

»Mladi za napredek Maribora 2017«

34. srečanje

SINTEZA POROZNEGA POLIMERNEGA
SUPERABSORBENTA ZA ČIŠČENJE ONESNAŽENIH
VODA

Kemija in kemijska tehnologija

Raziskovalna naloga

Avtor: MAJA MAJER, MAJA TRIFKOVIČ

Mentor: SEBASTIJAN KOVAČIČ

Šola: II. GIMNAZIJA MARIBOR

Maribor, februar 2017

»Mladi za napredek Maribora 2017«

34. srečanje

**SINTEZA POROZNEGA POLIMERNEGA
SUPERABSORBENTA ZA ČIŠČENJE ONESNAŽENIH
VODA**

Kemija in kemijska tehnologija

Raziskovalna naloga

Maribor, februar 2017

KAZALO

Kazalo vsebine

POVZETEK	7
SEZNAM UPORABLJENIH OKRAJŠAV	8
ZAHVALA	10
1. UVOD	11
1.1 Namen naloge	12
1.2 Raziskovalna vprašanja	13
1.3 Hipoteze	13
2. TEORETIČNI DEL	14
2.1 Onesnaževanje in čiščenje voda	14
<i>2.1.1 Onesnaževanje površinskih voda z organskimi barvili in težkimi kovinami</i>	14
<i>2.1.2 Adsorpcija</i>	16
2.2 Geli	17
2.3 Polielektroliti	18
2.4 Polimeri in polimerizacija	19
<i>2.4.1 Polimeri</i>	19
<i>2.4.2 Polimerizacija</i>	19
2.5 Porozni polimeri	21
2.6 Metode za določanje težkih kovin oz. organskih barvil v vodi	24
<i>2.6.1 Atomska absorpcijska spektroskopija</i>	24
<i>2.6.2 UV/VIS spektroskopija</i>	27
3. EKSPERIMENTALNI DEL	28
3.1 Metodologija dela	28
3.2 Kemikalije in pripomočki	28
3.3 Sinteza in aplikacija poroznega poli(AMPS)	31
<i>3.3.1 Sinteza</i>	31

3.3.2 Aplikacija	32
3.4 Karakterizacija in Analiza.....	33
4. REZULTATI in DISKUSIJA	36
4.1 Porozni hidrogeli na osnovi 2-akrilamido-2-metilpropansulfonske kisline (AMPS)	36
4.1.1 Stabilnost in polimerizacija HIPE emulzij na osnovi AMPS	36
4.1.2 Kemijska sestava poroznih poli(AMPS) hidrogelov	37
4.1.3 Morfologija poroznih poli(AMPS) hidrogelov.....	39
4.2 Absorpcijska kapaciteta poroznih poli(AMPS) hidrogelov.....	40
4.2.1 Absorpcija vode	40
4.2.2 Adsorpcija barvila	41
4.2.3 Adsorpcija težkih kovin	43
5. ZAKLJUČEK.....	44
6. DRUŽBENA ODGOVORNOST	47
7. VIRI IN LITERATURA.....	49
8. PRILOGE	53

Kazalo slik

Slika 1. Porazdelitev vode na Zemlji	11
Slika 2. Obstoječe metode čiščenja onesnaženih voda	12
Slika 3. Primerjava adsorpcije (levo) in absorpcije (desno)	16
Slika 4. Formula metilenskega modrila	17
Slika 5. Shema anionskega polielektrolita (vir: http://www4.ncsu.edu/~hubbe/Defnitns/Polyelec.htm , 3. 1. 2015, 15:25)	18
Slika 6. Tipi polimerov	19
Slika 7. Primer stopenjske polimerizacije sinteze Najlona 6,6.....	20
Slika 8. Primer verižne polimerizacije sinteze poli(stirena)	20
Slika 9. Emulzija tipa V/O (vir: http://moja-kozmetika.blogspot.si/2013/02/emulzije.html , 2. 1. 2016, 16:25)	22
Slika 10. Emulzija tipa O/V (vir: http://moja-kozmetika.blogspot.si/2013/02/emulzije.html , 2. 1. 2016, 16:28)	22
Slika 11. Strukturna formula natrijevega dodecil sulfata	23
Slika 12. Porozna morfologija poliHIPE materialov	24
Slika 13. Shema AAS (vir: Veber, M. 2014. Gradiva in zapiski predavanj. Ljubljana: FKKT.)	25
Slika 14. Shema votle katode (vir: Veber, M. 2014. Gradiva in zapiski predavanj. Ljubljana: FKKT)	25
Slika 15. UV/VIS spektrofotometer (vir: http://www.vstp.si/1/Raziskovanje/Raziskovalno-razvojna-oprema/UVVIS-spektrofotometer-PERKIN-ELMER-LAMBDA-BIO-20.aspx , 3. 2. 2017, 19:45)	27
Slika 16. Odmerjanje vode s pipeto (A), reaktor (B), mehansko mešalo (C), tehtnica (D) in ultrazvočna kopel (E).	30
Slika 17. Priprava HIPE (A in B) in polimeriziran poliHIPE (C).	32
Slika 18. Atomski absorpcijski spektrometer (A), merjenje pH (B), umeritvena krivulja (C), raztopina kovine in polimer na magnetnem mešalu (D)	35
Slika 19. Kemijska struktura poli(AMPS) poliHIPE hidrogela.....	36
Slika 20. FTIR spekter poroznega poli(AMPS) polimera	37
Slika 21. SEM posnetek morfologije pAMPS_10 (A) in pAMPS_5 (B) poliHIPE polimera. 40	
Slika 22. Raztopina MM in poli(AMPS) hidrogel pred in po absorpciji barvila (48 urah).....	41

Slika 23. Poli(AMPS) z adsorbiranim MM v sveži deionizirani vodi.....	42
Slika 24. Onesnaževanje voda (vir: http://www.o-4os.ce.edus.si/gradiva/geo/vodovje/onesnaz_tekoce_vode.html , 13. 12. 2015, 20:04).....	47

Kazalo grafov in tabel

Graf 1. Koncentracija MM v vodni raztopini v različnih časovnih intervalih	42
Graf 2. Primerjava spreminjanja koncentracije cinka in kadmija v deionizirani in vodovodni vodi	43
Tabela 1. Signali FTIR spektra poli(AMPS-ko-MBAA).	38
Tabela 2. Rezultati elementne analize za poli(AMPS) poliHIPE	39

POVZETEK

Odstranjevanje zelo nizkih koncentracij polutantov iz onesnaženih voda je izjemno pomembno, saj so nekateri polutanti že zelo nevarni ravno v nizkih koncentracijah. Razvoj novih tehnologij in sinteza učinkovitih adsorbentov tako predstavljata velik raziskovalni izziv.

Cilj najine raziskovalne naloge je sinteza in uporaba monolitnih poroznih superabsorberskih poliHIPE hidrogelov. Izvedeti želiva več o polimernih adsorbentih ter njihovi delitvi. Natančneje se bova seznanili s hidrogeli in ugotovili kako se ti ločijo od superabsorberskih hidrogelov. Prav tako želiva spoznati prednosti in slabosti poroznih polimernih superabsorberskih hidrogelov ter ugotoviti vpliv poroznosti in zamreženja na absorpcijo vode. Z iskanjem odgovorov na omenjena vprašanja bova v raziskovalni nalogi raziskali postopke sinteze superabsorberskih hidrogelov ter testirali njihovo učinkovitost pri adsorpciji težkih kovin in organskih barvil iz vode.

SEZNAM UPORABLJENIH OKRAJŠAV

SAPH – Superabsorberski poliHIPE hidrogel

WHO – (ang. World Health Organization) svetovna zdravstvena organizacija

NIJZ – Nacionalni inštitut za javno zdravje

UV svetloba – ultravijolična svetloba

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

O/V – emulzija tipa olje v vodi

V/O – emulzija tipa voda v olju

LIPE – emulzije z nizkim deležem notranje faze (ang. Low internal Phase Emulsion)

MIPE – emulzije z srednjim deležem notranje faze (ang. Medium internal Phase Emulsion)

HIPE – emulzije z visokim deležem notranje faze (ang. High internal Phase Emulsion)

AAS – atomska absorpcijska spektroskopija

UV/VIS spektroskopija – ultravijolična/vidna spektroskopija

UV – ultravijolično valovanje

VIS – vidna svetloba (ang. visible light)

AMPS – 2-akrilamido-2-metilpropansulfonska kislina

APS – amonijev persulfat

MBAA – N,N'-metilenbisakrilamid

TEMED – tetrametiletildiamin

MM – metilensko modrilo

SEM – vrstična elektronska sprektroskopija

FTIR – infrardeča spektroskopija (ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

CHN – elementna analiza za ogljik, vodik in dušik

A_{H20} – absorpcija vode

A_{dH20} – absorpcija deionizirane vode

HLB – hydrophilicity lipophilicity balance

IR spekter – infrardeče območje spektra elektromagnetnega valovanja

pH – ang. potential of hydrogen (mera za kislost vodnih raztopin)

Zn – cink

Cd – kadmij

Cu – baker

Pb – svinec

SO₃⁻ – sulfonski anion

CO₂ – ogljikov dioksid

NaCl – natrijev klorid

Zn(NO₃)₂ – cinkov nitrat

Cd(NO₃)₂ – kadmijev nitrat

Zn²⁺ – cinkov ion

Cd²⁺ – kadmijev ion

ZAHVALA

Zahvaljujema se najinemu mentorju, ki naju je zadnji dve leti pri raziskovanju usmerjal in nama pomagal pri iskanju literature, eksperimentalnem delu in nastanku raziskovalne naloge.

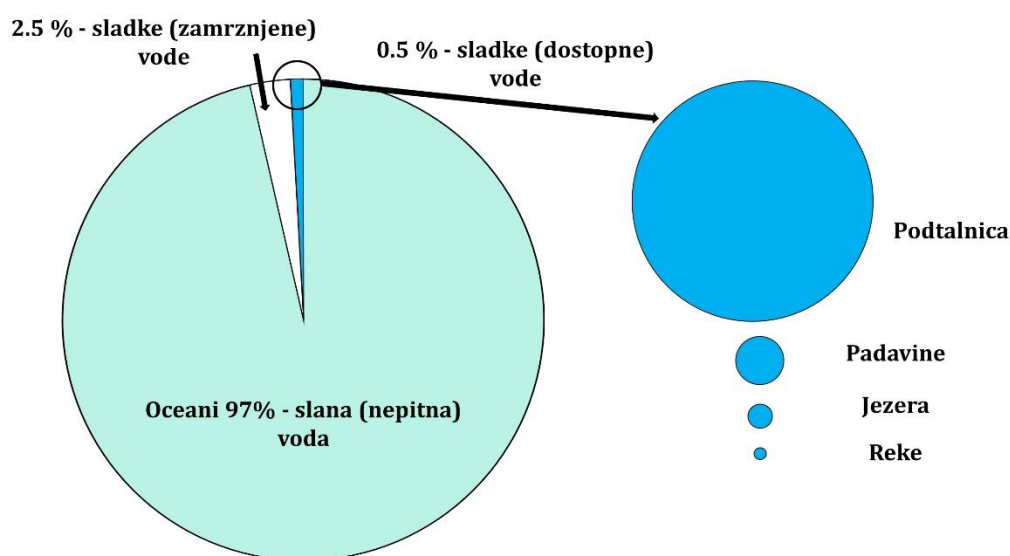
Zahvala gre tudi delavcem Kemijskega inštituta, še posebej Oddelku za polimerno kemijo in tehnologijo, za njihovo pomoč pri eksperimentalnem delu.

Prav tako se zahvaljujema delavcem Oddelka za analizno kemijo Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo Maribor, da so nama omogočili izvesti del eksperimentalnega dela v njihovih laboratorijih.

Brez pomoči vseh naštetih bi imeli pri izvedbi eksperimentov in pisanju raziskovalne naloge veliko več težav.

1. UVOD

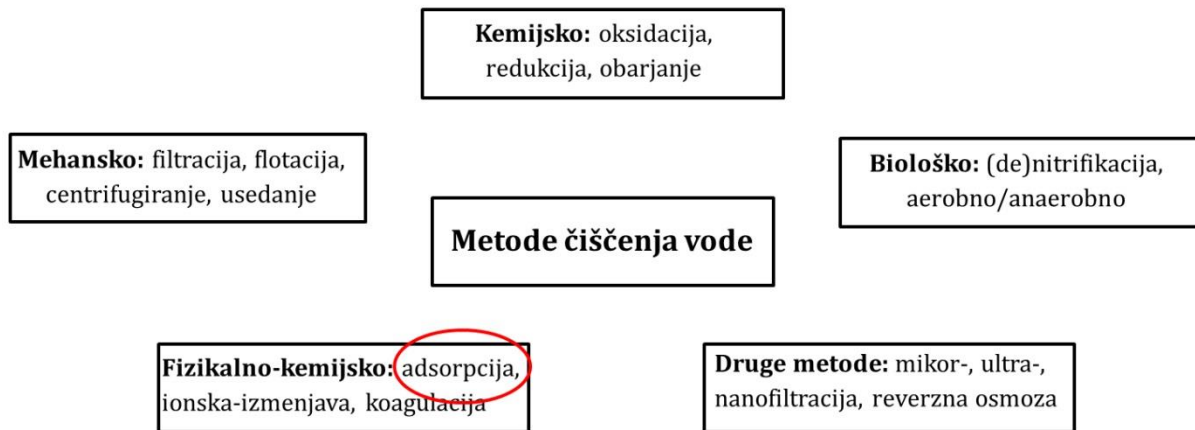
Približno 70% površja Zemlje sestavlja voda, od tega 97% svetovnih vodnih zalog predstavljajo oceani, 2.5 % ledeniki, preostanek (0.5 %) pa predstavlja sladka (dostopna) voda (Slika 1). (UNESCO, 2003), (Foster, 2003) Iz tega sledi, da je človeku dostopne sladke (pitne) vode izjemno malo. Emisije polutantov (organskih in anorganskih) kot posledica človeškega delovanja vplivajo na kakovost in primernost razpoložljivih vodnih virov za uporabo. Pitna voda mora biti zdravstveno neoporečna in ne sme vsebovati mikrobioloških in kemičnih onesnaževalcev, ki bi lahko povzročili zdravstvene težave v človeškem organizmu.



Slika 1. Porazdelitev vode na Zemlji

Svetovna zdravstvena organizacija (WHO) ocenjuje, da v letu 2015 9% svetovnega prebivalstva ni imelo dostopa do pitne vode. (WHO, 2015) Onesnažena voda in neustrezne sanitarije sta dva glavna javno-zdravstvena problema. WHO izpostavlja oskrbo s pitno vodo kot velik prihajajoči izziv, saj ocenjuje, da polovici svetovnega prebivalstva grozi pomanjkanje pitne vode do leta 2025 na račun kontaminacije vode ter podnebnih sprememb. Zato so nove tehnologije in materiali za čiščenje voda nujno potrebni, da bi premagali vse večje pomanjkanje pitne vode na svetu.

Za čiščenje vode so na voljo številni postopki, odvisno od tipa vode iz katere odstranjujemo polutante. Odstranjevanje polutantov iz vode preko adsorpcije je enostaven in cenovno najugodnejši način čiščenja (Slika 2). Tehnika čiščenja vode s postopkom adsorpcije temelji na vezavi raztopljenih in tekočih polutantov iz vode na površino trdnega adsorbenta.



