

Univerzitet u Beogradu

Fakultet za fizičku hemiju

Maja Z. Milojević-Rakić

Adsorpcija pesticida na zeolitima, polianilinu i
njihovim kompozitima

doktorska disertacija

Beograd, 2014.

University of Belgrade
Faculty of Physical Chemistry

Maja Z. Milojević-Rakić

Pesticide adsorption on zeolites, polyanilines
and their composites

doctoral dissertation

Belgrade, 2014

Mentor

Dr Vera Dondur, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije

Dr Gordana Ćirić-Marjanović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Ljiljana Damjanović, vanredni profesor,

Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Dr Aleksandra Daković, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu – Institut za tehnologiju
nuklearnih i drugih mineralnih sirovina

Datum odbrane

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Veri Dondur, koja mi je kao mentor ove doktorske disertacije pomogla u njenoj realizaciji i koncipiranju.

Posebno se zahvaljujem prof. dr Gordani Ćirić-Marjanović na svestranoj pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog dela disertacije, kao i na strpljenju, savetima i sugestijama u toku pisanja teze i naučnih publikacija.

Takođe, zahvaljujem se prof. dr Ljiljani Damjanović i dr Aleksandri Daković koje su mi svojim konstruktivnim primedbama pomogle da se greške i nejasnoće tokom pisanja ove disertacije izbegnu.

Zahvaljujem se prof. dr Ljubiši Ignjatoviću jer bez njegove stručne pomoći hromatografska analiza ne bi bila moguća.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Miljenku Periću na nesebičnoj pomoći i korisnim savetima.

Ovom prilikom se zahvaljujem svim kolegama koji su učestvovali u realizaciji naučnih publikacija na stručnoj pomoći i dobroj saradnji, a pre svega dr Bojani Nedić Vasiljević, dr Danici Bajuk-Bogdanović, doc. dr Danini Krajišnik, prof. dr Vesni Rakić, prof. dr Snežani Nikolić-Mandić, dr Zorici Vuković, mr Aleksandri Rakić, dr Aleksandri Janošević, dr Aleksandri Radulović, mr Milanu Damjanoviću i dr Aleksandri Šajnović.

Zahvaljujem svim kolegama na Katedri za elektrohemiju, hemijsku kinetiku i materijale Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu na razumevanju i podršci tokom realizacije disertacije.

Najveću zahvalnost dugujem mojoj porodici i prijateljima.

Naslov disertacije

Adsorpcija pesticida na zeolitima, polianilinu i njihovim kompozitima

Rezime

Katalitička svojstva Fe-modifikovanih zeolita zavise od formiranja dimernih i oligomernih vrsta gvožđa, kao i čestica gvožđe-oksida. U ovoj doktorskoj disertaciji je sinteza Fe-modifikovanih ZSM-5 zeolita izvedena metodom jonske izmene iz razblaženih rastvora različitih soli (Fe(III)citrata, Fe(II)oksalata i Fe(III)nitrata). Pokazano je da aktivnost Fe-modifikovanih zeolita kao katalizatora zavisi od soli gvožđa u čijem prisustvu se vrši izmena, što ukazuje da je moguće, iz razblaženih rastvora, dobiti različite vrste gvožđa kao centre na zeolitima, dok se izolovani, dispergovani joni, koji su presudni za adsorpciju i katalizu, u velikom prinosu dobijaju samo izmenom iz rastvora Fe(II)oksalata.

Oksidacija metilen-plavog u prisustvu vodonik-peroksida kao tipična katalitička test reakcija je pokazala da polazni HZSM-5 ima slabija katalitička svojstva nego Fe-modifikovani ZSM-5 zeoliti. Najveću aktivnost je pokazao uzorak izmenjen u rastvoru Fe(III)citrata što predstavlja potvrdu da su mononuklearni, izolovani centri gvožđa, čak i pri niskim koncentracijama, od presudnog značaja za aktivnost katalizatora. S obzirom da su se sintetisani Fe-modifikovani zeoliti pokazali kao aktivni katalizatori, ispitana je adsorpcija isparljivih organskih jedinjenja, koja predstavljaju česte zagađivače u životnoj sredini.

Ispitivano je da li se na hidratizanim Fe-modifikovanim zeolitima adsorbuju isparljiva organska jedinjenja (*n*-heksan, benzen, metil-benzen i etil-benzen). Utvrđeno je, na osnovu eksperimenata temperaturski-programirane desorpcije, da se nepolarni molekuli ispitivanih organskih jedinjenja vezuju na hidratizanim zeolitima na specifičnim, jakim adsorpcionim centrima. Do vezivanja najverovatnije dolazi tako što organski molekuli zamenjuju vodu prethodno adsorbovanu na istim centrima, što predstavlja indikaciju da ovi materijali mogu da se koriste za akumulaciju/adsorpciju isparljivih organskih jedinjenja iz vodenih rastvora.

Korišćenjem analize masenih spektara je pokazano da se *n*-heksan i benzen molekulski adsorbuju i desorbuju, dok se u slučaju desorpcije metil-benzena i etil-benzena javljaju novi maseni fragmenti koji potvrđuju da je desorpcija metil-benzena i etil-benzena praćena njihovim razlaganjem na aktivnim centrima hidratizanih zeolita. Analizom ukupnog sadržaja ugljenika potvrđeno da su svi sintetisani FeZSM-5 zeoliti aktivni i kao katalizatori u reakcijama oksidacije metil-benzena i etil-benzena u prisustvu vodonik-peroksida.

U nastavku teze je razvijen postupak za sintezu novih kompozita polaznog HZSM-5 i modifikovanog FeZSM-5 zeolita sa nanostrukturnim i granularnim polianilinima, kao potencijalnih adsorbenata/katalizatora. Ovi kompoziti su sintetisani oksidativnom polimerizacijom anilina u vodi (bez dodate kiseline) i u vodenom rastvoru sumporne kiseline u prisustvu zeolita, korišćenjem amonijum peroksidisulfata (APS) kao oksidacionog sredstva i različitih početnih masenih odnosa anilin/zeolit. Materijali su okarakterisani velikim brojem fizičko-hemijskih tehnika (HPLC, ULj-Vid, FTIC, ramanska, IKP-OES i EPR spektroskopija, TGA, elementarna analiza, XRD, SEM, TEM, analiza fizisorpcije azota, Hg-porozimetrija i merenje električne provodljivosti).

