

KEMIAN LAITOS
JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

Hydrogeelimateriaalit veden puhdistuksessa

Kandidaatintutkielma

8.12.2023

Gustave Ngirimana



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO

TIIVISTELMÄ

Tässä kandidaatin tutkielmassa käsitellään hydrogeelien käyttöä veden puhdistuksessa. Tutkielma tarkastelee hydrogeelien eri luokituksia, niiden monipuolisuutta ja tehokkuutta vedenpuhdistuksessa, huomioiden niiden ympäristöystävällisyyden ja edullisuuden verrattuna perinteisiin menetelmiin. Tämän lisäksi keskitytään myös hydrogeelien talteenottoon ja uudelleenkäyttöön.

Hydrogeeleillä voidaan todeta olevan huomattavaa potentiaalia veden puhdistuksessa, mutta niiden laajamittainen käyttö vaatii vielä lisätutkimuksia.

Esipuhe

Tämä kandidaatin tutkielma tehtiin keväällä 2023 Jyväskylän Yliopiston kemian laitoksella. Tutkielma aloitettiin tammikuussa 2023 keräämällä lähteitä JYKDOK:stä, Google Scholarista ja Scopus-tietokannasta. Tutkielma valmistui joulukuussa 2023. Tutkielman ohjasi ja tarkasti Professori Maija Nissinen.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
KÄYTETYT LYHENTEET JA VIERASPERÄISET SANAT	vi
1. JOHDANTO	1
2. PERINTEISET VEDENPUHDISTUSMENETELMÄT	2
3. HYDROGEEELIEN LUOKITTELU	3
3.1. Hybridihydrogeelit	4
3.2. Polysakkaridi hydrogeelit	6
3.3. Agaroosihydrogeelit	6
3.4. Karboksimeetyyliselluloosa- (CMC) pohjaiset hydrogeelit	8
4. HYDROGEEELIT VEDEN PUHDISTUKSESSA	9
4.1. Hydrogeelien kyky imeä vettä	9
4.2. Saasteiden poisto	10
4.2.1. Radioaktiivisten saasteiden poistaminen	11
4.3. Hydrogeelien talteenotto ja uudelleenkäyttö	12
4.4. Miksi hydrogeelit?	13
5.0. Yhteenveto	14
KIRJALLISUUSLUETTELO	15

KÄYTETYT LYHENTEET JA VIERASPERÄISET SANAT

MB	metyleenisininen
POP	pysyvät orgaaniset saasteet (persistent organic pollutants)
C/N	hiilen ja typen suhde
PVA	polyvinyyli alkoholi Polyvinyl alcohol
CS	kitosaani
GLA	glutaanihappo
PAA	polyakryylihapon
CMC	karboksimeetyyliselluloosa
ECH	epikloorihydriini
CBHS	selluloosapohjaiset hydrogeelit
P(AA-co-AM)	poly(akrylihappo-ko-akryliamidi)
KNiHCF	kaliumnikkeliheksasyanoferraattia

1. JOHDANTO

Hydrogeelit muodostuvat hydrofobisten polymeeriketjujen ja niiden hydrofiilisten sivuketjujen polaaristen ryhmien muodostamista kolmiulotteisista verkostorakenteista, joka pystyy sitomaan suuren määrän vettä tai vesiliuosta rakenteeseensa. Hydrofobisten polymeeriketjujen ja hydrofiilisten polaarinen ryhmien yhdistelmä mahdollistaa hydrogeelien verkostorakenteen muodostumisen. Polaarinen ryhmä, esimerkiksi -OH, mahdollistaa veden absorboinnin.¹ Hydrogeelejä on monenlaisia, sillä verkostorakenne muodostuu polymeereistä erilaisten siltasidosten avulla. Käyttäen erilaisia siltasidoksia voidaan muodostaa erilaisia ominaisuuksia omaavia hydrogeelejä.²

Hydrogeelit ovat rakenteeltaan pehmeitä ja geelimäisiä. Hydrofiilisen rakenteensa ansiosta hydrogeelit pystyvät absorboimaan suuren määrän, jopa 200–1000 kertaa vettä omaan painoonsa nähden säilyttäen rakenteensa.² Veden absorboimiseen vaikuttaa kapillaariset vuorovaikutukset, osmoottinen paine ja hydraatiovoimat.^{2,3} Tämä ainutlaatuinen ominaisuus tekee hydrogeeleistä sopivia sovelluksiin, joissa tavoitteena on kosteuden säilyttäminen tai aineiden poistaminen. Hydrogeelit soveltuvat moniin käyttötarkoituksiin, kuten jäteveden puhdistukseen, lääkeaineiden kuljettamiseen, tekstiiliteollisuuden, kosmetiikkateollisuuteen ja maatalouden sovelluksiin.^{2,4,5}

Perinteiset veden puhdistusprosessit ovat kalliita ja osa niistä ei ole ympäristöystävällisiä. Tämän vuoksi uusia menetelmiä kehitellään jatkuvasti. Hydrogeelit ovat osoittaneet potentiaaliksi vedenpuhdistuksessa. Niiden avulla voidaan poistaa jätevedestä erilaisia saasteita ja epäpuhtauksia ja niitä voidaan räätälöidä tarpeen mukaan. Adsorptio on yksi monista tavoista, joilla hydrogeelejä käytetään vedenpuhdistuksessa. Se on laajalti tunnistettu tehokkaaksi menetelmäksi sekä orgaanisten että epäorgaanisten epäpuhtauksien poistamiseen. Lisäksi menetelmä on halpa ja tehokas.^{4,6}

2. PERINTEISET VEDENPUHDISTUSMENETELMÄT

Kotitalouden ja teollisuuden jätevedet sisältävät paljon saasteita. Myrkyllisiä metalleja ja väriaineita sisältävän jäteveden hävittäminen ympäristöön voi esimerkiksi aiheuttaa vaaraa eliöille. Myrkylliset metallit, kuten Cd, Cu, Zn, Pb, Cr ja Hg, eivät hajoa biologisesti ja voivat kertyä ravintoketjussa aiheuttaen myrkyllisiä vaikutuksia, jos sallitut pitoisuudet ylittyvät. Tämän takia myrkyllisiä metalleja ja orgaanisia väriaineita sisältävän jäteveden käsittely ennen hävittämistä on tärkeää ympäristönsuojelun kannalta.⁷

