javlja se do 5 h (Slika 5.9a), dok je kod hidrogelova p(NIPAM/AA) sa 10 mol% AA eksponencijalni porast adsorpcionih kapaciteta najintenzivniji tokom prvih 48 h (Slika 5.9b). Hidrogelovi p(NIPAM/AA) dostižu adsorpcione kapacitete bliske ravnotežnim za Mn(II) jone u vremenskom periodu od 24 h (Slika 5.9c i d). Za postizanje maksimalnih, a samim tim ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta hidrogelova prema Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jonima potrebno je 72 h, što je najizraženije u slučaju uklanjanja Pb(II) jona iz vodenih rastvora sintetisanim hidrogelovima p(NIPAM/AA) sa 5 mol% AA (Slika 5.9e).

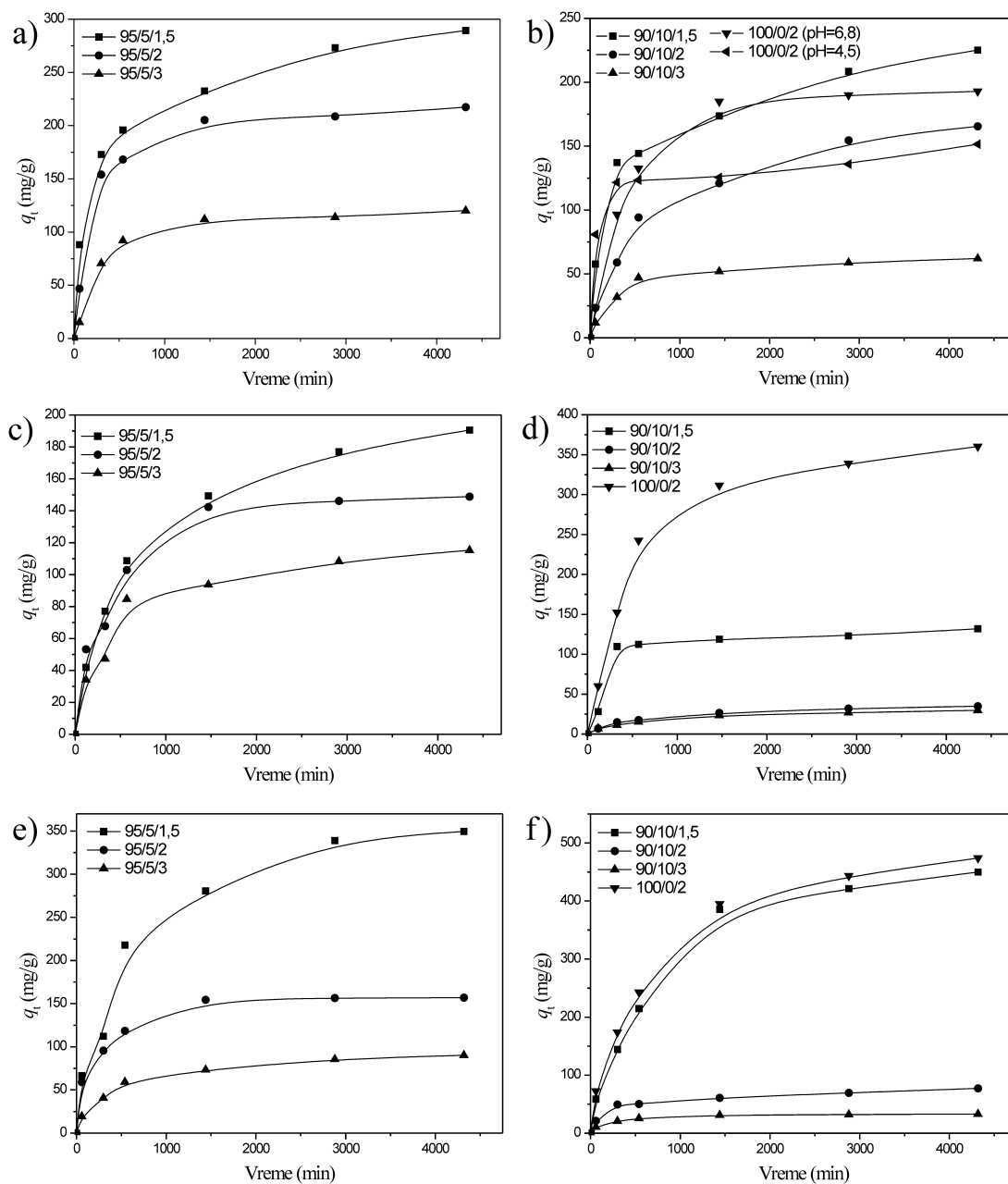
Maksimalni kapaciteti adsorpcije hidrogelova na bazi NIPAM-a i AA za jone teških metala opadaju sledećim redom: Pb(II)>Cr(VI)>Mn(II).

Promena kapaciteta adsorpcije jona teških metala na hidrogelove p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) sa vremenom data je na Slici 5.10.

Hidrogelovi p(NIPAM/MAA) sa većim stepenom umreženja na Slici 5.10 pokazuju manje adsorpcione kapacitete, što potvrđuje da je molski udeo EGDM-a važan parametar koji određuje uklanjanje Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona hidrogelovima na bazi NIPAM-a i anjonskih komonomera.

Povećanje sadržaja komonomera MAA u kopolimeru ima negativan efekat na proces adsorpcije Cr(VI) i Mn(II) jona, jer dolazi do smanjenja adsorpcionog kapaciteta kod uzoraka pri molskom odnosu NIPAM/MAA, 90/10 (Slika 5.10). Najveći stepen adsorpcije jona teških metala iz rastvora ima uzorak hidrogela p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5: $q_e=289,35$ mg/g za Cr(VI) jone i $q_e=190,59$ mg/g za Mn(II) jone. Kopolimer sa 10 mol% MAA i sa 1,5 mol% EGDM-a je adsorbovao najveću količinu Pb(II) jona, $q_e=449,90$ mg/g.

Kontaktno vreme procesa pokazuje uticaj na adsorpciju jona teških metala sintetisanim hidrogelovima p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) iz vodenih rastvora (Slika 5.10) i značajan porast adsorpcionog kapaciteta hidrogelova postoji u toku prvih 5 odnosno 24 h, zavisno od vrste jona metala i primenjenog adsorbenta. Maksimalni kapaciteti uklanjanja hidrogelova p(NIPAM/MAA) za Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jone dobijeni su za kontaktno vreme od 72 h.



Slika 5.10 Uticaj kontaktnog vremena na adsorpcijski kapacitet p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) hidrogelova za Cr(VI) (a i b), Mn(II) (c i d) i Pb(II) (e i f) jone na 25 °C

U Tabeli 5.1 prikazane su maksimalne vrednosti adsorpcionog kapaciteta hidrogelova p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) za jone teških metala u zavisnosti od pH vrednosti rastvora pri početnoj koncentraciji jona teškog metala 500 mg/dm^3 na temperaturi 25 °C.

Tabela 5.1 Maksimalni adsorpcioni kapaciteti hidrogelova p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) za Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jone u funkciji pH vrednosti rastvora pri početnoj koncentraciji adsorbata 500 mg/dm³ na 25 °C.

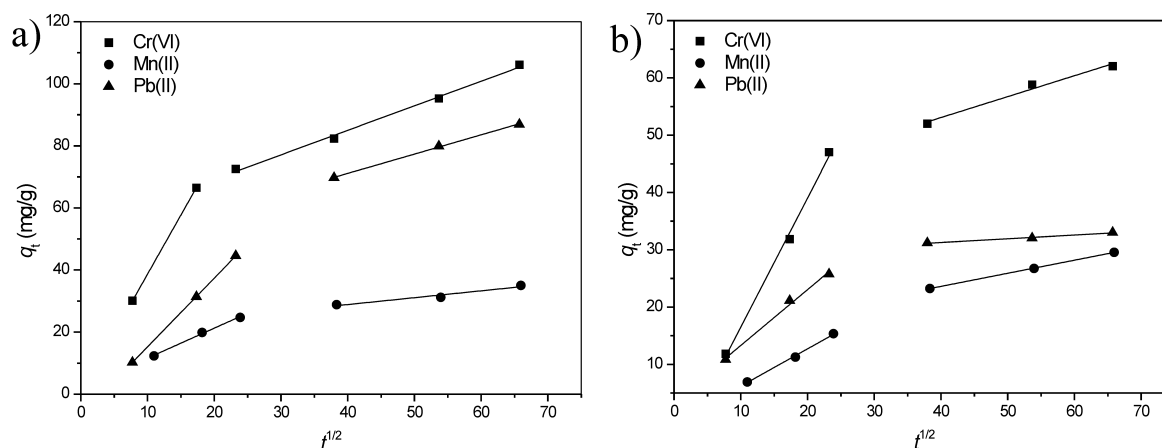
Jon teškog metala	Uzorak hidrogela	pH	q_m (mg/g)
Cr(VI)	p(NIPAM/AA) 95/5/1,5	6,8	443,89
	p(NIPAM/AA) 90/10/1,5	6,8	460,24
	P(NIPAM/MAA) 95/5/1,5	4,5	289,35
	P(NIPAM/MAA) 90/10/1,5	4,5	225,12
	p(NIPAM) 100/0/2	6,8	192,93
	p(NIPAM/AA) 95/5/1	4,5	232,30
Mn(II)	p(NIPAM/AA) 90/10/1,5	4,5	155,05
	p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5	4,5	190,59
	p(NIPAM/MAA) 90/10/1,5	4,5	131,92
	p(NIPAM) 100/0/2	4,5	360,12
	p(NIPAM/AA) 95/5/1,5	4,5	507,63
Pb(II)	p(NIPAM/AA) 90/10/1,5	4,5	440,36
	p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5	4,5	349,71
	p(NIPAM/MAA) 90/10/1,5	4,5	449,90
	p(NIPAM) 100/0/2	4,5	474,06

Najveći kapaciteti uklanjanja jona teških metala dobijeni su za vremenski period od 72 h pri pH vrednosti rastvora 4,5, izuzev u slučaju hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM) za Cr(VI) jone gde je optimalna pH vrednost 6,8, koncentraciji adsorbata 500 mg/dm³ i na temperaturi 25 °C. Kopolimeri p(NIPAM/MAA) imaju manji adsorpcioni afinitet prema Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jonima u poređenju sa kopolimerima p(NIPAM/AA) (Slike 5.9 i 5.10, Tabela 5.1), što se može i povezati sa stepenom bubrenja hidrogelova koji je manji u slučaju kopolimera sa MAA. U poređnom analizom kopolimera sa p(NIPAM)-om se uočava značajno veći adsorpcioni afinitet homopolimera za Mn(II) jone, $q_e=360,12$ mg/g. Homopolimer p(NIPAM) je pokazao i dobre adsorpcione sposobnosti prema Pb(II) jonima, čak je veći maksimalni adsorpcioni kapacitet p(NIPAM)-a ($q_e=474,06$ mg/g) u odnosu na maksimalni kapacitet za seriju sintetisanih kopolimera p(NIPAM/MAA), $q_e=449,90$ mg/g. Ovi rezultati ukazuju da je amidna grupa NIPAM-a u kopolimerima verovatno u većem procentu odgovorna za uklanjanje jona ovih teških metala iz vodenih rastvora. Manji adsorpcioni kapacitet za Cr(VI) jone je dobijen za p(NIPAM), $q_e=192,93$ mg/g.

Zaključuje se da uvođenje anjonskih komonomera, AA ili MAA, u strukturu kopolimera može doprineti poboljšanju adsorpcije Cr(VI), dok se za Pb(II) jone poboljšanje adsorpcije javlja samo kod kopolimerima sa AA.

Sintetisani hidrogelovi p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) vezuju putem adsorpcije veću količinu Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona u odnosu na strukturno slične hidrogelove dostupne u literaturi [El-Hag Ali i sar., 2003; Ju i sar., 2009; Roy i sar., 2011].

Rezultati slaganja dobijenih eksperimentalnih podataka adsorpcije jona teških metala na hidrogelove p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) i teorijskih vrednosti po modelima pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i difuzije unutar čestica (kinetički parametri: konstante, ravnotežni adsorpcioni kapaciteti i koeficijenti korelacije) prikazani su u Tabeli 5.2 i Prilogu 4. Na osnovu visokih vrednosti koeficijenta korelacije (R^2) i slaganja eksperimentalnih i izračunatih kapaciteta adsorpcije ($q_{e,eks}$ i $q_{e,izr}$), može se zaključiti da adsorpciju jona teških metala iz vodenih rastvora na hidrogelove p(NIPAM/AA), p(NIPAM/MAA) i p(NIPAM) najbolje opisuje model pseudo-drugog reda. Difuzija unutar čestica je jedini ograničavajući korak u procesu adsorpcije zagađivača ako linearna prava zavisnosti q_t od $t^{1/2}$ prolazi kroz kordinatni početak [Al-qudah i sar., 2014]. To nije slučaj za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora hidrogelovima na bazi NIPAM-a i AA odnosno MAA. Zavisnost q_t od $t^{1/2}$ pokazuje multilinearost (Slika 5.11) i ukazuje da se adsorpcija jona teških metala na hidrogelove p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) odigrava u dva koraka.