Adsorpciona svojstva sintetisanih uzoraka polianilina (PANI) i PANI/ZSM-5 kompozita u protonovanim i deprotonovanim oblicima su ispitivana u slučaju adsorpcije pesticida glifosata. Sintetisani materijali su pokazali visoke vrednosti za adsorpcione kapacitete u opsegu od 8,9–98,5 mg glifosata po gramu ispitivanog adsorbenta. Među ispitivanim materijalima, najbolje adsorpcione karakteristike ($q_{\text{exp}}=98,5$ mg/g) je pokazao deprotonovani granularni PANI, sintetisan u vodenom rastvoru 0,2 M H_2SO_4 . Visoka adsorbovana količina glifosata je takođe izmerena za deprotonovani PANI/ZSM-5 kompozit sa najnižim sadržajem zeolita, kao i za protonovani nanostrukturni PANI, oba pripremljena bez prisustva kiseline. Među svim sintetisanim kompozitima, najniža količina glifosata se adsorbovala na kompozitima sa najvećim sadržajem zeolita. Može se zaključiti da je primenjeni način sinteze omogućio dobijanje materijala poboljšanih adsorpcionih svojstava u poređenju sa čistim zeolitom.

S obzirom na dobra adsorpciona svojstva, koja su preduslov za katalitičku aktivnost u heterogenim katalitičkim sistemima, dalja modifikacija kompozita omogućava njihovu širu primenu u razgradnji zagađivača. Uvođenje gvožđa u van-mrežne pozicije ZSM-5 zeolita je omogućilo porast broja i jačine centara aktivnih za razlaganje zagađujućih supstanci, te su ispitana i katalitička svojstva sintetisanih kompozita tipa PANI/FeZSM-5 u reakciji oksidacije glifosata u prisustvu vodonik-peroksida i upoređena sa svojstvima čistih PANI i polaznog FeZSM-5 zeolita. Svi ispitivani materijali su pokazali katalitičku aktivnost. Nađeno je poboljšanje katalitičkih svojstava kompozita naspram zeolita jer je izuzetno velika koncentracija pesticida oksidovana u ovom procesu. Maksimalna vrednost koncentracije glifosata koja je oksidovana/razložena iznosila je 804 mg/l u prisustvu 100 mg kompozita PANI/FeZSM-5 sintetisanog sa početnim masenim odnosom anilin/FeZSM-5=1/5. Pokazano je da su način sinteze materijala i interakcije u ovom složenom kompozitnom sistemu, koje dovode do efikasnijeg prenosa elektrona i razlaganja vodonik-peroksida, od presudnog značaja za katalitička svojstva ispitivanih materijala. Pokazano je da su, po prvi put sintetisani kompoziti PANI/HZSM-5 i PANI/FeZSM-5, materijali naprednih adsorpcionih i katalitičkih svojstava u sistemima koji su od značaja za zaštitu životne sredine.

Ključne reči: FeZSM-5 zeolit, jonska izmena, temperaturski-programirana desorpcija, isparljivi ugljovodonici, polianilin, kompoziti, glifosat, adsorpcija, katalitička razgradnja

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala i Hemijska kinetika i kataliza

UDK: 544.421(043.3)

Title

Pesticide adsorption on zeolites, polyaniline and their composites

Abstract

The catalytic properties of Fe-exchanged zeolites are influenced by the formation of dimeric and oligomeric iron species and oxide particles. In this thesis, the preparation of FeZSM-5 zeolite by ion-exchange method was carried out using dilute solutions of various salts (Fe(III)citrate, Fe(II)oxalate and Fe(III)nitrate). It has been demonstrated that the activity of the Fe-exchanged zeolite catalyst depends on the iron salt used for ion-exchange, indicating that various types of iron can be obtained as active centers in zeolites. However, the isolated, dispersed ions, which are essential for adsorption and catalysis, can be, with high yield, obtained only by ion-exchange in the presence of Fe(II)oxalate.

Oxidation of the Methylene Blue dye with hydrogen peroxide is a typical catalytic reaction and this test showed that the starting HZSM-5 expresses lower activity in comparison with Fe-exchanged ZSM-5 zeolites. The highest activity was found for the sample prepared in the presence of Fe(III) citrate which is confirmation that, even at low concentrations, the mononuclear isolated iron centers are crucial for the catalyst activity. Since the Fe-exchanged zeolites have proved as active catalysts, the adsorption of volatile organic compounds, which are common contaminants in the environment, was tested.

We examined whether the volatile organic compounds (n-hexane, benzene, methylbenzene, and ethyl benzene) adsorb on hydrated Fe-exchanged zeolites. It was determined, by means of temperature - programmed desorption coupled with mass spectrometry, that tested, non-polar organic molecules do adsorb on specific, strong adsorption centers in hydrated zeolites. The binding occurred when organic molecules replaced water previously adsorbed at the same centers. This finding suggests that these materials can be used for accumulation/adsorption of volatile organic compounds from aqueous solutions.

The analysis of mass spectra has revealed that n-hexane and benzene are both adsorbed and desorbed in molecular form, while new mass fragments were recorded during methylbenzene and ethylbenzene desorption which implied their decomposition at active sites in hydrated zeolites. The analysis of the total carbon content confirmed that all ion-exchanged FeZSM-5 zeolites were active catalysts in oxidation reactions of methylbenzene and ethylbenzene in the presence of hydrogen peroxide.

Subsequently, a method for the synthesis of new composite adsorbent/catalyst materials was developed. Composites, comprising the starting HZSM-5 or ion-exchanged FeZSM-5 zeolite and nanostructured or granular polyanilines, were synthesized by the oxidative polymerization of aniline in water (without added acid) and in an aqueous solution of sulfuric acid in the presence of zeolite, using ammonium peroxydisulfate (APS) as an oxidizing agent. Various initial mass ratios aniline/zeolite were used. These materials were characterized by a large number of experimental techniques (HPLC, UV/Vis, FTIC, Raman, ICP - OES and EPR spectroscopies, TGA, elemental analysis, XRD, SEM, TEM, nitrogen physisorption, Hg-porosimetry and electrical conductivity measurements).

Adsorption properties of synthesized polyanilines (PANIs) and composites PANI/ZSM-5 in their protonated and deprotonated forms were investigated as adsorbents for pesticide glyphosate. Synthesized materials demonstrated high adsorption capacity in the range of 8.9 to 98.5 mg of glyphosate per gram of tested adsorbent. Among all tested materials,

deprotonated granular PANI, synthesized in an aqueous solution of 0.2 M H₂SO₄ exhibited the best adsorption characteristics ($q_{\text{exp}} = 98.5$ mg/g). High amounts of adsorbed glyphosate were also found for deprotonated composite PANI/ZSM-5 with the lowest zeolite content, and the nanostructured protonated PANI, both prepared without added acid. Among all the synthesized composites, the lowest amount of glyphosate was adsorbed on composite with the highest zeolite content. The applied method enables preparation of synthetic materials with improved adsorption characteristics as compared to the pure zeolite.