Saasteiden poistamisessa jätevedestä on käytetty perinteisesti erilaisia fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia menetelmiä. Nämä menetelmät ovat muu muassa hiilen adsorptio, ioninvaihto ja Koagulaatio-flokkulaatio. Näitä menetelmiä käytetään pääosin kiintoaineiden poistamiseksi. Menetelmillä on kuitenkin myös haittoja, kuten korkeat kustannukset ja suuri energiankulutus. Siksi tehokkaampien ja edullisempien menetelmien kehittäminen on välttämätöntä.⁴

Ioninvaihto on prosessi, jota käytetään jätevedenpuhdistuksessa ionien tai varattujen hiukkasten poistamiseksi (Fe^{2+} , Pb^{2+} jne) vedestä vaihtamalla ne muihin ioneihin, jotka ovat sitoutuneet kiinteään aineeseen. Tätä prosessia käytetään raskasmetallien, radioaktiivisten aineiden ja muiden saasteiden poistamiseksi jätevedestä.⁷ Vaikka ioninvaihto on tehokas menetelmä saasteiden poistamiseksi jätevedestä, prosessilla on joitakin negatiivisia puolia. Yksi tärkeimmistä on ioninvaihtojätteen tuotanto. Kun ioninvaihtomateriaali on kyllästynyt tavoitelluilla ioneilla, se on vaihdettava tai regeneroitava, mikä johtaa jätteen syntymiseen. Tämä jäte on hävitettävä oikein. Saasteista riippuen tämä jäte voi myös olla vaarallista (toksista) ja vaatia erityiskäsittely- ja hävittämisprosesseja.⁷ Ioninvaihtoprosessi voi olla kallis käyttää ja ylläpitää, mikä edellyttää merkittäviä investointeja ja laite resursseja.^{6,7}

Koagulaatio-flokkulaatio on myös yleinen prosessi jäteveden käsittelyssä. Tässä prosessissa, jäteveeteen lisätään kemiallisia saostimia (coagulants), jonka seurauksena veteen muodostuu hiutaleita hiukkasten kasaantumisen kautta. Tämän jälkeen kasaantuneet hiukkaset (flocs) saostuvat tai poistetaan sedimentoimalla tai suodattamalla. Koagulaatio-flokkulaation tehokkuuteen vaikuttavat useat tekijät, kuten pH, saostin annostus, sekoitusintensiteetti ja veden lämpötila.⁶ Vaikka koagulaatio-flokkulaatioprosessi on laajalti käytetty ja tehokas menetelmä, sillä on joitain haittoja. Prosessi vaatii suuren määrän kemiallista saostinta tehokkaan hiukkasten hajottamisen ja flokkuloinnin saavuttamiseksi. Koagulaatio-flokkulaatioprosessi on lisäksi herkkä pH-olosuhteille.

Poikkeamat optimaalisesta pH-alueesta voivat johtaa käsittelyn teho heikkenemiseen ja epäpuhtauksien epätäydelliseen poistoon.⁶

Aktiivihiilen adsorptio on myös yksi käytetyimmistä prosesseista vedenkäsittelyssä, aktiivihiilen hyvien adsorptio-ominaisuuksien ansiosta. Tämä menetelmän avulla vedessä olevat epäpuhtaudet kiinnittyvät fysikaalisesti tai kemiallisesti hiilihiukkasten huokoisen pintaan poistuen vedestä.⁸ Aktiivihiilen adsorptio käytetään teollisuuden jätevesien käsittelyssä joko itsenäisenä prosessina tai integroituna olemassa oleviin prosesseihin. Menetelmää käytetään usein muiden prosessien kuten koagulaatio-flokkulaation jälkeen.⁸ Aktiivihiilen adsorptiolla haittoja ovat materiaalin kalleus. Lisäksi tehokas adsorptio voi vaatia suuria määri aktiivihiiltä, sillä sen adsorptiokapasiteetti on rajallinen, mikä tarkoittaa, että se voi adsorboida vain tietyn määrän epäpuhtauksia ennen kuin se kyllästyy.^{6,8}

Näitä perinteisiä menetelmiä on käytetty useiden vuoden ajan, mutta kaikissa on paljon huonoja puolia. Ne ovat kalliita ja niiden hyötysuhde on pieni.⁸ Tämän takia uusia menetelmien kehittäminen on välttämätöntä. Hydrogeelien käyttö veden puhdistuksessa on kiinnostanut tutkijoita paljon ja niiden potentiaali on tutkittu laajasti.

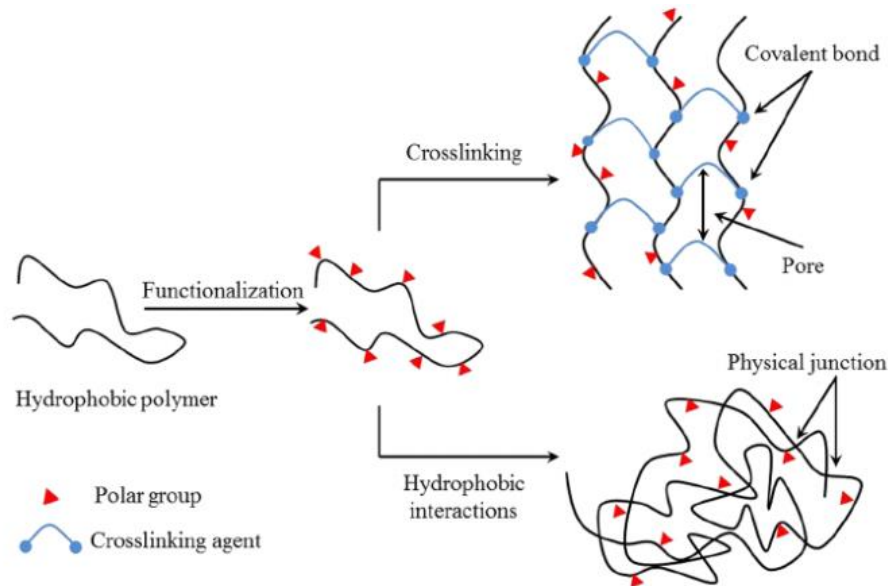
3. HYDROGEEELIEN LUOKITTELU

Hydrogeelejä valmistetaan monella tavalla käyttötarkoituksen mukaan. Niitä myös luokitellaan monella tavalla, esimerkiksi fysikaalisiin ja kemiallisiin hydrogeeleihin niiden sitoutumistavan mukaan. Hydrogeelit voivat olla luonnollisia tai synteettisiä riippuen polymeerin syntyperästä. Luonnollisia ja synteettisiä hydrogeelejä voidaan yhdistää muodostaen hybridihydrogeelejä.¹