Slika 2. Obstoječe metode čiščenja onesnaženih voda

Kot adsorbent za odstranjevanje polutantov iz vod se največ uporablja aktivno oglje, zaradi njegovih odličnih adsorpcijskih sposobnosti. (Dobnik, 2014) Kljub vsemu je njegova uporaba omejena predvsem zaradi visoke cene. Alternativo aktivnemu oglju predstavljajo anorganski porozni materiali, npr. zeoliti. (Tajnik, 2012) Oboji, ogljični in anorganski adsorbenti, so praškasti materiali s submikronsko velikostjo delcev, kar predstavlja dodatno težavo pri odstranjevanju teh adsorbentov iz vode po čiščenju. Adsorbenti, katere bi lahko po uporabi preprosto odstranili iz vode brez posebne filtracije in za seboj ne bi puščali nobenih sledi, so v razvoju korak naprej. Ena izmed alternativ praškastim adsorbentom so zamreženi polimerni adsorbenti v monolitni ali membranski obliki, ki so zaradi svojega fleksibilnega polimernega ogrodja enostavni za rokovanje in jih po čiščenju iz vode lahko odstranimo brez filtracije. Slabost v primerjavi z ogljičnimi in anorganskimi adsorbenti je zagotovo nizka specifična površina zamreženih polimernih adsorbentov, kar se v zadnjih letih rešuje z uvedbo poroznosti v zamreženo polimerno ogrodje. Zamreženi porozni polimerni materiali zato predstavljajo velik raziskovalni izziv. (Wu, 2012)

1.1 Namen naloge

Namen raziskovalne naloge je sintetizirati porozni monolitni superabsorbentni hidrogel, ki bo sposoben popolnoma odstraniti polutante (organske in anorganske) iz vode. Pripravljen superabsorbentni porozni hidrogel bova testirali v modelnih vodnih raztopinah organskega barvila in težkih kovin, ter raziskali, kako posamezne lastnosti polimernega adsorbenta vplivajo na njegovo učinkovitost pri odstranjevanju polutantov iz vode.

1.2 Raziskovalna vprašanja

1. Kako uvedemo poroznost v zamreženo polimerno ogrodje z uporabo emulzij?
2. Kaj so emulzije z visokim deležem notranje faze?
3. Kako poroznost in stopnja zamreženja polimernega adsorbenta vplivata na kapaciteto in hitrost absorpcije/adsorpcije?
4. Ali je učinkovitost adsorpcije polutantov na porozni polimerni adsorbent enaka v deionizirani oz. vodovodni vodi?

1.3 Hipoteze

Hipoteza 1: Porozni polimerni absorbenti bodo vpili več vode kot neporozni.

Hipoteza 2: Hitrost vpijanja vode bo odvisna od stopnje zamreženja polimernega absorbenta.

Hipoteza 3: Učinkovitost adsorpcije polutantov iz vode bo odvisna od stopnje zamreženja.

Hipoteza 4: Porozni polimerni absorbenti bodo sposobni popolnoma odstraniti polutante iz vode.

2. TEORETIČNI DEL

2.1 Onesnaževanje in čiščenje voda

Onesnaževanje okolja je danes globalen problem, h kateremu prispevamo vsi ljudje skoraj na vsakem koraku. Voda je marsikje preveč onesnažena, vsebuje namreč strupene snovi in mikroorganizme, ki lahko povzročijo različne bolezni ter ogrožajo v njej živeče organizme.

Voda ima dobro kemijsko stanje, če:

- na merilnem mestu nobena letna povprečna vrednost parametrov ni večja od predpisanih mejnih vrednosti,
- časovna vrsta letnih povprečnih vrednosti nobenega od parametrov, za katere se ugotavlja vsebnost v sedimentih, nima trenda naraščanja v obdobju zadnjih petih let. (Ambrožič, 2008)

Tudi množična uporaba gnojil in pesticidov v kmetijstvu pripomore k onesnaženju. Vse nevarne kemikalije namreč na koncu pristanejo v vodi. Slovenija je sicer kar se kakovosti voda tiče na vrhu med evropskimi državami, a so problemi kakovosti površinskih in podzemnih voda kljub temu prisotni. Največje onesnaženje je bilo po meritvah prisotno v severovzhodni Sloveniji in okolici Celja, največjo težavo pa danes predstavljajo industrijske in komunalne odplake. (Ambrožič, 2008)

Zelo pomembno je, da se tega in tudi drugih okoljskih problemov zavedamo in jih poskušamo rešiti na učinkovit način z okolju prijaznimi metodami.

2.1.1 Onesnaževanje površinskih voda z organskimi barvili in težkimi kovinami

K onesnaževanju voda veliko pripomoreta tekstilna in tiskarska industrija. Tekstilne in tiskarske barve onesnažujejo vodo s svojimi sestavinami; z barvilnimi sredstvi (tj. s pigmenti oz. v tekstilnem tisku tudi z barvili), vezivi, topili in drugimi dodatki. (Klančnik, 2015) Za barvanje oblačil so namreč v uporabi posebna barvila, ki so na koncu proizvodnje izpuščena. Če voda pred izpustom ni prefiltrirana (za ta namen se uporabljajo aktivno oglje kot adsorbent, silicijeve spojine, različne vrste glin), lahko ta barvila zelo onesnažijo okolje. Močno obarvane vode pogosto vsebujejo tudi težko odstranljive kovine (npr. baker, nikelj, kadmij, cink in krom).

Vnos kovin je nepovraten poseg v okolje. Sicer narava pozna mnogo samoočiščevalnih načinov, npr. razgraditve toksičnih snovi, a je v primeru težkih kovin drugače. Te se v tleh ne

razgradijo, ampak ostajajo. Težke kovine so vse tiste, katerih gostota presega 5 g/cm^3 . (Adriano, 2001) Po nekaterih ocenah je čas, v katerem se koncentracija kovine v tleh zmanjša za polovico za cink v tleh 70 do 510 let, za kadmij v tleh 13 do 1.100 let, za baker v tleh 310 do 1.500 let in za svinec v tleh 740 do 5.900 let. (Kabata Pendias, 2001) Kadmij in svinec spadata poleg živega srebra med najbolj za okolje in človeka škodljive težke kovine, ki imajo škodljive učinke že pri zelo nizkih koncentracijah. (Čehić, 2007)

Naravno je kadmij prisoten v različnih spojinah v zemeljski skorji. Kot soproduct nastaja v topilnicah cinka, svinca in bakra, lahko pa tudi pri izgorevanju premoga. Glavni vir kadmija so tako industrija, promet in fosfatna gnojila. (Čehić, 2007) V človeško telo ga vnašamo predvsem z živili. V okolje pride preko odpadnih voda, gnojil, zgorevanja fosilnih goriv, odpadkov. Lahko pronica v podzemno vodo ali se veže v sedimentu. V pitni vodi je lahko sekundarno zaradi nečistoč iz delov vodovodnega omrežja (npr. pipe, spoji, grelniki, hladilniki ipd.). Glavna izpostavljenost za človeka je torej hrana. Preko kože ne vstopa. Kadmij se nabira v ledvicah in jetrih ter se zelo počasi izloča. V Pravilniku o pitni vodi (Uradni list RS, št. 19/04, 35/04, 26/06, 92/06, 25/09 in 74/15) je kadmij uvrščen v Prilogo I, del B, z mejno vrednostjo, $5.0 \mu\text{g/L}$. Pitna voda s koncentracijami kadmija nad vrednostjo $5 \mu\text{g/L}$ predstavlja pri kroničnem vnosu tveganje za obolenja ledvic. (NIJZ, 2014) Po podatkih Ministrstva za okolje in prostor - Agencije Republike Slovenije za okolje iz leta 2014 in 2015, so bile vrednosti kadmija v večini slovenskih rek pod $10 \mu\text{g/L}$.

Cink je široko prisoten v naravi, v nizkih koncentracijah tudi v vodi. Cink je esencialni element, ki ga najdemo v skoraj vseh živilih. Potrebujemo ga rastline, živali in ljudje, vendar le do določene mere. Uporablja se kot protikorozijska zaščita železnih oz. jeklenih izdelkov. Antropogeni vzroki onesnaženja tal s cinkom so gnojenja z aktivnim blatom iz čistilnih naprav, prav tako se nahaja v nekaterih fitofarmaceutskih sredstvih in mineralnih gnojilih. Zaradi premalo cinka pri človeku lahko pride do kožnih obolenj, kožnih ran, depresije in zmanjšanja aktivnosti imunskega sistema. Po Pravilniku o pitni vodi cink ne sme presegati koncentracije 3 mg/L . (NIJZ, 2014)

2.1.2 Adsorpcija

Eden izmed načinov za učinkovito zmanjšanje onesnaženosti voda je odstranjevanje polutantov z adsorpcijo. Postopek je enostaven in zato zelo razširjen. Anionski in kationski zamreženi polimeri imajo sposobnost, da vodo absorbirajo in nase adsorbirajo polutante preko funkcionalnih skupin. Tudi če te, t.i. polielektrolite z adsorbiranim polutantom, nato prenesemo v čisto vodo, se polutanti zadržijo v polimerni strukturi in se ne sprostijo nazaj v vodo.

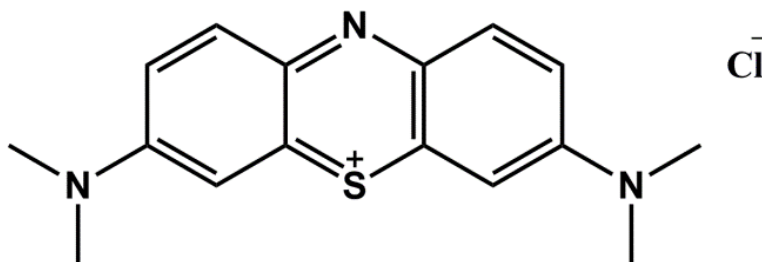
Adsorpcija je površinski pojav, pri katerem gre za vezavo trdnega, tekočega ali plinastega adsorbata na aktivno površino trdnega ali tekočega adsorbenta. Absorpcija za razliko od adsorpcije ni površinski pojav, saj ne gre za reakcije na površini faze, ampak za difuzijo ene faze skozi drugo fazo (Slika 3).



Slika 3. Primerjava adsorpcije (levo) in absorpcije (desno)

Glede na velikost adsorpcijske privlačne sile med adsorbentom in adsorbatom (polutantom), delimo adsorpcijo na fisorpcijo in kemisorpcijo. Fisorpcija ali fizikalna adsorpcija je tip adsorpcije, pri kateri se adsorbat veže na površino substrata s šibkimi van der Waalsovimi vezmi (npr. dipolar interaction). Za ta tip adsorpcije je med drugim značilna reverzibilnost (adsorpcija/desorpcija) adsorbata. Kemisorpcija ali kemijska adsorpcija je tip adsorpcije, pri kateri se molekule adsorbata dodajajo na površino adsorbenta ireverzibilno. Za ta tip adsorpcije je med drugim značilna reverzibilnost le pri visokih temperaturah. Učinkovitost adsorpcije je odvisna od naslednjih fizikalnih parametrov: temperature, koncentracije adsorbata (polutanta) in velikosti površine adsorbenta, kakor tudi od kemijskih parametrov npr. kemijska sestava adsorbata in adsorbenta. (Hiemenz, 1997), (Atkins, 2002) Kemijsko ločimo anionsko in kationsko nabita barvila in za njihovo odstranjevanje iz vode uporabimo nasprotno ionsko nabit polimer, t.i. polielektrolit. Tako je npr. za adsorpcijo kationskih barvil potrebno uporabiti anionske polielektrolite, za adsorpcijo anionskih barvil pa kationske. Pri

najinem raziskovanju je bil sintetiziran anionski polimer. Za preizkus njegove učinkovitosti sva uporabili kationsko barvilo, metilensko modrilo (Slika 4).



Slika 4. Formula metilenskega modrila

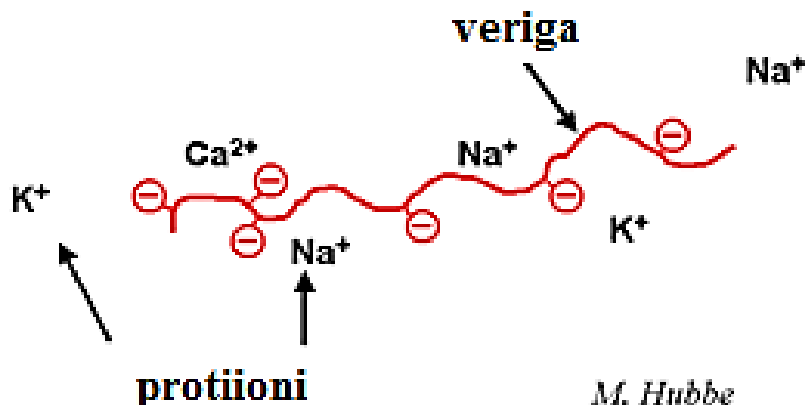
2.2 Geli

Gel ni niti tekočina, niti trdnina. Je v kapljevino namočena mreža polimernih molekul, katere agregatno stanje bi lahko uvrstili med trdno in kapljevino. Viskoznost gela je odvisna od količine polimernih molekul. (Mazej, 2008) Gele delimo na organogele (absorbirajo nepolarna (organska) topila) in hidrogel (absorbirajo vodo), slednje še naprej delimo na konvencionalne (neodzivne na spremembe okolja) in stimulacijsko/okoljsko odzivne (ti se pri spremembah v okolici - temperature, pH, svetlobe, tlaka ipd. - skrčijo ali nabreknejo). Tridimenzionalna struktura hidrogelov je lahko na osnovi sintetičnih ali naravnih polimerov (ali obojih). Hidrogeli v vodi nabreknejo, a mnogo manj kot superabsorberski hidrogeli. Nabrekanje pove, koliko vodne raztopine je hidrogel sposoben absorbirati, kar pa je odvisno od narave polimera, gostote zamreženja polimerne strukture in ionske moči polimera. (Ahmed, 2015)

Superabsorberski hidrogeli so ionsko nabite, tridimenzionalno premrežene makromolekule (t.i. polielektroliti), ki so za razliko od osnovnih hidrogelov sposobni v svojo strukturo sprejeti večje količine vode (tisočkratnik svoje suhe mase). (Buchholtz, 1997) Značilno je, da v vodnem mediju intenzivno nabrekajo in se pri tem ne raztapljajo. Netopnost superabsorberskih hidrogelov v vodi je posledica prisotnosti kemijskih (kovalentnih vezi) in fizikalnih (Van der Waalsovih vezi) premreženj med polimernimi verigami.

2.3 Polielektroliti

Polielektroliti so polimeri z veliko ionskimi funkcionalnimi skupinami, ki v raztopinah disociirajo v polivalentne makroione (poliione) in protiione (majhni ioni z nasprotnim nabojem). (Dobrynin, 2012) Makroioni so na glavno polimerno verigo (kovalentno) vezane ionsko nabite funkcionalne skupine (npr. SO_3^- , NR_4^+), okoli katerih se nahajajo protiioni (Slika 5). Močne interakcije med ioni so razlog za karakteristične lastnosti polielektrolitov. Ob zamreženju polielektrolita dobimo gel z izjemnimi absorpcijskimi lastnostmi. Takšne gele imenujemo superabsorberski hidrogeli. Superabsorberski hidrogeli se komercialno uporabljajo že od leta 1970 pri izdelavi osebnih higienskih izdelkov za enkratno uporabo, plenice, sanitarnih izdelkov, ali kot absorpcijski materiali ob raznih različjih oz. kot substrati v vrtnarstvu za zadrževanje vode.