In view of good adsorption properties, which are essential for the catalytic activity, further modifications of the composites enable their wider application in pollutants degradation. The introduction of iron into the extra-framework positions of ZSM-5 zeolite has enabled an increase in number and strength of centers active for decomposition of pollutants. The catalytic properties of the composites PANI/FeZSM-5 in the glyphosate oxidation with hydrogen peroxide were investigated and compared to the catalytic activity of pure PANI and starting FeZSM-5 zeolite. All tested materials showed catalytic activity, and the improvement of catalytic properties of composites was found as compared to zeolite, also high concentration of pesticide was oxidized in this process. The maximum oxidized/decomposed amount of glyphosate was 804 mg/l in the presence of 100 mg PANI/FeZSM-5 composite synthesized with an initial mass ratio aniline/FeZSM-5=1/5. It has been shown that the method of synthesis and interactions in this complex composite system, leading to more efficient electron transfer and hydrogen peroxide decomposition, are crucial for the catalytic properties of tested materials. It is shown that new composites PANI/HZSM-5 and PANI/FeZSM-5 present advanced materials for adsorption and catalytic activity in environmental remediation systems.

Keywords: FeZSM-5 zeolite, temperature-programmed desorption, volatile organic compounds, polyaniline, composites, glyphosate, adsorption, catalytic degradation

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry of Materials, Chemical kinetics and catalysis

UDC: 544.421(043.3)

Sadržaj

1	Pregled literature	1
1.1	Fe-modifikovani zeoliti	2
1.2	Polianilin i kompozitni materijali	8
1.2.1	Sinteza i primena nanostrukturnog PANI	13
1.2.2	Kompozitni materijali sa polianilinom i zeolitom.....	14
1.3	Isparljiva organska jedinjenja	17
1.4	Glifosat.....	18
1.5	Adsorpcija ugljovodonika na zeolitima.....	21
1.6	Oksidacioni procesi za razgradnju zagađivača	25
2	Cilj teze	30
3	Materijali, metode karakterizacije i uslovi merenja	32
3.1	Materijali.....	33
3.1.1	Priprema jonski-izmenjenih FeZSM-5 zeolita	33
3.1.2	Sinteza PANI i kompozita PANI sa ZSM-5 i FeZSM-5	33
3.2	Karakterizacija	35
3.3	Analiza adsorpcionih svojstava sintetisanih materijala.....	38
3.3.1	Adsorpcija/desorpcija vode i ugljovodonika na FeZSM-5 zeolitima...38	
3.3.2	Adsorpcione izoterme glifosata na PANI i PANI/HZSM-5 kompozitima.....	38
3.4	Katalitičko razlaganje metilen-plavog, metil-benzena, etil-benzena i glifosata na sintetisanim materijalima u prisustvu H ₂ O ₂	39
4	Rezultati i diskusija	41
4.1	Karakterizacija FeZSM-5 zeolita.....	42
4.1.1	Sadržaj gvožđa u FeZSM-5 zeolitima.....	42
4.1.2	ULj/Vid difuzno refleksiona spektroskopija.....	42
4.1.3	Temperaturski-programirana redukcija	44
4.1.4	Difrakcija X – zračenja	45
4.2	Sinteza i karakterizacija kompozita PANI/ZSM-5 i PANI/FeZSM-5	45

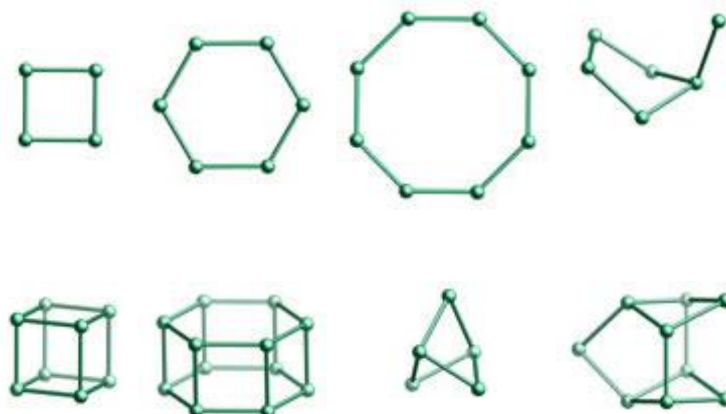
4.2.1	Tok polimerizacije anilina u vodi i sumpornoj kiselini u prisustvu zeolita HZSM-5 i FeZSM-5: sinteze kompozita PANI/ZSM-5 i PANI/FeZSM-5	45
4.2.2	Morfologija	52
4.2.3	Termogravimetrijska analiza	59
4.2.4	Elementarni sastav: elementarna mikroanaliza i IKP-OES analiza	62
4.2.5	Električna provodljivost	65
4.2.6	Teksturalna svojstva	66
4.2.7	FTIC spektroskopija	68
4.2.8	Ramanska spektroskopija	79
4.2.9	ULj/Vid spektroskopija	87
4.2.10	EPR spektroskopija	89
4.2.11	Difrakcija X – zračenja	90
4.3	Adsorpcija vode, ugljovodonika i pesticida na sintetisanim materijalima	94
4.3.1	Adsorpcija/desorpcija vode sa zeolita HZSM-5 i FeZSM-5	94
4.3.2	Adsorpcija/desorpcija ugljovodonika sa zeolita HZSM-5 i FeZSM-5	98
4.3.3	Adsorpcija glifosata	108
4.4	Katalitičko razlaganje metilen-plavog i glifosata na sintetisanim materijalima	116
4.4.1	Katalitičko razlaganje H ₂ O ₂ , metilen-plavog i organskih molekula u prisustvu H ₂ O ₂ na FeZSM-5 zeolitima	116
4.4.2	Katalitičko razlaganje glifosata na PANI/FeZSM-5 kompozitima u prisustvu H ₂ O ₂	117
5	Zaključak	120
6	Literatura	125
7	Prilog	137
8	Biografija	140

1 Pregled literature

1.1 Fe-modifikovani zeoliti

Reč zeolit je uveo švedski mineralog A.F. Cronsted, u XVII veku, kada je primetio da određeni minerali imaju svojstvo da reverzibilno otpuštaju vodu prilikom zagrevanja, te ih je nazvao kamenjem koje ključa (grčki: zein = ključati, lithos = kamen).

Zeoliti su kristalni alumosilikati čija se rešetka sastoji od kanala i šupljina uređene strukture. Otvori pora su u opsegu manjem od 2 nm i u njima se nalaze voda i katjoni koji neutrališu naelektrisanje rešetke. Mrežu kanala i šupljina čine Al i Si joni tetraedarski koordinisani sa jonima kiseonika, koje dele sa drugim, zajedničkim Al- i Si-tetraedrima. Primarni tetraedri se dalje mogu povezivati u sekundarne poliedarske gradivne jedinice, prikazane na slici 1-1.



Slika 1-1. Sekundarne izgrađivačke jedinice po Mileru [1].

Krajnja struktura zeolita se sastoji od skupova sekundarnih izgrađivačkih jedinica u pravilnoj trodimenzionalnoj kristalnoj mreži. Tetraedri mogu biti uređeni na brojne načine dajući kao rezultat oko 800 kristalnih struktura, od kojih je manje od 200 nađeno u prirodnim ležištima [2].

