

ZVJEZDANA P. SANDIĆ¹
ALEKSANDRA B.
NASTASOVIĆ²

¹Prirodno-matematički fakultet
Univerziteta u Banjoj Luci, RS, BiH
²IHTM, Univerzitet u Beogradu,
Beograd, Republika Srbija

NAUČNI RAD

UDK 678.7:678.744.32:66.081:546.56

DOI: 10.2298/HEMIND0903269S

FUNKCIONALIZOVANI MAKROPOROZNI KOPOLIMER NA BAZI GLICIDILMETAKRILATA: UTICAJ LIGANDA I PARAMETARA POROZ- NOSTI NA SORPCIJU Cu(II) JONA IZ VODENIH RASTVORA*

Makroporozni hidrofilni kopolimeri glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata modifikovani različitim aminima poseduju izraženu efikasnost i selektivnost pri sorpciji plemenitih i teških metala iz vodenih rastvora. U ovom radu su sintetisani uzorci poli(GMA-co-EGDMA) sa različitim poroznošću i funkcionalizovani reakcijama sa etilendiaminom, dietilentriaminom i trietilentetraminom. Pri nekompetitivnim uslovima je, šaržnom metodom na sobnoj temperaturi, određena brzina sorpcije Cu(II) jona iz vodenih rastvora na četiri uzorka amino-funkcionalizovanog kopolimera, kao i uticaj pH. Pokazalo se da je sorpcija Cu(II) jona veoma brza, sa poluvremenom sorpcije ≤ 2 min, kao i da se sa povećanjem pH kapacitet sorpcije Cu(II) povećava i maksimalan je na \sim pH 5.

Uklanjanje teških metala iz otpadnih voda različitim industrijskih postrojenja i njihovo bezbjedno odlaganje, predstavlja jedan od većih ekoloških problema savremenog svijeta. Aktuelne tehnike uklanjanja teških metala iz otpadnih voda podrazumijevaju taloženje, adsorpciju i biosorpciju, elektrolitičku ekstrakciju, membransku separaciju, ekstrakciju rastvaračima i jonsku izmjenu. Često su nedovoljno efikasne, skupe i stvaraju dodatna zagađenja. Sa druge strane, korišćenje helatnih kopolimera čiju strukturu čine čvrsti nosač (umreženi kopolimer) i funkcionalne grupe (ligandi), koji selektivno vezuju metale iz vodenih rastvora, ima niz prednosti u odnosu na klasične metode [1]. Postupak je jednostavniji jer se svodi na separaciju jona metala filtracijom. Veliki je izbor, odnosno mogućnost kreiranja, polimera sa reaktivnim grupama i uvođenje željenog liganda u makroporozni polimer, a postoji mogućnost regenerisanja i ponovnog korišćenja polimera nakon izdvajanja jona metala. Sve navedeno umanjuje troškove postupka i omogućava eliminisanje problema naknadnog zagađenja životne sredine, jer prilikom postupka ne dolazi do stvaranja sekundarnih zagađivača.

Makroporozni hidrofilni kopolimeri na bazi glicidilmetakrilata (GMA) modifikovani različitim aminima poseduju izraženu efikasnost i selektivnost za plemenite i teške metale pri sorpciji metala. Moguća je njihova regeneracija, a samim tim i ponovno dobijanje ovih metala [2].

EKSPERIMENTALNI DIO

U ovom radu je suspenzionom kopolimerizacijom sintetisan umreženi makroporozni kopolimer glicidilmetakrilata, GMA (Merck) i etilenglikoldimetakrilata, EGDMA (Fluka), poli(GMA-co-EGDMA). Izmjenom sa-

stava inertne komponente u reakcionoj smješi, koju je činila smješa cikloheksanola (Merck) i jedan od alifatskih alkohola: dodekanol (Merck), tetradekanol (Merck) ili heksadekanol (Merck), dobijena su tri osnovna uzorka kopolimera sa različitim parametrima poroznosti. Nakon reakcija dobijenih kopolimera sa etilendiaminom (EDA), dietilentriaminom (DETA) i trietilentetraminom (TETA) dobijena su četiri uzorka amino-funkcionalizovanog kopolimera: SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta, SGE-20/14-deta i SGE-20/14-teta. Osnovnim i amino-funkcionalizovanim uzorcima je određen elementarni sastav (Vario EL III device, GmbH Hanau Instruments), a okarakterisani su i živinom porozimetrijom (CARLO ERBA, model 2000).