Kemialliset hydrogeelit muodostuvat hydrofobisista polymeereistä, jotka saavat hydrofiilisiä ominaisuuksia niihin sitoutuneiden polaaristen ryhmien ansiosta. Nämä polymeerit sitoutuvat toisiinsa kovalenttisilla sidoksilla muodostaen verkoston. Kovalenttiset sidokset ovat vahvoja sidoksia, minkä vuoksi kemialliset hydrogeelit ovat irreversiibeliä eli pysyviä.²

Fysikaaliset hydrogeelit muodostuvat samalla tavalla kuin kemialliset hydrogeelit (Kuva 1)⁵, mutta polymeerien sitoutumistapa on erilainen. Fysikaalisissa hydrogeeleissä polymeerit sitoutuvat fysikaalisten vuorovaikutusten (heikot vuorovaikutukset), kuten vetysidosten, dispersiivoimien tai ionisidosten kautta. Fysikaalisten hydrogeelien muodostama verkosto on heikko, minkä vuoksi ne

ovat reversiibeilejä eli palautuvia. Niiden reaktiivisuus on herkkä ympäristön muutoksille, kuten lämpötilan tai pH:n muutoksille.²



Kuva 1. Kemiallinen ja fysikaalinen hydrogeelin muodostuminen. Reprinted from reference 5 with permission from Spinger nature.

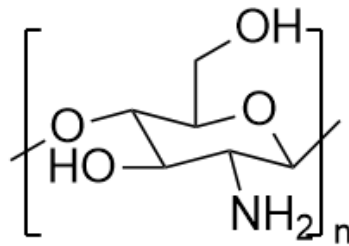
Luonnollisilla ja synteettisillä hydrogeeleillä on erilaisia ominaisuuksia, ja ne voivat täydentää toisiaan. Luonnolliset hydrogeelit ovat biohajoavia mutta epästabiileja, kun taas synteettiset hydrogeelit eivät ole biohajoavia, vaan yleensä stabiileja ja kestäviä. Yhdistämällä luonnolliset ja synteettiset hydrogeelit saadaan hybridihydrogeeli, joka on ominaisuuksiltaan parempi eli stabiilimpi, kestävämpi ja biohajoava.²

3.1. Hybridihydrogeelit

Hybridihydrogeelit ovat vähintään kahden hydrofiilisen polymeerin yhdistelmä, mikä antaa niille uusia ominaisuuksia. Nämä hydrogeelit muodostetaan samalla tavalla kuin muutkin hydrogeelit eli silloitusmenetelmin käyttäen kovalenttista sidosta tai heikkoja vuorovaikutuksia siltasidoksina. Silloitusmenetelmän valinnalla voidaan räätälöidä hybridi-hydrogeelin ominaisuuksia, kuten kestävyyttä, veden absorbointikykyä ja stabiilisuutta. Yhdistämällä erilaisia aineita voidaan saada erilaisia hybridejä, joita käytetään erilaisiin vedenpuhdistustarkoituksiin.^{3,4}

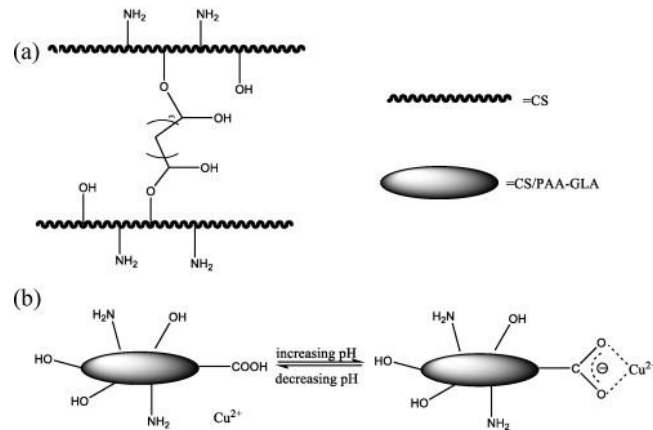
Hybridihydrogeelejä on tutkittu viime aikoina paljon vedenpuhdistussovelluksissa, koska ne pystyvät selektiivisesti poistamaan vedestä erilaisia epäpuhtauksia. Hybridihydrogeelejä voidaan käyttää esimerkiksi raskasmetallien, väriaineiden ja orgaanisten epäpuhtauksien poistamiseen jätevedestä.⁴ Nämä aineet ovat haitallisia elinympäristölle, minkä vuoksi jätevettä ei voida hävittää ilman käsittelyä.

Esimerkki hybridihydrogeeleistä, joita on käytetty jäteveden puhdistuksessa, ovat kitosaanipohjaiset (CS) hydrogeelit (Kuva 2). CS-hydrogeeleillä on korkea adsorptiokyky erilaisille raskasmetallioneille, kuten kuparille, lyijylle ja kadmiumille. Tämä johtuu siitä, että CS rakenne sisältää paljon hydroksyyli- ja aminoryhmiä, jotka pystyvät sitoutumaan erilaisiin metalli-ioneihin.



Kuva 2. Kitosaanin toistoyksikön rakenne.