Hemijski sastav zeolita se može prikazati formulom:



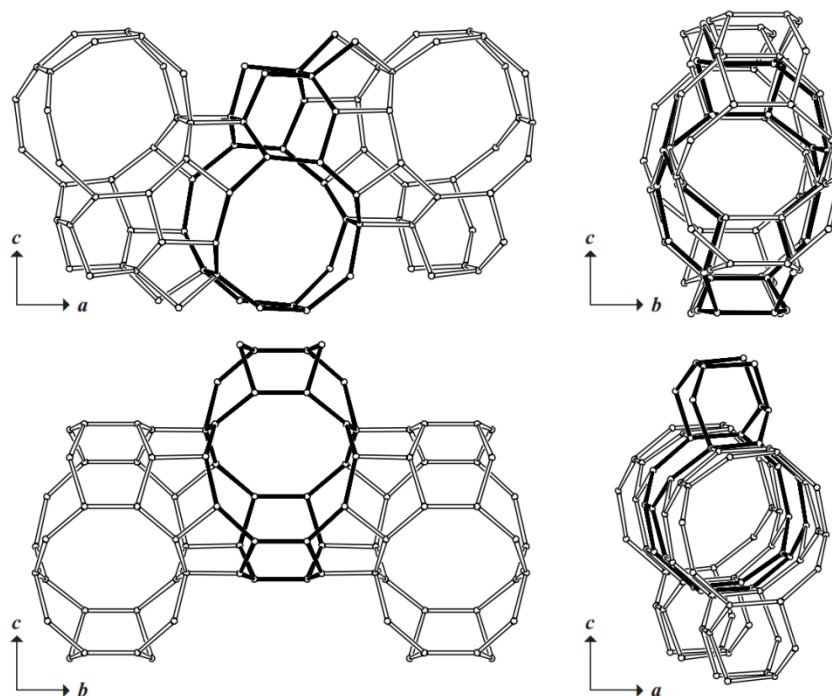
gde je M vanmrežni katjon sa valencom n, a odnos celih brojeva $y/x \geq 1$ s obzirom da nisu moguće veze Al-O-Al prema Löwenstein-ovom pravilu, dok je z broj molekula vode u svakoj jediničnoj ćeliji. SiO_4 tetraedri su elektroneutralni, za razliku od AlO_4 tetraedara koji nose jedno negativno naelektrisanje, te se tako za svaki postojeći Al-jon, formira negativno naelektrisanje raspoređeno po celokupnoj mreži koje mora biti kompenzovano spoljašnjim, van-mrežnim katjonom M. U hidratisanom zeolitu, van-mrežni katjoni su relativno pokretljivi i lako mogu biti zamenjeni u procesu jonske izmene. To su najčešće natrijum, kalijum i tetra-alkilamonijum joni prisutni u sintetičkim zeolitima.

Van-mrežni katjoni mogu biti zamenjeni protonima, bilo tretmanom slabim kiselinama ili jonskom izmenom sa amonijum katjonom nakon čega sledi zagrevanje zeolita uz otpuštanje amonijaka. Pošto protoni čine kisele centre, zeolit se može smatrati čvrstom kiselinom. S obzirom na elektron-akceptor svojstva van-mrežnih katjona, zeoliti se mogu ponašati kao Lewis-ove kiseline, što je predstavljeno vrstama Al koje su ekstrahovane iz mreže zagrevanjem ili tretmanom kiselinama, čime se dobijaju oktaedarski koordinisani kompleksi Al.

U zeolitsku mrežu se na tetraedarski koordinisana mesta mogu, osim Al i Si, uvesti i drugi elementi kao titanijum, kobalt ili gvožđe za potrebe katalizatora u procesima oksidacije, galijum za reakcije dehidrogenacije/aromatizacije [3, 4], itd.

Veliki broj danas dostupnih sintetičkih zeolita se koristi u hemijskoj industriji i drugim granama privrede. Zeoliti X i Y se koriste kao katalizatori u procesima katalitičkog krećovanja naftnih destilata. Od velikog značaja je i zeolit ZSM-5. U

formi HZSM-5, koristi se kao katalizator u reakcijama sinteze etil-benzena, disproporcionisanja toluena u benzen i ksilen i izomerizacije ksilena. Sastoji se od dva tipa kanala sa otvorima veličine 10-očlanih prstenova [5]. Prvi kanali su eliptični i pravi, a drugi, sinusoidalni i kružni u preseku, presecaju prave kanale pod pravim uglom. ZSM-5 zeolit ima MFI strukturu, prikazanu na slici 1-2.



Slika 1-2. Struktura šupljina u MFI sinusoidalnim kanalima sa otvorom 10-očlanog prstena paralelnim sa a-osom (gore), gledano duž b-ose (levo) i duž ose sinusoidalnih kanala paralelne sa a-osom (desno); struktura šupljina u pravim kanalima paralelnim sa b-osom (dole) gledano duž a-ose (levo) i duž ose pravih kanala paralelne sa b (desno)[5].

Osim primene kao katalizatora u različitim reakcijama zeoliti se smatraju važnim materijalima za veliki broj različitih adsorpcionih i separacionih procesa i od interesa je ispitati ulogu modifikovanih zeolita u potencijalnom uklanjanju zagađivača iz životne sredine.

Potreba za modifikacijom zeolita kojom bi se dobio njegov odgovarajući oblik je uvek prisutna, s obzirom na veliki broj različitih procesa u kojima se oni koriste. Najjednostavnija metoda modifikacije je svakako jonska izmena i to najčešće

izvedena u vodenim rastvorima [6]. Potrebno je napraviti i mešati suspenziju zeolita i rastvornih soli ili kompleksa jedinjenja čiji se katjoni planiraju uvesti u van-mrežne pozicije na zeolitu. Vrsta i način izmene zavise od različitih faktora: vrste zeolita, Si/Al odnosa, veličine, naelektrisanja i polarizabilnosti katjona, sredine iz koje se vrši izmena, zatim veličine i stabilnosti solvacionog omotača, itd.

Na primer, izmena katjona u NaY zeolitu prati sledeći niz kada je selektivnost u pitanju: $\text{Ag} \gg \text{Tl} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$, gde je Li iako je najmanji, poseduje najveći hidratacioni omotač i ne može da pristupi mestima za katjonsku izmenu u sodalitom kavezu [7]. Time je maksimalni mogući kapacitet izmene različit od teorijski predviđenog na osnovu broja Al jona u rešetki. Jedan od problema, u slučaju izmene sa jonima prelaznih metala, je i njihova tendencija da hidrolizuju u vodenim rastvorima. Kada se vrši izmena sa di- i tri-valentnim jonima, dešava se izmena sa hidroksilovanim jonima nižeg oksidacionog stanja. Nakon kalcinacije se dešava migracija iz van-mrežnih pozicija i nastajanje klastera. Ovi su problemi posebno izraženi u slučaju izmene sa jonima gvožđa, jer se u vodenim rastvorima oni nalaze kao hidroksilovane i polinuklearne vrste, čak i na niskim pH vrednostima [7]. Iz tog razloga su isprobane i alternativne metode jonske izmene, kao što su jonska izmena u čvrstoj ili gasnoj fazi.