Brzina sorpcije Cu(II) jona, kao i uticaj pH na sorpciju na amino-funkcionalizovanim uzorcima, određivani su iz vodenog rastvora soli $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Tokom ispitivanja sorpcije metala korišćeni su puferski rastvori NaCl/HCl (pH = 1,25–2,3) i $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ (pH 2,5–5,5). Svi eksperimenti su izvedeni šaržnom metodom na sobnoj temperaturi, a koncentracija bakra je određivana pomoću atomske adsorpcione spektrometrije (AAS, SpektrAA Varian Instruments).

Kapacitet sorpcije kopolimera, Q (mmol/g), predstavlja količinu jona metala vezanih po jedinici mase kopolimera i izračunava se iz podataka dobijenih pomoću AAS prema jednačini:

$$Q = \frac{c_0 - c}{m} V \quad (1)$$

gdje su c_0 (mmol/cm³) i c (mmol/cm³) koncentracije jona metala u početnom rastvoru i nakon odvajanja od kopolimera, V (cm³) zapremina vodene faze, m (g) masa kopolimera korišćena za eksperiment.

Kapacitet sorpcije je, takođe, izražen i kao masa metala vezanog po masi kopolimera (g/g).

REZULTATI I DISKUSIJA

Kod primjene kopolimera za sorpciju metalnih jona poželjno je postojanje velikih pora koje bi omogućile ne-

*Rad saopšten na skupu „Sedmi seminar mladih istraživača“, Beograd, 22–24. decembar 2008.

Autor za prepisku: Z. Sandić, Univerzitet u Banja Luci, Prirodno-matematički fakultet, Mladena Stojanovića 2, 78000 Banja Luka, RS, BiH.

E-pošta: zvezdana.sandic@gmail.com

Rad primljen: 22. decembar 2008.

Rad prihvaćen: 2. mart 2009.

ometanu difuziju agenasa kroz kopolimer, iako je utvrđeno da se veliki dio sorpcije, ipak, odvija na površini čestica kopolimera. Osim optimizovanja porozne strukture, još jedan bitan faktor koji utiče na mehanizam i kinetiku reakcija na funkcionalnim grupama umreženih makroporoznih kopolimera je dostupnost reaktivnih grupa za molekule reaktanta [3].

Metodom živine porozimetrije određena je raspodjela zapremina pora po veličini njihovog prečnika za osnovne uzorke poli(GMA-co-EGDMA) iz kojih su izračunati parametri poroznosti: specifična površina, $S_{s,Hg}$, specifična zapremina pora, V_s , poroznost, P , kao i prečnik pora koji odgovara polovini zapremine pora, $d_{V/2}$ (prikazano u tabeli 1).

Tabela 1. Parametri porozne strukture osnovnih i odabranih uzoraka poli(GMA-co-EGDMA) modifikovanih sa aminima
Table 1. Porosity parameters of initial and amino-modified poly(GMA-co-EGDMA) samples

Oznaka uzorka	$S_{s,Hg}$, m ² /g	V_s , cm ³ /g	$d_{V/2}$, nm	P , %
SGE-10/12	50	0,610	53	42
SGE-20/14	26	1,040	270	56

Da bi se ispitalo koji od parametara porozne strukture presudno utiče na količinu adsorbovanog metala – specifična površina ili zapremina, odnosno, prečnik pora kopolimera, izabrani su uzorci sa različitim parametrima poroznosti. Uzorak SGE-10/12 ima znatno manje prečnike pora, ali veću specifičnu površinu od uzorka SGE-20/14. Ovo je važan podatak, jer je vrijednost specifične površine bitnija za brzinu sorpcije metala od veličine prečnika pora kopolimera.

Amini lako reaguju otvaranjem prstena epoksidne grupe u strukturi osnovnog kopolimera, dajući helatne kopolimere sa povoljnom kinetikom sorpcije prelaznih metala [4].

Ispitivani uzorci modifikovanog kopolimera imaju različite koncentracije liganada, jer jedan dio epoksidnih grupa obično ostane unutar umreženog kopolimera nedostupan za sljedeće reakcije [5] pa direktno poređenje podataka o količini vezanih jona metala nije korektno. Zbog toga, izračunat je udio liganada koji su vezali jone metala u odnosu na ukupnu količinu liganada vezanih za kopolimer nakon reakcije sa aminima, pomoću jednačine (2) [6] i prikazan je u tabelama 2 i 3.

$$L = \frac{Q_{\max}}{c_{\text{lig}}} \cdot 100 \quad (2)$$

gdje je L (%) udio liganada koji su vezali jone metala, Q_{\max} (mmol/g) količina metala vezanog po jedinici mase uzorka modifikovanog kopolimera, a c_{lig} (mmol/g) koncentracija liganda vezanih za kopolimer, izračunata iz podataka dobijenih elementarnom analizom modifikovanih uzoraka.