CS-hybridihydrogeelit valmistetaan myös silloitusmenetelmillä. Käyttämällä glutaarialdehydiä (GLA) silloitusaineena, saadaan valmistettu polyakryylihapon (PAA) ja kitosaanin muodostama hybridihydrogeeli (kuva 3). Nämä hydrogeelit eivät ole ainoastaan hyviä adsorbentteja ja sen takia hyvä vaihtoehto vedenpuhdistusprosesseille, mutta ovat myös edullisia ja myrkyttömiä. Kuvassa 3 on esitetty CS/PAA-GLA hydrogeelin Ca^{2+} :n adsorptiomekanismi.⁴



Kuva 3. A) CS-GLA silloituksen rakenne; B) Mekanismi Cu^{2+} :n adsorptiolle ja desorptiolle CS/PAA-GLA:n avulla. Reprinted from reference 4 with permission from Elsevier.

3.2. Polysakkaridi hydrogeelit

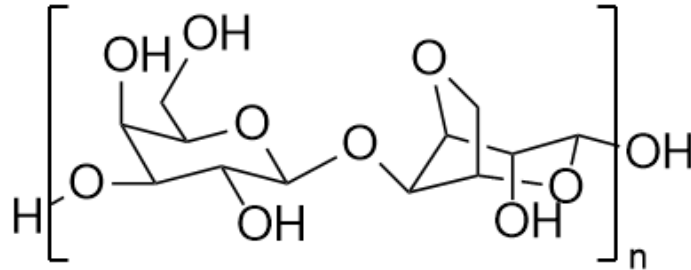
Polysakkaridit ovat monimutkaisia polymeerisiä hiilihydraattimolekyylejä. Ne koostuvat useista monosakkaridiyksiköistä, jotka on liitetty yhteen glykosididoksilla. Niitä voidaan eristää luonnosta esimerkiksi kasveista, leivistä, eläimistä ja mikro-organismeista tai syntetisoida helposti laboratoriossa. Nämä polymeerit omaavat paljon fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia ominaisuuksia, jotka tekevät niistä hyviä hydrogeelin muodostajia. Funktionaaliset ryhmät, kuten hydroksyyli- (OH), amidi- (CONH_2), amino- (NH_2) ja karboksyyli- (COOH) ryhmät antavat erilaisia silloitus vaihtoehtoja. Näiden myötä hydrogeelit pystyvät sitomaan erilaisia saasteita.⁹

Selluloosapohjaiset hydrogeelit (CBHS) ovat esimerkiksi polysakkaridihydrogeeleistä. CBHS:t ovat osoittaneet tehokkaiksi värien ja raskasmetallien poistamisessa jätevedestä. Pb^{2+} :n kohdalle on saavutettu jopa 90%:n poistotehokkuus.⁹ Tämän lisäksi nämä hydrogeelit ovat edullisia, biohajoavia, ympäristöystävällisiä, myrkyttömiä ja niillä on korkea hyötysuhde.⁹

3.3. Agaroosihydrogeelit

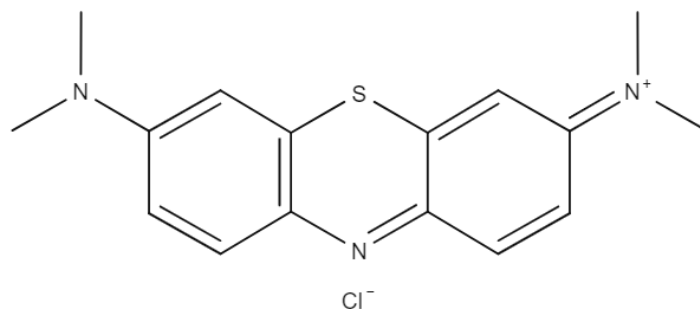
Agaroosi (kuva 4) on luonnollinen polysakkaridi, joka koostuu D-galaktoosista ja 3,3-anhydro-L-galaktoosista. Sitä saadaan merileivistä ja se on osa agararia. Agar on kahden polysakkarin, agaroosi ja agaropeptiinin, seos. Agaroosi liukenee lähes kiehuvaan veteen. Jäähdyessä polymeeriketjut itse

järjestäytyvät spiraalinmuotoisiksi kuiduiksi ja lopulta kokoontuvat yhteen muodostaen hydrogeelin.¹⁰



Kuva 4. Agarosin toistoyksikön rakenne.

Agarosihydrogeeleillä on paljon etuja muihin hydrogeeleihin verrattuna. Ne ovat biohajoavia ja niillä on korkea veden absorptiokyky. Nämä ominaisuudet tekevät niistä ihanteellisen vaihtoehdon vedenpuhdistussovelluksiin. Agarosihydrogeelit ovat osoittaneet kykyä poistaa tiettyä väriaineita, kuten metyleenisinen (Kuva 5). MB:ta käytetään suuria määriä paperi- ja tekstiiliteollisuudessa, esimerkiksi puuvillan ja silkin värjäyksessä. MB on kationinen väriaine ja sillä on monimutkainen kemiallinen rakenne, jonka vuoksi sitä on vaikeaa poistaa perinteisillä jäteveden puhdistusmenetelmillä.¹⁰



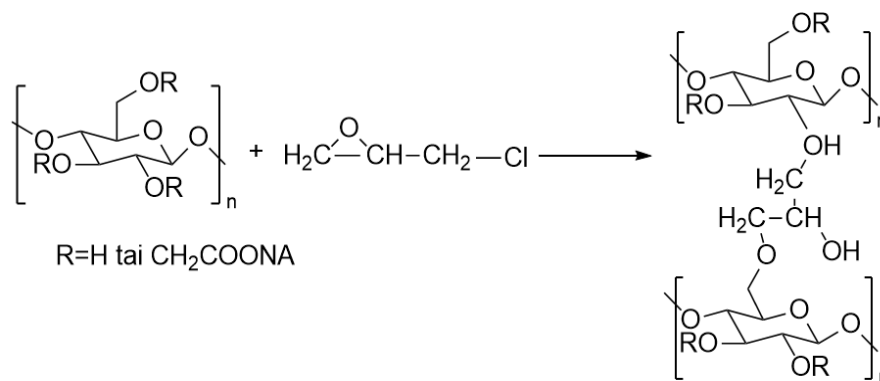
Kuva 5. Metyleenisininen rakenne.