Slika 5. Shema anionskega polielektrolita (vir:

<http://www4.ncsu.edu/~hubbe/Defnitns/Polyelec.htm>, 3. 1. 2015, 15:25)

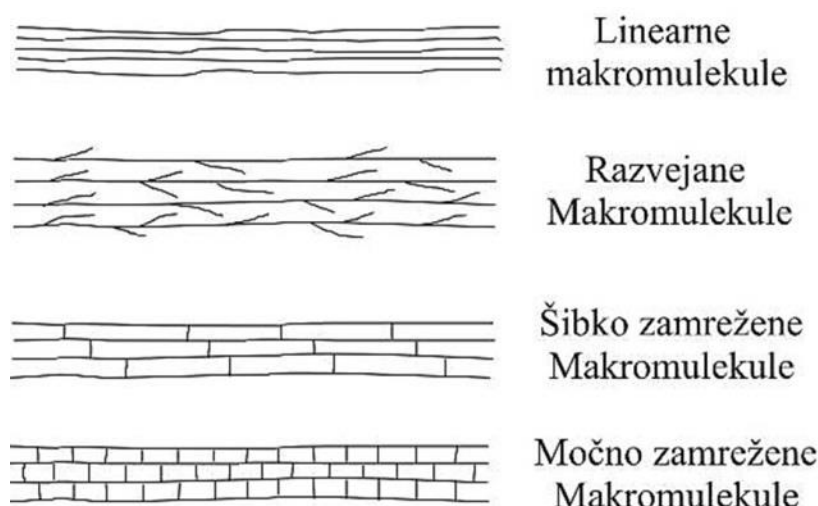
Najpogostejši komercialno uporabljen superabsorberski hidrogel je na osnovi polimerizirane alkalne akrilne kisline, ki tvori t.i. natrijev poliakrilat. Natrijev poliakrilat (prisoten v pleniceh) je sposoben absorbirati 100 g/g vode. (Park, 1998)

2.4 Polimeri in polimerizacija

2.4.1 Polimeri

Ime polimer izhaja iz grških besed *polys*, kar pomeni mnogo, in *meros* - del ali enota. Že samo ime pove, da so polimeri sestavljeni iz mnogih ponavljajočih se delov, enot. Uporabljamo jih za izdelavo plastike (polietilen, polipropilen, polistiren, najlon, polivinilklorid) in vlaken (polipropilen, poliestri, najlon, kevlar, celuloza). Iz teh materialov so nato izdelani različni izdelki, ki jih uporabljamo v vsakdanjem življenju (plastične vrečke, blago, platenke, igrače, nogavice). (Vrtačnik, 2002)

Polimeri nastanejo z združevanjem večjega števila monomerov - majhnih organskih molekul. Stopnja polimerizacije nam pove, iz kolikih ponavljajočih se enot (monomerov) je polimerna veriga sestavljena. (Chanda, 2013) Glede na obliko molekule so polimeri lahko linearni, razvejan, ali zamreženi (Slika 6). (Žigon, 2009)



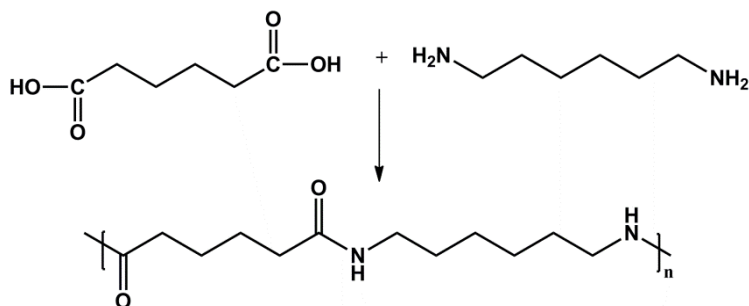
Slika 6. Tipi polimerov

2.4.2 Polimerizacija

Polimerizacija je reakcija, pri kateri se monomerne enote povežejo v polimer. Poznamo dva tipa polimerizacij: stopenjsko (kondenzacijsko) in verižno (adicijsko) polimerizacijo. (Vrtačnik, 2002)

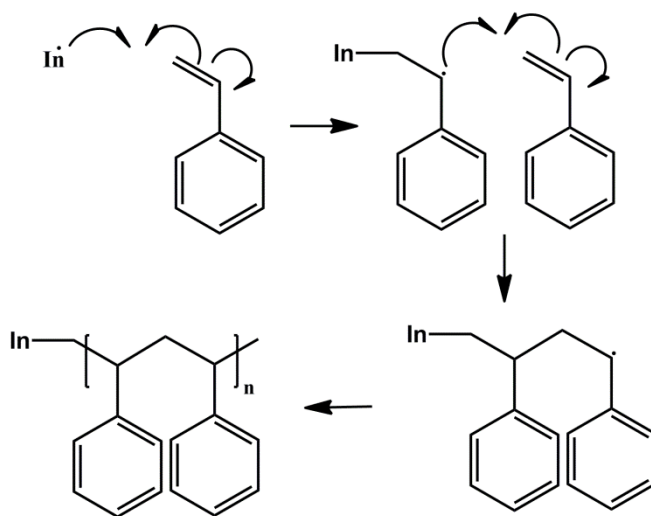
Pri stopenjski polimerizaciji (Slika 7) so pri monomerih prisotne funkcionalne skupine (npr. -COOH, -OH, -NH₂, -CHO, -NCO), med katerimi poteče reakcija. Običajno se povežeta dve

vrsti molekul, vsaka z dvema istovrstnima funkcionalnima skupinama. Če pri reakciji nastajajo stranski produkti (npr. voda), jih imenujemo polikondenzacije, če stranskih produktov ni, pa poliadicije. Polimeri, ki na tak način nastajajo so poliestri, poliamidi, polietri in polikarbonati. (Vrtačnik, 2002)



Slika 7. Primer stopenjske polimerizacije sinteze Najlona 6,6

Pri verižni ali adicijski polimerizaciji (Slika 8) se v večini primerov povezujejo molekule z dvojnimi ali trojnimi vezmi med ogljikovimi atomi. (Vrtačnik, 2002)



Slika 8. Primer verižne polimerizacije sinteze poli(stirena)

Aktivno mesto na koncu verige reagira z molekulo monomera, po reakciji pa se aktivno mesto na koncu nove verige obnovi (spet so prisotni prosti elektroni). (Odian, 1991) Za to vrsto polimerizacije je značilno, da ne nastajajo stranski produkti ter da so monomer in ponavljajoče se enote polimera enaki. Največkrat molekule reagirajo z dvojnimi vezmi. (Chanda, 2013) Pri radikalskih polimerizacijah prosti radikali nastanejo s pomočjo

iniciatorjev, ki povzročijo začetek polimerizacije pod vplivom svetlobe, toplote ali ob dodatku kationskega oz. anionskega iniciatorja. V slednjem primeru govorimo o kationski oz. anionski polimerizaciji. (Vrtačnik, 2002) Radikali lahko nastanejo z razpadom iniciatorja pod vplivom UV svetlobe (fotokemijski razpad), toplote (termični razpad) ali pri redoks reakcijah (redoks iniciatorji). Polimerizacija poteka v treh stopnjah:

1. iniciacija (začetek),
2. propagacija (rast verige),
3. terminacija (zaključek). (Žigon, 2009)

Iniciacija poteka v dveh delih; najprej poteka tvorba prostih radikalov (z razpadom iniciatorjev), ki kasneje reagirajo z molekulo monomera in tako nastanejo monomerni radikali. Nastali polimeri vsebujejo ostanke iniciatorja. V drugi stopnji, propagaciji, se monomerni radikali priključujejo (adirajo) na molekule monomera in nato nastanejo polimerni radikali. V tretji stopnji, terminaciji, se lahko dva radikala združita, med njima nastane vez, ali pa eden od radikalov izgubi vodikov atom (nastanek biradikala), nastane nov elektronski par in dvojna vez med atomoma ogljika – disproporcionacija. (Vrtačnik, 2002)

2.5 Porozni polimeri

Porozni polimeri so materiali, katerih strukturo sestavljajo pore različnih oblik in velikosti. Poroznost nam pove, kolikšen je volumski delež praznega prostora (lukenj, por) v poroznem polimeru glede na celoten volumen polimera. (Majer, 2016) Ločimo odprte pore (notranjost materiala je s porami neprekinjeno povezana z zunanjo površino materiala) in zaprte pore (pri teh je povezava prekinjena ali je ni). Porozni polimeri so materiali z nizko gostoto, možnostjo visokih površin in dobrimi pretočnimi lastnostmi.

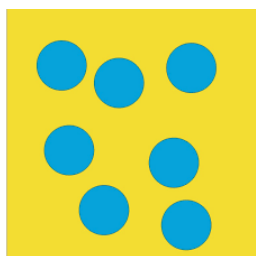
Glede na velikost por delimo po IUPACu porozne polimere v tri skupine:

- mikroporozne (pore manjše od 2 nm),
- mezoporozne (pore med 2 nm in 50 nm),
- makroporozne (pore večje od 50 nm).

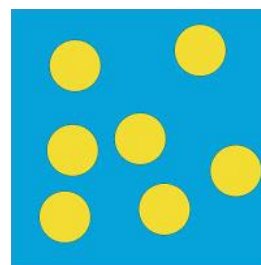
Poroznost lahko dosežemo na različne načine; z uvajanjem plina v polimerno raztopino, z uporabo superkritičnih fluidov (ponavadi superkritični CO₂), z uporabo NaCl, ki ga vmešamo v raztopino polimera ali umešavanjem nepolimerizirajočih topil v polimerno raztopino. Najbolj razširjen način doseganja poroznosti je s pomočjo emulzij (emulzijskega templatiranja). (Štefanec, 2007)

Pri najinem eksperimentu je bila uporabljena metoda, ki temelji na emulzijskem templatiranju.

Emulzije so heterogeni sistemi, sestavljeni iz dveh nemešljivih se tekočin, od katerih je ena v obliki kapljic dispergirana v drugi. Primer takšnega heterogenega sistema sta voda in olje. Pri tem ena tekočina predstavlja kontinuirno (zunanjo) fazo, druga pa interno (kapljično) fazo, ki se dispergira v prvo fazo. Ločimo dva tipa emulzij: olje v vodi (O/V), kjer je oljna faza dispergirana v vodni fazi (npr. mleko ali majoneza) (Slika 10) in voda v olju (V/O), kjer je vodna faza dispergirana v oljni fazi (maslo ali margarina) (Slika 9). Med fazama oziroma tekočinama je velika površinska napetost, zato emulzije težijo k ločitvi faz. Površinsko napetost med tekočinama znižamo z dodatkom surfaktantov in s tem vplivamo na stabilnost emulzij. (Štefanec, 2007)



Slika 9. Emulzija tipa V/O (vir: <http://moja-kozmetika.blogspot.si/2013/02/emulzije.html>, 2. 1. 2016, 16:25)

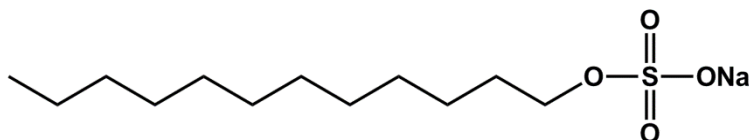


Slika 10. Emulzija tipa O/V (vir: <http://moja-kozmetika.blogspot.si/2013/02/emulzije.html>, 2. 1. 2016, 16:28)

Legenda: modro - voda, rumeno - olje

Surfaktanti so amfifilne snovi, sestavljene iz dveh različnih delov: hidrofilne (polarne) glave, ki je topna v vodni fazi in hidrofobnega (nepolarne) repa, topnega v oljni fazi. Molekule surfaktanta se razporedijo med vodno in oljno fazo ter tvorijo medfazno plast. (Pace-Fatou,

2006) Surfaktanti emulzijo stabilizirajo tako, da znižajo medfazno površinsko napetost. Natrijev dodecil sulfat (Slika 11) je tipičen surfaktant, ki ga najdemo v zobnih pastah, tekočem milu, detergentih za ročno pranje posode in šamponih.



Slika 11. Strukturna formula natrijevega dodecil sulfata

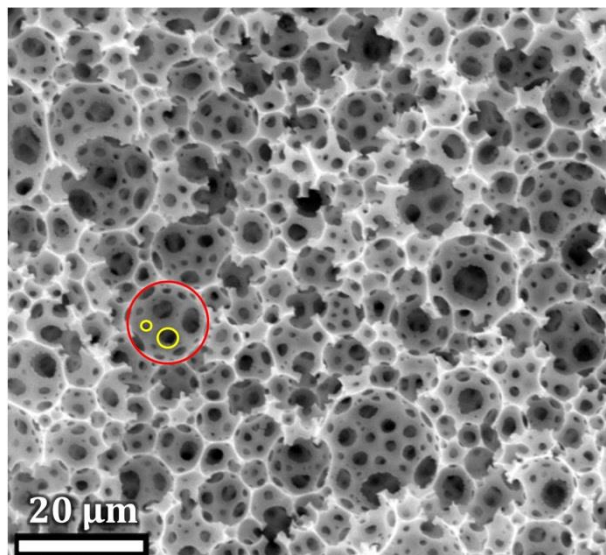
Glede na delež dispergirne faze razlikujemo naslednje emulzije:

- LIPE (Low internal Phase Emulsion) – emulzije z nizkim deležem notranje faze, volumenski delež notranje faze je manjši kot 0,3.
- MIPE (Medium internal Phase Emulsion) - emulzije s srednjim deležem notranje faze, volumenski delež notranje faze je med 0,3 in 0,7.
- HIPE (High internal Phase Emulsion) – emulzije z visokim deležem notranje faze, volumenski delež je večji kot 0,7. (Štefanec, 2007)

Poseben tip emulzij so t.i. emulzije z visokim deležem notranje faze, ki jih imenujemo tudi HIP emulzije (ali HIPE, ang. High Internal Phase Emulsion). Za te emulzije je značilen volumenski delež notranje faze večji od 0,7405 (> 74%). (Lissant, 1974), (Menner, 2006) To je maksimalni delež dispergirane faze, pri kateri so kapljice notranje faze še v obliki pravilnih krogel. Nad tem deležem kapljice notranje faze zapolnijo več prostora zaradi spremembe v heksagonalno obliko. Med številnimi faktorji, ki vplivajo na stabilnost HIP emulzij so narava in delež surfaktanta, zunanje in notranje faze, temperatura in prisotnost soli v vodni fazi. HIP emulzije se formirajo s kapljičnim dodajanjem oljne faze v vodno fazo. Med neprestanim mešanjem emulzije so kapljice prisiljene kontaktirati druga z drugo. Ob prekinitvi mešanja raztopine se faze ločijo.

HIP emulzije se uporabljajo kot detergenti in kot potencialna škropiva v poljedelstvu, najpogosteje se uporabljajo za sintezo poroznih polimerov. Pri sintezi poroznega monolita, polimera iz HIP emulzije, mora ta vsebovati monomere v kontinuirani (zunanji) fazi. Tako bo po polimerizaciji nastal porozni monolitni material, ki ga imenujemo poliHIPE (polimer, ki je nastal s polimerizacijo HIP emulzije). Po končani polimerizaciji notranjo (dispergirno) fazo

odstranimo in dobimo praznine ali pore. V končnem materialu se nahajajo na mestih, kjer so bile kapljice interne faze emulzije. PoliHIPE polimeri imajo tipično dvonivojsko porozno odprto celično strukturo (velike pore-praznine (rdeče), manjše pore-okna (rumeno) (Slika 12).



Slika 12. Porozna morfologija poliHIPE materialov

V primeru, kadar so stene velikih por v poliHIPE polimeru ionsko nabite (t.i. polielektrolit), imamo kombinacijo visoke poroznosti, kot posledico poliHIPE morfologije in sposobnosti visoke nabrekljivosti (absorpcije vode), kot posledico polielektrolitske narave polimera. Absorpcija velikih količin vode v poliHIPE superabsorbentih se zgodi zaradi:

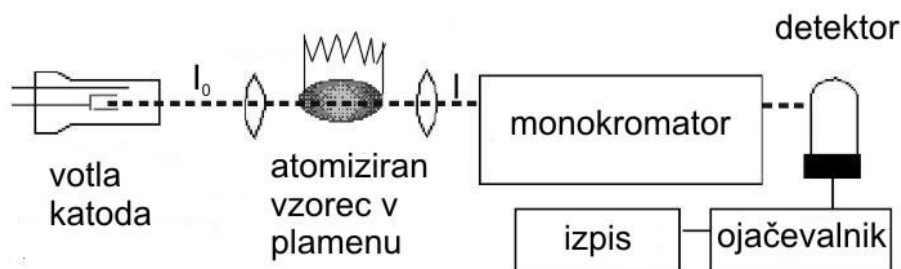
- polnjenja porozne strukture (posledica kapilarnosti),
- vezave vode na polimerne verige kot posledica interakcije med makroioni v polimeru in vodo (primarno vezana voda),
- interakcije vode s hidrofobnimi deli polimera (sekundarno vezana voda).

