

ALEKSANDRA B.
NASTASOVIĆ¹
SLOBODAN M. JOVANOVIĆ²
ANTONIJE E. ONJIA³
ZVJEZDANA P. SANDIĆ⁴
LJILJANA. T. MALOVIĆ⁵
DRAGICA M. JAKOVLJEVIĆ¹
ZORICA M. VUKOVIĆ⁶

¹IHTM, Centar za hemiju,
Beograd

²Tehnološko-metalurški fakultet,
Beograd

³Institut za nuklearne nauke
"Vinča", Beograd

⁴Prirodno-matematički fakultet,
Banja Luka

⁵Šumarski fakultet, Beograd

⁶IHTM, Centar za katalizu i
hemijsko inženjerstvo, Beograd

NAUČNI RAD

678.13+66.081+669.21/.23+541.123.21

PRIMENA MAKROPOROZNIH KOPOLIMERA U SORPCIJI TEŠKIH I PLEMENITIH METALA IZ VODENIH RASTVORA

Umreženi makroporozni kopolimer glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata, poli(GMA-co-EGDMA), sintetizovan je suspenzionom kopolimerizacijom a zatim funkcionalizovan reakcijom bočnih epoksidnih grupa sa etilendiaminom. Pri statičkim uslovima je ispitana selektivnost, kapacitet i brzina sorpcije teških i plemenitih metala iz vodenih rastvora pomoću aminofunkcionalizovanog poli(GMA-co-EGDMA)-en. Sorpcija Ni(II), Cu(II) i Zn(II) jona ispitana je pri dinamičkim uslovima, propuštanjem rastvora za galvanizaciju kroz kolonu napunjenu makroporoznim poli(GMA-co-EGDMA)-en. Regeneraciona moć kopolimera i sposobnost njegove ponovne upotrebe procenjena je na osnovu eksperimenata četiri uzastopna ciklusa sorpcije i desorpcije jona metala

Tretman otpadnih voda koje sadrže teške i plemenite metale zahteva korišćenje postupaka kojima se obezbeđuje koncentrisanje metala, njihovo recikliranje ili bezbedno odlaganje [1]. Do sada poznate tehnike uklanjanja teških i plemenitih metala iz otpadnih voda obuhvataju-taloženje, adsorpciju i biosorpciju, elektrolitičku ekstrakciju, membransku separaciju, ekstrakciju rastvaračima i jonsku izmenu [2]. Usled izražene selektivnosti prema određenom (jednom ili više) jonu metala, velikog kapaciteta i brzine sorpcije, kao i mehaničke i hemijske stabilnosti, u novije vreme se sve više koriste funkcionalizovani hidrofилni makroporozni kopolimeri (čvrst nosač) za koji su vezane funkcionalne grupe (ligandi) sposobne za formiranje kompleksa sa jonima metala [3-5]. Uklanjanje metala iz vodenih rastvora korišćenjem funkcionalizovanih makroporoznih kopolimera ima niz prednosti, kao što su: jednostavnost postupka, koji se svodi na separaciju jona metala filtracijom; mogućnost regenerisanja i ponovnog korišćenja polimera nakon izdvajanja jona metala, što umanjuje troškove postupka; veliki izbor kopolimera sa različitim funkcionalnim grupama i samim tim prilagođavanje vrsti i sastavu otpadnih voda; eliminisanje problema zagađenja životne sredine, usled činjenice da prilikom vođenja postupka ne dolazi do nastajanja sekundarnih zagađivača. Makroporozni kopolimeri sa željenim funkcionalnim grupama mogu se dobiti kopolimerizacijom monomera koji već sadrže odgovarajuće funkcionalne grupe, jednostepenom modifikacijom već sintetizovanog makroporoznog kopolimera [6,7] ili nizom naknadnih hemijskih reakcija na

makroporoznom kopolimeru [8]. Među najčešće korišćene makroporozne kopolimere ubrajaju se kopolimeri stirena i divinilbenzena, poli(ST-co-DVB). Međutim, hidrofobnost i krutost strukture ovog kopolimera su vrlo nepoželjna svojstva za kompleksiranje metala iz vodenih rastvora.