Poznato je da se materijali koji imaju gvožđe u svom sastavu koriste za oksidaciju organskih zagađivača, jer gvožđe ima takav oksido-redukциони potencijal da može da učestvuje u katalitičkom ciklusu. Među katalisanim reakcijama su karbonizacija metanola do sirćetne kiseline, oligomerizacija olefina, dehidrogenacija etil-benzena, itd [7]. Izomorfno zamenjeno gvožđe u strukturi zeolita pomaže odvijanje reakcija oksidativne dehidrogenacije propana i butana, proizvodnju fenola iz benzena, oksidaciju fenola u prisustvu peroksida [8]. Ovakva primena zeolita sa gvožđem je od izuzetnog značaja za tehnologije prečišćavanja otpadnih voda i ispitivani su ZSM zeoliti sa mrežnim i van-mrežnim gvožđem [9, 10]. S obzirom na složenost i visoku cenu uvođenja gvožđa u mrežne pozicije zeolita, od interesa je

ispitati različite metode za sintezu zeolita sa gvožđem kao van-mrežnim katjonom, a koji će biti aktivni u katalisanim reakcijama razgradnje zagađivača. Primena FeZSM zeolita, dobijenog jonskom izmenom, je zapažena u razlaganju N_2O i selektivnoj katalitičkoj redukciji NO i N_2O [11-15].

Predloženo je nekoliko načina modifikacije zeolita ZSM-5 sa gvožđem. Jonska izmena sublimacijom feri-hlorida [14, 16] je pokazala da je teško kontrolisati krajnji sadržaj gvožđa u zeolitu [13]. Međutim, tako dobijen FeZSM-5 katalizator se pokazao kao aktivniji u selektivnoj katalitičkoj redukciji NO nego što je to bio slučaj sa uzorkom dobijenim metodom jonske izmene [13]. Takođe, kod ovako pripremljenih materijala nisu nađene čestice gvožđe-oksida [14]. Predložen je metod sublimacije feri-hlorida na sloju ZSM-5 zeolita na visokoj temperaturi od strane Sachtler-a i saradnika [17, 18]. Depozicija iz parne faze daje obim izmene koji je ili kompletan ili čak veći od maksimalnog (3-5 masenih %)[19, 20]. Ispitivana je i jonska izmena u čvrstoj fazi, korišćenjem čvrste smeše zeolita i soli metala, nakon čeka sledi tretman na povišenoj temperaturi [21].

Najveći broj studija se odnosi na jonsku izmenu iz vodenih rastvora. Problemi koji se javljaju su u vezi nedovoljnom količinom lokalnog negativnog naelektrisanja rešetke zeolita da bi se kompenzovalo trostruko pozitivno naelektrisanje feri-jona kod zeolita sa visokim sadržajem silicijuma. Sa druge strane feri-joni se u rastvoru mogu naći kao monomerni $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, kompleksi $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ i $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$, kao i dimerni oblici $[Fe_2(\mu-O)(H_2O)_8]^{4+}$ ili $[Fe_2(\mu-O)_2(H_2O)_8]^{4+}$. Pri visokim koncentracijama feri-soli u vodi, polimerizacija feri-jona vodi stvaranju $\alpha-Fe_2O_3$ ili $\alpha-FeO(OH)$ [21]. Iz tih razloga se izmena, osim sa trivalentnim, često pokušava i sa divalentnim jonima. Najčešće korišćene soli gvožđa su hloridi [15, 21, 22], sulfati [22] i nitrati [13, 14]. Obim izmene je najčešće niži od jednog masenog procenta.

Pokazano je da je uticaj načina jonske izmene na aktivnost i stabilnost katalizatora od velikog značaja. Izolovani, dimerni i oligomerni centri gvožđa, kao i

oksidni/hidroksidni $\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{OH})_n$ agregati se uvek nalaze unutar pora zeolita, dok se na površini nalaze u obliku Fe_2O_3 i svi zajedno imaju uticaj na katalitičku aktivnost [19]. Očekivano je da će dodatak kompleksirajućeg jedinjenja sprečiti hidrolizu i taloženje vrsta gvožđa u zeolitske kanale u procesu jonske izmene. Do sada se pokušalo sa izmenom uz korišćenje feri-acetilacetonata [13] i fero-oksalata [23, 24], dok je izmena sa $[\text{Fe}(\text{COO})_2]^+$ pokazala veću reproduktivnost [25]. Studije koje su uključivale gvožđe citrat, oksalat ili acetat su pokazale da se ne može postići maksimalni kapacitet izmene kao što je to slučaj sa uobičajenom izmenom u prisustvu gvožđe nitrata [26].

FeZSM-5 zeoliti ($\text{Si}/\text{Al} = 25$) su pripremljeni metodom jonske izmene u prisustvu Fe-oksalata i Fe-nitrata i ispitivani kao katalizatori za razlaganje N_2O . Rezultati ispitivanja pomoću metode infracrvene spektroskopije sa Furijeovom analizom (FTIC) i temperaturski-programirane redukcije (TPR) ukazuju da deo jona gvožđa može da zameni kisele protone na zidovima pravih kanala (α centri), presecima pravih i cik-cak kanala (β centri) i na zidovima sinusoidalnih kanala (γ centri) i da različiti prekursori daju drugačiju raspodelu ovih centara u zeolitu. Kao bolji katalizator za razlaganje N_2O se pokazao zeolit pripremljen u rastvoru Fe-oksalata [11].

Studije koje se tiču dobijanja FeZSM-5 zeolita izmenom sa fero jonima izvode se u inertnoj atmosferi. Fero-oksalat je korišćen za izmenu sa zeolitom u atmosferi azota dok atomski odnos Fe/Al nije postao jednak jedinici. Chen i Sachtler nisu postigli takav obim izmene i predložili su sublimaciju isprarljive soli feri-hlorida u H-oblik zeolita u inertnoj atmosferi [17, 18]. Pophal i saradnici [27] su koristili fero-sulfat tokom izmene u vodenom rastvoru na temperaturi od 323 K u atmosferi azota. Kogel i saradnici su koristili jonsku izmenu u čvrstoj fazi za pripremu Fe-ZSM na vazduhu sa fero-hloridom [28, 29].