2.6 Metode za določanje težkih kovin oz. organskih barvil v vodi

2.6.1 Atomska absorpcijska spektroskopija

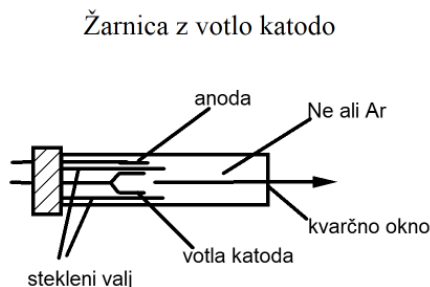
Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS) je analizna metoda, ki temelji na pojavu, da nevzbujeni atomi absorbirajo svetlobo karakterističnih valovnih dolžin. Iz deleža absorbirane svetlobe določimo množino elementa v raztopini (kvantitativna analiza), valovna dolžina absorbirane svetlobe pa določa element (kvalitativna analiza). Atomska absorpcijska

spektroskopija je metoda, ki se uporablja za določevanje vsaj 70-ih različnih elementov. Poteka v atomskem absorpcijskem spektrometru. Aparatura za AAS sestoji iz izvora svetlobe, generatorja atomov, monokromatorja in detektorja z ustrežno elektroniko (Slika 13). (Veber, 2014)



Slika 13. Shema AAS (vir: Veber, M. 2014. Gradiva in zapiski predavanj. Ljubljana: FKKT.)

Kot izvor svetlobe navadno uporabljamo žarnice z votlo katodo (*angl.* »hollow cathode«) (Slika 14). Za določanje kovin potrebujemo za vsako kovino specifično votlo katodo.



Slika 14. Shema votle katode (vir: Veber, M. 2014. Gradiva in zapiski predavanj. Ljubljana: FKKT)

Na katodi je sol, ki jo sestavlja izbrana kovina in je zataljena v kvarčni cevki skupaj z inertnim (žlahtnim) plinom (argon ali neon). Pri velikih napetostih med elektrodama (katodo in anodo) plin ionizira in ioni, ki padajo na katodo izbijajo atome kovine. Zaradi trkov z ioni plina se kovinski atomi vzbujajo. Posledica je emisija karakteristične svetlobe. Žarnica z votlo katodo emitira spektralne črte, ki so značilne za katodni element. (Brodnjak Vončina, 2012)

Za produkcijo prostih atomov (atomizacijo) navadno uporabljamo plamen, kjer se kot gorilni plini največkrat uporabljajo mešanice acetilen-zrak (dosegajo temperature od 2100 do 2400 °C) ali acetilen-didušikov oksid (dosegajo temperature od 2600 do 2800 °C). Raztopino vzorca uvajamo v plamen skozi razpršilnik, ki vzorec razprši v drobne kapljice (aerosol). Sledi izparevanje topila, produkcija molekul, atomizacija (tvorba atomov) in vzbujanje atomov. Da dobimo atome v vzbujenem stanju, jim moramo torej dovesti energijo. Analit sprejme energijo in jo absorbira (od tod ime metode). Vzbujeno stanje je neobstoje (10⁻⁶ sekunde), zato analit teži k vrnitvi v osnovno stanje, pri tem pa odda energijo v obliki svetlobe. Da se ta prehod zgodi, mora biti množina dovedene svetlobe večja ali enaka razliki med energetske stanji. Nekateri atomi kljub dovedeni energiji v plamenu ostanejo v osnovnem stanju. Kot taki so sposobni absorbirati svetlobo iz dodatnega vira, votle katode, in na tak način preidejo v vzbujeno stanje. Iz deleža absorbirane svetlobe določimo koncentracijo elementa v raztopini. To je princip AAS metode. Za plamenom je postavljen monokromator, s katerim odstranimo svetlobo, ki jo seva plamen, tako da z detektorjem zaznamo le svetlobo tiste valovne dolžine, pri kateri merimo absorbanco. (Veber, 2014), (Islamčević Razboršek, 2014)

Absorbanca je linearno sorazmerna s koncentracijo elementa v plamenu in s tem tudi koncentraciji elementa v raztopini, kar podaja Beer-Lambertov zakon:

$$A = \epsilon l c,$$

kjer je:

ϵ molarni absorpcijski koeficient – konstanta [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$],

l dolžina optične poti [cm],

c množinska koncentracija [molL^{-1} , M].

Pred začetkom analize je potrebno pripraviti in izmeriti standardne raztopine za pripravo umeritvene krivulje. Iz umeritvene krivulje lahko določimo (izračunamo) koncentracijo analita v neznanem vzorcu.

2.6.2 UV/VIS spektroskopija

UV/VIS spektroskopija se uporablja za določevanje in analizo polimerov, določevanje prisotnosti funkcionalnih skupin v molekuli, določevanje povprečne molske mase spojine ali količine nekaterih snovi (npr. aditivov, UV stabilizatorjev ipd.). Temelji na absorpciji vidne in ultravijolične svetlobe. Z njo lahko določimo odvisnost absorbance v odvisnosti od valovne dolžine elektromagnetnega sevanja. UV/VIS spektroskopijo izvajamo z UV/VIS spektrometrom (Slika 15). Ta je sestavljen iz vira svetlobe, monokromatorja (filtra), držala za referenčno kiveto in kiveto z vzorcem, detektorja (fotopomnoževalke), ojačevalca signala in računalnika (procesne enote). Kot rezultat so pridobljeni absorpcijski spektri snovi, ki je bila analizirana. (UV/VIS spektrofotometer, VŠTP)



Slika 15. UV/VIS spektrofotometer (vir: <http://www.vstp.si/1/Raziskovanje/Raziskovalno-razvojna-oprema/UVVIS-spektrofotometer-PERKIN-ELMER-LAMBDA-BIO-20.aspx>, 3. 2. 2017, 19:45)

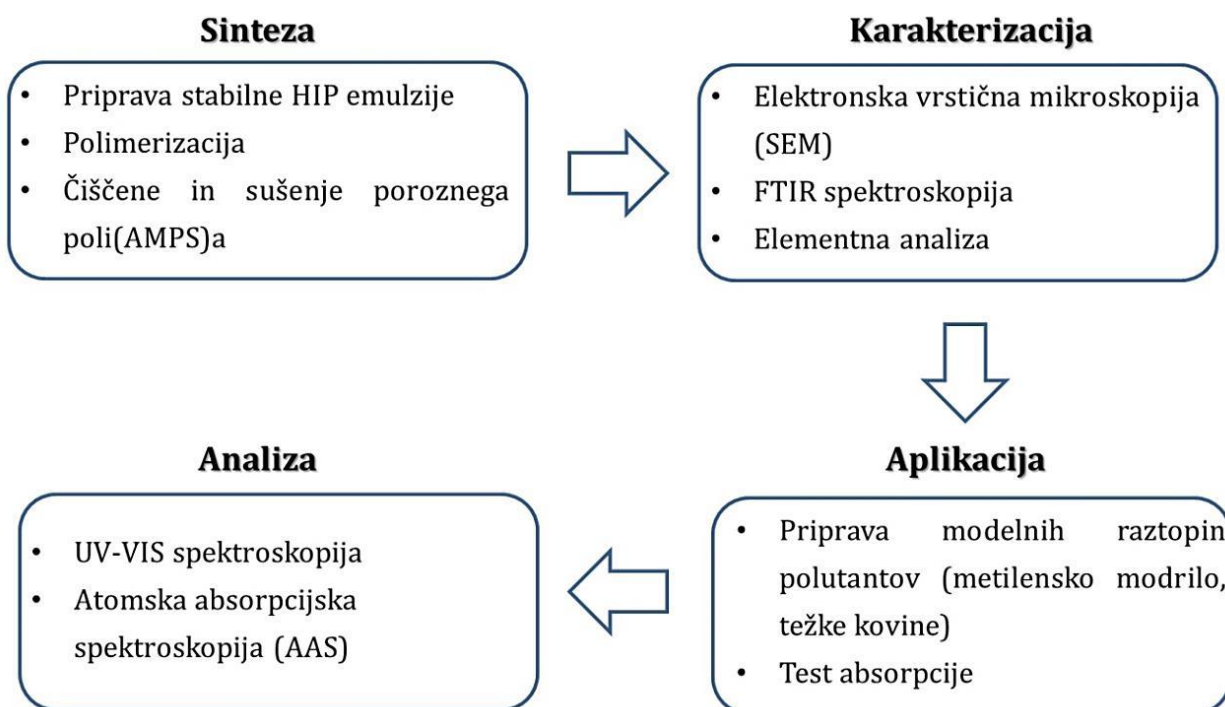
S to metodo je bila dokazana prisotnost metilenskega modrila in izmerjena njegova koncentracija v vodi in sicer na podlagi absorpcije svetlobe. Koncentracijo je možno določiti, če je poznan del svetlobnega spektra, ki ga iskana substanca absorbira (to pomeni, katere frekvence elektromagnetnega sevanja selektivno sprejme v za svetlobo prepustnem mediju). S tem, ko te fotone absorbira, pridobi energijo in preide iz osnovnega v vzbujeno stanje. (Lobnik, Navodila za vaje)

3. EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Metodologija dela

Poskusi so bili izvedeni v laboratorijih na Kemijskem inštitutu v Ljubljani in na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo v Mariboru. S postopkom emulzijske polimerizacije so bili sintetizirani porozni superabsorberski hidrogeli na osnovi 2-akrilamido-2-metilpropansulfonske kisline (AMPS) in kasneje preizkušeni v vlogi adsorbentov (lovilcev) organskega barvila metilenskega modrila in težkih kovin cinka in kadmija iz vode.

Spodnji diagram predstavlja izvedbo eksperimentalnega dela:



Shema 1. Diagram poteka eksperimentalnega dela

3.2 Kemikalije in pripomočki

Za sintezo poroznega superabsorberskega hidrogela so bile uporabljene naslednje kemikalije:

- 2-akrilamido-2-metilpropansulfonska kislina (AMPS),
- pluronic F127 (surfaktant),
- APS - amonijev persulfat (iniciator),
- MBAA - N,N'- metilenbisakrilamid (zamreževalec),

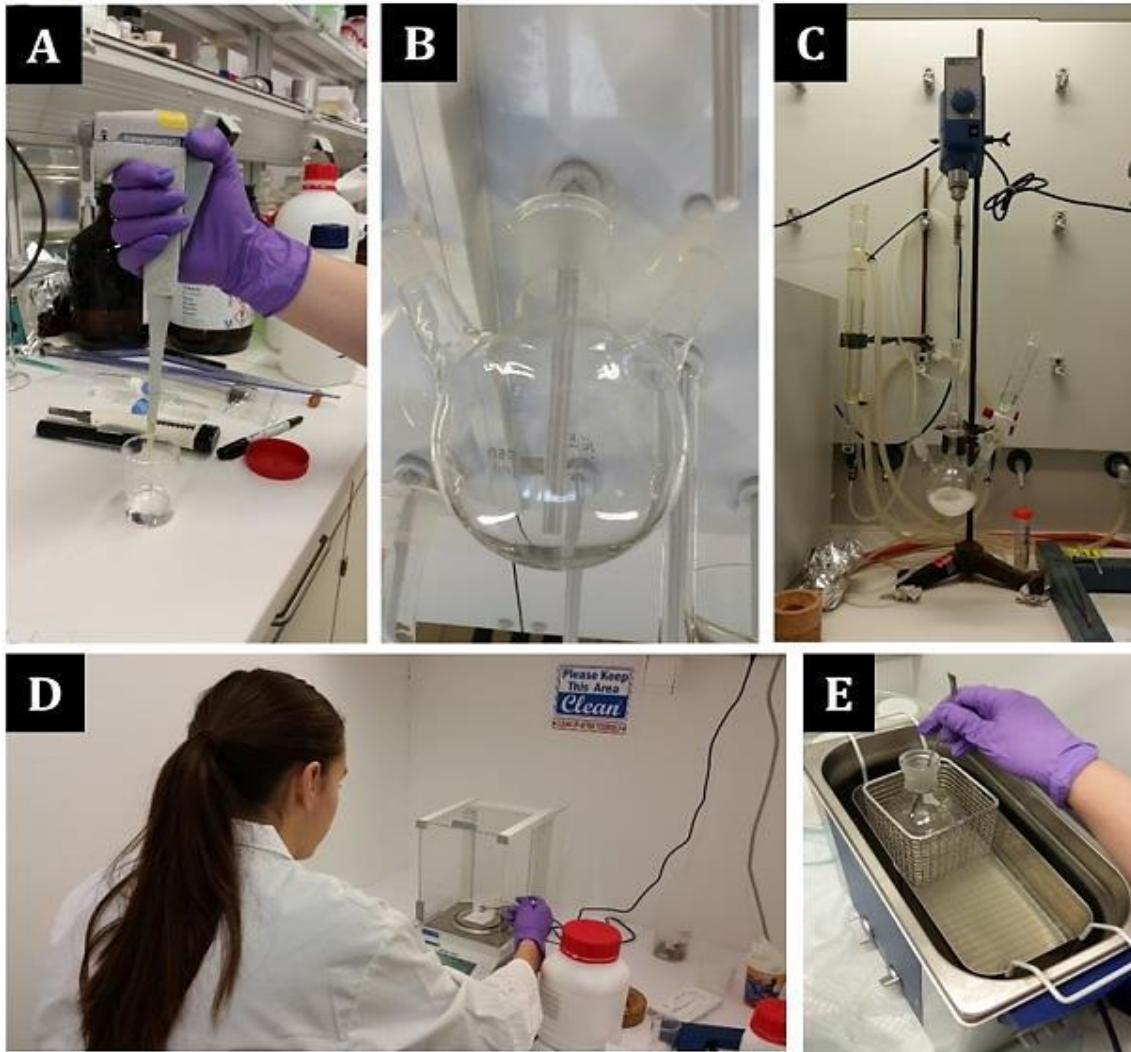
- toluen (organska baza),
- TEMED - tetrametiletilendiamin (reducent),
- voda (H₂O).

Za pripravo modelnih raztopin polutantov so bile uporabljene naslednje kemikalije:

- Zn(NO₃)₂,
- Cd(NO₃)₂,
- metilensko modrilo.

Pri sintezi in karakterizaciji poroznih superabsorberskih hidrogelov so bili uporabljeni naslednji pripomočki:

- pipeta,
- tehtnica,
- steklena palčka,
- spatula,
- pečica,
- kapalka,
- mehansko mešalo,
- reaktor (bučka),
- ultrazvočna kopel,
- magnetno mešalo.



Slika 16. Odmerjanje vode s pipeto (A), reaktor (B), mehansko mešalo (C), tehtnica (D) in ultrazvočna kopel (E).

Pri aplikaciji in analizi absorpcijske sposobnosti superabsorberskega hidrogela so bili uporabljeni naslednji pripomočki:

- magnetno mešalo,
- tehtnica,
- spatula,
- atomski absorpcijski spektrometer,
- epruveta (10 mL),
- pipeta (20 mL),
- bučka (250 mL),

- steklena palčka,
- brizga (3 mL),
- filter za brizgo (PTFE 45/25 0,45 μm).

Za zagotavljanje varnosti pri delu je bila uporabljena sledeča zaščitna oprema:

- zaščitna halja,
- zaščitne plastične rokavice,
- zaščitna očala.