Slika 5.11 Kinetički model difuzije unutar čestica za adsorpciju Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona na uzorak hidrogela p(NIPAM/AA) 95/5/3 (a) i uzorak p(NIPAM/MAA) 90/10/3 (b)

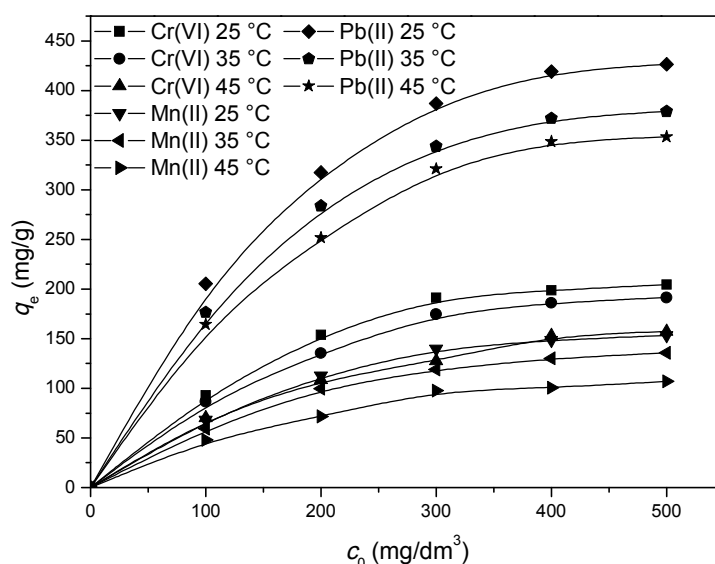
Tabela 5.2 Kinetički parametri adsorpcije jona teških metala na hidrogelove

Uzorak hidrogela	$q_{e, eks}$ (mg/g)	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red			Difuzija unutar čestica		
		$k_1 \times 10^4$ (1/min)	$q_{e, izr}$ (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^6$ (g/mg min)	$q_{e, izr}$ (mg/g)	R^2	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	C (mg/g)	R^2
Cr(VI)										
p(NIPAM/AA) 95/5/1,5	443,89	4,67	81,46	0,842	32,30	442,48	0,998	1,56	343,32	0,928
p(NIPAM/AA) 90/10/1,5	460,24	8,46	350,78	0,988	4,33	502,51	0,995	6,34	79,78	0,930
P(NIPAM/MAA) 95/5/1,5	289,35	8,19	170,47	0,965	12,73	301,20	0,996	3,14	101,04	0,877
P(NIPAM/MAA) 90/10/1,5	225,12	7,27	135,40	0,940	14,19	234,74	0,993	2,54	71,88	0,862
p(NIPAM) 100/0/2 (pH=6,8)	192,93	14,53	135,87	0,913	13,12	211,86	0,996	2,70	43,97	0,740
p(NIPAM) 100/0/2 (pH=4,5)	151,43	3,89	44,88	0,567	48,53	150,60	0,992	0,92	91,57	0,703
Mn(II)										
p(NIPAM/AA) 95/5/1	232,30	10,67	174,91	0,875	6,82	264,55	0,995	3,39	37,01	0,825
p(NIPAM/AA) 90/10/1,5	155,05	10,01	125,64	0,989	9,75	176,68	0,996	2,20	25,02	0,875
p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5	190,59	8,33	147,43	0,989	8,37	213,22	0,999	2,63	31,52	0,922
p(NIPAM/MAA) 90/10/1,5	131,92	6,21	43,40	0,444	29,73	137,74	0,991	1,26	59,73	0,383
p(NIPAM) 100/0/2	360,12	9,17	254,43	0,922	4,67	404,86	0,995	5,01	67,71	0,799
Pb(II)										
p(NIPAM/AA) 95/5/1,5	507,63	3,73	407,39	0,984	3,15	568,18	0,997	7,30	70,14	0,910
p(NIPAM/AA) 90/10/1,5	440,36	9,08	363,34	0,981	3,43	497,51	0,992	6,55	51,29	0,899
p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5	349,71	11,42	302,82	0,983	5,17	390,62	0,990	5,03	55,23	0,884
p(NIPAM/MAA) 90/10/1,5	449,90	9,59	377,45	0,947	3,09	515,46	0,993	6,97	40,36	0,899
p(NIPAM) 100/0/2	474,06	9,20	382,41	0,974	3,56	529,10	0,996	6,98	61,03	0,912

Prve prikazane prave na Slici 5.11a i b predstavljaju spoljašnju površinsku adsorpciju jona metala na hidrogelove, transport jona kroz difuzioni granični sloj do spoljašnje površine adsorbenta. Druge prave ukazuju na adsorpciju jona metala gde je difuzija unutar čestica faktor koji kontroliše brzinu procesa [Chen i sar., 2013]. Površinska adsorpcija i difuzija unutar čestica utiču na proces sorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora na hidrogelove. Hidrogelovi p(NIPAM/AA) su pokazali bolja adsorpciona svojstva prema jonima teških metala u odnosu na hidrogelove p(NIPAM/MAA), i zato su korišćeni za dalja ispitivanja eksperimentalnih parametara, temperature i početne koncentracije adsorbata, na proces adsorpcije.

4.3.2.3 Uticaj koncentracije i temperature rastvora adsorbata

Početna koncentracija rastvora adsorbata omogućava pokretačku silu kojom se savladava otpor pri prenosu mase zagađivača između čvrste i tečne faze. Pri većim početnim koncentracijama poboljšan je proces uklanjanja zagađivača iz vodenih rastvora odgovarajućim adsorbentom [Bayramoglu i sar., 2009]. Stoga je ispitana uloga početne koncentracije ispitivanih Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona ($100\text{--}500\text{ mg/dm}^3$) na adsorpcionu sposobnost hidrogelova p(NIPAM/AA) na različitim temperaturama ($25, 35$ i $45\text{ }^\circ\text{C}$) i rezultati su prikazani na Slici 5.12.



Slika 5.12 Uticaj početne koncentracije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona na adsorpcijski kapacitet hidrogelova p(NIPAM/AA), uzorak 95/5/2, na različitim temperaturama ($25, 35$ i $45\text{ }^\circ\text{C}$)

Adsorpcioni kapacitet hidrogela p(NIPAM/AA), uzorak 95/5/2, zavisi od inicijalne koncentracije teškog metala i od vrste adsorbata (Slika 5.12). Sa porastom koncentracije teškog metala do 300 odnosno 400 mg/dm³ raste adsorpcioni kapacitet hidrogela p(NIPAM/AA), što se može pripisati dostupnosti adsorpcionih mesta na hidrogelu [Abdel-Halim i Al-Deyab, 2014]. Neznatnu promenu stepena uklanjanja jona teških metala hidrogelovi p(NIPAM/AA) pokazuju u rastvorima Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona sa koncentracijama većim od 400 mg/dm³, jer verovatno dolazi do zasićenja adsorpcionih mesta u kopolimeru.

Evidentan je i uticaj temperature na adsorpciju ispitivanih jona teških metala hidrogelovima p(NIPAM/AA), pri čemu su najveći ravnotežni kapaciteti dobijeni na temperaturi 25 °C (Slika 5.12). Maksimalni stepen adsorpcije teškog metala iz vodenih rastvora na 25 °C za hidrogel p(NIPAM/AA) raste sledećim redom: Mn(II)<Cr(VI)<Pb(II).

Ravnotežni podaci tj. adsorpcione izoterme koje daju vezu između količine vezanog adsorbata i koncentracije adsorbata u rastvoru, objašnjavaju način interakcije adsorbentnog materijala sa molekulima zagađivača. Veoma su važne za karakterisanje i optimizaciju adsorpcionog procesa kao i za predviđanje kapaciteta uklanjanja zagađivača [Al-qudah i sar., 2014; Králik, 2014; Worch, 2012].

Dobijeni podaci kapaciteta adsorpcije hidrogelova p(NIPAM/AA) za Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jone na različitim temperaturama (Slika 5.12) su analizirani metodom linearne regresije prema Langmirovom i Frojndlihovom modelu. Parametri izoterme sa koeficijentima korelacije dati su u Tabeli 5.3.

Veći koeficijenti korelacije su dobijeni za Langmirov u odnosu na Frojndlihov model (Tabela 5.3), tako da su Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) joni verovatno adsorbovani monoslojno na energetski ekvivalentnim mestima hidrogela p(NIPAM/AA) [Li i sar., 2013; Lu i sar., 2012].

Tabela 5.3 Parametri Langmirove i Frojndlihove izoterme za adsorpciju jona teških metala na hidrogelove p(NIPAM/AA), uzorak 95/5/2

Jon teškog metala	Temperatura (C°)	Langmirova izoterma			Frojndlihova izoterma		
		q_m (mg/g)	$K_L \times 10^3$ (dm ³ /mg)	R^2	K_F	n	R^2
Cr(VI)	25	289,85	5,34	0,970	9,95	1,99	0,906
	35	278,55	4,83	0,980	8,72	1,96	0,943
	45	234,19	4,27	0,989	6,78	1,94	0,978
Mn(II)	25	221,73	4,93	0,978	6,90	1,95	0,926
	35	197,24	4,72	0,985	3,29	1,30	0,935
	45	156,99	4,52	0,974	3,28	1,51	0,949
Pb(II)	25	588,23	5,76	0,988	25,11	2,14	0,941
	35	531,91	5,46	0,984	20,07	2,06	0,931
	45	507,61	5,05	0,982	17,42	2,01	0,948

Na osnovu vrednosti separacionog faktora, $0 < R_L < 1$ (Tabela 5.4), zaključuje se da je adsorpcija jona teških metala (Cr(VI), Mn(II) i Pb(II)) na hidrogelove p(NIPAM/AA) favorizovan proces na svim temperaturama. Uklanjanje jona teških metala je povoljnije na 25 °C i pri višim početnim koncentracijama adsorbata.

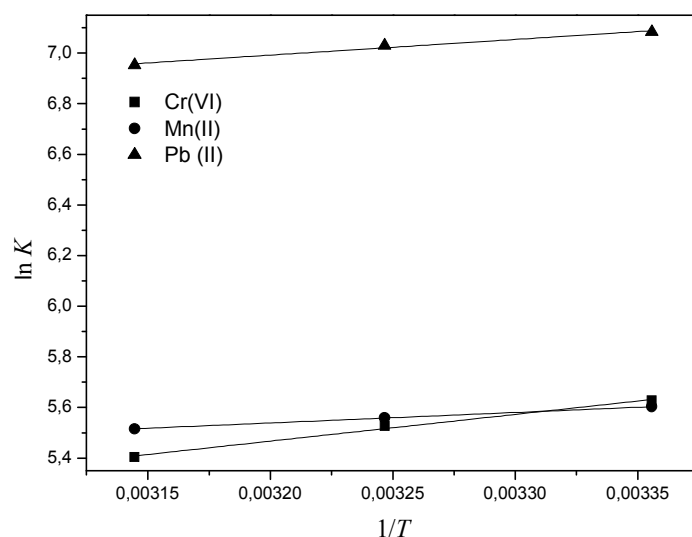
Tabela 5.4 Vrednost bezdimenzionane konstante R_L iz Langmirovog modela za adsorpciju jona teškog metala na hidrogelove p(NIPAM/AA)

Jon teškog metala	Temperatura (C°)	R_L				
		c_0 (mg/dm ³)				
		100	200	300	400	500
Cr(VI)	25	0,652	0,483	0,384	0,319	0,272
	35	0,674	0,509	0,408	0,341	0,293
	45	0,701	0,539	0,438	0,369	0,319
Mn(II)	25	0,670	0,503	0,403	0,336	0,288
	35	0,679	0,514	0,414	0,346	0,297
	45	0,688	0,525	0,424	0,356	0,307
Pb(II)	25	0,634	0,465	0,367	0,303	0,258
	35	0,647	0,478	0,379	0,314	0,268
	45	0,664	0,497	0,398	0,331	0,284

Vrednosti konstante n iz Frojndlihovog modela (Tabela 5.3) takođe ukazuju na favorizovanost adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona na hidrogelove p(NIPAM/AA) kao adsorbente [Al-qudah i sar., 2014].

4.3.2.3.1 Termodinamika adsorpcije

Ispitivanje kapaciteta adsorpcije hidrogela p(NIPAM/AA), uzorak 95/5/2, za Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jone na temperaturama 25, 35 i 45 °C je iskorišćeno za izračunavanje termodinamičkih parametara procesa, promena slobodne Gibsove energije (ΔG°), promena entalpije (ΔH°) i promena entropije (ΔS°). Promena slobodne Gibsove energije je računata primenom izraza 2.24, dok su promena entalpije i entropije dobijene iz linearne zavisnosti $\ln K$ od $1/T$ (jednačina 2.26, Slika 5.13). Vrednosti termodinamičkih parametara adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona na p(NIPAM/AA) hidrogelove su date u Tabeli 5.5.



Slika 5.13 Zavisnost $\ln K$ od $1/T$

Negativan predznak ΔG° pokazuje da je proces adsorpcije jona teških metala na hidrogel p(NIPAM/AA) spontan na svim temperaturama. Uklanjanje Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona hidrogelom p(NIPAM/AA) iz vodenih rastvora je egzoterman proces, jer je negativna vrednost ΔH° za sve ispitivane jone teških metala. Na osnovu vrednosti ΔS° (Tabela 5.5) se zaključuje da tokom adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona dolazi do porasta neuređenosti površine između čvrste i tečne faze.

Tabela 5.5 Termodinamički parametri adsorpcije jona teških metala na p(NIPAM/AA) hidrogelove, uzorak 95/5/2

Jon teškog metala	Temperatura (C°)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
Cr(VI)	25	-13,940		
	35	-14,149	-8,783	17,345
	45	-14,285		
Mn(II)	25	-13,881		
	35	-14,234	-3,447	35,016
	45	-14,581		
Pb(II)	25	-17,552		
	35	-18,003	-5,157	41,663
	45	-18,383		

Različite interakcije između zagađivača i adsorbenta poput Van der Waals-ovih, vodoničnih, dipol-dipol, jonskih izmena i hemijskih veza, doprinose promeni entalpije. Vrednosti promene entalpije manje od 20 kJ/mol odgovaraju fizičkoj sorpciji, dok vrednosti u opsegu 80-200 kJ/mol hemijskoj sorpciji [Li i sar., 2010]. Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) joni se fizičkom sorpcijom (Tabela 5.5) uklanjaju iz vodenih rastvora na hidrogel p(NIPAM/AA). Joni teških metala se vezuju za bočne grupe hidrogela p(NIPAM/AA) verovatno vodoničnim, Van der Waals-ovim ili nespecifičnim elektrostatičkim interakcijama. Uopšteno se smatra da vrednosti slobodne Gibsove energije do -20 kJ/mol ukazuju na elektrostatičke interakcije zagađivača sa adsorbentom tj. fizisorpciju. Negativnije ΔG° vrednosti od -40 kJ/mol karakterišu hemisorpciju [Hanif i sar., 2007].

5 ZAKLJUČAK

- Serije hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) sintetisane su postupkom radikalne polimerizacije na povišenoj temperaturi (75-85 °C) sa različitim molskim udelom AA odnosno MAA (5 i 10 mol%) i umreživača EGDM-a (1, 1,5, 2 i 3 mol%).
- FTIR analiza je ukazala na nastajanje novih kopolimernih struktura. Odsustvo apsorpcionih traka od valencionih vibracija vinilne grupe i trake od valencionih C=C vibracija iz NIPAM-a, EGDM-a, AA odnosno MAA, kao i deformacionih vibracija u ravni vinilne grupe od monomera i umreživača u FTIR spektrima kopolimera ukazuje na izvršenu polimerizaciju raskidanjem dvostrukih veza.
- Metodom difrakcije X-zraka je pokazano da hidrogelovi na bazi NIPAM-a i AA odnosno MAA imaju amorfnu strukturu.
- Na SEM mikrofografijama hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) u nabubrelom stanju je uočena porozna struktura sa različitom distribucijom i veličinom pora. Morfologija hidrogelova zavisi od sadržaja i vrste komonomera.
- Vrednosti količine i procentualnog udela rezidualnih reaktanata dobijene HPLC metodom su u prihvatljivim granicama u poređenju sa njihovom početnom količinom. Reaktanti su u procesu kopolimerizacije skoro u potpunosti izreagovali i nagradili hidrogelove p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA).
- Bubrenje sintetisanih hidrogelova je u funkciji sadržaja umreživača EGDM-a, vrste i sadržaja komonomera. Hidrogelovi sa većim stepenom umreženja karakteriše manji stepen ravnotežnog bubrenja i obratno. Stepenn bubrenja hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) na 25 °C raste sa povećanjem količine komonomera AA odnosno MAA. Hidrogelovi p(NIPAM/MAA) su hidrofobnije prirode i stoga imaju manje kapacitete bubrenja u odnosu na hidrogelove p(NIPAM/AA).
- Uočena je temperaturna i pH osetljivost hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA). Porast pH vrednosti rastvora uzrokuje značajno povećanje stepena bubrenja usled elektrostatičkog odbijanja jonizovanih karbokslnih grupa AA odnosno MAA. Najveći stepenn bubrenja je dobijen za uzorak hidrogela p(NIPAM/AA) 90/10/1,5 u rastvoru pH vrednosti 9,1 i na 25 °C. U pogledu osetljivosti na promene temperature hidrogelovi su klasifikovani kao negativno temperaturno-osetljivi, jer se sa porastom temperature smanjuje stepenn bubrenja.