Tabela 2. Maksimalni kapaciteti, poluvremena sorpcije i udio liganada koji su vezali Cu(II) jone na uzorcima SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta i SGE-20/14-teta

Table 2. Maximum capacities, sorption half times and ligand occupation of SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta and SGE-20/14-teta samples for Cu(II) ions

Kopolimer	$t_{1/2}$, min	Q_{\max} , mmol/g	Q_{\max} , g/g	L , %
SGE-10/12-en	1,2	1,83	0,12	83,9
SGE-10/12-deta	1,2	2,80	0,18	169,5
SGE-20/14-teta	2,5	1,23	0,08	91,1

Tabela 3. Maksimalni kapaciteti i udio liganada koji su vezali Cu(II) jone u zavisnosti od pH na svim modifikovanim uzorcima poli(GMA-co-EGDMA), ~pH 5

Table 3. Maximum capacities and ligand occupation of all modified poly(GMA-co-EGDMA) samples for Cu(II) ions, ~pH 5

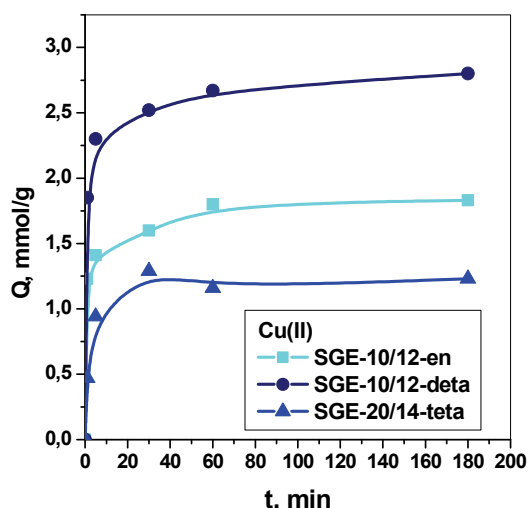
Kopolimer	Q_{\max} , mmol/g	Q_{\max} , g/g	L , %
SGE-10/12-en	1,87	0,12	85,8
SGE-10/12-deta	2,41	0,15	144,3
SGE-20/14-deta	1,37	0,09	82,5
SGE-20/14-teta	1,51	0,10	111,8

Udio liganada koji su vezali jone metala u odnosu na ukupnu količinu liganada vezanih za kopolimer, L (%), veoma je visok u slučaju SGE-10/12-en, dok je za uzorak SGE-10/12-deta mnogo veća od teoretske (tabele 2 i 3). Sličan slučaj je naveden u literaturi. Kalalova i sar. [7] na kopolimeru SGE-10/12-en bilježe 150% veću vrijednost kapaciteta sorpcije Cu(II) jona u odnosu na teoretsku. Moguće objašnjenje ovih rezultata je pretpostavka da se metal ne veže na polimer samo pomoću atoma azota u ligandu, već da za svoju koordinaciju koristi i atome kiseonika u hidroksilnim grupama, odmah pored atoma azota ili u molekulama vode [7].

Sa stanovišta potencijalne primjene, jedno od najvažnijih svojstava helatinih polimera je brzina uspostavljanja ravnoteže pri sorpciji metala [8]. Brza sorpcija jona metala na funkcionalizovanim poli(GMA-co-EGDMA) dala bi im prednost u praktičnoj upotrebi.

Brzine sorpcije Cu(II) jona na uzorcima SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta i SGE-20/14-teta su prikazane na slici 1. Sa krivih zavisnosti kapaciteta sorpcije jona metala očitano je poluvrijeme sorpcije, $t_{1/2}$, definisano kao vrijeme potrebno da se dostigne 50% ukupnog kapaciteta sorpcije, Q_{\max} .

Pokazalo se da je sorpcija Cu(II) jona amino-funkcionalizovanim poli(GMA-co-EGDMA) veoma brza. Poluvrijeme sorpcije ($t_{1/2}$) na svim ispitivanim uzorcima se kreće između 1 i 2,5 min. Maksimalni kapacitet sorpcije bakra zabilježen je na SGE-10/12-deta i iznosi 2,80 mmol/g (tabela 2).