Od interesa je ispitati kako će modifikacije strukture zeolita sa gvožđem uticati na njihova adsorpciona i katalitička svojstva. FeZSM zeolit sa gvožđem u vanmrežnoj

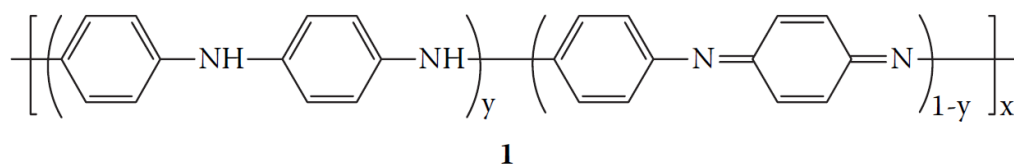
poziciji je izabran u ovoj tezi kao reprezentativan zeolit zbog dobro definisane strukture sa visokom katalitičkom aktivnošću u mnogim reakcijama oksidacije kako u gasnoj fazi, tako i u reakcijama u vodenim rastvorima. S obzirom da je gvožđe odabrano kao katalitički element, neškodljiv za životnu sredinu, ispitivana je adsorpcija strukturno različitih molekula koji su zagađivači. Važno je, takođe, ispitati kako će unapređenje karakteristika zeolita sintezom kompozitnih materijala uticati na katalitička i adsorpciona svojstva takvih materijala.

1.2 Polianilin i kompozitni materijali

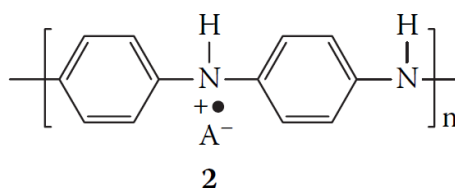
Provodni polimeri su posebna klasa polimera sa produženom π -elektronskom konjugacijom u polimernom lancu zahvaljujući kojoj, kada su u dopiranom stanju, mogu dostići električnu provodljivost u rangju metala dok su im mehanička svojstva u domenu organskih polimera. Moguće je dobiti provodne polimere sa veoma raznolikim opsegom karakteristika. Mogu se podešavati hemijska svojstva tako da se dobije materijal koji će moći da zarobi anjone ili ih učini bioaktivnim. Električna svojstva se mogu podesiti tako da se dobiju materijali različitih provodljivosti (generalno u opsegu 10^{-9} – 10^3 S/cm), kapacitivnosti ili redoks karakteristika. Složena hemijska, električna i mehanička svojstva ovih materijala ih stavljaju u fokus istraživanja i razvoja inteligentnih materijala [30].

Kontrolisano dodavanje malih (≤ 10 %) nestehiometrijskih količina hemijskih vrsta, kao rezultat daje izuzetne promene u električnim, magnetnim, optičkim i strukturnim osobinama provodnih polimera. Dopiranje ovih polimera je reverzibilan proces i po svojoj prirodi može biti hemijsko i elektrohemijsko. U provodnom stanju, lanac provodnog polimera se sastoji od delokalizovanog π -sistema, dok u neprovodnom obliku lanac se može sastojati od konjugovanih (kao u trans $(CH)_x$) ili nekonjugovanih veza (leukoemeraldin bazni oblik polianilina gde veze postaju konjugovane nakon p-dopiranja)[30, 31].

Polianilin (PANI) je jedan od najvažnijih provodnih polimera koji je do sada bio predmet opsežnih ispitivanja zbog svojih svojstava kao što su jednostavnost sinteze standardnom hemijskom ili elektrohemijskom oksidativnom polimerizacijom, niske cene, visoke provodljivosti, dobre termalne i stabilnosti u životnoj sredini. Izuzetno je primenjiv u medijumima za skladištenje informacija, u zaštiti od elektromagnetne interferencije, koristi se kao apsorbujuć materijal za radio-talase, kao materijal za senzore, indikatore, katalizatore, elektronske i bielektronske komponente, punjive baterije, membrane, elektrohemijske kondenzatore, u elektrohemijskim uređajima, nelinearnim optičkim uređajima, LE (light emitting) diodama, gorivim ćelijama i za izradu antistatičkih i antikorozivnih prevlaka [32, 33].



y = 1 (leukoemeraldin) 0,5 (emeraldin) i 0 (pernigranilin) bazni oblici



emeraldin so (ES), PANI HA

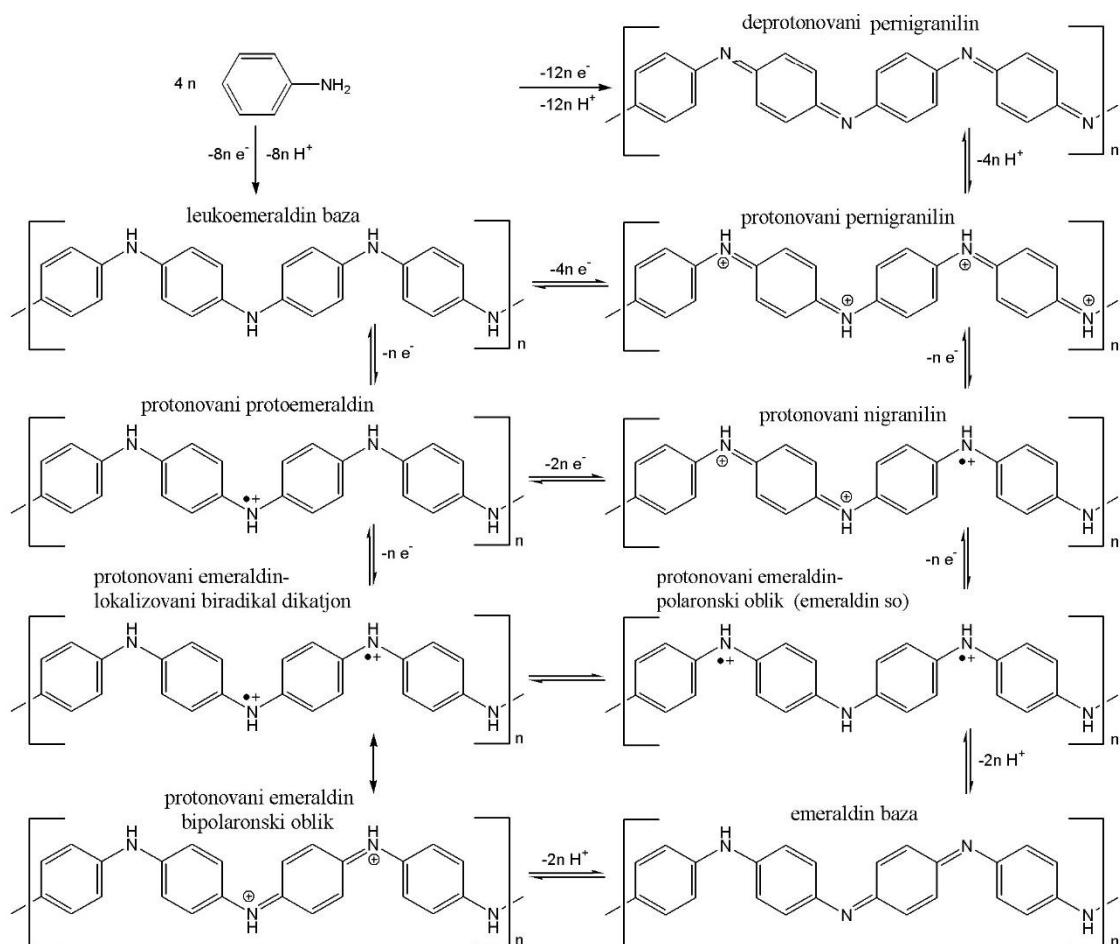
Slika 1-3. Opšta formula baznih oblika (1) i provodni oblik-emeraldin so (u polaronskoj formi) PANI (2)[33].