Agaroosin ja metyleenisinisen välinen vuorovaikutus tapahtuu D-galaktoosin hydroksyyliiryhmien kautta. Hydroksyyliiryhmät muodostavat vetysidoksia MB:n positiivisesti varautuneiden typpiatomien kanssa, mikä mahdollistaa väriaineen sitoutumisen agaroosi rakenteeseen ja absorption hydrogeeliin. Metyleenisininen voidaan poistaa agaroosista, minkä jälkeen sekä MB:ta että agaroosia voidaan käyttää uudelleen.¹⁰

3.4. Karboksimeetyliselluloosa- (CMC) pohjaiset hydrogeelit

Karboksimeetyliselluloosa (CMC) pohjaisia hydrogeelejä valmistetaan silloittamalla CMC-sopivalla silloitusaineella, kuten polykarboksyylihappo, epikloorihydriini (ECH) tai N,N'-metyleenibisakryyliamidi (kuva 6). Silloitusprosessi johtaa kolmiulotteisen verkkorakenteen muodostumiseen, joka voi imeä ja pidättää suuria määriä vettä.¹¹

CMC-hydrogeeleillä on monia potentiaalisia käyttökohteita veden puhdistuksessa niiden ainutlaatuisen ominaisuuksien vuoksi. Niitä voidaan käyttää absorboimaan raskasmetalleja, väriaineita ja muita saasteita jätevedestä.¹¹ CMC-hydrogeelien korkea vedenpidätyskyky mahdollistaa sen, että ne imevät ja pidättävät suuria määriä vettä, mikä on hyödyllistä vedenkäsittelysovelluksissa. Lisäksi CMC-hydrogeelejä voidaan muokata funktionaalisilla ryhmillä, jotka sitoutuvat selektiivisesti tiettyihin epäpuhtauksiin. Tämä tekee niistä erittäin tehokkaita tiettyjen saasteiden poistamisessa vedestä, kuten Pb^{2+} , Cu^{2+} ja Ni^{2+} .¹²



Kuva 6. CMC hydrogeelin valmistus käyttäen ECH:a silloitusaineena.

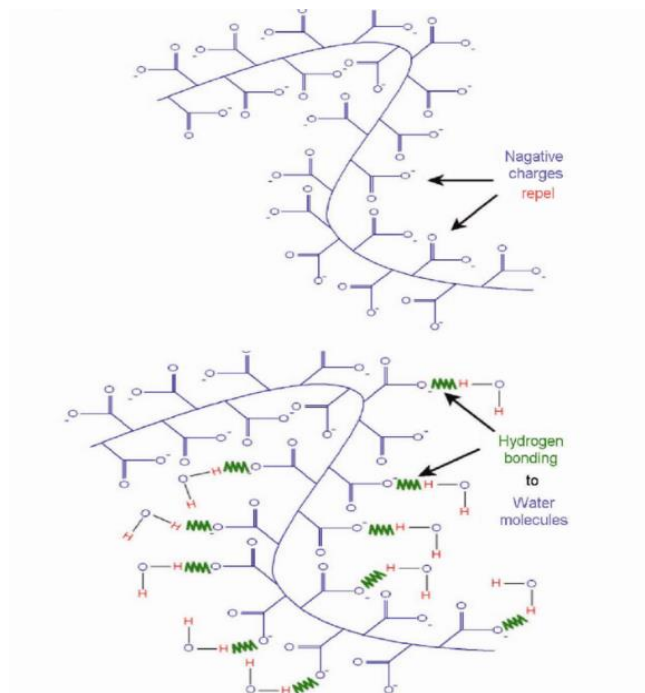
Yhdistämällä CMC ja CS säteilytyssilloituksella (irradiation) saadaan muodostettu uusi hydrogeeli CM/CS. CS:n lisäys parantaa hydrogeelin raskasmetalli-ionien absorptiokapasiteettia. Tämä tuo

uusia etuja veden puhdistus prosesseille, mutta tuo myös uusia haasteita, sillä CS:n lisäys heikentää hydrogeelin stabiilisuutta puhtaaseen CMC:aan verrattuna.¹³

4. HYDROGEEELIT VEDEN PUHDISTUKSESSA

4.1. Hydrogeelien kyky imeä vettä

Hydrogeelin kolmiulotteisella verkkorakenteella ja polymeeriketjuissa olevilla hydrofiilisillä ryhmillä on tärkeää rooli sen kyvyssä imeä vettä. Silloitetut polymeeriketjut luovat huokoisen rakenteen, joka mahdollistaa vesimolekyylien kulkeutumisen ja tunkeutumisen syvälle hydrogeeliin. Tämän ansiosta hydrogeelit pystyvät imeä ja säilyttää suuria määriä vettä, joskus jopa tuhansia kertoja oman painonsa verran.¹⁴ Hydrofiilisillä ryhmillä hydrogeelin rakenteessa on vahva affiniteetti vesimolekyyliin johtuen niiden polaarisuudesta ja vetysidoksesta (Kuva 7). Hydrofiilisiä ryhmiä ovat esimerkiksi karboksyylihappoja, amideja ja hydroksyyliyhmiä.¹⁴



Kuva 7. Hydrogeelipolymeerin vedenabsorptiomekanismi. Reprinted from reference 14 with permission from AkiNik Books

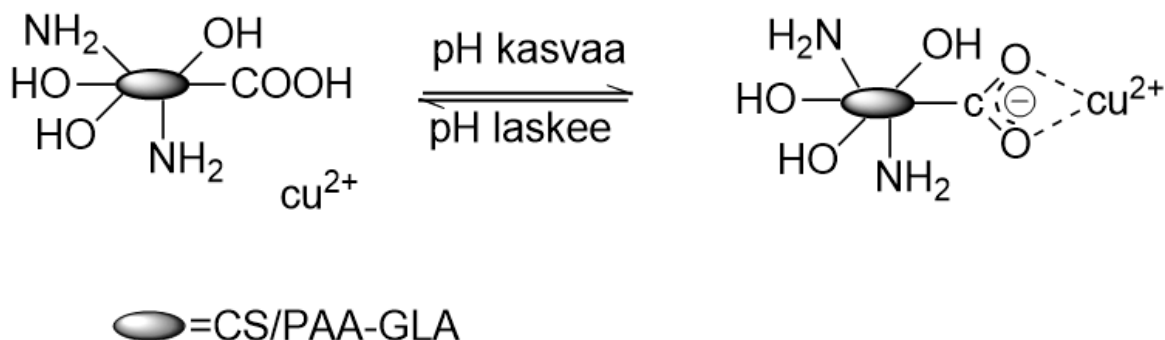
Hydrogeelien laajenemiskyky on yksi niiden keskeisimmistä piirteistä. Laajentuminen riippuu polymeeriverkostojen välisestä silloitumistavasta, joka määrittää hydrogeelin rakenteen ja sen veden imeytymiskyvyn. Kun hydrogeelit altistetaan vedelle, polymeeriketjujen hydrofiiliset ryhmät vuorovaikuttavat vesimolekyylien kanssa ja vesimolekyylit muodostavat hydraattikerroksen hydrogeelin verkostorakenteen ympärille. Tämä vuorovaikutus saa hydrogeelin turpoamaan ja laajenemaan sen absorboidessa lisää vettä. Vedenimukykyä voidaan muokata kemiallisesti, jolloin hydrogeelien toiminta voidaan optimoida eri sovelluksiin.¹⁴