Sa druge strane, umreženi makroporozni kopolimer glicidilmetakrilata (GMA) i etilenglikoldimetakrilata (EGDMA), poli(GMA-co-EGDMA), izuzetno je pogodan za hemijsku modifikaciju i vezivanje jona metala iz vodenih rastvora usled prisustva epoksidne grupe u molekulu GMA koja lako reaguje sa različitim jedinjenjima. Reakcijom sa aminima dobijaju se hidrofилni amino-funkcionalizovani kopolimeri koji imaju veliki kapacitet i brzinu sorpcije, izraženu selektivnost prema teškim i plemenitim metalima u odnosu na alkalne i zemnoalkalne metale, mehaničku stabilnost i hemijsku inertnost [6].

U radu su prikazani rezultati dobijeni ispitivanjem sorpcionih sposobnosti umreženog makroporoznog kopolimera glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata, poli(GMA-co-EGDMA), funkcionalizovanog reakcijom sa etilendiaminom za sorpciju teških i plemenitih metala iz vodenih rastvora. U eksperimentima vezivanja jona metala iz jednokomponentnih i višekomponentnih rastvora soli je pri statičkim i dinamičkim uslovima ispitana selektivnost, kapacitet i brzina sorpcije. Regeneraciona moć kopolimera i sposobnost njegove ponovne upotrebe procenjena je na osnovu eksperimenata četiri uzastopna ciklusa sorpcije i desorpcije jona metala.

EKSPERIMENTALNI DEO

Uzorak umreženog makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA) sintetizovan je suspenzionom kopolimerizacijom [9]. Monomerna faza (79,7 g) koju sačinjavaju smeša monomera (20,7 g GMA i 13,8 g EGDMA), azobi-

Adresa autora: A.B. Nastasović, IHTM, Centar za hemiju, Studentski trg 12-16, 11001 Beograd, Srbija
E-mail: anastaso@chem.bg.ac.yu
Rad primljen: Oktobar 17, 2006
Rad prihvaćen: Oktobar 24, 2006

sizobutironitril (AIBN) kao inicijator (0,8 g) i 45,2 g inerte komponente (cikloheksanol i dodekanol) suspendovana je u vodenoj fazi koja se sastoji od 240,0 g vode i 2,4 g polivinilpirolidona (Kollidone 90, BASF). Kopolimerizacija je izvođena 2 h pri temperaturi od 70°C i 6 h pri temperaturi od 80°C, uz brzinu mešanja od 200 o/min. Čestice kopolimera su zatim isprane vodom i etanolom, ostavljene u etanolu 12 h, profiltrirane i sušene pri temperaturi od 40°C do konstantne mase. Inertna komponenta je iz sintetizovanog kopolimera uklonjena ekstrakcijom sa etanolom u Soksletovom (Soxstlet) aparatu, u trajanju od 24 h. Dobijeni uzorak je označen sa SGE-10/12. U oznaci uzorka slovo S označava suspenzionu kopolimerizaciju, a slova G i E monomere (GMA i EGDMA). Prvi broj u oznaci uzorka predstavlja maseni udeo alifatskog alkohola u inertnoj komponenti, a drugi, broj C-atoma u alifatskom alkoholu. Za dalja ispitivanja je korišćena frakcija sa česticama dimenzija $150 < D < 500 \mu\text{m}$.

Za reakciju sa etilendiaminom, 4,0 g uzorka poli(GMA-co-EGDMA), 10,0 g etilendiamina i 100 cm^3 toluena zagrevano je 6 h pri temperaturi od 80°C. Funkcionalizovani uzorak je filtriran, opran etanolom, osušen i označen sa SGE-10/12-en (-en označava uzorak funkcionalizovan sa etilendiaminom).

Sadržaj epoksidnih grupa u uzorku poli(GMA-co-EGDMA) je određen dioksanskom metodom [10]. Uzorcima SGE-10/12 i SGE-10/12-en je živinom porozimetrijom (Carlo Erba Model 2000) određena raspodela zapremine pora i elementarni sastav (C, H, N, Vario EL III, Hanau Instruments).

Za ispitivanje sorpcije metala korišćeni su 0,05 M vodeni rastvori AgNO_3 (Merck) i $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Kemika), kao i galvanski rastvor koncentracije metala: 1,79 mmol dm^{-3} Ni (II), 0,86 mmol dm^{-3} Cu(II) i 0,007 mmol dm^{-3} Zn (II) jona. Rastvor HAuCl_4 je pripremljen rastvaranjem metalnog zlata u carskoj vodi. Sorpciona svojstva makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA)-en ispitivana su šaržnim i dinamičkim metodom, pri sobnoj temperaturi.