Slika 1. Brzina sorpcije Cu(II) jona na uzorcima SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta i SGE-20/14-teta (koncentracija jona metala 0,05 M; pH 4).

Figure 1. Sorption of Cu(II) ions vs. time, on SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta and SGE-20/14-teta (metal ions initial concentration 0.05 M, pH 4).

Već nakon 5 min, na oba modifikovana uzorka SGE-10/12 veže se približno 75% Cu(II) jona od ukupno vezanih Cu(II) jona. Nakon 30 min, količina vezanih Cu(II) jona je bila oko 85% na istim uzorcima. Imajući u vidu ove podatke i to da su $t_{1/2}$ vrijednosti iste za oba uzorka, jasno je da brzina sorpcije Cu(II) jona ne zavisi od vrste liganda. Ovakvi rezultati se mogu objasniti hidrofilišću makroporoznog kopolimera, koja olakšava interakciju kopolimera sa rastvorom, kao i koordinaciju metalnih jona uzrokovanu prisustvom heteroatoma (N i O) [9].

Na uzorku SGE-20/14-teta sorpcija je u početku sporija. Nakon 5 min se veže približno 65%, a nakon 30 min količina vezanih Cu(II) jona je skoro 100%.

Visoka početna brzina sorpcije Cu(II) jona sugerira da se proces sorpcije dešava prvenstveno na površini amino-funkcionalizovanih čestica sa visokim stepenom umreženja [10]. Nakon toga, brzina sorpcije postaje sporija i postepeno se dostiže stanje zasićenosti. Pretpostavlja se da se brzina sorpcije nastavlja mehanizmom difuzije jona u pore zbog čega se brzina sorpcije usporava, što se primjećuje 30 min nakon početka sorpcije.

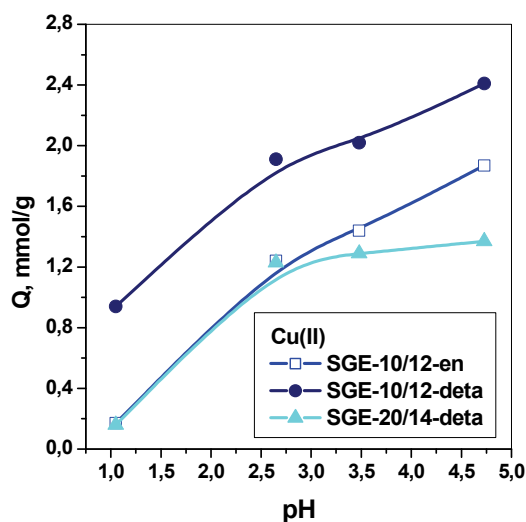
Dobijeni rezultati upućuju na to da, za razliku od brzine sorpcije, maksimalni kapacitet sorpcije amino-funkcionalizovanih poli(GMA-co-EGDMA) zavisi od tipa liganda, što je uočljivo na primjeru modifikovanih SGE-10/12 uzoraka. Naime, maksimalan kapacitet sorpcije bakra zabilježen je na SGE-10/12-deta i 1,5 puta je veći nego na SGE-10/12-en.

Iz literaturnih podataka se može zaključiti da umreženi makroporozni poli(GMA-co-EGDMA) imaju određenu prednost u kinetičkom pogledu u odnosu na druge helatne kopolimere. Za sorpciju Cu(II) jona na poli-

(GMA-co-EGDMA) sa zakačenim 2-(3,5-dimetilpirazoli)etilaminom dobijena je $t_{1/2}$ vrijednost, tj. poluvrijeme sorpcije, od 13 min [11], dok su Lindzi i Šerington primjetili da poli(GMA-co-EGDMA) koji sadrže piridinske ligande pokazuju poboljšano kinetičko ponašanje pri sorpciji Cu(II) jona ($t_{1/2} = 8$ min) u odnosu na kopolimere na bazi stirena [12].

Poznata je činjenica da sorpcija metalnih jona na makroporoznim hidrofilnim GMA kopolimerima modifikovanim sa različitim aminima veoma zavisi od pH vrijednosti [11]. Vrijednost pH značajno utiče na hemiju metala u rastvoru, ali i na protonaciju ili deprotonaciju funkcionalnih grupa u helatnim kopolimerima [13].

Rezultati dobijeni za sorpciju Cu(II) na SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta i SGE-20/14-deta prikazani su na slici 2.



Slika 2. Količina Cu(II) jona vezanih na SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta i SGE-20/14-deta u zavisnosti od pH (početna koncentracija jona metala 0,05 M; vrijeme trajanja sorpcije: 30 min).