4.2. Saasteiden poisto

Hydrogeelit voivat poistaa saasteita jätevedestä adsorption, absorptio tai selektiivisen ionivaihdon avulla. Adsorptio voi tapahtua erilaisten mekanismien avulla. Näitä mekanismeja voivat olla koordinaatiositoutuminen, kelaatio tai muu kompleksiyhdisteiden muodostumistapa. Tarkka mekanismi riippuu hydrogeelien ominaisuuksista ja saasteiden fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista. Adsorptiossa hydrogeeli imee ja sitoo saasteet rakenteeseensa poistaen niitä vedestä.¹⁵ Hydrogeelien adsorptiotehokkuuteen jätevedenpuhdistusprosesseissa vaikuttavat esimerkiksi funktionaaliset ryhmät, pintamorfologia, liuoksen pH, orgaaniset epäpuhtaudet ja vuorovaikutus epäorgaanisten ionien kanssa.¹⁵

Funktionaalisten ryhmien avulla hydrogeelien adsorptioselektiivisyyttä voidaan räätälöidä tiettyjen saasteiden suhteen (Kuva 8). Hydrogeeleillä, joilla on huokoinen verkkorakenne, on korkeampi adsorptiokyky. Huokoiset rakenteet tarjoavat saasteille suuremman pinta-ala vuorovaikuttaa, mikä parantaa adsorptiota. Liuoksen pH on tärkeä tekijä, sillä pH:n vaihtelu vaikuttaa hydrogeelin pintavaraukseen ja saasteiden ionisaatiotiloihin ja näin ollen geelin ja saasteiden välisiin vuorovaikutuksiin. Adsorptiotehokkuuden maksimoimiseksi täytyy kuitenkin määrittää hydrogeelien ihanteelliset pH-olosuhteet tietyille epäpuhtauksille tulisi määrittää.¹⁵

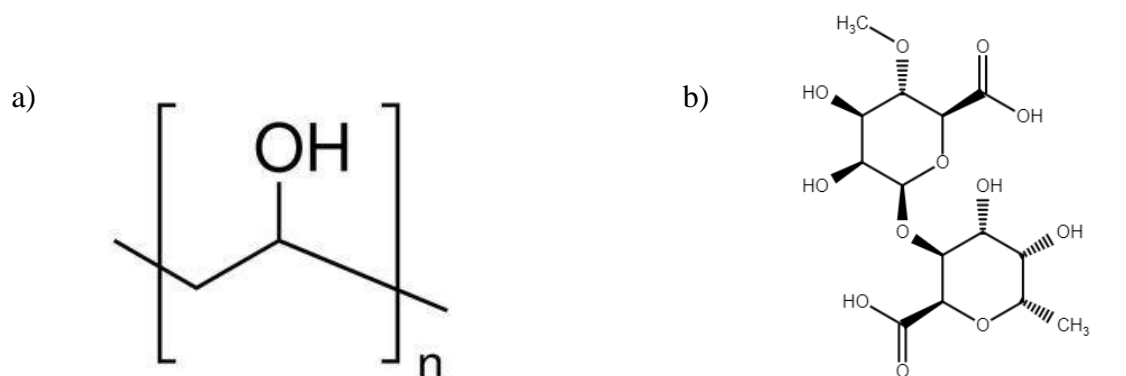
Hydrogeelien turpoamis- ja laajenemiskyky on ratkaiseva tekijä tehokkaassa saasteiden poistamisessa. Se helpottaa saasteiden diffuusiota hydrogeelirakenteeseen, jossa ne jäävät kiinni polymeeriketjuihin. Hydrogeelit voidaan suunnitella niin, että ne sisältävät erityisiä sitoutumiskohtia, jotka voivat reagoida ja sitoa tiettyjä saasteita, kuten raskasmetalleja, orgaanisia yhdisteitä tai biologisia saasteita. Tällaiset hydrogeelit voivat kohdistaa ja siepata selektiivisesti tiettyjä saasteita kemiallisten ominaisuuksiensa perusteella.¹⁵



Kuva 8. CS/PAA-GLA hybridihydrogeelien Ca^{2+} adsorptio. Reprinted from reference 4 with permission from Elsevier.