Za ispitivanje brzine sorpcije Cu(II), Au(III) i Ag(I) jona pri nekompetitivnim uslovima, kopolimer (0,5 g) je prelišen sa 50 cm^3 0,05 M rastvora soli metala. U odgovarajućim vremenskim intervalima, uzimani su uzorci od 1 cm^3 i razblaženi do 100 cm^3 .

Za ispitivanje brzine sorpcije Ni(II), Cu(II) i Zn(II) jona iz galvanskog rastvora, pri kompetitivnim uslovima, kopolimer (0,5 g) je prelišen sa 50 cm^3 galvanskog rastvora. U odgovarajućim vremenskim intervalima, uzimani su uzorci od 1 cm^3 i razblaženi do 100 cm^3 .

Sorpcija Ni(II), Cu(II) i Zn(II) jona ispitana je dinamičkim metodom, propuštanjem galvanskog rastvora kroz kolonu napunjenu uzorkom SGE-10/12-en (dužina kolone 30 cm, unutrašnji prečnik kolone 2 cm, masa kopolimera u koloni 2,8 g, visina punjenja kolone $4,5 \text{ cm}^3$, protok rastvora kroz kolonu $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

Na uzorku SGE-10/12-en ispitana je i mogućnost regeneracije naizmeničnim tretiranjem rastvorima soli i kiselinom u šaržnim uslovima. Za eksperimente desorpcije korišćena je 0,1 i 1 M H_2SO_4 . Uzorak modifikovanog kopolimera (0,1 g) prelišen je sa 10 cm^3 rastvora 0,05 M CuCl_2 . Nakon 120 minuta, uzorak je filtriran, ispran vodom, osušen do konstantne mase i izmeren. Za eksperiment desorpcije, izmerena masa uzorka prelišenog je sa $20 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Nakon 30 minuta, uzorak je filtriran, ispran vodom, osušen do konstantne mase i izmeren. U posebnoj seriji eksperimenata, uzorak funkcionalizovanog kopolimera je neutralizovan ispiranjem sa 0,1 ili 1 M NaOH, filtriran, sušen i ponovo korišćen za sorpciju metala. Pomenuta procedura sorpcije i desorpcije ponovljena je ukupno četiri puta sa svežim rastvorom soli.

Koncentracija Au(III) i Ag(I) jona u vodenim rastvorima je određena metodom atomske emisije spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES, Perkin Elmer, Model ICP\6500), dok je koncentracija Cu(II), Ni(II) i Zn(II) jona određena pomoću atomske adsorpcione spektrometrije (AAS, SpektrAA Varian Instruments).

Količina jona metala vezanih po jedinici mase funkcionalizovanog makroporoznog kopolimera (kapacitet sorpcije, $Q, \text{ mmol g}^{-1}$) izračunata je iz podataka dobijenih korišćenjem AAS, koji su uvršćeni u sledeću jednačinu:

$$Q = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (1)$$

gde je:

C_0, C – koncentracija jona metala u početnom rastvoru i u filtratu nakon sorpcije, respektivno (mmol cm^{-3}),
 V – zapremina vodene faze (cm^3),

m – masa uzorka poli(GMA-co-EGDMA)-en uzetog za eksperiment (g).

REZULTATI I DISKUSIJA

Parametri porozne strukture sintetizovanih uzoraka (specifična zapremina pora, V_s , specifična površina $S_{s,Hg}$, i prečnik pora koji odgovara polovini zapremine pora, $d_{v/2}$) su izračunati iz krivih raspodele zapremine pora po veličini njihovih prečnika i prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Parametri poroznosti polaznog i uzorka funkcionalizovanog sa etilendiaminom.

Table 1. Porosity parameters of initial poly(GMA-co-EGDMA) and sample functionalized with ethylene diamine.

Uzorak	$\text{SHg}, \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_s, \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$d_{v/2}, \text{ nm}$
SGE-10/12	50	0.61	53
SGE-10/12-en	70	1.18	42

Kao što se vidi iz podataka u tabeli 1, reakcijom sa etilendiaminom dobija se funkcionalizovani kopolimer sa izmenjenim parametrima poroznosti. Naime, zapaža se povećanje specifične površine kod uzorka SGE-10/12-en za 40 % u odnosu na polazni uzorak, SGE-10/12 (sa