MacDiarmid i saradnici su sredinom 80ih godina prošlog veka otkrili električnu provodljivost PANI oblika emeraldin soli što je dovelo do neverovatnog porasta u interesovanju stručne javnosti za ovaj materijal [33]. PANI ima više kiselinsko-baznih i redoks oblika sa različitim hemijskim i fizičkim svojstvima (oblik 1 slika 1-3 i slika 1-4) [34].

Na osnovu vrednosti y u opštoj formuli na slici 1-3 definišu se sledeća oksidaciona stanja PANI: redukovani ($y = 1$) leukoemeraldin oblik, zatim delimično oksidovani ($y = 0,5$) emeraldin bazni oblik i potpuno oksidovani ($y = 0$) pernigranilin baznog stanja. Jedini provodni oblik je protonovani poluoksidovani oblik, emeraldin so (oblik 2, slika 1-3) sa provodljivošću najčešće ~ 1 S/cm [33].

Emeraldin so sadrži kontraione (dopant anjone, A^- na slici 1-3) koji su inkorporirani u polimernu matricu, odnosno nalaze se u blizini pozitivno naelektrisanih PANI lanaca u cilju održanja celokupne elektroneutralnosti. Emeraldin bazni oblik ima amin ($-NH-$) i imin ($=N-$) centre u jednakim odnosima. Iminski N-atomi mogu da budu protonovani delimično ili potpuno i da daju odgovarajuće soli, pri čemu stepen protonacije zavisi od oksidacionog stanja i kiselosti vodenog rastvora. Potpunom protonacijom imin N-atoma u emeraldin baznom obliku nastaje delokalizovani polisemihinon radikal katjon. Emeraldin so, bilo da je hemijski ili elektro-hemijski sintetisana, može se deprotonovati u višku alkalija (amonijum-hidroksida, natrijum-hidroksida) i tako nastaje emeraldin bazni oblik. Ovaj proces (protonacija-deprotonacija, tj. prelaz emeraldin so-emeraldin baza) je reverzibilan. Emeraldin so generalno predstavlja smešu polaronskog i bipolaronskog oblika, pri čemu udeo pojedinog oblika zavisi od načina i uslova sinteze PANI. Smatra se da polaronska forma generalno dominira i da je odgovorna za električnu provodljivost PANI [29]. Potpunom protonacijom emeraldin baze nastaje dikatjonska, tj. bipolaronska struktura, $[(-B-NH^+=Q=NH^+-B-NH-B-NH-)_n](A^-)_{2n}$, gde B predstavlja benzenov prsten, Q hinonoidni prsten, a A^- dopant anjon (slika 1-4), koja je dijamagnetna. Merenja su pokazala međutim da emeraldin so pokazuje paramagnetizam i da Paulijeva magnetna susceptibilnost raste linearno sa obimom protonacije. Paramagnetni oblik emeraldin soli je polaronski oblik koji predstavlja polisemihinon radikal katjon so, $[(-B-NH^{\bullet}-B-NH-)_n](A^-)_n$ (slika 1-4). Smatra se da disocijacijom bipolarona najpre nastaju dva lokalizovana (prostorno bliska) polarona (lokalizovani biradikal dikatjon) koji se zatim reorganizuju/delokalizuju što dovodi do formiranja polaronske forme, koja se sastoji od međusobno razdvojenih, delokalizovanih polarona (radikal katjona),

slike 1-3 i 1-4. Polaronska struktura ima delokalizaciju spina i naelektrisanja što daje polu-popunjenu polaronsku provodnu traku [33].



Slika 1-4. Kiselinsko-bazne i redoks ravnoteže PANI.

Najčešće korišćene metode sinteze PANI su hemijska i elektrohemijska oksidativna polimerizacija monomera anilina. Osim ovih metoda, koriste se još i enzimski-katalisana polimerizacija, fotohemijski-indukovana polimerizacija i druge metode [31].

Velike količine provodnog oblika PANI se dobijaju hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina u vodenoj sredini u prisustvu jake kiseline (gde je početna pH vrednost niža od 2) i amonijum peroksidisulfata (APS) koji se najčešće koristi kao oksidaciono sredstvo. Ovakvim načinom sinteze dobija se PANI sa linearnim

lancima u kojima su anilinske jedinice uglavnom povezane u para položaju, i koji pokazuje dobru provodljivost i granularnu morfologiju. Korišćenje APS vodi uvođenju dopantnih $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ anjona (A^-) u $\text{PANI}\cdot\text{HA}$ produkt. Najčešće se primenjuje molarni odnos APS/anilin 1,25 koji teorijski vodi dobijanju emeraldin soli. Peroksidisulfatni anjon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ je jedan od najjačih akceptora elektrona (redoks potencijal +2,0–2,1 V vs. NHE) odnosno jak oksidans, koji se u zavisnosti od prirode reduktanta ponaša kao jednoelektronsko (npr. $\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-}$, ili dvoelektronsko oksidaciono sredstvo (npr. $\text{Pb}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$) [32].

Oksidativna hemijska polimerizacija anilina je relativno jednostavna, izvodi se najčešće na sobnoj temperaturi, uključuje monomer anilin i oksidaciono sredstvo u odgovarajućem rastvaraču, najčešće vodi. Oksidaciono sredstvo oksiduje monomer anilina proizvodeći visoko reaktivne vrste kakvi su nitrenijum katjoni monomera koji iniciraju polimerizacioni proces, a zatim se formiraju dimeri, oligomeri i polimeri, odnosno PANI kao finalni proizvod. Brzina procesa polimerizacije zavisi od prirode oksidacionog sredstva, njegove koncentracije, pH na početku reakcije, kao i od temperature [32].

Oksidativnom intramolekulskom ciklizacijom razgranatih oligomera nastaju supstituisane fenazinske strukture, kakav je pseudomauvein [35, 36]. Prisustvo oligomera koji sadrže fenazinske strukture je povezano sa formiranjem PANI nanotuba [37].