Figure 2. Capacities of Cu(II) ions for SGE-10/12-en, SGE-10/12-deta and SGE-20/14-deta as functions of pH (metal ions initial concentration 0.05 M, sorption time: 30 min).

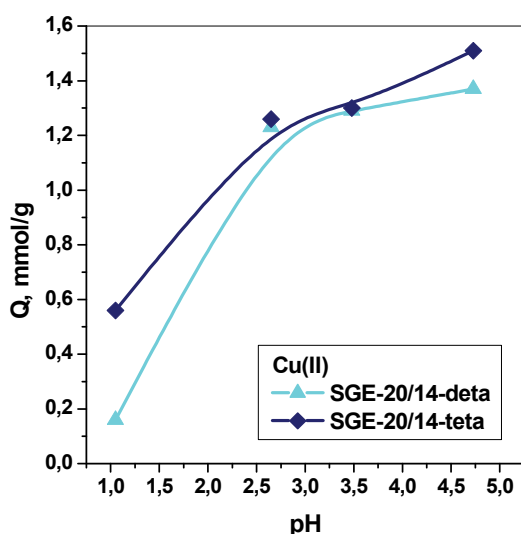
Sa povećanjem pH vrijednosti, kapacitet sorpcije Cu(II) jona na svim ispitivnim uzorcima poli(GMA-co-EGDMA) se povećava i maksimalan je na pH ~5. Kapacitet sorpcije bakra je najveći na uzorku SGE-10/12-deta u cijelom ispitivanom opsegu pH, a interesantno je da krive za SGE-10/12-en i SGE-10/12-deta imaju veoma sličan oblik.

Maksimalne vrijednosti kapaciteta sorpcije uzoraka SGE-10/12-en i SGE-10/12-deta, koje predstavljaju zasićenje aktivnih mjesta na česticama kopolimera pri datim eksperimentalnim uslovima, nakon 30 min i pri pH 4,7 iznose 1,87 i 2,41 mmol/g, respektivno [14] (tabela 3).

Vrijednost Q_{max} za uzorak SGE-10/12-deta je 1,3 puta veća nego za SGE-10/12-en.

Poređenjem uticaja pH na sorpciju Cu(II) jona na uzorcima koji predstavljaju modifikacije poli(GMA-co-EGDMA) sa DETA, zapaža se da uzorak SGE-10/12-deta u cijelom pH opsegu, u kome su mjerenja izvedena, ima mnogo veći kapacitet sorpcije od uzorka SGE-20/14-deta (slika 2).

Kod sorpcije bakra na SGE-20/14 uzorcima modifikovanim sa DETA i TETA, razlika u količinama sorbovanih Cu(II) jona uopšte nije izražena (slika 3). Maksimalne vrijednosti kapaciteta sorpcije uzoraka SGE-20/14-deta i SGE-20/14-teta za Cu(II) jone iznose 1,37 i 1,51 mmol/g, redom.



Slika 3. Količina Cu(II) jona vezanih na SGE-20/14-deta i SGE-20/14-teta u zavisnosti od pH (početna koncentracija jona metala 0,05 M; vrijeme trajanja sorpcije: 30 min).
Figure 3. Capacities of Cu(II) ions for SGE-20/14-deta and SGE-20/14-teta as functions of pH (metal ions initial concentration 0.05 M, sorption time: 30 min).

Očigledno je da modifikovanje uzorka SGE-20/14 sa TETA nije doprinjelo povećanju kapaciteta sorpcije Cu(II) jona na ovom uzorku.

ZAKLJUČAK

Poređenjem literaturnih podataka i dobijenih rezultata može se zaključiti da su amino-funkcionalizovani

makroporozni kopolimeri na bazi glicidilmetakrilata efikasni pri sorpciji Cu(II) jona iz vodenih rastvora, kao i da kapacitet sorpcije bakra bitno zavisi od pH i vrste amina kojim je funkcionalizovan osnovni kopolimer.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansijski potpomoglo Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru projekta ON 142039.