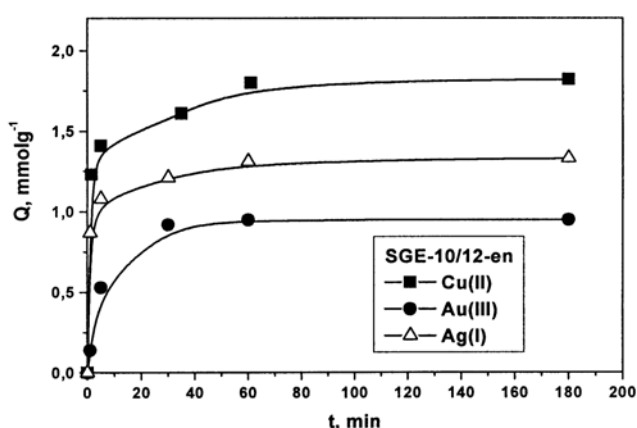
50 na $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), dok se specifična zapremina povećava 93% (sa 0.61 na $1.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Slično su zapazili Paredes i sar., smatrajući da prilikom funkcionalizovanja poly(GMA-co-EGDMA) sa amonijakom dolazi do stvaranja manjih mezopora i povećanja specifične površine [11].

Sadržaj epoksidnih grupa u uzorku SGE-10/12, određen dioksanskom metodom je iznosio 2.08 mmol g^{-1} , dok je ukupna količina epoksidnih grupa, izračunata na osnovu elementarnog sastava iznosila 4.22 mmol g^{-1} . Razlika između izračunate i eksperimentalno određene vrednosti epoksidnih grupa posledica je činjenice da se deo epoksidnih grupa ne nalazi na površini čestica makroporoznog kopolimera, te prema tome nije ni dostupan za reakciju sa dioksanom.

Sa stanovišta praktične primene kompleksirajućih makroporoznih kopolimera jedno od najvažnijih svojstava je brzina sorpcije jona metala. Iz tog razloga je na uzorku SGE-10/12-en ispitana brzina sorpcije Cu(II), Au(III) i Ag(I) jona iz rastvora koncentracije 0.05 M . Rezultati su prikazani na slici 1.

Kao što se vidi sa slike 1, sorpcija Cu(II) i Ag(I) jona je vrlo brza, što se može objasniti prisustvom hidrosilnih grupa u modifikovanom kopolimeru koje potpomažu interakciju kopolimera sa rastvorom, kao i olakšanim koordiniranjem jona metala usled prisustva heteroatoma (N i O) [4]. Poluvreme sorpcije, $t_{1/2}$, koje se definiše kao vreme koje je potrebno da se dostigne 50% od maksimalnog kapaciteta, iznosi za Cu(II) i Ag(I) jone oko 1 min. Količina Ag(I) i Cu(II) jona vezanih za SGE-10/12-en posle 5 i 30 min iznosi 75% i 90%, respektivno.

Takođe, rezultati pokazuju da se Au(III) sporije vezuje za SGE-10/12-en, sa $t_{1/2}$ od 6,5 min. Nakon 5 minuta od početka eksperimenta, približno 38% Au(III) je vezano, dok vezana količina Au(III) nakon 30 min iznosi oko 90%.



Slika 1. Brzina sorpcije Cu(II), Au(III) i Ag(I) jona na uzorku SGE-10/12-en (koncentracija jona metala 0.05 M , pri pH 4 za Cu(II), pH 0,3 za Au(III) i pH 5,5 za Ag(I) jone).

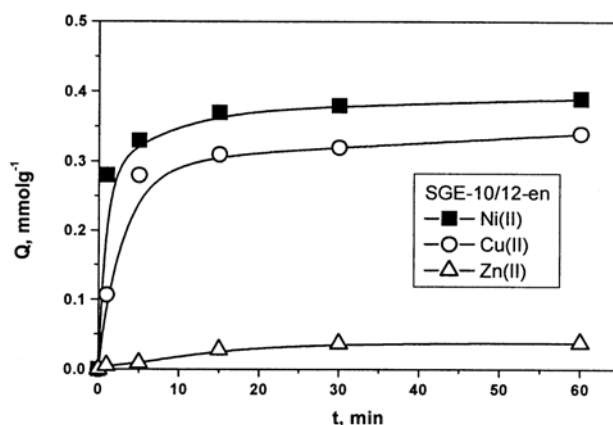
Figure 1. Sorption of Cu(II), Au(III) and Ag(I) ions vs. time, on sample SGE-10/12-en [initial concentration of metal ions 0.05 M , at pH = 4 for Cu(II); pH = 0.3 for Au(III) and pH = 5.5 for Ag(I)]

Maksimalna kapaciteti sorpcije SGE-10/12-en za Cu(II), Ag(I) i Au(III) nakon 180 minuta iznose 1.83 mmol g^{-1} ; 1.34 mmol g^{-1} i 0.96 mmol g^{-1} , respektivno. Različite brzine sorpcije Cu(II), Ag(I) i Au(III) ukazuju da se poli(GMA-co-EGDMA)-en može primeniti za separaciju bakra, srebra i zlata iz mešanih rastvora.