- Hidrogelovi pri naizmeničnom ciklusu bubrenja i kontrahovanja promenom temperature od 25 do 70 °C prate trend smanjenja stepena bubrenja. U II i III ciklusu hidrogelovi p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) i dalje postižu visoke stepene ravnotežnog bubrenja.
- Liofilizovani uzorci bubre puno brže u rastvoru pH vrednosti 6 nego neliofilizovani uzorci istog gela. Proces bubrenja hidrogelova pre liofilizacije kontrolišu anomalni mehanizam difuzije (difuzija rastvarača u matriks i relaksacija polimernih lanaca) i Super Slučaj II difuzije (relaksacija polimernih lanaca). Transport rastvora kod liofilizovanih uzoraka prati Fikov zakon i bubrenje kontroliše difuzija rastvora unutar polimernog matriksa.
- Bubrenje hidrogelova je modelovano punim faktorijalnim dizajnom na tri nivoa u zavisnosti od različitih faktora: temperatura, pH vrednost i sadržaj umreživača EGDM-a. Za hidrogelove p(NIPAM/AA) je razvijen kvadratni model za predviđanje procesa bubrenja. Najoptimalniji model za bubrenje hidrogelova p(NIPAM/MAA) u rastvorima različitih temperatura i pH vrednosti je dvo-faktorsko interakcioni model.
- U poređnom analizom FTIR spektara kserogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) pre i posle adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora je pokazana mogućnost interakcije –NH i –COOH grupa kopolimera sa jonima teškog metala. U FTIR spektrima hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) sa adsorbovanim jonima hroma postoje dve apsorpcione trake u oblasti talasnih brojeva ispod 1000 cm^{-1} koje su posledica vibriranja CrO_3 struktura adsorbovanog anjona metala ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-}). Katjoni olova i mangana i anjoni hroma mogu stupati u elektrostatičke interakcije sa amino i karboksilnim grupama kopolimera p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA).
- Uočena je razlika u mikrostrukturi između liofilizovanih uzoraka hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) koji su bubrili u rastvorima soli ispitivanih metala i istih tih uzoraka koji su bubrili u vodi.
- EDX spektroskopijom je potvrđeno prisustvo ispitivanih jona teških metala u strukturama hidrogelova p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA).
- Adsorpcioni kapaciteti hidrogelova za jone teških metala zavise od pH vrednosti, temperature, koncentracije rastvora adsorbata i sastava hidrogelova.

- Uklanjanje jona teških metala kopolimerima p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) je najefikasnije u rastvoru pH vrednosti 4,5 (izuzev kod uklanjanja jona hroma hidrogelovima sa 5 mol% AA) i na temperaturi 25 °C.
- Najveći adsorpcioni kapacitet za Cr(VI) jone pokazuju:
 - uzorak hidrogela p(NIPAM/AA) 90/10/1,5 u rastvoru pH 6,8, $q_e=460,24$ mg/g,
 - uzorak hidrogela p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5 u rastvoru pH 4,5, $q_e=289,35$ mg/g i
 - uzorak homopolimera p(NIPAM)-a 100/0/2 u rastvoru pH 6,8, $q_e=192,93$ mg/g.Prisustvo anjonskog monomera (AA ili MAA) u strukturi kopolimera povećava stepen adsorpcije Cr(VI) jona iz vodenih rastvora. Veća adsorpciona sposobnost prema jonima hroma kod kopolimera je postignuta hidrogelovima p(NIPAM/AA).
- U slučaju Mn(II) jona najveći kapacitet adsorpcije od hidrogelova dostižu:
 - uzorak hidrogela p(NIPAM/AA) 95/5/1 u rastvoru pH 4,5, $q_e=232,30$ mg/g,
 - uzorak hidrogela p(NIPAM/MAA) 95/5/1,5 u rastvoru pH 4,5, $q_e=190,59$ mg/g i
 - uzorak homopolimera p(NIPAM)-a 100/0/2 u rastvoru pH 4,5, $q_e=360,12$ mg/g.Veća adsorpciona sposobnost homopolimera p(NIPAM)-a u poređenju sa kopolimerima ukazuje na to da je amidna grupa NIPAM-a u kopolimerima većim delom odgovorna za adsorpciju Mn(II) jona.
- Za uklanjanje Pb(II) jona iz vodenih rastvora najveći kapacitet adsorpcije imaju sledeći hidrogelovi:
 - uzorak hidrogela p(NIPAM/AA) 95/5/1,5 u rastvoru pH 4,5, $q_e=507,63$ mg/g,
 - uzorak hidrogela p(NIPAM/MAA) 90/10/1,5 u rastvoru pH 4,5, $q_e=449,90$ mg/g i
 - uzorak homopolimera p(NIPAM)-a 100/0/2 u rastvoru pH 4,5, $q_e=474,06$ mg/g.Homopolimer p(NIPAM) karakteriše visok adsorpcioni kapacitet prema Pb(II) jonima, što još jednom navodi na činjenicu da i amidna grupa putem različitih interakcija vezuju jone teških metala, u ovom slučaju Pb(II) jone.
- Langmirov model ima bolju korelaciju sa eksperimentalnim podacima u poređenju sa Frojndlihovim modelom za proces adsorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona na hidrogelove p(NIPAM/AA).
- Površinska adsorpcija i difuzija unutar čestica utiču na proces sorpcije Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora na hidrogelove.
- Na osnovu vrednosti termodinamičkih parametara ΔG° i ΔH° zaključuje se da su interakcije između jona teških metala i bočnih grupa hidrogelova p(NIPAM/AA) fizičke prirode (fizisorpcija).

- Adsorpcija Cr(VI), Mn(II) i Pb(II) jona iz vodenih rastvora hidrogelovima p(NIPAM/AA) je spontan i egzoterman proces u temperaturnom opsegu 25-45 °C.
- Rezultati doktorske disertacije ukazuju da su hidrogelovi p(NIPAM/AA) i p(NIPAM/MAA) potencijalni adsorbenti za uklanjanje jona teških metala iz vodenih rastvora. Hidrogelovi p(NIPAM/AA) su pogodniji sorbentni materijal u procesu adsorpcije jona teških metala u odnosu na p(NIPAM/MAA) hidrogelove.

6 LITERATURA

- Abd El-Mohdy HL (2007). *React Funct Polym* **67(10)**:1094–1102.
- Abdel-Halim ES, Al-Deyab SS (2014). *React Funct Polym* **75**:1–8.
- Ahmed EM (2015). *J Adv Res* **6(2)**:105–121.
- Akhtar MF, Hanif M, Ranjha NM (2016). *Saudi Pharm J* **24(5)**:554–559.
- Almeida H, Amaral MH, Lobão P (2012). *J Appl Pharm Sci* **2(6)**:1–10.
- Al-qudah YHF, Mahmoud GA, Abdel Khalek MA (2014). *J Radiat Res Appl Sci* **7(2)**:135–145.
- Amin AF, Shah T, Parikh D, Shah M (2008). *Drug Deliv Technol* **8(2)**:24.
- Anah L, Astrini N (2017). *IOP Conf Ser: Earth Environ Sci* **60**:012010.
- Antić KM, Babić MM, Jovašević-Vuković JJ, Vasiljević-Radović DG, Onjiac AE, Filipović JM, Tomić SLj (2015). *Appl Surf Sci* **338**:178–189.
- Arandelović M, Jovanović J (2009). *Medicina rada*. Niš:Medicinski fakultet, Univerzitet u Nišu.
- Araújo PHH, Sayer C, Poço JGR, Giudici R (2002). *Polym Eng Sci* **42(7)**:1442–1468.
- Arya A, Pathak DP, Majumdar DK, Manchanda S (2016). *Des Monomers Polym* **19(1)**:34–46.
- Asman S, Mohamad S, Sarih NM (2015). *Int J Mol Sci* **16(2)**:3656–3676.
- Aşçı YS, İnci İ (2010). *J Chem Eng Data* **55(7)**:2385–2389.
- Augé A, Zhao Y (2016). *RSC Adv* **6(74)**:70616–70623.
- Ayman AD (2017). *Electron Physician* **9(7)**:4766–4772.
- Bajpai AK, Sharma M (2006). *J Appl Polym Sci* **100(1)**:599–617.
- Bajpai SK (2001). *J Appl Polym Sci* **80(14)**:2782–2789.
- Bandosz TJ (2006). *Activated carbon surfaces in environmental remediation*. Oxford:Elsevier.
- Barceloux DG (1999). *J Toxicol Clin Toxicol* **37(2)**:293–307.
- Bates JB, Toth LM, Quist AS, Boyd GE (1973). *Spectrochim Acta A* **29(8)**:1585–1600.
- Bauer WJr (2004). In: Seidel A (ed.). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed. New York:John Wiley & Sons. pp. 342–369.
- Bayramoglu G, Altintas B, Arica MY (2009). *Chem Eng J* **152(2–3)**:339–346.
- Brazel CS, Peppas NA (1996). *J Control Release* **39(1)**:57–64.
- Buchholz FL, Graham AT (1998). *Modern superabsorbent polymer technology*. New York:Wiley-VCH.

- Bünger D, Topuz F, Groll J (2012). *Prog Polym Sci* **37(12)**:1678–1719.
- Cai W, Anderson EC, Gupta RB (2001). *Ind Eng Chem Res* **40(10)**:2283–2288.
- RL Carter, CE Bricker (1973). *Spectrochim Acta A* **29(2)**:253–262.
- Chai Q, Jiao Y, Yu X (2017). *Gels* **3(1)**:6.
- Champ S, Xue W, Huglin MB (2000). *Macromol Chem Phys* **201(9)**:931–940.
- Chauhan A, Chauhan P (2017). *J Textile Sci Eng* **7(3)**:303.
- Chauhan GS, Kumar S, Kumari A, Sharma R (2003). *J Appl Polym Sci* **90(14)**:3856–3871.
- Chen CY, Lin MS, Hsu KR (2008). *J Hazard Mater* **152(3)**:986–993.
- Chen JJ, Ahmad AL, Ooi BS (2013). *J Environ Chem Eng* **1(3)**:339–348.
- Chen JJ, Ahmad AL, Ooi BS (2014). *J Membr Sci* **469**:73–79.
- Chen X, Chen S, Wang J (2010). *Analyst* **135(7)**:1736–1741.
- Chien HW, Tsai WB, Jiang S (2012). *Biomaterials* **33(23)**:5706–5712.
- Cipriano BH, Banik SJ, Sharma R, Rumore D, Hwang W, Briber RM, Raghavan SR (2014). *Macromolecules* **47(13)**:4445–4452.
- Coelho JF, Ferreira PC, Alves P, Cordeiro R, Fonseca AC, Góis JR, Gil MH (2010). *EPMA J* **1(1)**:164–209.
- Constantin M, Bucatariu S, Harabagiu V, Popescu I, Ascenzi P, Fundueanu G (2014). *Eur J Pharm Sci* **62**:86–95.
- Constantin M, Cristea M, Ascenzi P, Fundueanu G (2011). *Express Polym Lett* **5(10)**:839–848.
- Corona-Rivera MA, Ovando-Medina VM, Bernal-Jacome LA, Cervantes-González E, Antonio-Carmona ID, Dávila-Guzmán NE (2017). *Colloid Polym Sci* **295(1)**:227–236.
- Crank J (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford:Clarendon Press.
- Csatorday K, Gombos Z, Szalontai B (1984). Mn^{2+} and Co^{2+} toxicity in chlorophyll biosynthesis. *Proc Natl Acad Sci USA* **81(2)**:476–478.
- Czepirski L, Balys MR, Komorowska-Czepirska E (2000). *Internet J Chem* **3**:14.
- Díez-Peña E, Frutos P, Frutos G, Quijada-Garrido I, Barrales-Rienda JM (2004). *AAPS PharmSciTech* **5(2)**:69–76.
- Díez-Peña E, Quijada-Garrido I, Barrales-Rienda JM (2002). *Polym Bull* **48(1)**:83–91.
- Duffus JH (2002). *Pure Appl Chem* **74(5)**:793–807.
- Eary LE, Rai D (1988). *Environ Sci Technol* **22(8)**:972–977.
- Ebara M, Kotsuchibashi Y, Narain R, Idota N, Kim YJ, Hoffman JM, Uto K, Aoyagi T (2014). *Smart Biomaterials*. Tokyo:Springer Japan.

- El-Hag Ali A, Shawky HA, Abd El Rehim HA, Hegazy EA (2003). *Eur Polym J* **39(12)**:2337–2344.
- Farooqi ZH, Butt Z, Begum R, Khan SR, Sharif A, Ahmed E (2015). *Mater Sci Poland* **33(3)**:627–634.
- Farooqi ZH, Khan HU, Shah SM, Siddiq M (2017). *Arab J Chem* **10(3)**:329–335.
- Fei C, Huang D, Feng S (2012). *J Polym Res* **19**:9929.
- Firestone BA, Siegel RA (1991). *J Appl Polym Sci* **43**:901–914.
- Flora G, Gupta D, Tiwari A (2012). *Interdiscip Toxicol* **5(2)**:47–58.
- Flora SJS, Flora GJS, Saxena G (2006). In: Cascas SB, Sordo J (eds.). *Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impacts and Health Effects*. Netherlands:Elsevier Publication. pp. 158–228.
- Flora SJS, Saxena G, Gautam P, Kaur P, Gill KD (2007). *Chem Biol Interact* **170(3)**:209–220.
- Flory PJ, Rehner J (1943). *J Chem Phys* **11(11)**:521–526.
- Freundlich HMF (1906). *J Phys Chem* **57**:385–471.
- Funami T, Hiroe M, Noda S, Asai I, Ikeda S, Nishimari K (2007). *Food Hydrocoll* **21(4)**:617–629.
- Fundueanu G, Constantin M, Bucatariu S, Ascenzi P (2017). *Polym* **110**:177–186.
- Gallo M, Trento A, Alvarez A, Beldoménico H, Campagnoli D (2006). *Water Air Soil Pollut* **174(1–4)**:367–384.
- Ganji F, Vasheghani-Farahani S, Vasheghani-Farahani E (2010). *Iran Polym J* **19(5)**:375–398.
- Gao X, Cao Y, Song X, Zhang Z, Xiao C, He C, Chen X (2013). *J Mater Chem B* **1(41)**:5578–5587.
- Garba ZN, Rahim AA, Hamza SA (2014). *J Environ Chem Eng* **2(3)**:1423–1433.
- Gautam RK, Sharma SK, Mahiya S, Chattopadhyaya MC (2014). In: Sharma SK (ed.). *Heavy Metals In Water: Presence, Removal and Safety*. UK:Royal Society of Chemistry. pp. 1–24.
- Gemeinhart RA, Guo C (2004). In: Yui N, Mrsny RJ, Park K (eds.). *Reflexive polymers and hydrogels: understanding and designing fast responsive polymeric systems*. Boca Raton:CRC Press. pp. 245–257.
- Gerber GB, Léonard A, Hantson P (2002). *Crit Rev Oncol Hematol* **42(1)**:25–34.
- Gierszewska-Drużyńska M, Ostrowska-Czubenko J (2012). *Prog Chem Appl Chitin Deriv* **17**:59–66.