4.2.1. Radioaktiivisten saasteiden poistaminen

Radioaktiivisten jätteiden, erityisesti radionuklidien kuten koboltti-60 (^{60}Co) ja Cesium-137 (^{137}Cs), tuotanto on lisääntynyt, koska ydinvoiman käyttö on kasvanut. Nämä radionuklidit aiheuttavat kemialliset ja säteilymyrkyllisiä uhkia ympäristölle ja edellyttävät tehokkaita poistomenetelmiä.¹³ Perinteiset menetelmät, kuten Koagulaatio-flokkulaatio ja ionivaihto eivät ole kovin tehokkaita ja ne ovat usein kalliita. Sen sijaan hydrogeelit, erityisesti PVA (polyvinyyli alkoholi) ja P(AA-co-AM) (poly(akryylihappo-ko-akryyliamidi)) adsorboivat tehokkaasti Co^{2+} ioneja muihin adsorbointeihin verrattuna. Niiden adsorptiokykyyn vaikuttaa mm. pH, lämpötila ja saasteiden pitoisuus, mikä voi rajoittaa niiden soveltuvuutta käyttöön. ^{137}Cs :n poistamiseen hyvämenetelmä ovat pallomaiset hydrogeelihelmet, jotka syntyvät yhdistämällä KNiHCF-hiukkaset alginaatti- ja PVA:n matriisiin. (Kuva 9). Cesiumionien adsorptio KNiHCF-partikkelihydrogeelihelmiin tapahtuu ionivaihdon kautta, jolloin kalium-ionit korvataan cesiumioneilla. Ionivaihtoa helpottaa hydrogeelihelmien rakenne ja ominaisuudet. Helmet ovat erittäin hydrofiilisiä ja niillä on suuri pinta-ala, mikä parantaa niiden kykyä adsorboida cesiumioneja tehokkaasti. Lisäksi niiden karkea rakenne ja suuret huokokset auttavat adsorptioprosessissa. Tämä menetelmä on tehokas laajalla pH-alueella, mikä tekee siitä monipuolisen erilaisiin ympäristöolosuhteisiin.¹³

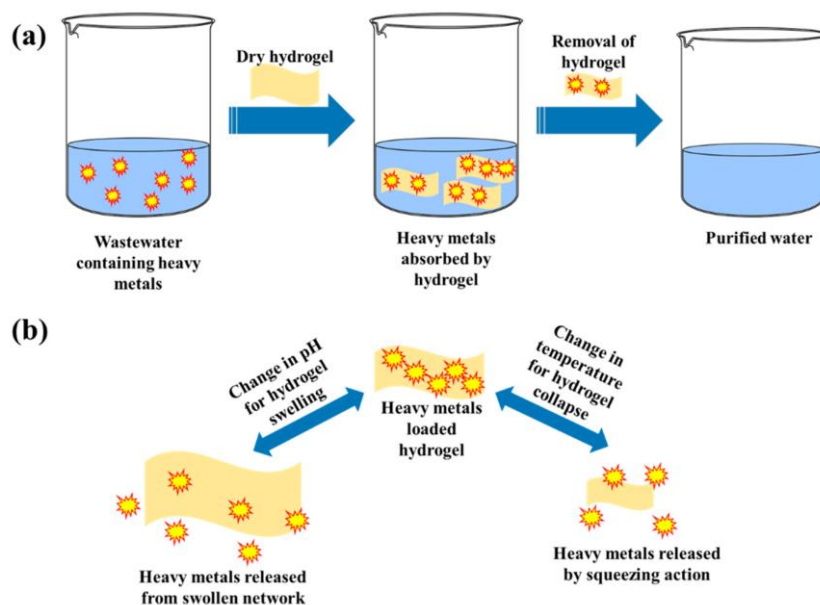


Kuva 9. a) Polyvinyylialkoholin toistoyksikkörakenne ja b) Alginaatin rakenne.

4.3. Hydrogeelien talteenotto ja uudelleenkäyttö

Korkeaa adsorptiokyvyn lisäksi hydrogeelien regenerointi ja uudelleenkäyttöominaisuudet tekevät niistä erinomaisen vaihtoedon jätevedenpuhdistukseen (Kuva 10). Tutkijat ovat tutkineet erilaisia menetelmiä saasteiden tehokkaaseen desorptioon hydrogeeleistä sen jälkeen, kun ne on poistettu jätevedestä. Yleisesti käytettyjä menetelmiä ovat pH-muutokset ja magneettinen erottelu. Talteenottomenetelmän valinta riippuu saasteista ja niiden käyttäytymisestä. pH:n säätö on erityisen tehokas metalli-ioneille, ja sitä voidaan helposti käyttää tiettyjen hydrogeelien talteenottokeinoon.¹⁵

Tutkimukset ovat osoittaneet, että suurin desorptiotehokkuus (83–86 %) saadaan matalilla pH-tasoilla (1,0–2,0). pH-riippuvuudessa on sekä etuja että haittoja. Sitä hyödynnetään hydrogeelien talteenotossa, mutta se lisää pH-säädön tarvetta prosessin aikana. Lisäksi desorptioprosessissa käytettävän hapon valinta vaikuttaa myös desorptiokapasiteettiin ja hydrogeelin kestävyys.¹⁵



Kuva 10. A) Jäteveden saasteiden poisto käyttäen hydrogeelit adsorbenttina. B) Hydrogeelin ja saasteiden erotus ja niiden talteenoton. Reprinted from reference 16 no permission required.

4.4. Miksi hydrogeelit?

Hydrogeeleillä on hyvä adsorptiokyky monille saasteille, mutta on olemassa muita adsorbentteja, joiden adsorptiokyky on vielä parempi. Näillä adsorbenttien käyttöön liittyy kuitenkin usein haittoja, kuten vaikeus erottaa vedestä puhdistuksen jälkeen. Hydrogeelit ovat myös halvempia kuin muut synteettiset adsorbentit. Lisäksi monet adsorbentit vaativat tietyn pH-alueen tehokkaaseen poistoon, mikä edellyttää monimutkaisia pH-säätämistä ennen vedenkäsittelyprosessin ja jälkeen vedenkäsittelyprosessin, kun taas hydrogeeleillä voi olla tehokas poistokapasiteetti laajalla pH-alueella. Toinen hydrogeelien merkittävä etu on mahdollisuus ottaa ne talteen ja käyttää uudelleen jopa useita kertoja, toisin kuin useimmat muut yksinään käytetyt edulliset adsorbentit.¹⁵

Hyvä esimerkki muun adsorbantista on aktiivihiili. Se on erittäin tehokas adsorbentti ja on yksi käytetyimmistä teollisessa mittakaavassa. Sen laaja käyttöä estää kuitenkin sen korkeat kustannukset ja monimutkainen regenerointiprosessi.⁹

Vaikka tutkimukset onkin löydetty useita hydrogeeliadsorbenttivaihtoehtoja väriaineiden ja raskasmetallien poistamiseen vedestä, näiden materiaalien käyttö suurten jätevesimäärien

käsittelyssä on edelleen haastavaa. Merkittävin ongelma on tutkimusten puute siitä, soveltuvatko nämä materiaalit laajamittaisesti käytettäväksi todellisissa järjestelmissä. Näistä haasteista huolimatta hydrogeelimateriaalien tulevaisuus vedenkäsittelyssä näyttää lupaavalta.¹⁵

5.0. Yhteenveto

Nykyään turvallisen ja ympäristöystävällisen jätevedenpuhdistuksen ei pitäisi olla ongelma. Silti vesistöihin pääsee edelleen paljon jätteitä ja kemikaaleja niin kotitalouksista kuin teollisuusvesistä. Vesi ja vesistöt ovat elintärkeitä sekä ihmisille että eläimille, ja niiden puhtauden ylläpitäminen on välttämätöntä koko ekosysteemin hyvinvoinnille.