Prema literaturnim podacima, brza sorpcija na početku eksperimenta ukazuje da se vezivanje jona metala pretežno odvija na površini čestica funkcionalizovanog kopolimera [12]. Nakon toga dolazi do zasićenja aktivnih mesta na površini, sorpcija se usporava i nastavlja mehanizmom difuzije jona metala u pore, što se zapaža 30 min od početka eksperimenta.

Na kapacitet i brzinu vezivanja jona metala za makroporozni kopolimer osim brzine mešanja (ako se proces odvija u šaržnim uslovima), ili proticanja (ako se proces odvija u koloni), strukturnih svojstava sorbenta (veličina čestica, parametri porozne strukture), svojstava jona metala (hidratirani jonski radijus), brzine stvaranja kompleksa, utiču i početna koncentracija jona metala u rastvoru, kao i prisustvo drugih jona metala koji se mogu nadmetati za aktivna mesta na površini makroporoznog kopolimera [13,14].

Na slici 2 su prikazani rezultati dobijeni u šaržnom eksperimentu, pri sorpciji jona metala iz višekomponentnog rastvora, na uzorku SGE-10/12-en. Korišćen je rastvor za galvanizaciju, sledećeg sastava: 1.79 mmoldm^{-3} Ni(II), 0.86 mmoldm^{-3} Cu(II) i $0.007 \text{ mmoldm}^{-3}$ Zn(II) jona. Zapaža se da je sorpcija Ni(II) i Cu(II) jona vrlo brza, sa vrednostima $t_{1/2}$ od 0,5 i 2 min, respektivno. Sorpcija Zn(II) jona je znatno sporija, sa $t_{1/2}$ od 10 min. Maksimalni kapaciteti za Ni(II), Cu(II) i Zn(II) nakon 180 minuta iznose 0.39 mmol g^{-1} ; 0.34 mmol g^{-1} i $0.035 \text{ mmol g}^{-1}$, respektivno. Treba napomenuti da su Ni(II), Cu(II) i Zn(II) u rastvorima za galvanizaciju prisutni u različitim koncentracijama, te iako je prividno najveći kapacitet za Ni(II) jo-



Slika 2. Brzina sorpcije Ni(II), Cu(II) i Zn(II) jona na uzorku SGE-10/12-en (koncentracija metala u rastvoru za galvanizaciju: 1.79 mmoldm^{-3} Ni(II), 0.86 mmoldm^{-3} Cu(II) i $0.007 \text{ mmoldm}^{-3}$ Zn(II) jona, pH 4,5).

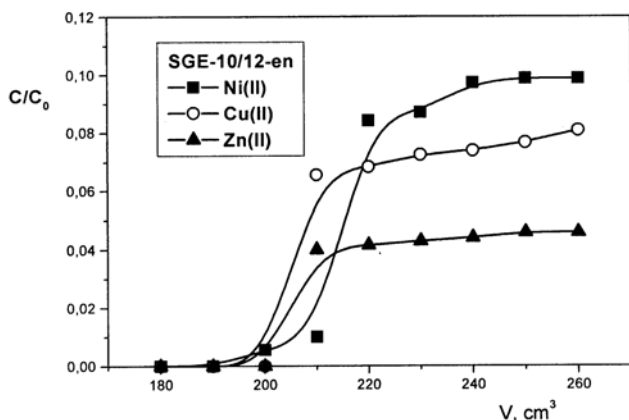
Figure 2. Sorption of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) ions vs. time, on sample SGE-10/12-en [concentration of galvanic solution: 1.79 mmoldm^{-3} of Ni(II), 0.86 mmoldm^{-3} of Cu(II) and $0.007 \text{ mmoldm}^{-3}$ of Zn(II) ions, pH = 4.5]

ne, on se vezuje u manjoj količini od Cu(II) jona, kojih je u rastvorima za galvanizaciju dva puta manje. Količina vezanih Zn(II) jona za SGE-10/12-en je zanemarljiva, što je već zapaženo u prethodnim istraživanjima [7].