- Gil ES, Hudson SM (2004). *Prog Polym Sci* **29(12)**:1173–1222.
- Goyer RA, Clarkson TW (2001). In: Klaassen CD (ed.). *Cassarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, 6th ed. New York:McGraw-Hill Publisher. pp. 811-867.
- Guaracho VV, Kaminari NMS, Ponte MJJS, Ponte HA (2009). *J Hazard Mater* **172(2-3)**:1087–1092.
- Guirguis OW, Moselhey MTH (2012). *Nat Sci* **4**:57–67.
- Gulrez SKH, Al-Assaf S, Phillips GO (2011). In: Carpi A (ed.). *Progress in Molecular and Environmental Bioengineering - From Analysis and Modeling to Technology Applications*. InTech. pp. 117–150.
- Gupta NV, Shivakumar HG (2012). *Iran J Pharm Res* **11(2)**:481–493.
- Gupta P, Vermani K, Garg S (2002). *Drug Discov Today* **7(10)**:569–579.
- Gutowska A, Bae YH, Feijan J, Kim SW (1992). *J Control Release* **22(2)**:95–104.
- Hageman HJ (1985). *Prog Org Coat* **13(2)**:123–150.
- Hall KR, Eagleton LC, Acrivos A, Vermeulen T (1966). *Ind Eng Chem Fundam* **5(2)**:212–223.
- Hanif MA, Nadeem R, Bhatti HN, Ahmad NR, Ansari TM (2007). *J Hazard Mater* **139(2)**:345–355.
- Hansen CM (2010). *Eur Polym J* **46(4)**:651–662.
- Haraguchi K, Takehisa T (2002). *Adv Mater* **14(16)**:1120–1124.
- Heskins M, Guillet JE (1968). *J Macromol Sci-Chem A* **2(8)**:1441–1455.
- Ho YS, McKay G (1998). *Process Saf Environ Prot* **76(4)**:332–340.
- Höfer S, Popp J, Mayerhöfer TG (2018). *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **205**:243–250.
- Hoffman AS (2002). *Adv Drug Deliv Rev* **54(1)**:3–12.
- Hoffmann MM, Darab JG, Fulton JL (2001). *J Phys Chem A* **105(10)**:1772–1782.
- Hong CC, Murugesan S, Kim S, Beaucage G, Choi JW, Ahn CH (2003). *Lab Chip* **3(4)**:281–286.
- Honnen W, Rath K, Schlegel T, Schwinger A, Frahne D (2001). *J Aquat Ecosyst Stress Recovery* **8(3-4)**:195–213.
- Howe PD, Malcolm HM, Dobson S (2004). *Manganese and its compounds: environmental aspects*. United Nations environment programme. International Labour Organization and World Health Organization, Geneva.
- Hu X, Hao X, Wu Y, Zhang J, Zhang X, Wang PC, Zou G, Liang XJ (2013). *J Mater Chem B* **1(8)**:1109–1118.

- Hua R, Li Z (2014). *Chem Eng J* **249**:189–200.
- Hubicki Z, Kołodyńska D (2018). In: Mayfield C (ed.). *Techniques in Ion Exchange*. New York:University Publications. pp. 235–282.
- Ibarra-Montaño EL, Rodríguez-Laguna N, Sánchez-Hernández A, Rojas-Hernández A (2015). *J Appl Sol Chem Model* **4(1)**:7–18.
- Ilić-Stojanović SS (2013). Sinteza i karakterizacija hidrogelova na bazi kopolimera *N*-izopropilakrilamida i 2-hidroksipropilmetakrilata za potencijalnu primenu u formulacijama sa lekovitim supstancama. Doktorska disertacija. Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu, Leskovac.
- Ilić-Stojanović S, Nikolić Lj, Nikolić V, Ristić I, Budinski-Simendić J, Kapor A., Nikolić GM (2014). *Polym Int* **63(6)**:973–981.
- Ilić-Stojanović SS, Nikolić LjB, Nikolić VD, Milić JR, Stamenković J, Nikolić GM, Petrović SD (2013). *Hem Ind* **67(6)**:901–912.
- Ilić-Stojanović SS, Nikolić LjB, Nikolić VD, Petrović SD (2016). In: Keservani RK, Sharma AK, Kesharwani RK (eds.). *Novel Approaches for Drug Delivery*. USA:IGI Global, Hershey. pp. 278–310.
- Ilić-Stojanović SS, Nikolić Lj, Nikolić V, Stanković M, Stamenković J, Mladenović-Ranisavljević I, Petrović S (2012). *CI&CEQ* **18(1)**:1–9.
- Irani M, Ismail H, Ahmad Z, Fan M (2015). *J Environ Sci* **27**:9–20.
- Jacobs JA, Testa SM (2005). In: Guertin J, Jacobs JA, Avakian CP (eds.). *Chromium (VI) Handbook*. Boca Raton, FL:CRC Press. pp. 1–22.
- Jadhav SA, Brunella V, Miletto I, Berlier G, Scalarone D (2016). *J Appl Polym Sci* **133(44)**: 44181.
- Jeong B, Gutowska A (2002). *Trends Biotechnol* **20(7)**:305–311.
- Jeong HS, Huh KM, Park K (2006). In: Uchegbu IF, Schatzlein AG (eds.) *Polymers in drug delivery*. New York:Boca Raton:Taylor&Francis. pp. 49–62.
- Ju XJ, Chu LY, Zhu XL, Hu L, Song H, Chen W-M (2006). *Smart Mater Struct* **15(6)**: 1767–1774.
- Ju XJ, Zhang SB, Zhou MY, Xie R, Yang L, Chu LY (2009). *J Hazard Mater* **167(1-3)**:114–118.
- Júnior OK, Gurgel LVA, de Freitas RP, Gil LF (2009). *Carbohydr Polym* **77(3)**:643–650.
- Kabiri K, Omidian H, Zohuriaan-Mehr MJ, Doroudiani S (2011a). *Polym Composite* **32(2)**:277–289.

- Kabiri K, Hesarian S, Zohuriaan-Mehr MJ, Jamshidi A, Bouhendi H, Pourheravi MR, Hashemi SA, Omidian H, Fatollah S (2011b) *J Polym Res* **18(6)**:1863–1870.
- Kabiri K, Hesarian S, Jamshidi A, Zohuriaan-Mehr MJ, Boohendi H, Poorheravi MR, Hashemi SA, Ahmad-Khanbeigi F (2011c). *J Appl Polym Sci* **120(5)**:2716–2723.
- Kalagasidis-Krušić M (2006). *Sinteza i svojstva hidrogelova osetljivih na spoljne stimulanse*. Doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Kam E, Taşdelen B, Osmanlioglu AE (2012). *Radiat Phys Chem* **81(6)**:618–621.
- Kaneko Y, Nakamura S, Sakai K, Aoyagi T, Kikuchi A, Sakurai Y, Okano T (1998). *Macromolecules* **31(18)**:6099–6105.
- Karanović Lj (1996). *Primenjena kristalografija*. Beograd:Univerzitet u Beogradu.
- Katono H, Maruyama A, Sanui K, Ogata N, Okano T, Sakurai Y (1991). *J Control Release* **16(1-2)**:215–227.
- Katz SA, Salem H (1994). *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*. New York:VCH Publishers, Inc.
- Kaufaman DB, DiNicola W, McIntosh R (1970). *Am J Dis Child* **119**:374–376.
- Kelter PB, Grundman J, Hage DS, Carr JD, Castro-Acuña CM (1997). *J Chem Educ* **74(12)**:1413–1421.
- Keshav A, Chand S, Wasewar KL (2009a). *J Chem Eng Data* **54(6)**:1782–1786.
- Keshav A, Wasewar KL, Chand S (2009b). *Ind Eng Chem Res* **48(2)**:888–893.
- Khare AR, Peppas NA (1995). *Biomaterials* **16(7)**:559–567.
- Khuri AI, Mukhopadhyay S (2010). *WIREs Comp Stat* **2(2)**:128–149.
- Kikuchi A, Okano T (1998). In: T. Okano (ed.). *Biorelated polymers and gels*. Boston, Massachusetts:Academic Pres. pp. 1–28.
- Klech CM (1999). In: Swarbrick J, Boylan JC (eds.). *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*, Vol. 6. New York:Marcel Dekker. pp. 415–439.
- Knoben W, Besseling NAM, Cohen Stuart MA (2007). *J Chem Phys* **126(2)**:024907.
- Koetting MC, Peters JT, Steichen SD, Peppas NA (2015). *Mater Sci Eng R Rep* **93**:1–49.
- Kopeček J, Jokl J, Lim D (1968). Mechanism of Three-Dimensional Polymerization of Glycol Methacrylates (German). *J Polym Sci C* **16**:3877–3889.
- Kopeček J, Yang JY (2007). *Polym Int* **56(9)**:1078–1098.
- Kostić M, Krunić N, Nikolić Lj, Nikolić V, Najman S, Kostić I, Rajković J, Manić M, Petković D (2011). *Hem Ind* **65(2)**:171–177.
- Králík M (2014). *Chem Pap* **68(12)**:1625–1638.

- Kulbida A, Ramos MN, Rasanen M, Nieminen J, Schrems O, Fausto R (1995). *J Chem Soc Faraday Trans* **91(11)**:1571–1585.
- Kumar A, Srivastava A, Galaev IY, Mattiasson B (2007). *Prog Polym Sci* **32(10)**:1205–1237.
- Kurečić M, Sfiligoj-Smole M, Stana-Kleinschek K (2012). *Mater Technol* **46(1)**:87–91.
- Lagergren S (1898). *K Sven Vetensk Akad Handl* **24(4)**:1–39.
- Langmuir I (1918). *J Am Chem Soc* **40(9)**:1361–1403.
- Lee KY, Mooney DJ (2001). *Chem Rev* **101(7)**:1869–1880.
- Lewis RJSr (2004). *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*, 11th ed. Hoboken, NJ:Wiley-Interscience, Wiley & Sons, Inc.
- Li D (2008). *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*. Boston, MA:Springer.
- Li Q, Yue QY, Su Y, Gao BY, Sun HJ (2010). *Chem Eng J* **158(3)**:489–497.
- Li XR, Wang XL, Koseki H (2008). *J Hazard Mater* **159(1)**:13–18.
- Li Z, Wang Y, Wu N, Chen Q, Wu K (2013). *Environ Sci Pollut Res* **20(3)**:1511–1525.
- Lin CC, Metters AT (2006). *Adv Drug Deliv Rev* **58(12–13)**:1379–1408.
- Lin X, Tang D, Yu Z, Feng Q (2014). *J Mater Chem B* **2(6)**:651–658.
- Ling Y, Lu M (2009). *J Polym Res* **16(1)**:29–37.
- Lipatov YS (2002). *Prog Polym Sci* **27(9)**:1721–1801.
- Liu XM, Pramoda KP, Yang YY, Chow SY, He C (2004). *Biomaterials* **25(13)**:2619–2628.
- Liu YY, Fan XD, Wei BR, Si QF, Chen WX, Sun L (2006a). *Int J Pharm* **308(1–2)**:205–209.
- Liu YY, Shao YH, Lü J (2006b). *Biomaterials* **27(21)**:4016–4024.
- Liu Y, Zhang K, Ma J, Vancso GJ (2017). *ACS Appl Mater Interfaces* **9(1)**:901–908.
- Lo IMC, Yin K, Tang SCN (2011). *J Environ Sci* **23(6)**:1004–1010.
- Lozet J, Mathieu C (1991). *Dictionary of Soil Science*, 2nd ed. Rotterdam:Balkema AA.
- Lu Q, Yu J, Gao J, Yang W, Li Y (2012). *Cent Eur J Chem* **10(4)**:1349–1359.
- Lundstedt T, Seifert E, Abramo L, Thelin B, Nyström A, Pettersen J, Bergman R (1998). *Chemom Intell Lab Syst* **42(1–2)**:3–40.
- Maeda Y, Yamamoto H, Ikeda I (2004). *Colloid Polym Sci* **282**:1268–1273.
- Mahmoud GA, Mohamed SF (2012). *Aust J Basic Appl Sci* **6(6)**:262–273.
- Maitra J, Shukla VK (2014). *Am J Polym Sci* **4(2)**:25–31.
- Material Safety Data Sheet, Acrylic acid. Dostupno na <https://stockroom.chem.wsu.edu/wp-content/uploads/sites/58/2015/03/Acrylic-acid.pdf>. [pristupljeno 1 juna 2018.].
- Material Safety Data Sheet, 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile). Dostupno na http://img.guidechem.com/mdsd/78-67-1_1289196901312.pdf. [pristupljeno 1 juna 2018.].

- Material Safety Data Sheet, Ethylene Glycol Dimethacrylate. Dostupno na <https://www.spectrumchemical.com/MSDS/TCI-E0102.pdf>. [pristupljeno 1 juna 2018.].
- Material Safety Data Sheet, Methacrylic acid. Dostupno na <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924633>. [pristupljeno 1 juna 2018.].
- Material Safety Data Sheet, *N*-Isopropylacrylamide. Dostupno na http://www.chemblink.com/MSDS/MSDSFiles/2210-25-5_Fisher%20Scientific.pdf. [pristupljeno 1 juna 2018.].
- Mercea P (2008). In: Piringer OG, Baner AL (eds.). *Plastic Packaging: Interactions with Food and Pharmaceuticals*. Weinheim:Wiley-VCH. pp. 123–162.
- Merrikhpour H, Jalali M (2012). *Clean Technol Environ Policy* **14(5)**:845–855.
- Milašinović N, Milosavljević N, Filipović J, Knežević-Jugović Z, Kalagasidis-Krušić M (2010). *React Funct Polym* **70(10)**:807–814.
- Milosavljević NB, Milašinović NZ, Popović IG, Filipović JM, Kalagasidis-Krušić MT (2011). *Polym Int* **60(3)**:443–452.
- Milosavljević N, Debeljković A, Kalagasidis-Krušić M, Milašinović N, Üzüüm ÖB, Karadağ E (2014). *Environ Prog Sustain Energy* **33(3)**:824–834.
- Milosavljević SM (1994). *Strukturne instrumentalne metode*. Beograd:Hemijski fakultet.
- Mohan D, Singh KP, Singh VK (2006). *J Hazard Mater* **135(1–3)**:280–295.
- Mohamed SH, Al-Jadi AM, Ajaal T (2008). *J Phys Sci* **19(2)**:127–135.
- Mohsen R, Alexander BD, Richardson SCW, Mitchell JC, Diab AA, Snowden MJ (2016). *J Nanomed Nanotechnol* **7(2)**:363–372.
- Montgomery DC (2012). *Design and analysis of experiments*, 8th ed. Hoboken, New Jersey:John Wiley & Sons, Inc.
- Moore JW (1991). *Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and monitoring priorities*. New York:Springer-Verlag.
- Muya FN, Sunday CE, Baker P, Iwuoha E (2016). *Water Sci Technol* **73(5)**:983–992.
- Némethy Á, Solti K, Kiss L, Gyarmati B, Deli MA, Csányi E, Szilágyi A (2013). *Eur Polym J* **49(9)**:2392–2403.
- Nriagu JO, Pacyna JM (1988). *Nature* **333**:134–139.
- Oana PM (2006). *Bull UASVM-CN* **63(1–2)**:379–384.
- Omidian H, Park K (2010). In: Ottenbrite RM, Park K, Okano T (eds.). *Biomedical Applications of Hydrogels Handbook*. New York:Springer. pp. 1–16.