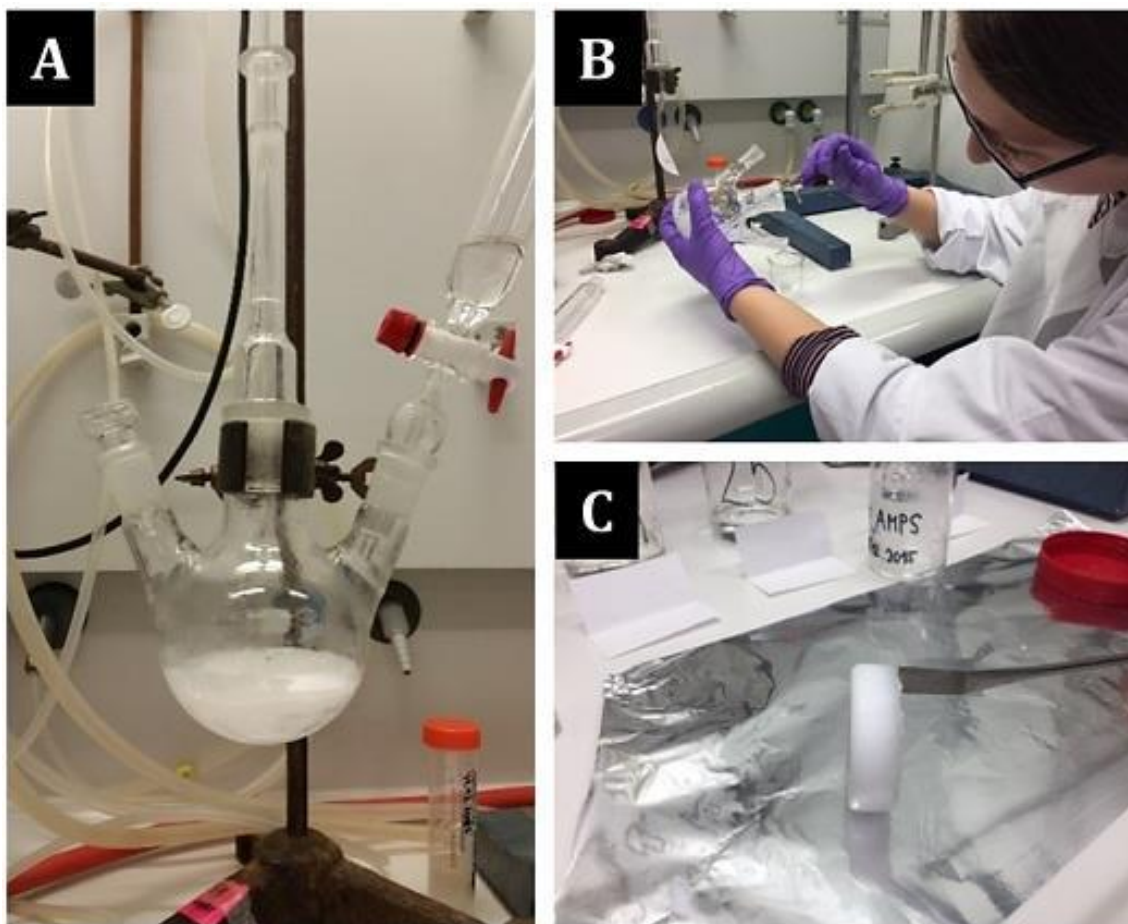
3.3 Sinteza in aplikacija poroznega poli(AMPS)

3.3.1 Sinteza

Najprej so bile natehtane vse potrebne kemikalije. Za sintezo poroznega poli(AMPS) je bila pripravljena HIP emulzija iz naslednjih komponent:

- 2,5 ml vode,
- 1,25 g AMPS,
- 0,2 g pluronica F127,
- 0,05 g APS,
- 0,05 g MBAA,
- 20 ml toluena,
- 40 μl temeda.

V nadaljevanju je bil v reaktor dodan monomer (AMPS) raztopljen v vodi, nato še iniciator (APS), surfaktant (Pluronic) in zamreževalec (MBAA). Ker je bila večina kemikalij v trdnem agregatnem stanju, jih je bilo potrebno raztopiti v vodi. Boljše raztapljanje komponent v topilu je bilo doseženo z uporabo ultrazvočne kopeli (Slika 16 E). Reaktor je bil pritrjen na stojalo ter na mehansko mešalo po tem, ko je raztopina postala homogena (transparentna) (Slika 17 A). V enega izmed vratov je bil nameščen lij kapalnik z organskim topilom (toluenom), ki je bil po kapljicah dodan vodni fazi (vsakih pet sekund ena kapljica). Končni produkt je bila emulzija z visokim deležen interne faze. Po porabi toluena je bil dodan TEMED in dobljena emulzija je bila prenesena v čašo in prekrita z aluminijasto folijo. Čaša z HIP emulzijo je bila prenesena v pečico s temperaturo 40 °C, kjer je potekla polimerizacija v naslednjih 24 h. Nastal je polimer v trdnem agregatnem stanju (Slika 17 C).



Slika 17. Priprava HIPE (A in B) in polimeriziran poliHIPE (C).

Sledilo je čiščenje polimera. Interna faza je bila odstranjena z uporabo Soxhletovega aparata. Za odstranjevanje organskega topila toluena iz polimera je bil uporabljen etanol (24 h), pri tem je bil grelec nastavljen na temperaturo 85 °C. Polimer je bil očiščen še z etrom, in sicer 7 ur z grelcem nastavljenim na 50 °C. Proces sušenja je potekal s pomočjo vakuumske črpalke. Polimer je bil v vakuumu 8,5 h. Praznine, ki so nastale zaradi prisotnosti organskega topila, so postale prazne in kot končni produkt je nastal porozni superabsorberski hidrogel.

3.3.2 Aplikacija

Pripravljene so bile modelne raztopine polutantov. Raztopina metilenskega modrila je imela začetno koncentracijo 0.31 mmol/L, medtem ko sta imeli raztopini $Zn(NO_3)_2$ in $Cd(NO_3)_2$ koncentracijo 0.01 mmol/L in 0.02 mmol/L. Predhodna elementna analiza poroznega poli(AMPS) je pokazala 10 % vsebnost žvepla, kar ustreza 3.1 mmol SO_3H skupin/g polimera. Tako je bil v primeru adsorpcije organskega barvila v raztopino metilenskega

modrila s koncentracijo 0.31 mmol/l namočen kos adsorbenta (poroznega poli(AMPS)a) z maso 100 mg, kar je pomenilo ekvimolarno količino veznih mest v adsorbentu glede na količino polutanta.

V primeru vezave Zn^{2+} oz. Cd^{2+} ionov je bil v raztopino $Zn(NO_3)_2$ oz. $Cd(NO_3)_2$ namočen kos adsorbenta (poroznega poli(AMPS)) z maso 160 mg oz. 350 mg, kar je pomenilo 200-kratni prebitek veznih mest v adsorbentu glede na količino polutanta. Količino vezanih polutantov smo spremljali z UV/VIS- oz. AA-spektroskopijo.

3.4 Karakterizacija in Analiza

Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija, tipična za poliHIPE materiale, je bila analizirana z vrstičnim elektronskim mikroskopom Quanta 200 3D (FEI Company), pri čemer so bili vzorci s pomočjo grafitnega lepilnega traka pritrjeni na kovinske nosilce in na napraševalniku JCF – 1100E (Joel) naprašeni s tanko plastjo mešanice zlato/paladij, da so postali prevodni.

Infrardeča spektroskopija (FTIR)

Kemijska sestava polimerov je bila proučena z infrardečo spektroskopijo (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Spektri so bili posneti na spektrometeru Perkin-Elmer FT-IR 1650. Za pripravo vzorcev so bili suhi polimeri z dodatkom kalijevega bromida zdrobljeni v prah in stisnjeni v tabletko.

CHN elementna analiza

Kvantitativna sestava polimerov je bila določena z elementnimi analizami vsebnosti ogljika, vodika, dušika in žvepla na aparaturi Perkin Elmer CHN 2400 na Kemijskem inštitutu v Ljubljani.

Test absorpcije vode (A_{H_2O})

Vzorec v obliki kocke (približno 1 cm x 1 cm x 1 cm) z znano suho maso (m_D) je bil dan v čašo napolnjeno z deionizirano vodo oz. vodo iz pipe, v kateri je v naslednjih 24 h nabrekli do konstantne nabrekle mase (m_{SW}). Nato je bila absorpcija vode izračunana z enačbo:

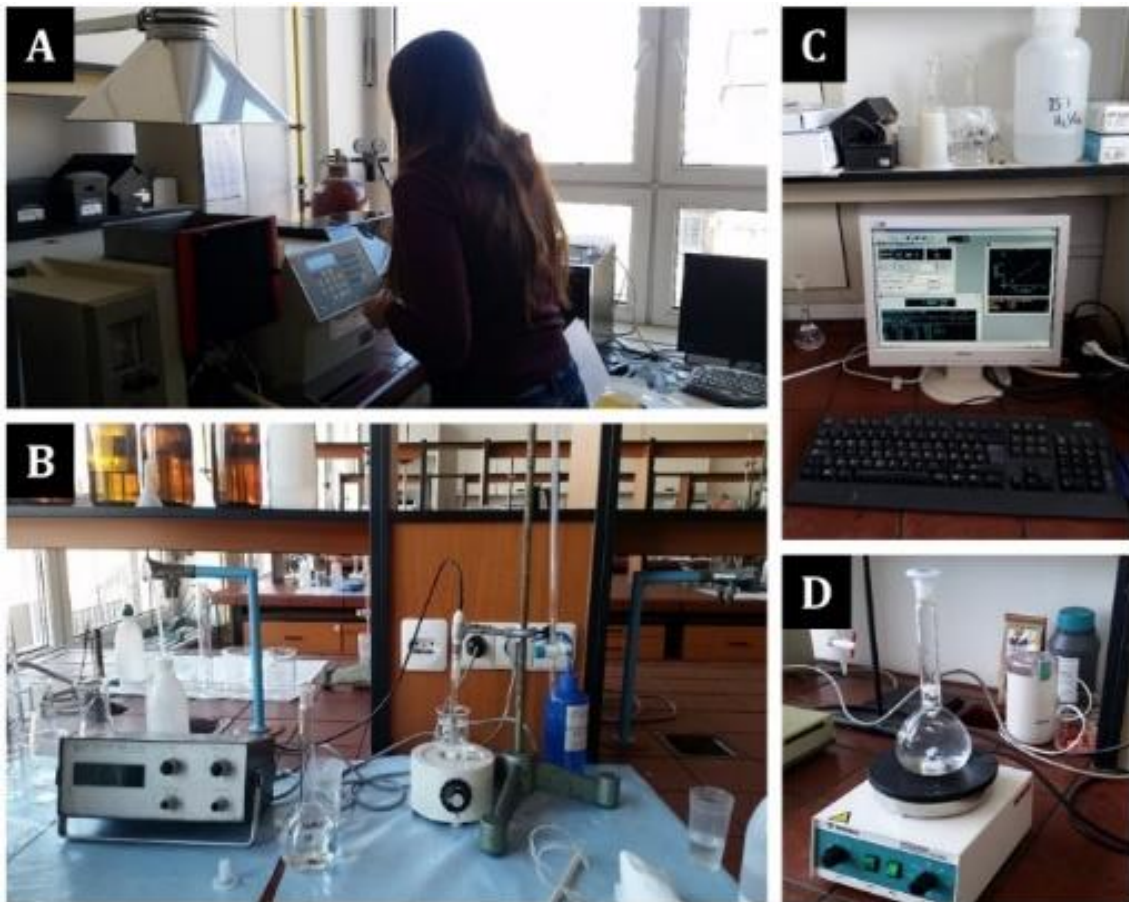
$$A_{H_2O} = \frac{m_{SW} - m_D}{m_D}$$

UV/VIS spektroskopija

Pred in po analizi raztopin težkih kovin je bil izmerjen pH raztopine. Adsorpcija barvila je bila spremljana 48 h pri valovni dolžini 665 nm. Prvi dve uri sta bila odvzeta 2 mL raztopine metilenskega modrila (MM) vsakih 15 min, nato vsakih 30 min še naslednji dve uri in nato po 24 oz. 48 h. Narejen je bil graf padanja koncentracije MM kot funkcija časa.

Atomska absorpcijska spektroskopija

Pred in po analizi raztopin težkih kovin je bil izmerjen pH raztopine. Atomski absorpcijski spektrometer je bil pred začetkom analize umerjen s čistim topilom (ultra čisto vodo). Kot vzorca sta bili uporabljeni raztopini cinkovega nitrata in kadmijevega nitrata. Iz osnovnih raztopin (1000 mg/L) so bile narejene delovne standardne raztopine (10 mg/L). Iz delovnih raztopin so bile pripravljene nadaljnje štiri raztopine (za cink s koncentracijami 0.4 mg/L, 0.8 mg/L, 1.2 mg/L in 1.6 mg/L) za pripravo umeritvene krivulje. Na podlagi koncentracije in volumna raztopine vzorca je bila izračunana masa polimera, potrebna za adsorpcijo kovinskih ionov. Izračunana je bila tako, da so bile funkcionalne skupine v polimeru v presežku glede na količino kovinskih kationov v raztopini, in sicer 200-krat. Polimer je bil dodan v 250 mL raztopine kovinskih ionov. Raztopina vzorca z dodanim polimerom je bila izpostavljena konstantnemu mešanju (200 obr/min) za določene časovne intervale (0.5 h, 1 h, 1.5 h, 2 h, 2.5 h, 3 h, 3.5 h, 4 h). Vsakih 30 min je bil iz bučke odvzet alikvotni del raztopine, ki je bil prefiltriran skozi PTFE filter in nato analiziran z AAS (Slika 18). Podatki za obe kovini so zbrani v tabelah v prilogi 1.



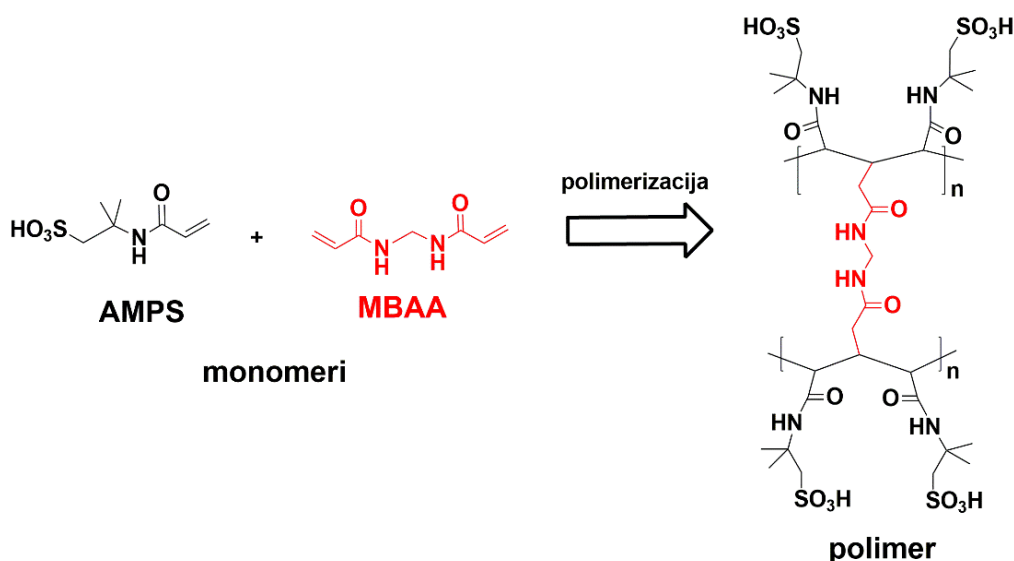
Slika 18. Atomski absorpcijski spektrometer (A), merjenje pH (B), umeritvena krivulja (C), raztopina kovine in polimer na magnetnem mešalu (D)

4. REZULTATI in DISKUSIJA

4.1 Porozni hidrogeli na osnovi 2-akrilamido-2-metilpropansulfonske kisline (AMPS)

4.1.1 Stabilnost in polimerizacija HIPE emulzij na osnovi AMPS

Hidrofilne in hidrogelne porozne polimere lahko pripravimo s polimerizacijo tipa olje-v-vodi (O/V) HIP emulzij. Za pripravo O/V HIP emulzij se kot interna (kapljična) faza uporabljajo organska topila (npr. toluen, cikloheksan), vodno fazo predstavlja vodna raztopina monomerov in hidrofilnih surfaktantov z visoko vrednostjo (ang. hydrophilicity lipophilicity balance – HLB). Na stabilnost HIP emulzij vpliva veliko faktorjev, in sicer narava in delež surfaktanta, zunanje in notranje faze ter temperatura in prisotnost soli v vodni fazi. Zato smo za HIPE na osnovi 2-akrilamido-2-metilpropansulfonske kisline (AMPS) uporabili že znano recepturo. (Kovačič, 2016) Pripravljena je bila HIPE (80 %) na osnovi AMPS, iz katerih sta bila z radikalno polimerizacijo uspešno sintetizirana dva porozna poli(AMPS)a z različno stopnjo zamreženosti. Kot zamreževalo je bil uporabljen MBAA in pripravljen 10% zamrežen polimer pAMPS_10 ter 5% zamrežen polimer pAMPS_5 (Slika 19).