Eksperimenti sorpcije u šaržnim uslovima koriste se za određivanje kapaciteta i selektivnosti kompleksirajućih kopolimera. U cilju procene mogućnosti njihovog korišćenja u industrijskim uslovima neophodno je izvršiti dodatne eksperimente u dinamičkim uslovima. U okviru ovog rada ispitana je sorpcija Ni(II), Cu(II) i Zn(II) jona iz rastvora za galvanizaciju, pri dinamičkim uslovima. Kroz kolonu napunjenu makroporoznim poli(GMA-co-EGDMA)-en (uzorak SGE-10/12-en) propušta se rastvor za galvanizaciju i u odgovarajućim zapreminama eluata određivana količina jona metala pomoću atomske adsorpcione spektrometrije. Rezultati su prikazani na slici 3.

Kao što se sa slike 3 može videti, redosled vezivanja metala je isti kao i u eksperimentu izvedenom pri šaržnim uslovima. Funkcionalizovani kopolimer ima veći kapacitet za Ni(II) jone ($0,18 \text{ mmoldm}^{-3}$) u odnosu na Cu(II) jone ($0,070 \text{ mmoldm}^{-3}$), dok je količina vezanih Zn(II) jona neznatna ($0,003 \text{ mmoldm}^{-3}$). Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je za potpuno prečišćavanje 100 dm^3 rastvora za galvanizaciju date koncentracije, pri protoku kroz kolonu od $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, bez recikliranja, potrebno 35 kg makroporoznog poli(GMA-co-EGDMA)-en.

Jedna od najvažnijih prednosti kompleksirajućih makroporoznih kopolimera u odnosu na druge sorbente jeste njihova mogućnost regeneracije i ponovnog korišćenja, jer smanjenje separacione moći dovodi do povećanja troškova u industrijskim uslovima. Regeneraciona moć kopolimera procenjuje se na osnovu njihovog po-



Slika 3. Krive proboja za sorpciju Ni(II), Cu(II) i Zn(II) jona iz galvaniskog rastvora na uzorku SGE-10/12-en (koncentracija metala u rastvoru za galvanizaciju: $1,79 \text{ mmoldm}^{-3}$ Ni(II), $0,86 \text{ mmoldm}^{-3}$ Cu(II) i $0,007 \text{ mmoldm}^{-3}$ Zn(II) jona, pH 4,5; protok kroz kolonu $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

Figure 3. Breakthrough curves of the sorption of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) ions from galvanic solution on a column packed with SGE-10/12-en [concentration of galvanic solution: $1,79 \text{ mmoldm}^{-3}$ of Ni(II), $0,86 \text{ mmoldm}^{-3}$ of Cu(II) and $0,007 \text{ mmoldm}^{-3}$ of Zn(II) ions, pH = 4.5, flow rate $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$].

našanja u ciklusima koji obuhvataju uzastopnu sorpciju i desorpciju jona metala.

U radu je ispitana mogućnost ponovnog korišćenja poli(GMA-co-EGDMA) funkcionalizovanog sa etilendiaminom za sorpciju Cu(II) jona. Prethodni eksperimenti su pokazali da ukupno smanjenje kapaciteta sorpcije SGE-10/12-en za Cu(II) jone nakon četiri ciklusa sorpcije i desorpcije sa $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ iznosi oko 8% [7]. Takođe, kapacitet sorpcije SGE-10/12-en za Ni(II) jone se nakon prvog ciklusa sorpcije i desorpcije smanjio za oko 10 %, dok se u naredna tri ciklusa ne menja.

Na osnovu pretpostavke da bi se smanjenje kapaciteta tokom ponovljene upotrebe poli(GMA-co-EGDMA) moglo suzbiti korišćenjem kiseline manje koncentracije, urađeni su eksperimenti desorpcije sa $0,1 \text{ M}$ i $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Rezultati su prikazani u tabeli 2. Zapaža se, međutim, da se kapacitet SGE-10/12-en za Cu(II) jone smanjuje za 50 % nakon prvog ciklusa sorpcije i desorpcije, a da u sledećim ciklusima postepeno opada.

Tabela 2. Kapaciteti sorpcije uzorka SGE-10/12-en za Cu(II) jone za četiri ciklusa sorpcije ($0,05 \text{ M}$ rastvor Me(II), pH 5,5 i desorpcije sa $0,1$ i $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ i dodatnom neutralizacijom sa $0,1$ i 1 M NaOH).