- Omidian H, Park K (2012). In: Siepmann J, Siegel RA, Rathbone MJ (eds.). *Fundamentals and Applications of Controlled Release Drug Delivery*. New York, NY:Springer. pp. 75–105.
- Osada Y, Gong JP, Tanaka Y (2004). *J Macromol Sci Polym Rev* **44(1)**:87–112.
- Özkahraman B, Acar I, Emik S (2011). *Polym Bull* **66(4)**:551–570.
- Pal K, Banthia AK, Majumdar DK (2009). *Des Monomers Polym* **12(3)**:197–220.
- Palopoli CM, Etcheverry SB, Baran EJ (1988). *Thermochim Acta* **131**:273–277.
- Panić VV (2012). *Sinteza i svojstva hidrogelova na bazi metakrilne kiseline modifikovanih zeolitima*. Doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
- Park K, Chen J, Park H (2001). Hydrogel composites and superporous hydrogel composites having fast swelling, high mechanical strength, and superabsorbent properties. US6271278 B1, USA.
- Parker SP (1989). *McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms*, 4th ed. New York:McGraw-Hill.
- Patlolla AK, Barnes C, Yedjou C, Velma VR, Tchounwou PB (2009). *Environ Toxicol* **24(1)**:66–73.
- Pei Y, Chen J, Yang L, Shi L, Tao Q, Hui B, Li J (2004). *J Biomater Sci Polym Ed* **15(5)**:585–594.
- Pemberton MA, Lohmann BS (2014). *Regul Toxicol Pharmacol* **69(3)**:467–475.
- Peppas NA (1997). *Curr Opin Colloid Interface Sci* **2(5)**:531–537.
- Peppas NA (1991). *J Bioact Compat Polym* **6**:241–246.
- Peppas NA, Barr-Howell BD (1986). In: Peppas NA (ed.). *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Vol. 1. Boca Raton, FL:CRC Press Inc. pp. 27–56.
- Peppas NA, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H (2000). *Eur J Pharm Biopharm* **50(1)**:27–46.
- Peppas NA, Khare AR (1993). *Adv Drug Deliv Rev* **11(1–2)**:1–35.
- Peppas NA, Lustig SR (1986). In: Peppas NA (ed.). *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*, Vol. 1. Boca Raton, FL:CRC Press Inc. pp. 57–84.
- Popov N, Nishkov I, Popova T, Grigorova I, Rubio J, Taffarel S (2010). *Proceedings of 2nd International Symposium on the Processing of Industrial Minerals*, February, Istanbul, Turkey.
- Petrilli FL, De Flora S (1977). *Appl Environ Microbiol* **33(4)**:805–809.

- Philippova OE, Hourdet D, Audebert R, Khokhlov AR (1997). *Macromolecules* **30(26)**:8278–8285.
- Pierrard JC, Rimbault J, Aplincourt M (2002). *Water Res* **36(4)**:879–890.
- Pomogailo AD, Kestelman VN, Dzhardimalieva GI (2010). In: Pomogailo AD, Kestelman VN, Dzhardimalieva GI (eds.). *Macromolecular Metal Carboxylates and Their Nanocomposites*. Springer Series in Materials Science, Vol. 138. Berlin, Heidelberg:Springer. pp. 7–25.
- Prior-Cabanillas A, Quijada-Garrido I, Frutos G, Barrales-Rienda JM (2005). *Polym* **46(3)**:685–693.
- Qi X, Wei W, Li J, Zuo G, Hu X, Zhang J, Dong W (2016). *RSC Adv* **6(74)**:69869–69881.
- Rai D, Sass BM, Moore DA (1987). *Inorg Chem* **26(3)**:345–349.
- Raval NP, Shah PU, Shah NK (2016). *J Environ Manage* **179**:1–20.
- Ribeiro MLH (2017). In: Puri M (ed.) *Food Bioactives: Extraction and Biotechnology Applications*. Cham:Springer. pp. 227–263.
- Ritger PL, Peppas NA (1987). *J Control Release* **5(1)**:37–42.
- Rizwan M, Yahya R, Hassan A, Yar M, Azzahari AD, Selvanathan V, Sonsudin F, Abouloula CN (2017). *Polymers* **9(4)**:137.
- Roy PK, Swami V, Kumar D, Rajagopal C (2011). *J Appl Polym Sci* **122(4)**:2415–2423.
- Rožić LjS, Petrović SP, Vuković ZM, Novaković TB, Stanisavljev DR (2011). *Hem Ind* **65(5)**:489–495.
- Rudzinski WE, Dave AM, Vaishnav UH, Kumbar SG, Kulkarni AR, Aminabhavi TM (2002). *Des Monomers Polym* **5(1)**:39–65.
- Ruthven DM (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. Hoboken, NJ, USA:John Wiley & Sons, Inc.
- Rwei SP, Way TF, Chang SM, Chiang WY, Lien YY (2015). *J Appl Polym Sci* **132(33)**:42367.
- Saikia AK, Aggarwal S, Mandal UK (2013). *J Polym Res* **20(1)**:31.
- Saraydin D, Karadağ E, Güven O (1998). *Polym Bull* **41(5)**:577–584.
- Sass BM, Rai D (1987). *Inorg Chem* **26(14)**:2228–2232.
- Senthil Kumar P, Ramalingam S, Senthamarai C, Niranjanaa M, Vijayalakshmi P, Sivanesan S (2010). *Desalination* **261(1–2)**:52–60.
- Shanker AK, Cervantes C, Loza-Tavera H, Avudainayagam S (2005). *Environ Int* **31(5)**:739–753.

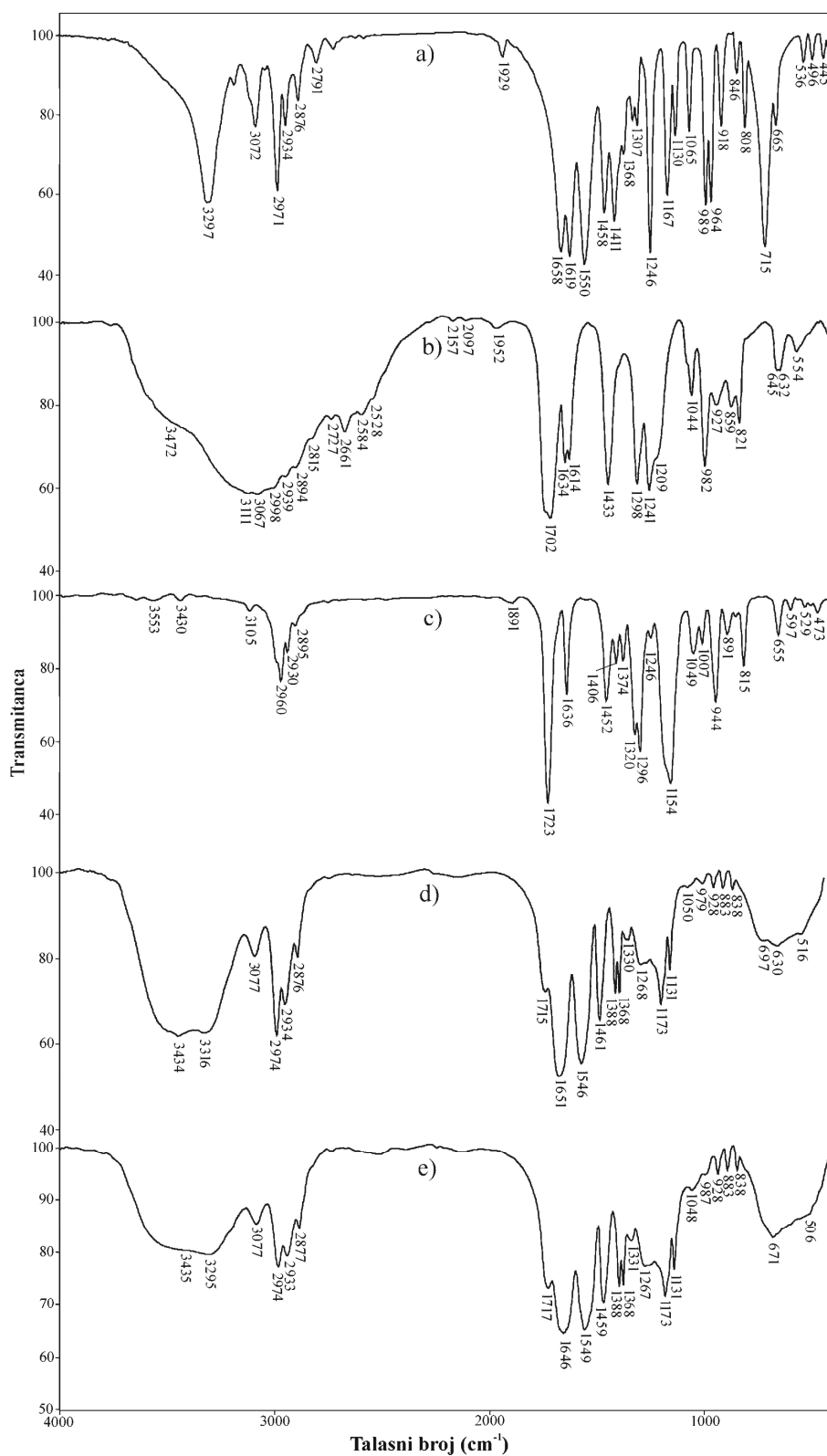
- Sharif KM, Rahman MM, Azmir J, Mohamed A, Jahurul MHA, Sahena F, Zaidul ISM (2014). *J Food Eng* **124**:105–116.
- Sharma P, Dubey RS (2005). *Braz J Plant Physiol* **17**(1):35–52.
- Shirsath SR, Patil AP, Patil R, Naik JB, Gogate PR, Sonawane SH (2013). *Ultrason Sonochem* **20**(3):914–923.
- Singh B, Sharma DK, Gupta A (2008). *J Hazard Mater* **154**(1–3):278–286.
- Singh KP, Malik A, Sinha S (2005). *Anal Chim Acta* **538**(1–2):355–374.
- Sinha A, SK Khare (2013). *Int J Appl Sci Biotechnol* **1**(4):162–170.
- Sivangani Reddy N, Krishna Rao KSV (2016). *Indian J Adv Chem Sci* **4**(2):214–234.
- Slaughter BV, Khurshid SS, Fisher OZ, Khademhosseini A, Peppas NA (2009). *Adv Mater* **21**(32–33):3307–3329.
- Smith RG (1972). In: Lee DHK (ed.). *Metallic Contaminants and Human Health*. New York:Academic Press. pp. 139–162.
- Souda P, Sreejith L (2015). *J Environ Chem Eng* **3**(3):1882–1891.
- Stamenković J, Cakić S, Nikolić Lj (2011). *Hemija polimera*. Leskovac:Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu.
- Stammreich H, Bassi D, Sala O, Siebert H (1958). *Spectrochim Acta* **13**(3):192–196.
- Stanojević M, Kalagasidis-Krušić M, Filipović J, Parojčić J, Mirjana Stupar (2006). *Drug Deliv* **13**(1):1–7.
- Sun B, Lin Y, Wu P (2007). *Appl Spectrosc* **61**(7):765–771.
- Sun S, Hu J, Tang H, Wu P (2011). *Phys Chem Chem Phys* **13**(11):5061–5067.
- Swift G (2002). In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 1. New York:John Wiley & Sons. pp. 79–96.
- Šljivić-Ivanović MZ, Smičiklas ID, Marković JP, Milenković AS (2013). *Hem Ind* **67**(5):739–745.
- Tabka MT, Chenal JM, Widmaier JM (2000). *Polym Int* **49**(4):412–416.
- Takeda A (2003). *Brain Res Rev* **41**(1):79–87.
- Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ (2012). In: Luch A (ed.). *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, Experientia Supplementum*, Vol. 101. Berlin:Springer. pp. 133–164.
- Telford JK (2007). *Johns Hopkins APL Tech Dig* **27**(3):224–232.
- Tokuyama H, Iwama T (2007). *Langmuir* **23**(26):13104–13108.
- Tokuyama H, Iwama T (2009). *Sep Purif Technol* **68**(3):417–421.
- Tonge SR, Tighe BJ (2001). *Adv Drug Deliv Rev* **53**(1):109–122.

- Ullah F, Othman MBH, Javed F, Ahmad Z, Md Akil H (2015). *Mater Sci Eng C* **57**:414–433.
- Umemura J, Hayashi S (1974). *Bull Inst Chem Res, Kyoto Univ* **52(4)**:585–595.
- Vallo CI, Montemartini PE, Cuadrado TR (1998). *J Appl Polym Sci* **69(7)**:1367–1383.
- Varaprasad K, Raghavendra GM, Jayaramudu T, Yallapu MM, Sadiku R (2017). *Mater Sci Eng C* **79**:958–971.
- Velada JL, Liu Y, Huglin MB (1998). *Macromol Chem Phys* **199(6)**:1127–1134.
- Veldhuis C, Gornicz T, Scholcz T (2016). Proceedings of 13th International Symposium on Practical Design of Ships and Other Floating Structures, PRADS2016, 4th-8th September, Copenhagen, Denmark.
- Velma V, Vutukuru SS, Tchounwou PB (2009). *Rev Environ Health* **24(2)**:129–145.
- Venegas-Sanchez JA, Kusunoki T, Yamamoto M, Kobayash T (2013). *Ultrason Sonochem* **20(5)**:1271–1275.
- Vernon B, Kim SW, Bae YH (2000). *J Biomed Mater Res* **51(1)**:69–79.
- Voldřich Z, Tománek Z, Vačík J, Kopeček J (1975). *J Biomed Mater Res* **9(6)**:675–685.
- Volesky B (2001). *Hydrometallurgy* **59(2–3)**:203–216.
- Wang J, Liu F, Wei J (2011). *Polym Bull* **67(8)**:1709–1720.
- Wang J, Wu W, Lin Z (2008). *J Appl Polym Sci* **109(5)**:3018–3023.
- Warshawsky A (1987). In: Streat M, Naden D (eds.). Ion Exchange and Sorption Processes in Hydrometallurgy, Critical Reports on Applied Chemistry, Vol 15. New York:John Wiley and Sons. pp. 166–225.
- Webb PA (2003). Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis, MIC Technical Publications. Dostupno na http://www.micromeritics.com/Repository/Files/intro_to_chemical_adsorption.pdf. [pristupljeno 12 aprila 2018.].
- Weber WJ, Morris JC (1963). *J Sanit Eng Div ASCE* **89(2)**:31–59.
- Wedler FC (1994). In: Klimis-Tavantzis DJ (ed.). Manganese in health and disease. Boca Raton, LA:CRC Press. pp. 1–36.
- Wichterle O (1964). Method of manufacturing soft and flexible contact lenses. US3496254A, USA.
- Wichterle O, Lim D (1960). *Nature* **185**:117–118.
- Worch E (2012). Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. Berlin, Germany:Walter de Gruyter.
- Wu N, Li Z (2013). *Chem Eng J* **215–216**:894–902.
- Wu Q, Tian P (2008). *J Appl Polym Sci* **109(6)**:3470–3476.