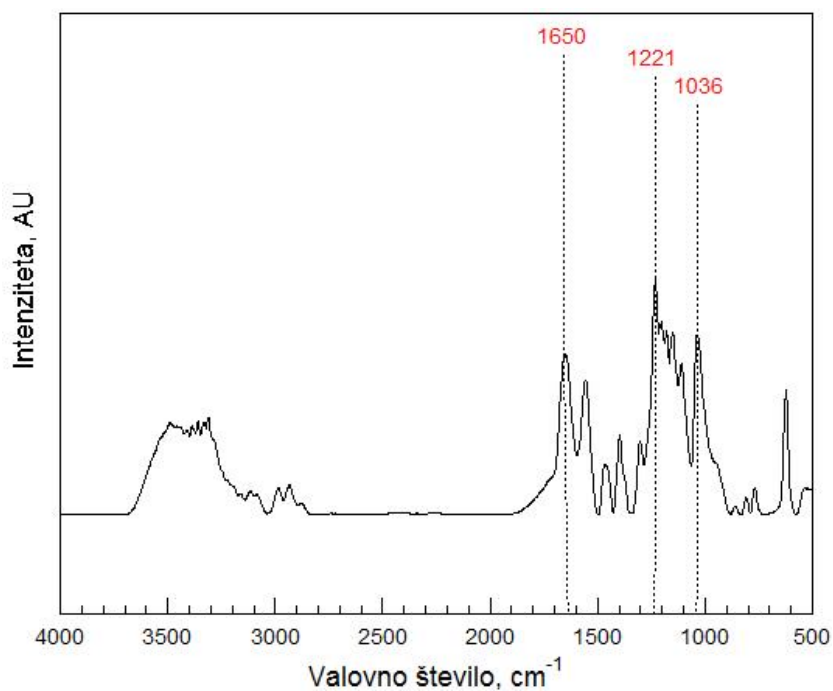
Slika 19. Kemijska struktura poli(AMPS) poliHIPE hidrogela

Emulzija je pri sobni temperaturi stabilna več dni, medtem ko pri povišani temperaturi hitro razpade. Z višjo temperaturo se stabilnost emulzije zmanjšuje, saj se povečuje gibanje kapljic notranje faze, kar vpliva na medfazno napetost in pospeši fazno separacijo. Uporaba sistema iniciatorjev amonijev persulfat (APS) + *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamin (TEMED) nam je omogočila polimerizacijo pri nižjih temperaturah. TEMED je močan reducent, ki katalizira

razpad persulfatov (APS) in s tem nastanek potrebnih radikalov za polimerizacijo. Po dodatku TEMEDA in polimerizaciji na 40 °C je nastal homogen monolit, ki je bil nemudoma očiščen s Soxhlet ekstrakcijo.

4.1.2 Kemijska sestava poroznih poli(AMPS) hidrogelov

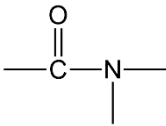
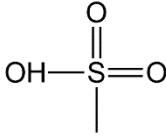
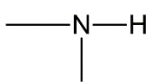
Kemijska sestava visoko poroznih superabsorberskih hidrogelov je bila potrjena s FTIR spektroskopijo (Slika 20) in elementno analizo.



Slika 20. FTIR spekter poroznega poli(AMPS) polimera

Na osnovi IR spektra smo zaključili, da je bila polimerizacija AMPS in MBAA uspešna. Signala pri 1036 in 1221 cm⁻¹ lahko pripišemo vibraciji sulfonske (SO₃⁻) skupine, medtem ko signal pri 1650 cm⁻¹ in 1580 cm⁻¹ amidni karbonilni skupini in N-H vibraciji (Tabela 1).

Tabela 1. Signali FTIR spektra poli(AMPS-ko-MBAA).

cm ⁻¹	skupina
1650	
1036, 1221	
1580	

Z elementno analizo smo preverili kvantitativno sestavo poliHIPE monolitov in izračunali, kolikšen delež monomerov se je med polimerizacijo povezal v polimerno mrežo. Ugotovili smo, da so deleži elementov v polimerih blizu teoretično izračunanim (Tabela 2) kar pomeni, da se je med polimerizacijo porabila večina monomernih enot. Ker v končnem poliHIPE monolitu ni drugih elementov kot ogljik, vodik, dušik, žveplo in kisik, lahko iz rezultatov elementne analize izračunamo delež kisika. Zaradi higroskopične narave polimera ta hitro veže vlago iz okolice in navkljub intenzivnemu sušenju nekaj vode ostane vezane v polimeru.

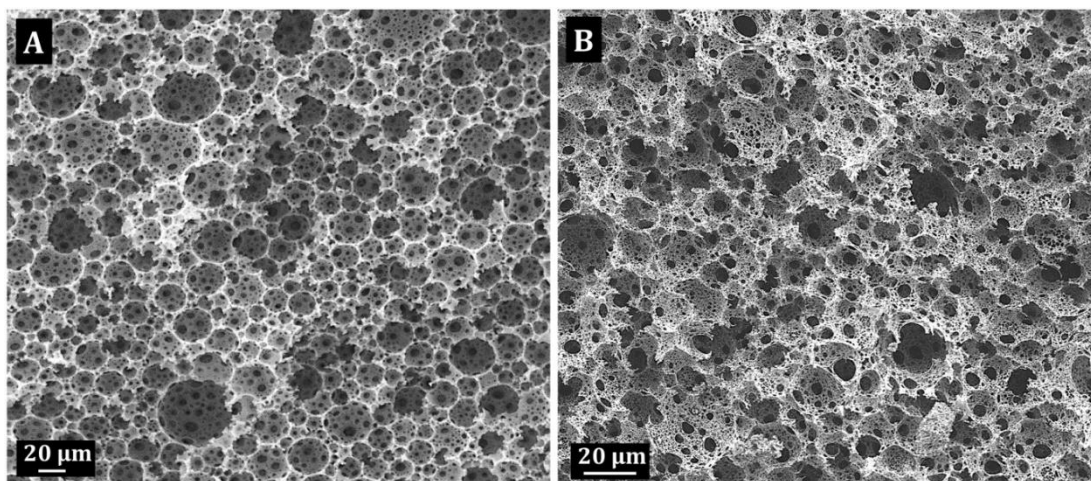
Tabela 2. Rezultati elementne analize za poli(AMPS) poliHIPE

poliHIPE element		pAMPS_5	pAMPS_10
ogljik / %	izračunan	41,09	41,63
	izmerjen	35,92	41,89
vodik / %	izračunan	6,28	6,29
	izmerjen	7,78	8,08
dušik / %	izračunan	7,19	7,63
	izmerjen	6,92	7,74
žveplo / %	izračunan	14,91	14,31
	izmerjen	10,50	10,87
kisik / %	izračunan	30,53	30,14
	izmerjen	38,88	31,42

Posledično sta deleža kisika in vodika po elementni analizi nekoliko višja od teoretično izračunanih vrednosti, kar potrjuje prisotnost majhne količine vezane vode v polimeru tudi po sušenju.

4.1.3 Morfologija poroznih poli(AMPS) hidrogelov

Zgradba monolitov, velikosti in deleži praznin, oken so bili raziskani z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM). V ta namen je bil hidrogel po čiščenju vakuumsko posušen, odlomljen je bil košček vzorca in preučen z elektronskim vrstičnim mikroskopom. Na Sliki 21 lahko vidimo tipično dvonivojsko poliHIPE morfologijo z večjimi porami in manjšimi povezovalnimi porami (okni).



Slika 21. SEM posnetek morfologije pAMPS_10 (A) in pAMPS_5 (B) poliHIPE polimera

Pri analizi vzorcev s SEM smo ugotovili tipično odprto porozno strukturo (Slika 21) s porami velikosti $15 \pm 5 \mu\text{m}$ za pAMPS_10 in $18 \pm 4 \mu\text{m}$ za pAMPS_5. Prav tako smo analizirali velikost povezovalnih por in določili $3 \pm 1 \mu\text{m}$ za pAMPS_10 ter 1.5 ± 1 za pAMPS_5.

4.2 Absorpcijska kapaciteta poroznih poli(AMPS) hidrogelov

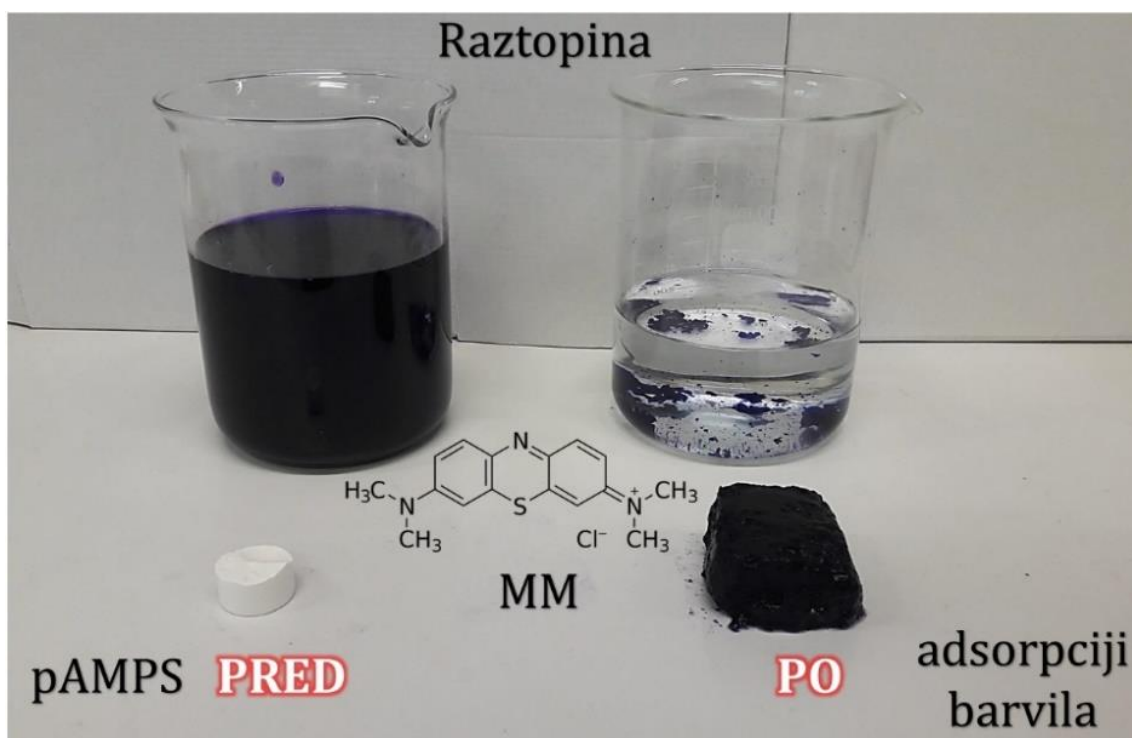
4.2.1 Absorpcija vode

Superabsorbersko moč poroznega hidrogela smo preverili z absorpcijo deionizirane vode (A_{dH20}) in absorpcijo vode iz pipe (A_{H20}). Absorpcijska moč polimerov je tesno povezana s stopnjo zamreženja. V našem primeru to konkretno pomeni količino ko-monomera MBAA v poli(AMPS)u, ki ima vlogo t.i. zamreževalca. Najprej je bil testiran pAMPS_5. Trije zaporedni testi so pokazali A_{dH20} 198 g/g, kar pomeni, da vsak gram poroznega poli(AMPS) lahko absorbira 198 g deionizirane vode. Enak test je bil narejen z vodo iz pipe in dobljeni so bili nekoliko nižji rezultati za A_{H20} , in sicer 115 g/g. Prav tako je bil narejen test absorpcije vode še z pAMPS_10 in ugotovili smo, da je A_{dH20} 38 g/g, medtem ko je A_{H20} 33 g/g. Nekoliko nižje vrednosti za A_{H20} v primerjavi z A_{dH20} so na račun prisotnih večje količine protiionov (npr. Na^+ , K^+). Posledica je intenzivnejše "senčenje" negativno nabitih makroionov (SO_3^-) v poli(AMPS) s strani protiionov, kar ima za posledico zmanjšan odboj makroionov in s tem manjšo absorpcijsko kapaciteto.

Primerljivi porozni hidrogeli so sposobni absorbirati do 10 g/g. (Kulygin, 2007) Prednost poroznih superabsorberskih hidrogelov v primerjavi z neporoznimi je v absorpcijski kapaciteti, saj neporozni poli(AMPS) absorbira le 25% količine vode kot primerljiv poliHIPE na osnovi AMPS.

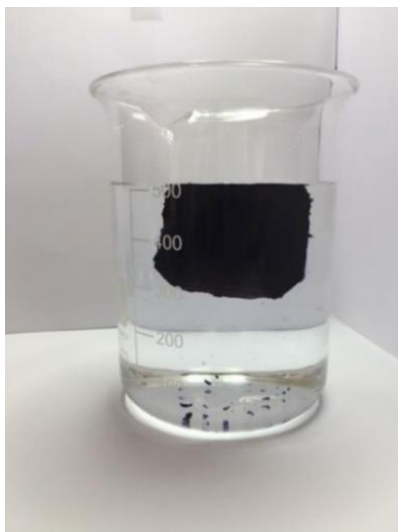
4.2.2 Adsorpcija barvila

Za preizkus je bila uporabljena vodna raztopina kationskega barvila - metilenskega modrila (MM). Porozni poli(AMPS) je bil dan v vodno raztopino metilenskega modrila (Slika 22). Čez nekaj časa je poli(AMPS) v raztopini nabrekli, absorbiral vodno raztopino MM in adsorbiral barvilo iz vode (molekule barvila so se vezale na makroione polimera).



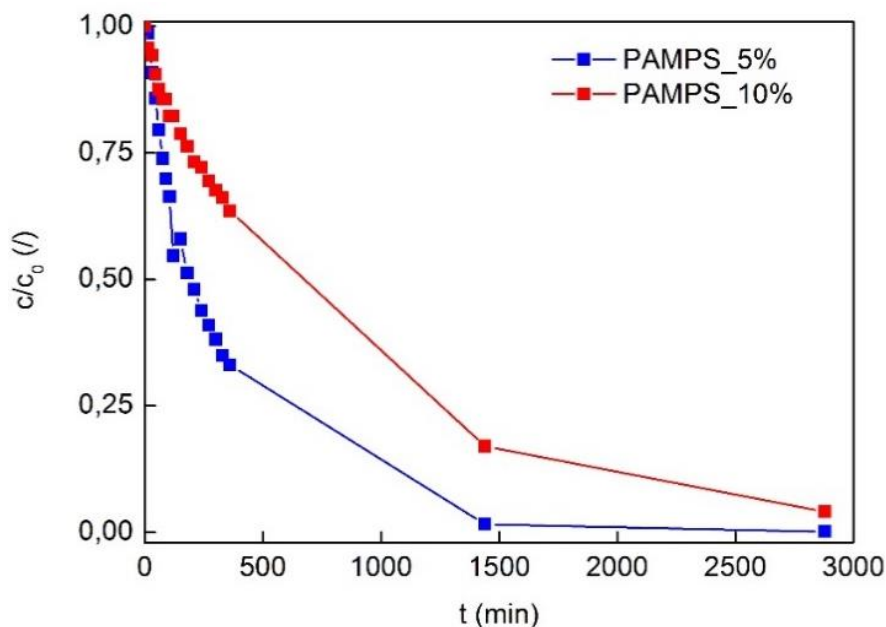
Slika 22. Raztopina MM in poli(AMPS) hidrogel pred in po absorpciji barvila (48 urah).