Table 2. Capacities of SGE-10/12-en for Cu(II) sorption in four sorption/desorption cycles (sorption with $0,05 \text{ M}$ Cu(II) solution, pH = 5.5; desorption with $0,1$ and $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; additional neutralization with $0,1$ and 1 M NaOH).

Broj ciklusa	Q, mmol/g			
	0,1 M H ₂ SO ₄	1 M H ₂ SO ₄	0,1 M H ₂ SO ₄ i 0,1 NaOH	1 M H ₂ SO ₄ i 1 NaOH
1	0,79	0,79	1,03	1,15
2	0,41	0,34	1,25	1,42
3	0,26	0,17	1,15	1,40
4	0,23	0,22	1,10	1,37

U sledećoj seriji eksperimenata je nakon svakog ciklusa sorpcije i desorpcije kopolimer dodatno neutralisan sa $0,1 \text{ M}$, odnosno 1 M NaOH [15]. Iz tabele 2 se zapaža da je smanjenje kapaciteta SGE-10/12-en suzbijeno neutralizacijom sa NaOH, kao i da kapacitet raste u narednim ciklusima, što je naročito izraženo kada se koriste kiselina i baza veće koncentracije. Naime, kapacitet poli(GMA-co-EGDMA)-en je smanjen u kiseljoj sredini, jer je amino grupa protonovana. Nakon tretmana sa NaOH amino grupa se aktivira i kapacitet za Cu(II) jone se povećava.

ZAKLJUČAK

Umreženi makroporozni kopolimer glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata, poli(GMA-co-EGDMA), sintetizovan je suspenzionom kopolimerizacijom a zatim funkcionalizovan reakcijom bočnih epoksidnih grupa sa etilendiaminom. Pri statičkim uslovima je ispitana selektivnost, kapacitet i brzina sorpcije teških i plemenitih metala iz vodenih rastvora pomoću amino-funkcionalizovanog poli(GMA-co-EGDMA)-en. Prikazani rezultati ukazuju na brzo vezivanje Cu(II) i Ag(I) jona, sa poluvremenom sorpcije, $t_{1/2}$, od oko 1 min, kao i da se Au(III)

sporije vezuje za poli(GMA-co-EGDMA)-en, sa $t_{1/2}$ od 6,5 min. Različite brzine sorpcije Cu(II), Ag(I) i Au(III) ukazuju da se poli(GMA-co-EGDMA)-en može primeniti za separaciju bakra, srebra i zlata iz mešanih rastvora. Kompetitivni eksperimenti su pokazali da je sorpcija Ni(II) i Cu(II) jona iz galvanskog rastvora takođe vrlo brza, sa vrednostima $t_{1/2}$ od 0,5 i 2 min, dok je sorpcija Zn(II) jona znatno sporija ($t_{1/2}$ od 10 min). Pokazalo se da pri dinamičkim uslovima poli(GMA-co-EGDMA)-en ima veći kapacitet za Ni(II) jone (0,18 mmoldm⁻³) u odnosu na Cu(II) jone (0,070 mmoldm⁻³), dok je količina vezanih Zn(II) jona neznatna (0,003 mmoldm⁻³). Regeneraciona moć kopolimera i sposobnost njegove ponovne upotrebe procenjena je na osnovu eksperimenata četiri uzastopna ciklusa sorpcije i desorpcije jona metala. Zapaženo je da se kapacitet poli(GMA-co-EGDMA)-en povećava tokom ciklusa sorpcije i desorpcije Cu(II) jona, ukoliko se nakon desorpcije sa 1 M H₂SO₄ amino grupe na funkcionalizovanom kopolimeru aktiviraju sa 1 M NaOH.

ZAHVALNOST

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije za finansijsku podršku ovom radu u okviru projekta br. ON 142039.