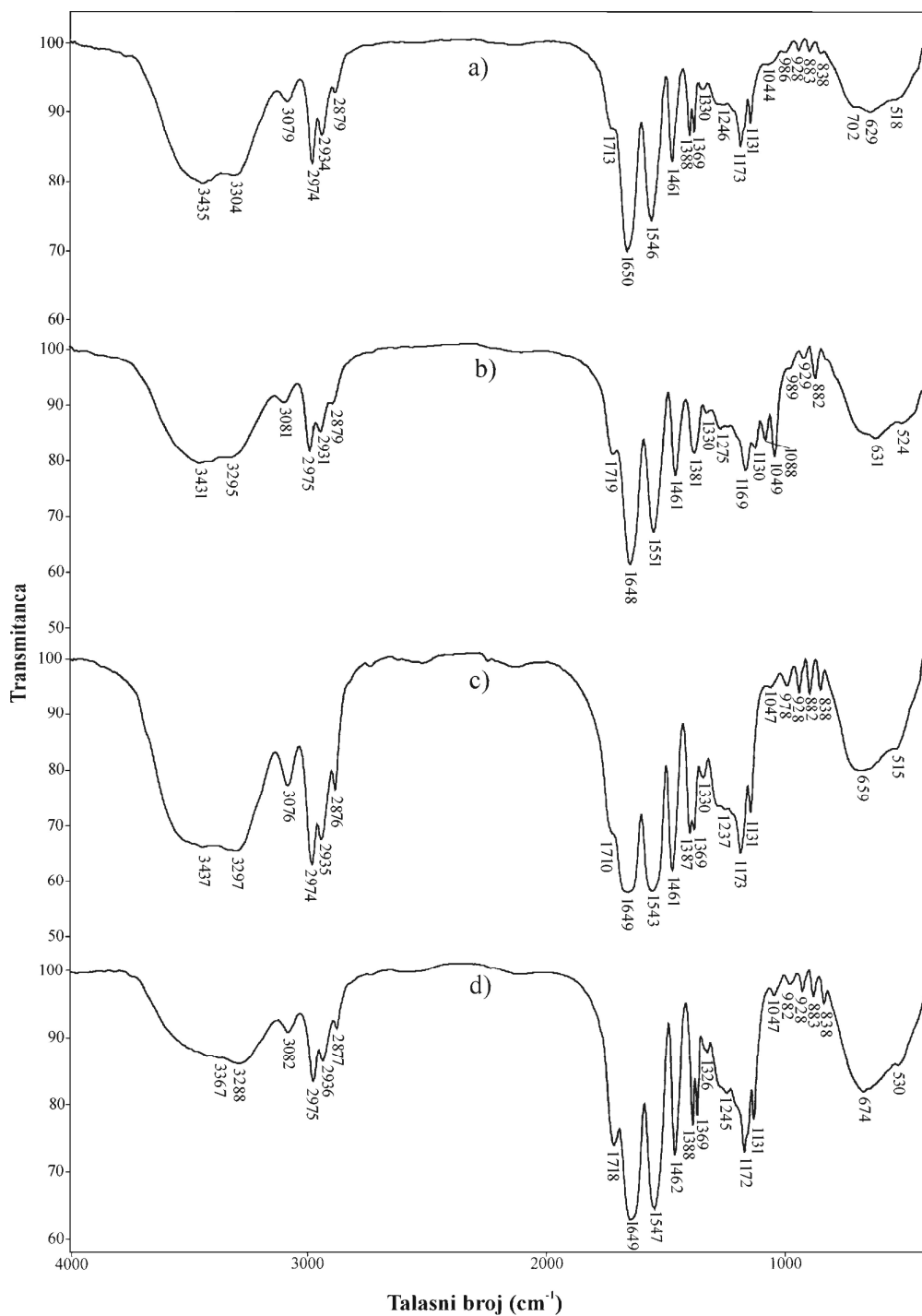
- Xia LW, Ju XJ, Liu JJ, Xie R, Chu LY (2010). *J Colloid Interface Sci* **349(1)**:106–113.
- Xie X, Bahnemann J, Wang S, Yang Y, Hoffmann MR (2016). *Sci Rep* **6**:20516.
- Yetimoğlu EK, Kahraman MV, Ercan Ö, Akdemir ZS, Apohan NK (2007). *React Funct Polym* **67(5)**:451–460.
- Yokoyama F, Masada I, Shimamura K, Ikawa T, Monobe K (1986). *Colloid Polym Sci* **264(7)**:595–601.
- Zabeti M, Daud WMAW, Aroua MK (2010). *Fuel Process Technol* **91(2)**:243–248.
- Zahedi S, Vaezzade H, Rafati M, Dangesaraki MZ (2014). *Iran J Toxicol* **8(24)**:1028–1033.
- Zavan B, Cortivo R, Abatangelo G (2009). In: Barbucci R (ed.). *Hydrogels: Biological Properties and Applications*. Milan:Springer. pp. 1–8.
- Zdravković AS, Nikolić LjB, Ilić-Stojanović SS, Nikolić VD, Savić SR, Kapor AJ (2017). *Hem Ind* **71(5)**:395–405.
- Zhang H, He PJ, Shao LM, Li XJ (2008). *J Mater Cycles Waste Manag* **10(1)**:7–13.
- Zhang J, Wang L, Wang A (2006). *Macromol Mater Eng* **291(6)**:612–620.
- Zhang JT, Bhat R, Jandt KD (2009). *Acta Biomater* **5(1)**:488–497.
- Zhang XZ, Yang YY, Wang FJ, Chung TS (2002). *Langmuir* **18(6)**:2013–2018.
- Zhao SP, Cao MJ, Li LY, Xu WL (2010). *Polym Degrad Stab* **95(5)**:719–724.
- Zheng Y, Wang A (2015). *Eur Polym J* **72**:661–686.
- Zohuriaan-Mehr MJ, Kabiri K (2008). *Iran Polym J* **17(6)**:451–477.
- Zu Y, Zhang Y, Zhao X, Shan C, Zu S, Wang K, Li Y, Ge Y (2012). *Int J Biol Macromol* **50(1)**:82–87.

PRILOZI

Prilog 1: FTIR analiza sintetisanih hidrogelova

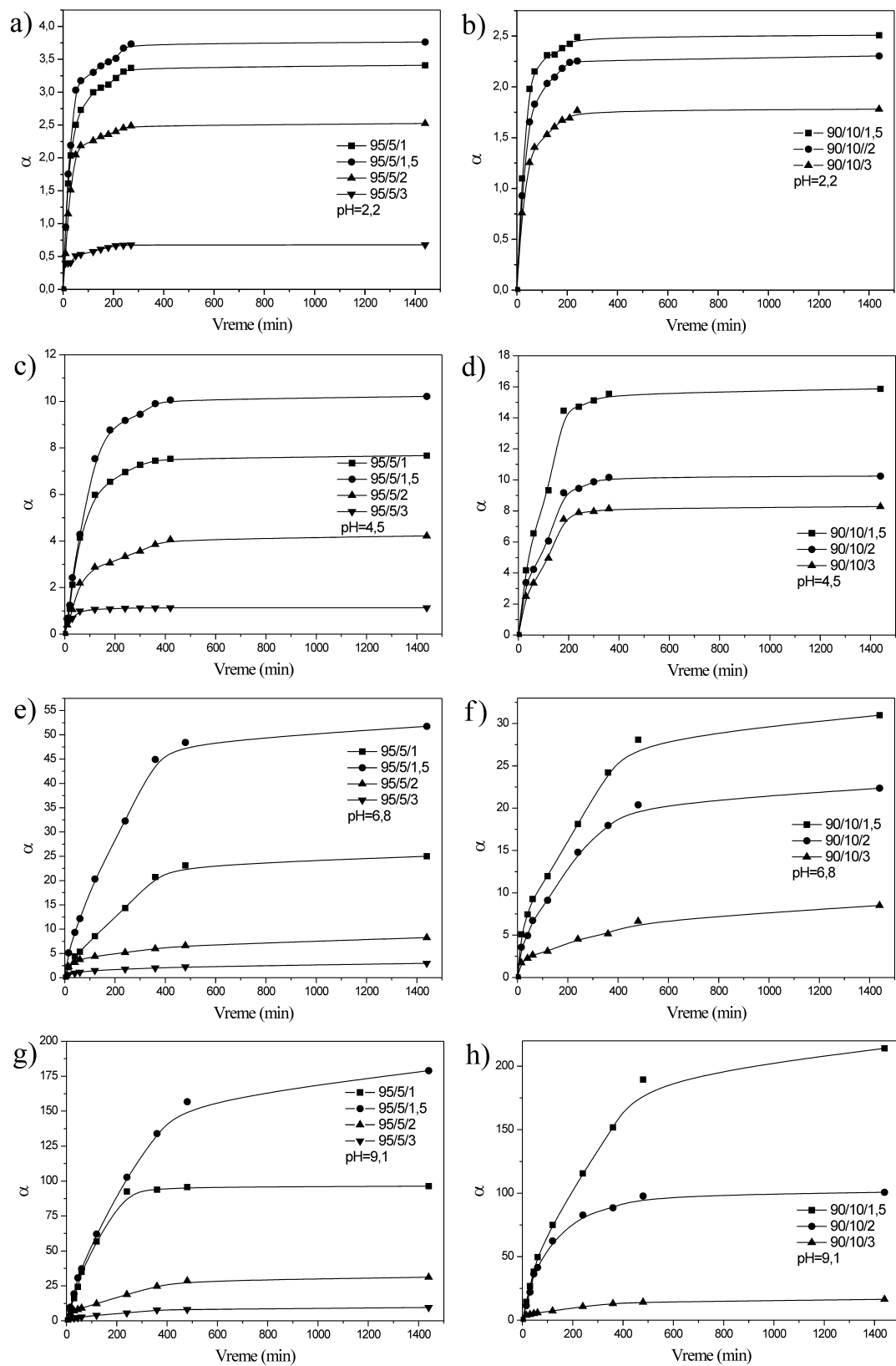


Slika 1.1 FTIR spektri uzoraka hidrogelova p(NIPAM/AA): 95/5/1 (a), 95/5/2 (b), 95/5/3 (c), 90/10/2 (d) i 90/10/3 (e)

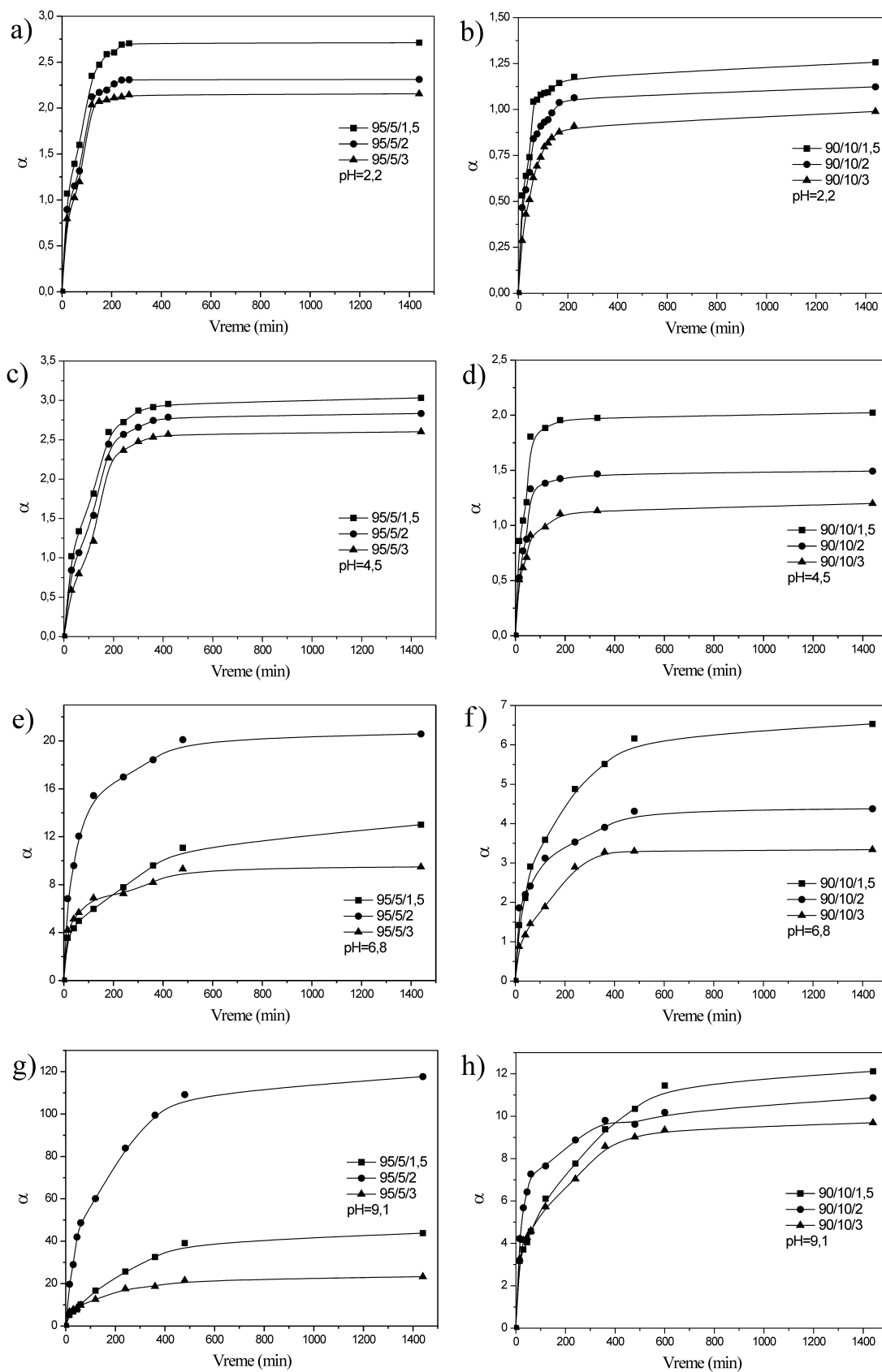


Slika 1.2 FTIR spektri uzorka hidrogelova p(NIPAM/MAA): 95/5/2 (a), 95/5/3 (b), 90/10/2 (c) i 90/10/3 (d)