Če gre za adsorpcijo ali le absorpcijo MM smo preveril z namakanjem poli(AMPS) z adsorbiranim MM v čašo s svežo (čisto) deionizirano vodo. Če bi poli(AMPS) le absorbiral vodno raztopino MM, bi se v čaši s čisto deionizirano vodo barvilo sprostilo iz polimera in voda bi se obarvala. Kot je razvidno iz Slike 23, tudi po 24 h do tega efekta ni prišlo, kar je dokaz, da porozni poli(AMPS) adsorbira MM.



Slika 23. Poli(AMPS) z adsorbiranim MM v sveži deionizirani vodi

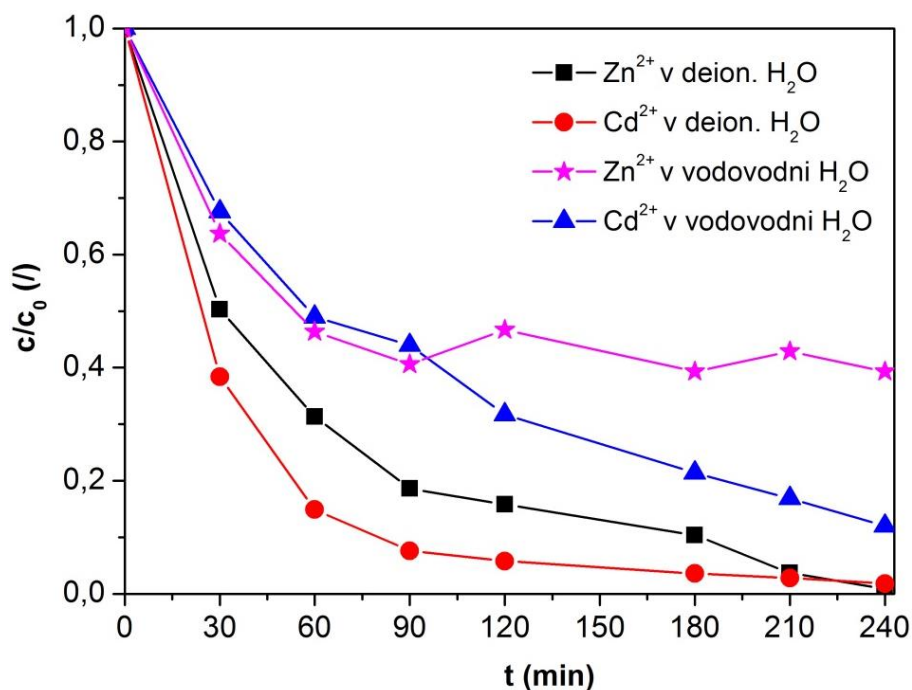
S tem eksperimentom smo pokazali superadsorberske lastnosti poroznega poli(AMPS) hidrogela, saj je uspel adsorbirati iz vode ekvimolarno količino barvila. Zaradi svoje izjemne nabrekljivosti in 3D povezane porozne morfologije, so v poroznem poli(AMPS) hidrogelu praktično dostopna vsa vezna mesta. To lahko vidimo tudi iz adsorpcijskega grafa (Graf 1), kjer po 48 urah v vodni raztopini ni več prisotnega MM, tako v primeru 5 % kot tudi 10% zamreženega poroznega poli(AMPS).



Graf 1. Koncentracija MM v vodni raztopini v različnih časovnih intervalih

4.2.3 Adsorpcija težkih kovin

Polimer je bil preizkušen tudi za odstranjevanje težkih kovin (cinka in kadmija) iz razredčenih standardov pripravljenih z deionizirano in vodovodno vodo. Koncentracija posameznih kovin v raztopini je bila izmerjena z atomskim absorpcijskim spektrometrom vsakih 30 min po tem, ko je bil v raztopino dan polimer. Po približno štirih urah, je superabsorbentni hidrogel uspel iz deionizirane vode odstraniti vse Zn^{2+} in Cd^{2+} ione (Graf 2). V primeru vezave Cd^{2+} ionov iz vodovodne vode je bila adsorpcija nekoliko počasnejša in po 4 h niso bili odstranjeni vsi kadmijevi ioni, a iz oblike krivulje lahko sklepamo, da bi uspeli odstraniti vse Cd^{2+} ione tudi iz vodovodne vode, če bi adsorpcijo spremljali dlje časa. Za razliko od Cd^{2+} ionov je v primeru adsorpcije Zn^{2+} iz vodovodne vode prišlo do t.i. reverzibilne adsorpcije/desorpcije Zn^{2+} . Drugačen trend adsorpcije v vodovodni vodi gre na račun prisotnosti protiionov (npr. Na^+ , K^+), ki skupaj z Zn^{2+} in Cd^{2+} ioni tekmujejo za makroine (SO_3^-) v poli(AMPS). Kljub vsemu se je najin poli(AMPS) izkazal kot superadsorbent tudi v primeru težkih kovin, saj je uspel odstraniti iz deionizirane vode vse Zn^{2+} in Cd^{2+} ione v samo 4 urah, medtem ko bi z daljšim spremljanjem adsorpcije v vodovodni vodi prav tako odstranili vse Cd^{2+} ione.



Graf 2. Primerjava spreminjanja koncentracije cinka in kadmija v deionizirani in vodovodni vodi

5. ZAKLJUČEK

Superabsorberski hidrogeli imajo zelo široko uporabno vrednost. Uporabljajo se v medicini (kot nosilci za rast celic), farmaciji (kot nosilci za vgradnjo učinkovin) in tudi v kmetijstvu (kot materiali za zadrževanje vode v namakalnih sistemih). Največkrat so v uporabi kot vpojna sredstva v produktih za osebno higieno, npr. v plenica in higienskih vložkih. Zaradi visoke vpojnosti superabsorberski hidrogeli močno nabreknejo, kar omogoča v vodi raztopljenim molekulam (npr. polutantom) dostop do ionsko nabitih funkcionalnih skupin (npr. SO_3^-) in tako razširi njihovo uporabnost tudi za čiščenje onesnaženih vodnih virov. Aplikacijo poroznih superabsorberskih hidrogelov za čiščenje vode sva raziskali v predloženi raziskovalni nalogi.

S preučevanjem virov in eksperimentalnim delom smo prišli do številnih ugotovitev. Tekom dela smo našli tudi odgovore na zastavljena raziskovalna vprašanja in potrdili oz. zavrgli hipoteze.

V okviru raziskovalne naloge je bil s polimerizacijo emulzij z visokim deležem notranje faze (HIPE) sintetiziran porozen superabsorberski poliHIPE hidrogel na osnovi 2-akrilamido-2-metilpropansulfonske kisline (AMPS) s porozno morfologijo tipično za t.i. poliHIPE polimere (Slika 12). Ker je delež notranje faze največji v HIP emulziji, je posledično tudi por v polimeru več oz. so te večje. Pore v poroznem polimeru so na mestu, kjer so bile pred tem kapljice interne, dispergirane faze. V bolj poroznih polimerih je por več, in posledično je več tudi prostora za tekočino, ki jo material posrka zaradi kapilarnosti. Drugi razlog za absorpcijo velike količine vode je vezava vode na polimerne verige (posledica interakcije med makroioni v polimeru in vodo). Visoko porozna struktura poliHIPE polimerov prinaša številne prednosti. S tem se uporabnost superabsorberskih hidrogelov še poveča, saj se absorpcijska sposobnost zaradi večjega volumna por poveča za kar 200 %. S tem smo prišli do odgovora na prvo in drugo raziskovalno vprašanje.

V nadaljevanju smo preizkusili učinkovitost adsorpcije superabsorberskega poliHIPE hidrogela za organsko barvilo, metilensko modrilo in težki kovini kadmij in cink iz vode. Izvedli smo test vezne kapacitete in test hitrosti adsorpcije.

Test vezne kapacitete superabsorberskega poliHIPE hidrogela smo izvedli z adsorpcijo ekvimolarne količine metilenskega modrila. Na račun visoke vpojnosti vode je polimer zelo nabrekli, kar je omogočilo dostopnost do vseh sulfonskih skupin (SO_3^-) superabsorberskega poliHIPE hidrogela in tako je uspel nase vezati ekvimolarno količino metilenskega modrila iz vode. Test hitrosti adsorpcije superabsorberskega poliHIPE hidrogela smo izvedli z adsorpcijo težkih kovin (kadmija in cinka). V tem primeru so bile sulfonske skupine (SO_3^-) v 200-kratnem presežku in tudi v tem primeru smo uspešno odstranili iz vode vse kovinske katione v samo 4 h.

Ugotovili smo, da je absorpcijska moč superabsorberskih gelov povezana tako s poroznostjo, kot tudi s stopnjo zamreženosti (v našem primeru od prisotnosti komonomera MBAA v poli(AMPS)). Porozen, manj zamrežen superabsorberski gel je bil sposoben vezati večjo količino vode kot neporozen ali kot bolj zamrežen porozen superabsorberski gel. V primeru deionizirane vode je polimer poli(AMPS) z 10% zamreženostjo vezal le 38g/g, polimer poli(AMPS) s 5% zamreženostjo pa kar 198g/g, medtem ko je neporozen poli(AMPS) absorbiral le 25% količine vode kot primerljiv porozen material. Uporaba zamreževalca pri sintezi superabsorberskega gela je nujna, saj bi se drugače le-ta raztopil v vodi. Na absorpcijsko moč prav tako vpliva sestava vode, saj je bila le-ta v deionizirani vodi za skoraj tri petine večja od absorpcijske moči absorbenta v vodi iz pipe (na polimer v vodovodni vodi so se vezali tudi prisotni ioni, zato je vezal manj vode). S tem smo odgovorili na tretje in na četrto raziskovalno vprašanje.

Prva hipoteza je bila potrjena, saj so neporozni superabsorberski hidrogeli vpili 25% manj vode kot primerljivi porozni superabsorberski poliHIPE hidrogeli. Rezultati najinich eksperimentov so potrdili to napoved. To lahko razložimo s kombinacijo polnjenja porozne strukture kot posledica kapilarnosti in vezave vode na polimerno verigo kot posledica interakcije med makroioni v polimeru in vodo, t.i. primarno vezana voda.

Druga hipoteza je bila prav tako potrjena, saj je stopnja zamreženosti res vplivala na hitrost vpijanja vode. Manj zamrežen polimer, pAMPS_5, je uspel vezati več vode kot bolj zamrežen pAMPS_10, in sicer je prvi absorbiral 198 g deionizirane vode na gram polimera, drugi pa le 38 g/g. Podobne rezultate smo dobili tudi v primeru vodovodne vode, a v tem primeru so bile

vrednosti nižje zaradi vezave prisotnih ionov na polimer (115 g/g za pAMPS_5 in 33 g/g za pAMPS_10).

Tretja hipoteza je bila zavržena, saj je stopnja zamreženja vplivala na učinkovitost odstranjevanja (adsorpcije) polutantov. 5% zamrežen superabsorberski poliHIPE hidrogel je popolnoma odstranil vso metilensko modrilo iz raztopine, medtem ko 10% zamrežen ni uspel popolnoma odstraniti barvila iz vode. Za adsorpcijo težkih kovin smo uporabili le 10% zamrežen superabsorberski poliHIPE hidrogel, zato v tem primeru primerjave ni možno narediti, a lahko sklepamo, da bi bili rezultati podobni.

Četrta hipoteza je bila potrjena, saj je superabsorberski poliHIPE hidrogel uspel popolnoma odstraniti organske in anorganske polutante iz vode. pAMPS_5 je po 48h iz vode adsorbiral vso metilensko modrilo. pAMPS_10 je prav tako uspešno adsorbiral iz vode tudi cink in kadmij. Po štirih urah je bilo mogoče z atomsko absorpcijsko spektroskopijo zaznati minimalno prisotnost teh kovin, tako v deionizirani, kot tudi v vodovodni vodi.

6. DRUŽBENA ODGOVORNOST

V današnjem času je onesnaževanje okolja vedno večji problem in če ne bomo pravočasno ukrepali, lahko pusti zelo veliko, celo nepopravljivo škodo v naravi. Čeprav se onesnaževanja narave in njenih posledic v večini zavedamo, še vedno ne ukrepamo. Ali rešitve problema ne poznamo, ali pa problem enostavno spregledamo, saj na nas in potek našega življenja trenutno nima pretiranega vpliva. A čeprav posledice v tem trenutku še niso vidne, lahko do katastrof pride že v bližnji prihodnosti. Poglejmo si le nekaj primerov: učinek tople grede zaradi prekomernih izpustov CO₂ (zaradi tega se ozračje segreva, večja se ozonska luknja, ledeniki se talijo, gladina morja se dviga), kisli dež (ta povzroča izpiranje rudninskih snovi, tudi kovin, iz prsti v podtalnico, reke in jezera), odlaganje odpadkov v naravo povzroča tudi izumiranje živalskih in rastlinskih vrst.



Slika 24. Onesnaževanje voda (vir: http://www.o-4os.ce.edus.si/gradiva/geo/vodovje/onesnaz_tekoce_vode.html, 13. 12. 2015, 20:04)

Po mednarodnem standardu družbene odgovornosti (ISO 26000) je eno izmed načel družbene odgovornosti tudi odgovornost za vpliv, torej, da so organizacije odgovorne za njihov vpliv na družbo, gospodarstvo in okolje. Velik problem danes povzročata tiskarska in tekstilna industrija, ki za barvanje oblačil in tiskanje uporabljata posebna barvila, ki na koncu pristanejo v površinskih vodah. V okviru raziskovalne naloge smo pripravili superabsorberski poliHIPE hidrogel, ki je nase sposoben vezati tako organske kot tudi

anorganske polutante. Ko jih iz vode odstrani, jo s tem očisti. Superabsorbentski hidrogel je tudi okolju prijazen, cenovno dostopen in učinkovit, saj bi ga lahko uporabili večkrat (raztopina z ustreznim pH-jem bi povzročila desorpcijo polutanta in tako bi regenerirali adsorbent). Zaradi nabrekanja je sposoben vezati veliko količino polutantov (njegova adsorpcijska sposobnost je bila preverjena v raziskovalni nalogi).

Raziskovalna naloga prispeva k družbeno odgovornemu ravnanju. Če bi se nekatera podjetja (organizacije) v večji meri posluževala te metode, bi lahko pripomogli k zmanjšanju škodljivih vplivov industrije na okolje (predvsem površinske vode).

7. VIRI IN LITERATURA

- Adriano, D.C. 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability, and risk of metals. 2nd edition. New York: springer-Verlag. Str. 867.
- Ahmed, E. M. 2015. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, J. Adv. Res., 6, str. 105-121.
- Ambrožič, Š., idr. 2008. Kakovost voda v Sloveniji. Ljubljana: Agencija RS za okolje. Dostopno na URL naslovu: <http://www.arso.gov.si/vode/poro%C4%8Dila%20in%20publikacije/kakovost%20voda/Kakovost%20voda-SLO.pdf>
- Atkins, P., Paula, J. 2002. Physical chemistry, 7th.ed. Oxford.
- Brodnjak Vončina, D. 2012. Gradiva in zapiski predavanj. Maribor: FKKT Maribor.
- Buchholtz, F. L., Graham, A. T. 1997. Modern Superabsorbent Polymer Technology. New York, NY: Wiley-VCH.
- Chanda, M. 2013. Introduction to polymer science and chemistry: a problem-solving approach, second edition. Boca Raton; London, New York: CRC Press.
- Čehić, S. 2007. Kemikalije v okolju. Ljubljana: Statistični urad Republike Slovenije.
- Dobnik, L. 2014. Študija adsorpcije ionov svinca in kadmija na bioogljje pridobljeno s hidrotermično karbonizacijo biomase. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.
- Dobrynin, A. V., 2012. Solutions of Charged Polymers. In: K. Matyjaszewski and M. Möller (Eds.) Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol 1. Amsterdam. Str. 81-132.
- Final report on access to drinking water and sanitation. 2015. World Health Organization (WHO). Dostopno na URL naslovu: <http://www.who.int> [Citirano: 29. 1. 2017, 16:32]
- Foster and Chilton. 2003. Groundwater – the processes and global significance of aquifer degradation”. Royal Society of London.
- Gregorc, N., Ramšak, M., Koren, M. 2013. Nekaj o vnosu kadmija s hrano v Sloveniji. Seminarska naloga pri predmetu toksikologija. Velenje.

- Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R. 1997. Principles of colloides and surface chemistry, 3rd ed. New York.
- Islamčević Razboršek, M., Kolar, M. 2014. Navodila za vaje in zapiski predavanj. FKKT Maribor.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. Trace elements in soils and plants. 3rd edition. Florida: CRC Press LLC, Boca Raton, str. 413.
- Kalan, J., Pohar, J., Fekonja, O., Gaber, R., Leban, Š. Določitev specifičnih problemov čiščenja odpadnih vod tekstilne industrije. Dostopno na URL naslovu: http://novebiologije.wikia.com/wiki/Dolo%C4%8Ditev_specifi%C4%8Dnih_problemov_%C4%8Di%C5%A1%C4%8Denja_odpadnih_vod_tekstilne_industrije [Citirano: 24. 1. 2017, 17:30]
- Kanduč, A. 2006. Manningova kondenzacija (seminarska naloga pri fiziki mehke snovi). Ljubljana: Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko in fiziko.
- Klančnik, M., Batista, M. 2015. Čiščenje odpadne vode, onesnažene s sitotiskarsko barvo. Tekstilec, 58, str. 209 – 220.
- Kovačič, S, Silverstein, S.M. 2016. Superabsorbent, High Porosity, PAMPS-Based Hydrogels through Emulsion Templating. Macromol. Rapid Commun., 37, str. 1814-1819.
- Kulygin, O., Silverstein, M. S. 2007. Porous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels synthesized within High internal phase emulsions, Soft Matter, 3, str. 1525-1529.
- Lissant, K. J. 1974. Emulsions and Emulsion Technology. New York: Marcel Dekker.
- Lobnik, A. Navodila za vaje pri predmetu Analizna kemija – okoljska analitika. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo. Dostopno na URL naslovu: [http://fs-server.uni-mb.si/si/inst/itkek/lakbp/izpiti/Analizna%20kemija%20\(okoljska%20analitika\)/Analizna%20kemija%20in%20Okoljska%20analitika%20-%20navodila%20za%20vaje%20-%20termin%2017-3-2008.pdf](http://fs-server.uni-mb.si/si/inst/itkek/lakbp/izpiti/Analizna%20kemija%20(okoljska%20analitika)/Analizna%20kemija%20in%20Okoljska%20analitika%20-%20navodila%20za%20vaje%20-%20termin%2017-3-2008.pdf)
- Majer, J. 2016. Sinteza in funkcionalizacija makroporoznih poliakrilatov: doktorska naloga. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.

- Mazej, J. 2008. Fizika superabsorbentnih gelov. Ljubljana: Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko in fiziko.
- Menner, A., Powell, R., Bismarck, A. 2006. Open porous polymer foams via inverse emulsion polymerization: Should the definition of high internal phase (ratio) emulsions be extended?, *Macromolecules*, 39, str. 2034-2035.
- Odian, G. 1991. Principles of polymerisation. 3rd Ed. New York: Wiley-Interscience.
- Pace-Fatou, J. A. 2006. A superficial overview of detergency, *J. Chem. Educ.*, 83, str. 1147-1151.
- Park, K., Park, H. 1998. US Patent 5, 750, 585.
- Pravilnik o pitni vodi. 2014. Nacionalni inštitut za javno zdravje (NIJZ).
- Rožman, V. 2014. Določanje koncentracije modelne kozmetično aktivne sestavine v termoreverzibilnem hidrogelu. Ljubljana: Univerza v Ljubljani, Fakulteta za farmacijo.
- Štefanec, D. 2007. Porozni polimerni nosilci iz o/v emulzij z visokim deležem notranje faze: doktorska naloga. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.
- Tajnik, Š. 2012. Odstranjevanje niklja iz vod z adsorpcijo. Maribor: Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo.
- UV/VIS SPEKTROFOTOMETER PERKIN ELMER Lambda Bio 20. Visoka šola za tehnologijo polimerov. Dostopno na URL naslovu: <http://www.vstp.si/1/Raziskovanje/Raziskovalno-razvojna-oprema/UVVIS-spektrofotometer-PERKIN-ELMER-LAMBDA-BIO-20.aspx> [Citirano: 24. 1. 2017, 17:36]
- Veber, M. 2014. Gradiva in zapiski predavanj. Ljubljana: FKKT.
- Vrtačnik, M., Brouwer Zupančič, N. 2002. Organska kemija. Ljubljana: Tehniška založba Slovenije.
- Water for People, Water for Life” United Nations World Water Development Report, Part II: A look at the world’s freshwater resources. 2003. UNESCO. Dostopno na URL naslovu: www.unesco.org [Citirano: 2. 2. 2017, 13:36]
- Wu, D., Xu, F., Sun, B., Fu, R., He, H. and Matyjaszewski, K. 2012. Design and Preparation of Porous Polymers. *Chem. Rev.* 2012, 112, str. 3959.

- Žigon, M. 2009. Uvod v polimere: zapiski predavanj. Ljubljana: Kemijski inštitut.

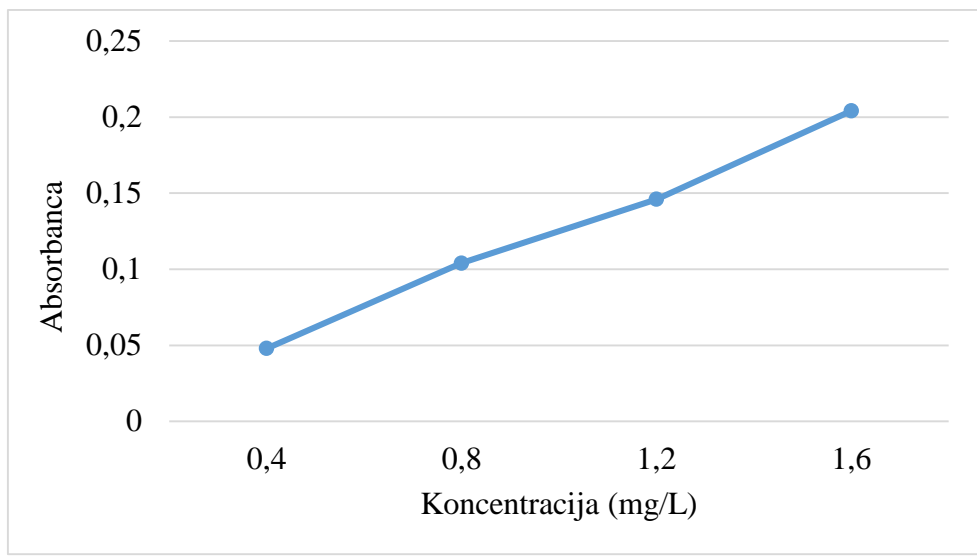
8. PRILOGE

PRILOGA 1 - Umeritvene krivulje

Umeritvena krivulja. Prva točka umeritvene krivulje predstavlja najnižjo možno koncentracijo nekega elementa, zato kot »standardno raztopino« uporabimo deionizirano vodo. Preostale točke umeritvene krivulje predstavljajo standardne raztopine znanih koncentracij, katere pripravimo z redčenjem standardov z destilirano vodo, ki smo jo uporabili za umeritev prve točke. Po končani kalibraciji dobimo graf absorbance v odvisnosti od koncentracije, pri čemer mora biti zveza med koncentracijo in merjeno količino linearna. Linearnost določimo s korelacijskim koeficientom, ki mora biti večji od 0,99, v nasprotnem primeru moramo kalibracijo izvesti ponovno. Rezultati meritev za cink so zbrani v tabeli 3, umeritvena krivulja je ponazorjena z grafom 3.

Tabela 3. Rezultati meritev umeritvene krivulje za cink

Zn (cink)	Koncentracija raztopine (γ /mg/L)	Adsorpcija (A)	Povprečna adsorpcija (ΔA)
1. standard	0,4	0,052	0,048
		0,048	
		0,045	
2. standard	0,8	0,108	0,104
		0,103	
		0,102	
3. standard	1,2	0,144	0,146
		0,144	
		0,149	
4. standard	1,6	0,207	0,204
		0,202	
		0,202	



Graf 2. Umeritvena krivulja za cink

PRILOGA 2 – Rezultati meritev AAS

Cink v destilirani vodi

valovna dolžina: 213, 9 nm

pH raztopine pred absorpcijo: 3, 12

razmerje acetilen/kisik: 2L/min/8L/min

masa superabsorberskega poliHIPE hidrogela: 160, 22 mg

Tabela 4. Izmerjene absorbance in izračuni koncentracij za vzorec cinka v destilirani vodi (1,6 mg/L) ob prisotnosti superabsorberskega poliHIPE hidrogela po določenih časovnih intervalih

Čas (t/min)	Absorbanca (A)	Povprečna absorbanca (ΔA)	Koncentracija γ (mg/L)
0	0, 211	0, 203	1, 604
	0, 199		
	0, 199		
30	0, 097	0, 101	0, 807
	0, 100		
	0, 105		
60	0, 062	0, 062	0, 503
	0, 064		
	0, 061		
90	0, 039	0, 037	0, 298
	0, 038		
	0, 034		
120	0, 036	0, 031	0, 253
	0, 032		
	0, 026		

150	0,026	0,021	0,167
	0,019		
	0,017		
180	0,006	0,007	0,059
	0,004		
	0,011		
210	0,003	0,002	0,016
	0,000		
	0,003		
240	0,002	0,002	0,015
	0,005		
	-0,001		

Kot standardno raztopino smo uporabili cinkov nitrat. Iz osnovne raztopine cinka (1000 mg/L) je bila narejena delovna standardna raztopina (10 mg/L). Iz te raztopine pa so bile pripravljene nadaljnje štiri raztopine za cink s koncentracijami 0,4 mg/L, 0,8 mg/L, 1,2 mg/L in 1,6 mg/L za pripravo umeritvene krivulje.

Prav tako je bil pripravljen vzorec s koncentracijo 1,6 mg/L v 250 mL bučki, enkrat v destilirani vodi, nato pa še v vodi iz »vodovoda«. Ker je že sama voda iz vodovoda vsebovala cink, smo posebej izmerili tudi koncentracijo cinka v njej. Absorbance, ki so bile izmerjene za standardne raztopine in za vzorce so prikazane v tabelah 5, 6 in 7.

Cink v vodovodni vodi

valovna dolžina: 213,9 nm

pH raztopine pred absorpcijo: 6,63

razmerje acetilen/kisik: 2L/min/8L/min

masa superabsorberskega poliHIPE hidrogela: 160,81 mg

Tabela 5. Izmerjene absorbance in izračuni koncentracij za vzorec cinka v vodovodni vodi (1,6 mg/L) ob prisotnosti superabsorbentnega poliHIPE hidrogela po določenih časovnih intervalih

Čas (t/min)	Absorbanca (A)	Povprečna absorbanca (ΔA)	Koncentracija γ (mg/L)
0	0,438	0,444	3,407
	0,449		
	0,444		
30	0,401	0,398	2,984
	0,393		
	0,400		
60	0,278	0,287	2,034
	0,276		
	0,307		
90	0,270	0,264	1,853
	0,245		
	0,278		
120	0,243	0,255	1,776
	0,265		
	0,257		
150	0,211	0,229	1,573
	0,243		
	0,231		
180	0,222	0,232	1,602
	0,239		
	0,235		

210	0,243	0,240	1,661
	0,239		
	0,239		
240	0,263	0,256	1,785
	0,258		
	0,246		

Vodovodna voda

valovna dolžina: 213,9 nm

pH raztopine pred absorpcijo: 7,39

razmerje acetilen/kisik: 2L/min/8L/min

masa polimera: 161,61 mg

Tabela 6. Izmerjene absorbance in izračuni koncentracij cinka v vodovodni vodi ob prisotnosti superabsorberskega poliHIPE hidrogela po določenih časovnih intervalih

Čas (t/min)	Absorbanca (A)	Povprečna absorbanca (ΔA)	Koncentracija γ (mg/L)
0	0,265	0,278	1,963
	0,283		
	0,287		
30	0,181	0,185	1,250
	0,204		
	0,171		
60	0,129	0,138	0,912
	0,130		
	0,156		

90	0,123	0,122	0,797
	0,117		
	0,125		
120	0,135	0,139	0,917
	0,140		
	0,142		
150	0,130	0,120	0,785
	0,113		
	0,117		
180	0,126	0,118	0,773
	0,109		
	0,119		
210	0,138	0,128	0,843
	0,124		
	0,123		
240	0,127	0,118	0,773
	0,113		
	0,115		

Kadmij

Kot standardno raztopino smo uporabili kadmijev nitrat. Iz osnovne raztopine kadmija (1000mg/L) je bila narejena delovna standardna raztopina (10 mg/L). Iz te raztopine pa je bilo pripravljenih nadaljnjih pet raztopin za kadmij s koncentracijami 1 mg/L, 2 mg/L, 2 mg/L, 4 mg/L in 5 mg/L za pripravo umeritvene krivulje.

Prav tako je bil pripravljen vzorec s koncentracijo 5 mg/L v 250 mL bučki, enkrat v destilirani vodi, nato pa še v vodi iz »vodovoda«. Absorbance so bile izmerjene za standardne raztopine in za vzorce (Tabela 8 in 9).

Kadmij v destilirani vodi

valovna dolžina: 228, 9 nm

pH raztopine pred absorpcijo: 2,62

razmerje acetilen/kisik: 2L/min/8L/min

masa polimera: 350,58 mg

Tabela 7. Izmerjene absorbance in izračuni koncentracij za vzorec kadmija v destilirani vodi (5 mg/L) ob prisotnosti superabsorberskega poliHIPE hidrogela po določenih časovnih intervalih

Čas (t/min)	Absorbanca (A)	Povprečna absorbanca (ΔA)	Koncentracija γ (mg/L)
0	0,373	0,373	4,677
	0,370		
	0,375		
30	0,140	0,143	1,798
	0,146		
	0,144		
60	0,059	0,056	0,698
	0,057		
	0,051		
90	0,028	0,028	0,355
	0,033		
	0,023		
120	0,026	0,022	0,270
	0,014		
	0,024		
150	0,010	0,014	0,171
	0,017		
	0,013		

180	0,012	0,010	0,131
	0,009		
	0,010		
210	0,009	0,007	0,085
	0,006		
	0,006		
240	0,013	0,011	0,133
	0,001		
	0,018		

Kadmij v vodovodni vodi

valovna dolžina: 228, 9 nm

pH raztopine pred absorpcijo: 3,43

razmerje acetilen/kisik: 2L/min/8L/min

masa polimera: 352,15 mg

Tabela 8. Izmerjene absorbance in izračuni koncentracij za vzorec kadmija v vodovodni vodi (5 mg/L) ob prisotnosti superabsorberskega poliHIPE hidrogela po določenih časovnih intervalih

Čas (t/min)	Absorbanca (A)	Povprečna absorbanca (ΔA)	Koncentracija γ (mg/L)
0	0,406	0,388	4,868
	0,377		
	0,382		
30	0,254	0,262	3,291
	0,266		
	0,267		

60	0,189	0,191	2,393
	0,197		
	0,186		
90	0,170	0,171	2,150
	0,173		
	0,171		
120	0,118	0,123	1,545
	0,121		
	0,130		
150	0,083	0,083	1,041
	0,082		
	0,085		
180	0,069	0,066	0,825
	0,065		
	0,063		
210	0,044	0,048	0,607
	0,047		
	0,054		
240	0,042	0,041	0,514
	0,038		
	0,043		