SUMMARY

THE APPLICATION OF MACROPOROUS COPOLYMERS IN THE SORPTION OF HEAVY AND PRECIOUS METALS FROM AQUEOUS SOLUTIONS

(Scientific paper)

Aleksandra B. Nastasović¹, Slobodan M. Jovanović², Antonije E. Onjia³, Zvezdana P. Sandić⁴, Ljiljana T. Malović⁵, Dragica M. Jakovljević¹, Zorica M. Vuković⁶

¹ICTM, Center for Chemistry, Belgrade, ²Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade,

³Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, ⁴Faculty of Science, Department of Chemistry, Banja Luka,

⁵Faculty of Forestry, Belgrade, ⁶ICTM, Center for Catalysis and Chemical Engineering, Belgrade

Macroporous crosslinked poly(GMA-co-EGDMA) was synthesized by the suspension copolymerisation and functionalized by the ring-opening reaction of the pendant epoxy groups with ethylene diamine. The porosity parameters (specific pore volume, specific surface area, and pore diameter, which corresponds to half of the pore volume) for the initial and amino-functionalized copolymer samples were calculated from the cumulative pore volume distribution curves obtained by mercury porosimetry. The selectivity, sorption capacity and sorption rate of amino-functionalized poly(GMA-co-EGDMA)-en were determined under static conditions. The sorption of Cu(II) and Ag(I) ions on poly(GMA-co-EGDMA)-en was very rapid ($t_{1/2}$ value about 1 min). Slower sorption was observed for Au(III) ions with a $t_{1/2}$ value of 6.5 minutes. The different rates of Au(III), Cu(II) and Ag(I) sorption could be applied for gold, copper and silver ion separation from mixed solutions. The sorption of Ni(II) and Cu(II) ions from galvanic solution under competitive conditions was also fast, with $t_{1/2}$ values of 0.5 and 2 min, respectively. However, Zn(II) sorption was considerably slower ($t_{1/2}$ of 10 min). Similar results were obtained for galvanic solution under dynamic conditions, i.e., the metal sorption capacities of poly(GMA-co-EGDMA)-en decreased in the order: Ni(II) > Cu(II) >> Zn(II). The reusability of amino-functionalized poly(GMA-co-EGDMA) for Cu(II) sorption was tested in four sorption/desorption cycles. Regeneration experiments were performed with 0.1 and 1 M H₂SO₄ showed a Cu(II) capacity loss of 50 % in the first sorption/desorption cycle. The sorption capacity increased when additional neutralization with 0.1 and 1 M NaOH was performed after each sorption/desorption cycle.

LITERATURA

- [1] S.D. Smith and S.D. Alexandratos, *Solvent Extr. Ion Exch.* **18** (2000) 779
- [2] J.F. Blais and S. Dufresne, G. Mercier, *Rev. Sci. Eau* **2** (2000) 687
- [3] P.M. Van Berkel, P.D. Verweij, W.L. Driessen, J. Reedijk and D.C. Sherrington, *Eur. Polym. J.* **33** (1997) 129
- [4] J.M. Sánchez, M. Hidalgo and V. Salvadó, *React. Funct. Polym.* **49** (2001) 215
- [5] A. Atia, A.M. Donia, S. A. Abou-El-Enein and A. M. Yousif, *Sep. Purif. Technol.* **33** (2003) 295
- [6] D.C. Sherrington and P. Hodge, *Synthesis and Separations Using Functional Polymers*, Wiley, London, 1988
- [7] A. Nastasović, S. Jovanović, D. Đorđević, A. Onjia, D. Jakovljević and T. Novaković, *React. Funct. Polym.* **58** (2004) 139
- [8] N. Bicać, D.C. Sherrington, S. Sungur and N. Tan, *React. Funct. Polym.* **54** (2003) 141
- [9] S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, K. Jeremić, *Mater. Sci. Forum* **214** (1996) 155
- [10] G.M. Kline, *Analytical Chemistry of Polymers*, Part 1, Interscience, New York, 1959, p.127
- [11] B. Paredes, S. Gonzales, M. Rendueles and M.A. Villa-Garcia, *Acta Mater.* **51** (2003) 6189
- [12] K. Kesenci, R. Say and A. Denizli, *Eur. Polym. J.* **38** (2002) 1443
- [13] B. Salih, A. Denizli and E. Piskin, *Sep. Sci. Techn.* **31**(5) (1996) 715
- [14] A. Denizli, B. Salih and E. Piskin, *React. Funct. Polym.* **29**(5) (1996) 11
- [15] Z. Sandić, S. Kijajević, Lj. Malović, I. Mrkić, D. Đorđević and A. Nastasović, *The Sixth European Meeting on Environmental Chemistry*, Book of Abstracts, p.225, 89, 2/O, Belgrade, 2005

Key words: Macroporous copolymer • Ethylene diamine • Metal sorption • Galvanic solution •

Ključne reči: Makroporozni kopolimer • Etilen diamin • Sorpcija metala • Galvanski rastvor •