Prilog 2: Bubrenje hidrogelova u rastvorima različityh pH vrednosti na 37 °C

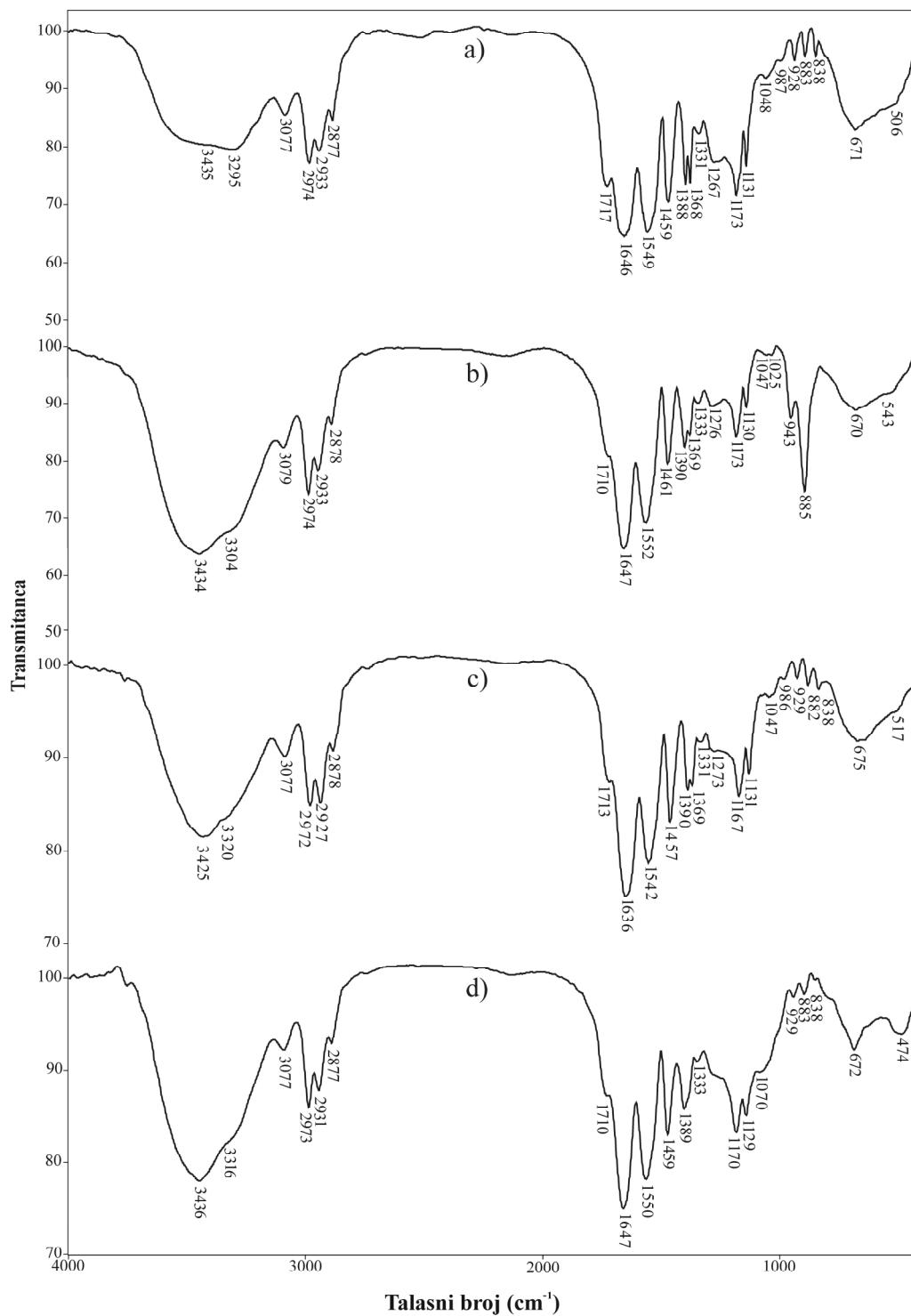


Slika 2.1 Bubrenje hidrogelova p(NIPAM/AA) u rastvorima različityh pH vrednosti: 2,2 (a i b), 4,5 (c i d), 6,8 (e i f) i 9,1 (g i h) na 37 °C

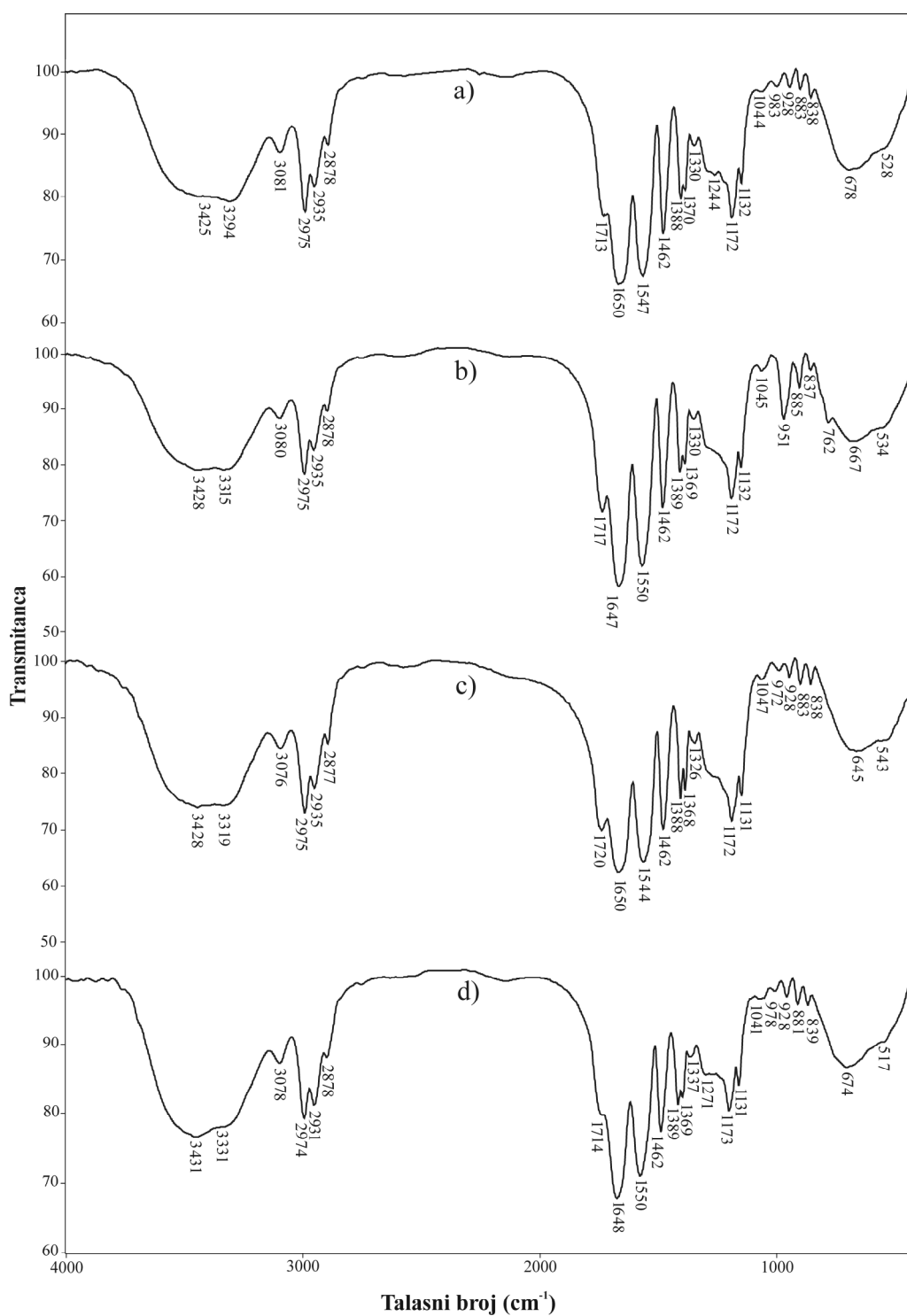


Slika 2.2 Bubrenje hidrogelova p(NIPAM/MAA) u rastvorima različitih pH vrednosti: 2,2 (a i b), 4,5 (c i d), 6,8 (e i f) i 9,1 (g i h) na 37 °C

Prilog 3: FTIR spektri hidrogelova pre i posle adsorpcije jona teških metala



Slika 3.1 FTIR spektri uzoraka hidrogelova p(NIPAM/AA) 90/10/1,5 pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) (d) jona



Slika 3.2 FTIR spektri uzoraka hidrogelova p(NIPAM/MAA) 90/10/1,5 pre (a) i posle adsorpcije Cr(VI) (b), Mn(II) (c) i Pb(II) (d) jona

Prilog 4: Kinetički parametri adsorpcije jona teških metala na hidrogelove

Tabela 4.1 Kinetički parametri adsorpcije jona teških metala na hidrogelove p(NIPAM/AA)

Uzorak hidrogela	$q_{e, eks}$ (mg/g)	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red			Difuzija unutar čestica		
		$k_1 \times 10^4$ (1/min)	$q_{e, izr}$ (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^6$ (g/mg min)	$q_{e, izr}$ (mg/g)	R^2	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	C (mg/g)	R^2
Cr(VI)										
95/5/1	267,94	9,17	132,64	0,933	20,17	276,24	0,999	2,68	113,37	0,793
95/5/2	204,53	7,68	78,25	0,790	33,91	208,33	0,999	1,82	100,09	0,602
95/5/3	106,10	5,92	56,39	0,878	34,25	108,93	0,991	1,11	37,51	0,834
90/10/2	326,45	7,90	261,01	0,988	4,91	362,32	0,996	4,69	41,76	0,938
90/10/3	168,61	6,51	103,01	0,920	17,172	176,06	0,994	2,01	45,75	0,879
Mn(II)										
95/5/1,5	172,80	7,06	131,82	0,952	7,43	196,85	0,996	2,48	20,98	0,905
95/5/2	153,36	6,84	130,44	0,973	4,88	189,75	0,990	2,40	4,81	0,940
95/5/3	35,04	5,80	18,09	0,858	92,40	36,31	0,994	0,36	12,65	0,855
90/10/2	138,23	8,46	110,35	0,942	8,22	162,60	0,995	2,08	14,04	0,881
90/10/3	122,56	8,89	92,25	0,936	10,66	142,04	0,990	1,79	17,57	0,825
Pb(II)										
95/5/1	496,20	7,07	372,11	0,936	2,89	561,80	0,996	6,34	77,11	0,907
95/5/2	426,52	8,06	355,15	0,988	3,09	485,44	0,998	6,38	39,98	0,936
95/5/3	86,94	8,38	70,40	0,974	16,91	98,23	0,999	1,30	9,19	0,919
90/10/2	279,36	8,87	200,81	0,951	7,95	303,95	0,998	3,85	53,21	0,872
90/10/3	116,30	9,53	70,78	0,859	21,97	126,10	0,996	1,55	28,52	0,728

Tabela 4.2 Kinetički parametri adsorpcije jona teških metala na hidrogelove p(NIPAM/MAA)

Uzorak hidrogela	$q_{e, eks}$ (mg/g)	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red			Difuzija unutar čestica		
		$k_1 \times 10^4$ (1/min)	$q_{e, izr}$ (mg/g)	R^2	$k_2 \times 10^5$ (g/mg min)	$q_{e, izr}$ (mg/g)	R^2	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	C (mg/g)	R^2
Cr(VI)										
95/5/2	217,34	9,72	97,67	0,771	2,44	225,73	0,999	2,38	85,22	0,616
95/5/3	120,12	9,41	63,01	0,756	2,66	128,20	0,996	1,52	35,24	0,659
90/10/2	165,54	8,69	137,38	0,981	0,95	185,18	0,994	2,40	20,58	0,930
90/10/3	62,04	8,86	37,53	0,904	5,19	65,62	0,998	0,77	17,68	0,766
Mn(II)										
95/5/2	148,87	13,46	97,99	0,904	2,03	160,77	0,996	1,79	47,08	0,793
95/5/3	115,28	8,37	74,67	0,917	1,99	124,67	0,995	1,42	30,71	0,818
90/10/2	34,90	7,82	27,77	0,993	4,00	39,46	0,997	0,49	4,79	0,944
90/10/3	29,58	7,45	22,58	0,977	5,07	33,09	0,996	0,41	4,42	0,942
Pb(II)										
95/5/2	156,86	20,08	96,22	0,945	3,99	163,40	0,999	1,62	67,91	0,758
95/5/3	90,30	9,16	63,62	0,976	2,90	96,71	0,997	1,17	21,35	0,879
90/10/2	77,32	6,05	41,79	0,888	4,59	79,55	0,992	0,82	126,68	0,838
90/10/3	33,03	10,67	15,56	0,864	18,30	34,14	0,999	0,34	14,06	0,728

BIOGRAFIJA

Aleksandar S. Zdravković je rođen 12.01.1987. godine u Leskovcu gde je završio i osnovnu školu „Vuk Karadžić“ i srednju Medicinsku školu. Osnovne akademske studije na Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Univerziteta u Nišu, upisao je 2006/07. godine. Sa temom pod nazivom “Kinetika ekstrakcije i antioksidativna aktivnost vodeno-etanolnih ekstrakata iz lista koprive (*Urtica dioica* L.)“ diplomirao je 2011. godine sa prosečnom ocenom 9,00. Na istom fakultetu upisao je doktorske studije na studijskom programu Tehnološko inženjerstvo školske 2011/12. godine.

Na Visokoj tehnološko umetničkoj strukovnoj školi 2012. godine je zasnovao radni odnos na mestu saradnika u nastavi, a od 2014. godine izabran je u zvanje asistenta. Angažovan je na realizaciji praktične nastave na osnovnim i specijalističkim strukovnim studijama na sledećim predmetima: Osnove Biohemije, Osnove hemijske štetnosti, Upravljanje opasnim materijama, Metode analize zagađujućih supstanci, Hemijske parametri radne i životne sredine, Indikatori kvaliteta radne i životne sredine, Biotehnologije u životnoj sredini i Analitičke metode u ekološkom inženjerstvu.

Pored višegodišnjeg pedagoškog iskustva, Aleksandar Zdravković se kontinuirano bavi naučno-istraživačkim radom u oblasti hemije i hemijskih tehnologija prvenstveno u domenu zaštite životne sredine (primena prirodnih i sintetičkih materijala kao sorbenata za uklanjanje teških metala, boja i drugih zagađivača životne sredine). Autor je i koautor većeg broja naučnih radova, tehničkih rešenja i učesnik nacionalnih i međunarodnih skupova. Objavio je do sada 1 poglavlje u međunarodnoj knjizi, 4 rada u časopisima međunarodnog značaja, 7 rada u časopisima nacionalnog značaja, 1 rad u celini na skupu međunarodnog i 1 rad u celini na skupu nacionalnog značaja, 2 rada na skupovima međunarodnog, 16 rada na skupovima nacionalnog značaja štampana u izvodu i 5 tehnička rešenja.

BIBLIOGRAFIJA

Monografska studija/poglavlje u knjizi M11 ili rad u tematskom zborniku vodećeg međunarodnog značaja (M13)

1. Nikolić LjB, **Zdravković AS**, Nikolić VD, Ilić-Stojanović SS (2019). Synthetic Hydrogels and Their Impact on Health and Environment. In: Mondal MdIH (ed.). Cellulose-based Superabsorbent Hydrogels. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series. Cham:Springer International Publishing AG, part of Springer Nature. pp. 1363–1391.

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)

1. **Zdravković A**, Nikolić Lj, Ilić-Stojanović S, Nikolić V, Najman S, Mitić Ž, Ćirić A, Petrović S (2018). The removal of heavy metal ions from aqueous solutions by hydrogels based on *N*-isopropylacrylamide and acrylic acid. *Polym Bull* **75(10)**: 4797–4821.