Vaikka perinteiset vedenpuhdistusprosessit ovat tehokkaita, ne tuovat mukanaan useita haasteita ja ongelmia. Nämä ovat esimerkiksi korkeat kustannukset ja toissijaiset jätteet, jotka tekevät niistä ympäristöhaitallisia. Tämän vuoksi on tärkeää etsiä vedenpuhdistukseen uusia keinoja, jotka tarjoavat parempia ratkaisuja näihin haasteisiin.

Tämä tutkielma käsitteli hydrogeelejä lupaavana ratkaisuna näihin ongelmiin. Hydrogeelit ovat polymeerejä, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa fysikaalisilla tai kemiallisilla sidoksilla. Hydrogeelimateriaaleja löytyy luonnosta, mutta niitä voidaan myös syntetisoida. Niillä on kykyä imeä paljon vettä ja ne ovat tehokkaita poistamaan saasteita, kuten raskasmetalleja ja väriaineita jätevedestä. Yhdistämällä erityyppisiä hydrogeelejä, joiden ominaisuudet eroavat, saadaan hybridihydrogeelejä, joiden ominaisuudet eroavat kummastakin alkuperäisestä hydrogeelistä.

Hydrogeelimateriaalit poikkeavat ominaisuuksiltaan ja toimintamekanismeiltaan paljon, joten ne tarjoavat erilaisia tapoja poistaa erityyppisiä saasteita. Funktionaalisten ryhmien avulla tai vaikkapa hybridihydrogeelejä valmistamalla voidaan räätälöidä hydrogeelejä tiettyjen saasteiden poistamiseksi.

Perinteisiin jätevedenpuhdistusmenetelmiin verrattuna, hydrogeelit ovat usein parempia. Niiden talteenotto ja uudelleen käyttö tekevät niistä ympäristöystävällisempiä. Ne ovat myös edullisempia. Niiden käyttö laajemmassa mittakaavassa on kuitenkin vielä vähäistä johtuen tutkimuksen puutteesta.

KIRJALLISUUSLUETTELO

1. Ahmed, E. M.; Hydrogel: preparation, characterization, and applications: a review, *J. Adv. Res.*, **2015**, *6*, 105 – 121.
2. Bustamante-Torres, M.; Romero-Fierro, D.; Arcentales-Vera, D.; Palomino, K.; Magana, H.; Bucio, E.; Hydrogels classification according to the physical or chemical interactions and as stimuli-sensitive materials, *Gels*, **2021**, *7*, 1-25.
3. Buwalda, S. J.; Boere, K. W. M.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; Vermonden, T.; Hennik, W. E., Hydrogels in a historical perspective: from simple network to smart materials, *J. Control. Release.*, **2014**, *190*, 254 – 273.
4. Jing, G.; Wang, L.; Yu, H.; A. Amer, W.; Zhang L.; Recent progress on study of hybrid hydrogels for water treatment, *colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, **2013**, *414*, 86-94.
5. Salehipour, M.; Rezaei, S; Yazdani, M.; Mogharabi-Manzari, M.; Recent advances in preparation of polymer hydrogel composites and their applications in enzyme immobilization, *Polymer Bulletin*, **2022**, *80*, 5861-5896.
6. Crini, G.; Lichtfouse, E.; Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment, *Enviro. Chem*, **2018**, *17*,145-155.
7. Al-Enezi, G.; Hamonda, M. F.; Fawzi, N.; Ion exchange extraction of heavy metals from wastewater sludges, *J. Environ. Health*, **2004**, *39*, 455-464.
8. Cecen F. ja Aktas Ö., *Activated carbon for water and wastewater treatment*, Wiley-VCH, Berliini, Saksa, 2012, ss. 3-6.
9. Akter, M.; Bhattacharjee, M.; Dhar, K. A.; Rahman, A. B. F.; Haque, S.; Rashid, U. T.; Kabir, F. M. S., Cellulose-Based hydrogels for wastewater treatment: a concise review, *Gels*, **2021**, *7*, 1-28.
10. Yang Seow, W.; A.E.Hauser, C.; Freez-dried agarose gels: A cheap, simple and recyclable adsorbent for the purification of methylene blue from industrial wastewater, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 1714-1721.
11. Godiya, C.; Cheng, X.; Li, D.; Chen, Z.; Lu, X.; Carboxymethyl cellulose/polyacrylamide composite hydrogel for cascaded treatment/reuse of heavy metal ions in wastewater, *J. Hazard. Mater.*, **2019**,*364*, 28-38.
12. Zhao, L.; Mitomo, H.; Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution onto chitosan entrapped CM-cellulose hydrogels synthesized by irradiation, *J. Appl Sci*, **2008**, *110*, 1388-1395.

13. Tran, V. V.; Park, D.; Lee, Y. C.; Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res*, **2018**, *25*, 24569-24599.
14. Santos, J. C. O., *Research trends in multidisciplinary research*, 9. painos, AkiNik Publications, New Delhi, 2019, sa. 123-125.
15. Weerasundara, L.; Gabriele, B.; Figoli, A.; Ok, Y.; Bundschuh, J.; Hydrogels: Novel materials for contaminant removal in water- A review, *Crit Rev Env Sci Tec*, **2020**, *52*, 1-45.
16. Darban, Z.; Shahabuddin, S.; Gaur, R.; Ahmad, I.; Sridew, N.; Hydrogel-based Adsorbent material for the effective removal of heavy metals from wastewater: A Comprehensive review, *J. Gels*, **2022**, *8*, 1-35.