LITERATURA

- [1] A. Atia, A.M. Donia, S.A. Abou-El-Enein, A.M. Yousif, Sep. Purif. Technol. **33** (2003) 295–301.
- [2] F. Coutinho, S. Rezende, C. Barbosa, React. Funct. Polym. **49** (2001) 235–248.
- [3] Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, Wiley, New York, 1988, Ch. 14, p. 101.
- [4] P.M. Van Berkel, W.L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, A. Zitsmanis, React. Funct. Polym. **27** (1995) 15–28.
- [5] A. Nastasović, S. Jovanović, D. Đorđević, A. Onjia, D. Jakovljević, T. Novaković, React. Funct. Polym. **58** (2004) 139–147.
- [6] P.M. Van Berkel, M. Punt, W.L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, React. Funct. Polym. **32** (1997) 139–151.
- [7] E. Kalalova, Z. Radova, F. Švec, Eur. Polym. J. **13** (1977) 293–297.
- [8] B. Salih, A. Denizli, E. Piskin, Sep. Sci. Techn. **31** (5) (1996) 715–727.
- [9] J.M. Sanchez, M. Hidalgo, V. Salvado, React. Funct. Polym. **49** (2001) 215–224.
- [10] K. Kesenci, R. Say, A. Denizli, Eur. Polym. J. **38** (2002) 1443–1448.
- [11] P.M. Van Berkel, P.D. Verweij, W.L. Driessen, J. Reedijk, D.C. Sherrington, Eur. Polym. J. **28** (1992) 747–754.
- [12] D. Lindsay, D.C. Sherrington, J.A. Greig, R.D. Hancock, React. Polym. **12** (1990) 59–73.
- [13] G. Bayramogly, M.Y. Arica, Sep. Purif. Techn. **45** (2005) 192–199.
- [14] A. Nastasović, D. Jakovljević, Z. Sandić, D. Đorđević, Lj. Malović, S. Kljajević, J. Marković, A. Onjia, Reactive and Functional Polymers Research Advances, Nova Science Publishers, New York, 2007, Ch. 2, pp. 79–112.

SUMMARY**FUNCTIONALIZED MACROPOROUS COPOLYMER OF GLYCIDYL METHACRYLATE: THE TYPE OF LIGAND AND POROSITY PARAMETERS INFLUENCE ON Cu(II) ION SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS**Zvezdana P. Sandić¹, Aleksandra B. Nastasović²¹University of Banja Luka, Faculty of Science, Banja Luka, Republic of Srpska, BIH²ICHtM – Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Republic of Serbia

(Scientific paper)

The removal of heavy metals from hydro-metallurgical and other industries' wastewaters, their safe storage and possible recovery from wastewater streams is one of the greater ecological problems of modern society. Conventional methods, like precipitation, adsorption and biosorption, electrowinning, membrane separation, solvent extraction and ion exchange are often ineffective, expensive and can generate secondary pollution. On the other hand, chelating polymers, consisting of crosslinked copolymers as a solid support and functional group (ligand), are capable of selectively loading different metal ions from aqueous solutions. In the relatively simple process, the chelating copolymer is contacted with the contaminated solution, loaded with metal ions, and stripped with the appropriate eluent. Important properties of chelating polymers are high capacity, high selectivity and fast kinetics combined with mechanical stability and chemical inertness. Macroporous hydrophilic copolymers of glycidyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate modified by different amines show outstanding efficiency and selectivity for the sorption of precious and heavy metals from aqueous solutions. In this study poly(GMA-co-EGDMA) copolymers were synthesized with different porosity parameters and functionalized in reactions with ethylene diamine (EDA), diethylene triamine (DETA) and triethylene tetramine (TETA). Under non-competitive conditions, in batch experiments at room temperature, the rate of sorption of Cu(II) ions from aqueous solutions and the influence of pH on it was determined for four samples of amino-functionalized poly(GMA-co-EGDMA). The sorption of Cu(II) for both amino-functionalized samples was found to be very rapid. The sorption half time, $t_{1/2}$, defined as the time required to reach 50% of the total sorption capacity, was between 1 and 2 min. The maximum sorption capacity for copper (2.80 mmol/g) was obtained on SGE-10/12-deta sample. The sorption capacity of Cu(II) ions increases with increasing pH and has maximum at pH ~5. In the experimental pH range, the maximum sorption capacity of Cu(II) ions again is reached on SGE-10/12-deta. By comparing literature data and obtained results it is possible to conclude that amino-functionalized macroporous copolymers based on glycidyl methacrylate are efficient for sorption of Cu(II) ions from aqueous solutions and sorption capacity for copper mostly depends on type of amine with which the basic copolymer is functionalized.

Ključne reči: Makroporozni kopolimeri • Poli(GMA-co-EGDMA) • Amini • Sorpcija • Cu(II) joni
Key words: Macroporous copolymers • Poly(GMA-co-EGDMA) • Amines • Sorption • Cu(II) ions