Rad u međunarodnom časopisu (M23)

1. Nikolić VD, Ilić-Stojanović SS, Nikolić LjB, MD Cakić, **Zdravković AS**, Kapor AJ, Popsavin MM (2014). Photostability of piroxicam in the inclusion complex with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *Hem Ind* **68(1)**:107–116.
2. Ilić-Stojanović SS, Nikolić VD, Nikolić LjB, **Zdravković AS**, Kapor AJ, Popsavin MM, Petrović SD (2015). The improved photostability of naproxen in the inclusion complex with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *Hem Ind* **69(4)**:361–370.
3. **Zdravković AS**, Nikolić LjB, Ilić-Stojanović SS, Nikolić VD, Savić SR, Kapor AJ (2017). The evaluation of temperature and pH influences on equilibrium swelling of poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylic acid) hydrogels, *Hem Ind* **71(5)**:395–405.

Rad u vrhunskom časopisu nacionalnog značaja (M51)

1. Urošević MZ, Nikolić LjB, Ilić-Stojanović SS, Nikolić VD, Petrović SM, **Zdravković AS** (2018). Hydrogels based on *N*-isopropylmethacrylamide and *N*-isopropylacrylamide. *Adv Technol* **7(1)**:79–91.

Rad u istaknutom nacionalnom časopisu (M52)

1. **Zdravković A**, Nikolić V, Ilić-Stojanović S, Stanojević Lj, Savić I (2012). The extraction kinetics and the antioxidant activity of the sesame seeds (*Sesames indicum* L.) aqueous extracts. *Adv Technol* **1(2)**:48–57.
2. **Zdravković AS**, Stanojević LjP, Stanković MZ, Cakić MD, Nikolić VD, Nikolić LjB, Ilić DP (2012). Uticaj operativnih uslova i tehnike ekstrakcije na prinos, kinetiku i sastav vodeno-etanolnih ekstrakata iz lista koprive (*Urtica dioica* L.). *Adv Technol* **1(1)**:30–37.
3. Stanojević LjP, **Zdravković AS**, Stanković MZ, Cakić MD, Nikolić VD, Ilić DP (2013). Antioksidativna aktivnost vodeno-etanolnih ekstrakata iz lista koprive (*Urtica dioica* L.). *Adv Technol* **2(1)**:51–59.
4. Ilić-Stojanović SS, Nikolić LjB, Nikolić VD, Petrović SD, **Zdravković AS**, Stamenković JV (2014). The effect of cross-linker content on the swelling properties of intelligent gels. *Adv Technol* **3(2)**:10–15.
5. Takić Lj, **Zdravković A**, Živković N (2015). Ekološka klasifikacija kvaliteta vode reke Ibar. *Ecologica* **22(78)**:179–182.
6. **Zdravković AS**, Nikolić LjB, Ilić-Stojanović SS, Nikolić VD (2017). The application of hydrogels based on *N*-isopropylacrylamide and anionic comonomers. *Adv Technol* **6(1)**:33–44.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

1. Takić LjM, Todorović BŽ, Elezović NM, **Zdravković AS** (2017). Assessment of water quality and correlation analysis: a case study of Ibar river (Serbia). 6th International Symposium “Mining and environmental protection”, 21–24.6., Vrdnik, Serbia, Proceedings, pp. 158-163.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

1. Takić Lj, **Zdravković A**, Živković N (2015). Ecological classification of water quality of the Ibar river. International Scientific Conference on the Environment and Adaptation of Industry to Climate Change, 22–24.4., Belgrade, Serbia, Book of abstracts, pp. 170.

2. Nikolić Lj, Ilić-Stojanović S, **Zdravković A**, Nikolić I, Urošević M (2018). Influence of lyophilization to swelling behavior of dual pH/thermo-responsive hydrogels. XII Conference of chemists, technologists and environmentalists of Republic of Srpska, 2–3.11., Teslić, Republic of Srpska, BiH, The book of abstracts, pp. 64.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M63)

1. Ristić N, Ristić I, **Zdravković A**, Mičić A (2018). Dorada pamučnih tkanina kombinacijom reaktivne smole i hitozana. Naučna konferencija sa međunarodnim učešćem "Savremeni trendovi i inovacije u tekstilnoj industriji", Savez inženjera i tehničara tekstilaca Srbije, 18.5., Beograd, Srbija, Zbornik radova, pp. 385–392.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64)

1. Ilić-Stojanović S, Nikolić V, Nikolić Lj, Cakić M, **Zdravković A**, Kapor A, Popsavin M (2013). Inclusion complex of piroxicam and 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin. 20st Conference of the Serbian Crystallographic Society, 13–15.6., Avala, Belgrade, Serbia, Abstracts, pp. 66-67.
2. Stanojević Lj, Stanković M, **Zdravković A**, Nikolić V, Nikolić Lj (2013). The antioxidant activity of aqueous-ethanolic extracts from nettle leaf (*Urtica Dioica* L.). 10th symposium „Novel technologies and economic development“, 22–23.10., Leskovac, Serbia. Book of abstracts, pp. 90.
3. Ilić-Stojanović S, Nikolić V, Nikolić Lj, **Zdravković A**, Kapor A, Petrović S, Tačić A (2014). The inclusion complex of naproxen:2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin and photostability. 21st Conference of the Serbian Crystallographic Society, 12–14.6., Užice, Serbia, Abstracts, pp. 60–61.
4. Tačić A, Ilić D, **Zdravković A**, Nikolić V, Ilić-Stojanović S, Nikolić Lj, Stanojević Lj, Savić I (2014). Synthesis and characterization of anesthesin and the inclusion complex anesthesin: β -cyclodextrin. 23rd Congress of chemists and technologists of Macedonia, 8–11.10., Ohrid, Republic of Macedonia, Book of abstracts, pp. 172.
5. Tačić A, Ilić-Stojanović S, **Zdravković A**, Nikolić Lj, Nikolić V, Ilić D, Kapor A (2014). The potential application of the hydrogel poly(*N*-isopropylacrylamide) for modified release of aspirin. 23rd Congress of chemists and technologists of Macedonia, 8–11.10., Ohrid, Republic of Macedonia, Book of abstracts, pp. 173.

6. Tačić A, Nikolić V, Danilović B, Nikolić Lj, Savić I, **Zdravković A**, Ilić D (2015). Antimicrobial activity of synthesized sulfanilamide and its inclusion complexes with cyclodextrins. 11th symposium „Novel technologies and economic development“, 23–24.10., Leskovac, Serbia, Book of abstracts, pp. 56.
7. **Zdravković A**, Nikolić Lj, Ilić-Stojanović S, Nikolić V, Kapor A (2015). The influence of pH-value and temperature on swelling properties of copolymer hydrogels based on *N*-isopropylacrylamide and acrylic acid. 11th symposium „Novel technologies and economic development“, 23–24.10. Leskovac, Serbia, Book of abstracts, pp. 102.
8. Nikolić Lj, **Zdravković A**, Ilić-Stojanović S, Nikolić V (2015). The synthesis of hydrogels poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-acrylic acid) and residual monomers content analysis. 11th symposium „Novel technologies and economic development“, 23–24.10., Leskovac, Serbia, Book of abstracts, pp. 103.
9. Takić Lj, **Zdravković A**, Elezović N, Živković N (2015). The assessment of water quality and correlation analysis - a case study of monitoring the stations Raška of the river Ibar. 11th symposium „Novel technologies and economic development“, 23–24.10., Leskovac, Serbia, Book of abstracts, pp. 153.
10. Nikolić Lj, **Zdravković A**, Ilić-Stojanović S, Nikolić V, Najman S, Ćirić A (2016). Application of hydrogel poly(*N*-isopropylacrilamide-*co*-acrylic acid) for adsorption of heavy metals. 24rd Congress of chemists and technologists of Macedonia, 11–14.9., Ohrid, Republic of Macedonia, Book of abstracts, pp. 165.
11. Tačić A, Ilić-Stojanović S, Nikolić V, Nikolić Lj, **Zdravković A**, Najman S, Stojanović S (2016). The synthesis and characterization of poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels and residual reactants analysis. 24rd Congress of chemists and technologists of Macedonia, 11–14.9., Ohrid, Republic of Macedonia, Book of abstracts, pp. 288.
12. Ilić-Stojanović S, Nikolić Lj, Nikolić V, Urošević M, **Zdravković A** (2017). Analysis of residual monomer content after synthesis of hydrogels based on *N*-isopropylmethacrylamide. 12th symposium „Novel technologies and economic development“, 20–21.10., Leskovac, Serbia, Book of abstracts, pp. 96.

13. Nikolić Lj, **Zdravković A**, Ilić-Stojanović S, Savić S, Petrović S, Nikolić V, Najman S (2017). Poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels for chromium ions removal from aqueous solutions. 12th symposium „Novel technologies and economic development“, 20–21.10., Leskovac, Serbia, Book of abstracts, pp. 98.
14. Nikolić V, Tačić A, Ilić-Stojanović S, Nikolić Lj, Savić I, **Zdravković A**, Ćirić A (2017). Swelling of synthesized poly(*N*-isopropylacrylamide) homopolymer hydrogels in different media. 12th symposium „Novel technologies and economic development“, 20–21.10., Leskovac, Serbia, Book of abstracts, pp. 99.
15. **Zdravković A**, Stanković N, Ristić N, Petković G (2017). The modified bentonite clay as an adsorbent for removal of direct and reactive dyes from aqueous solutions. 12th symposium „Novel technologies and economic development“, 20–21.10., Leskovac, Serbia, Book of abstracts, pp. 131.
16. **Zdravković A**, Petković G, Stanković N (2017). Application of multivariate statistical techniques for the evaluation of water quality of the South Morava river – A case study. 12th symposium „Novel technologies and economic development“, 20–21.10., Leskovac, Serbia, Book of abstracts, pp. 132.

Bitno poboljšano tehničko rešenje na nacionalnom nivou (M84)

1. Ilić-Stojanović S, Nikolić Lj, Nikolić V, **Zdravković A**, Tačić A, Petrović S. Laboratorijski tehnološki postupak izrade formulacija aspirina sa hidrogelovima na bazi *N*-izopropilakrilamida. Ev. br. 06-2499/1, od 11.12.2014. NIO realizator: Tehnološki fakultet, Leskovac (recenzije: 06 br. 2530/1 od 15.12.2014. i 06 br. 2527/1 od 15.12.2014., Tehnološki fakultet, Leskovac, 2014.). Participant-korisnik: Društvo za proizvodnju i trgovinu „DIAPHARM“ DOO, Niš.
2. Nikolić V, Nikolić Lj, Ilić-Stojanović S, **Zdravković A**, Ilić D, Savić-Gajić I, Savić I, Tačić A. Laboratorijski tehnološki postupak izrade inkluzionih kompleksa anestezijskih sa ciklodekstrinima. Ev. br. 06-2498/1, od 11.12.2014. NIO realizator: Tehnološki fakultet, Leskovac (recenzije: 06 br. 2529/1 od 15.12.2014. i 04 br. 2581/1 od 17.12.2014., Tehnološki fakultet, Leskovac, 2014.). Participant-korisnik: Društvo za proizvodnju i trgovinu „DIAPHARM“ DOO, Niš.

3. Nikolić Lj, **Zdravković A**, Ilić- Stojanović S, Nikolić V, Savić S, Stamenković J, Petronijević M. Laboratorijski tehnološki postupak dobijanja pH- i termo-osetljivih hidrogelova na bazi *N*-izopropilakrilamida i akrilne kiseline. Ev. br. 06-309/1, od 23.02.2015. NIO realizator: Tehnološki fakultet, Leskovac (recenzije: 04 br. 567/1 od 25.03.2015. i 04 br. 697/1 od 07.04.2015., Tehnološki fakultet, Leskovac, 2015.). Participant-korisnik: Društvo za proizvodnju i trgovinu „DIAPHARM“ DOO, Niš.
4. Ilić-Stojanović S, Nikolić Lj, Nikolić V, Stamenković J, Tačić A, **Zdravković A**. Laboratorijski tehnološki postupak sinteze hidrogelova na bazi umrežene poli(metakrilne kiseline). Ev. br. 06-2442/1, od 19.11.2015. NIO realizator: Tehnološki fakultet, Leskovac (recenzije: 06 br. 2468/1 od 20.11.2015. i 06 br. 2460/1 od 20.11.2015., Tehnološki fakultet, Leskovac, 2015.). Participant-korisnik: Društvo za proizvodnju i trgovinu „DIAPHARM“ DOO, Niš.
5. Ilić-Stojanović S, Nikolić Lj, Nikolić V, Stamenković J, Tačić A, **Zdravković A**. Laboratorijski tehnološki postupak sinteze pH-osetljivih hidrogelova na bazi akrilne i metakrilne kiseline. Ev. br. 06-2443/1, od 19.11.2015. NIO realizator: Tehnološki fakultet, Leskovac. (recenzije: 06 br. 2469/1 od 20.11.2015. i 06 br. 2461/1 od 20.11.2015., Tehnološki fakultet, Leskovac, 2015.). Participant-korisnik: Društvo za proizvodnju i trgovinu „DIAPHARM“ DOO, Niš.

Objavljen patent na nacionalnom nivou (M94)

1. Ilić-Stojanović S, Nikolić Lj, **Zdravković A**, Nikolić V. Postupak sinteze superapsorbirajućih hidrogelova osjetljivih na promene temperature i pH vrednosti. RS-P-2016/1134, datum prijave patenta 15.12.2016., Zavod za intelektualnu svojinu Republike Srbije, objava prijave (A1) 30.06.2017., Glasnik intelektualne svojine 6/2017.
2. **Zdravković A**, Nikolić Lj, Ilić-Stojanović S, Nikolić V, Savić S, Petrović S. Postupak primene hidrogelova osjetljivih na promene temperature i pH vrednosti za adsorpciju teških metala, RS-P-2016/1203, datum prijave patenta 30.12.2016., Zavod za intelektualnu svojinu Republike Srbije, objava prijave (A1) 31.08.2017., Glasnik intelektualne svojine 8/2017.

3. Nikolić Lj, **Zdravković A**, Ilić-Stojanović S, Nikolić V, Tačić A, Savić S, Petrović S. Hidrogelovi poli(*N*-izopropilakrilamida) za uklanjanje jona teških metala iz rastvora i postupak adsorpcije. RS-P-2017/0106, datum prijave patenta 25.01.2017., Zavod za intelektualnu svojinu Republike Srbije, objava prijave (A1) 30.11.2017., Glasnik intelektualne svojine 11/2017.



ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА ХИДРОГЕЛОВА НА БАЗИ *N*-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА И АНЈОНСКИХ КОМОМЕРА ЗА УКЛАЊАЊЕ ХРОМА, МАНГАНА И ОЛОВА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА

која је одбрањена на Технолошком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио ауторска права, нити злоупотребио интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 17.05.2019. године

Потпис аутора дисертације:

Александар С. Здравковић



**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ
ОБЛИКА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

**СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА ХИДРОГЕЛОВА НА
БАЗИ *N*-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА И АНЈОНСКИХ
КОМОМЕРА ЗА УКЛАЊАЊЕ ХРОМА, МАНГАНА И ОЛОВА ИЗ
ВОДЕНИХ РАСТВОРА**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао за уношење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 17.05.2019. године

Потпис аутора дисертације:

Александар С. Здравковић



ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА ХИДРОГЕЛОВА НА БАЗИ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА И АНЈОНСКИХ КОМОМЕРА ЗА УКЛАЊАЊЕ ХРОМА, МАНГАНА И ОЛОВА ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 17.05.2019. године

Потпис аутора дисертације:

Александар С. Здравковић