Spektroskopskim studijama je potvrđeno da je inicijalni polimer potpuno oksidovani oblik pernigranilin soli zbog visoke oksidacione moći APS. Kada sav oksidans biva potrošen, preostali anilin u rastvoru redukuje pernigranilin u zelenu emeraldin so. Struktura i svojstva PANI, kao što su električna provodljivost, morfologija, stereoregularnost i druga su osetljiva na uslove polimerizacije, naročito pH [30].

Polimerni lanac PANI sadrži dispergovane funkcionalne grupe N heteroatoma koje mogu da učestvuju u vodoničnim vezama. Hemijska svojstva polimera u provodnom obliku određena su upravo postojanjem pozitivnog naelektrisanja

delokalizovanog duž kičme polimera u mnogo većem opsegu nego što je to slučaj sa klasičnim jono-izmenjivačima. Pozitivno naelektrisanje se nalazi u obliku radikal katjona. Zavisnost stanja u kom se polimer nalazi od pH vrednosti okruženja takođe utiče na njegova hemijska svojstva. Zbog prisustva kontra-jona u PANI se može odigravati jonska izmena, a razlike u odnosu na konvencionalne jono-izmenjivače se pripisuju delokalizaciji naelektrisanja kod PANI [33]. Zamenom kontra-jona u matrici PANI može se uticati na njegovu provodljivost i druga svojstva.

1.2.1 Sinteza i primena nanostrukturnog PANI

Predložene su hemijske i elektrohemijske sinteze PANI unutar kanala čvrstog templata kao što su membrane, zeoliti, anodni aluminijum oksid, tako da se može kontrolisati prečnik, dužina i orijentacija lanca. Problem predstavlja uklanjanje tvrdog templata pri čemu polimer može biti oštećen ili može praviti agregate nakon uklanjanja templata. Tipično, čvrsti se templat uvodi u rastvor anilina (ili se monomer uvodi iz gasne faze), a zatim se rastvor oksidansa dodaje za početak polimerizacije i polimer se deponuje unutar pora templata koji se može i ne mora ukloniti. PANI nanotube se mogu dobiti difuzijom anilina i APS iz dva dela ćelije razdvojene membranom, pri čemu se dobijaju nanotube u porama membrane [30].

Sinteze sa mekim templatom se zovu još i samoorganizujući metod, gde se polimerizacija dešava u prisustvu strukturno-dirigujućih molekula (površinski aktivne materije, nukleinske kiseline, tečni kristali, itd.) koji deluju kao templat za jednodimenzione nanomaterijale. Nastajanje jednodimenzionog nanostrukturnog PANI zavisi od reakcionih uslova (niže koncentracije anilina daju nanotube i nanovlakna, dok se pri višim koncentracijama anilina dobija granularni PANI; molarni odnos anilin/oksidant/templat itd.) [30].

Takođe, postoje i kombinovane, ali i metode sinteze bez templata (metoda opadajućeg pH, polimerizacije na granici faza, radiolitičke sinteze, reakcije brzog mešanja, sonohemijske i elektrohemijske sinteze)[31].

Raste interes za dobijanjem nanostrukturnih provodnih PANI jer se tako dobijaju poboljšana svojstva dispergovanja i obrade, kao i šire mogućnosti za primenu u poređenju sa granularnim PANI. Oksidativna polimerizacija anilina sa APS u vodenom rastvoru koja počinje u alkalnoj, neutralnoj ili blago kiseloj sredini na $\text{pH} > 4$ i završava se na $\text{pH} < 2$ (metod opadanja pH) je metod sinteze bez templata za dobijanje nanotuba PANI. Provodne PANI nanotube se mogu sintetisati hemijskom oksidativnom polimerizacijom u prisustvu različitih neorganskih kiselina [38], sulfo-kiselina [39-41], karboksilnih kiselina [42, 43], polimernih kiselina [44], sulfonovanih ugljeničnih nanotuba [45] i titanijum dioksida [46].

Interesantno je da se sve češće kao neorganski porozni nosači koriste zeoliti različitog tipa (FAU, MFI, MCM-41) za pripremu kompozita oksidacijom anilina u prisustvu zeolita.

1.2.2 Kompozitni materijali sa polianilinom i zeolitom

Provodni kompoziti tipa PANI/neorganski porozni nosač predstavljaju sisteme sa naprednim mehaničkim i hemijskim osobinama u poređenju sa čistim polimerom i širom mogućnošću primena.

U novije vreme raste interes za sintezom i karakterizacijom kompozita tipa polimer/zeolit jer se imaju u vidu poboljšane mehaničke i hemijske karakteristike kompozita u odnosu na čist polimer i šire mogućnosti za primenu u poređenju sa zeolitima. Treba imati u vidu je maksimalan sadržaj polimera u rezultujućem kompozitu ograničen dostupnim prostorom zeolitne komponente i da je za postizanje različitih karakteristika, od važnosti za dalju primenu, potrebno da sadržaj polimera bude najmanje 25 % ukupne mase [47]. Do sada su ispitivani različiti načini za sintezu ovakvih kompozita.

PANI/zeolit kompoziti su bili sintetisani/formirani oksidacijom anilina unutar pora zeolita (Y, HZ, HS, HY, MCM-41, 13X, ZSM-5) [47-51] i to hemijskom [52-57], elektrohemijskom polimerizacijom kojoj je prethodila jonska izmena anilinium

jonom u NaY zeolitu [58], zatim emulzionom [59] i enzimskom [60] oksidativnom polimerizacijom u prisustvu zeolita (MCM-41, 13X, β , FUYB, Y), pravljenjem čvrste smeše PANI praha sa zeolitima (Y, 13X, MCM41, LTA) [61, 62] kao i dodatkom zeolita (Zenith-N, LTN) u PANI disperziju [63, 64].

Ovako dobijeni hibridni materijali su predloženi za potencijalnu primenu kao senzori (za gasove ili pH) [55, 56, 61, 62], kao antiferomagnetni materijali [51], katode [63], za popravku epoksi smola [59] i poboljšanje termalnih karakteristika zeolita [52].

PANI je sintetisan unutar pora mordenita (jedinodimenzioni) i Y zeolita (trodimenzioni), difuzijom anilina iz heksana u pore zeolita sa različitim sadržajem mrežnih hidroksilnih grupa [48]. Anilin je interkaliran unutar zeolita, cirkonijum fosfata i cirkonijum arsenata, a zatim oksidovan sa APS [49]. Provodni filamenti PANI su pripremljeni u heksagonalnim kanalima MCM-41 zeolita čiji je prečnik iznosio 3 nm [50]. Sinteza PANI u prisustvu zeolita 13 X dala je kompozite sa masenim odnosom većim od 20 koji su pokazali antiferomagnetna svojstva [51].

Kompoziti PANI i zeolita (MFI, FAU, BEA, MOR i MCM-41) dobijeni su kao stabilne molekulske žice koje imaju potencijalnu primenu u dizajnu baterija i sistema za akumulaciju naelektrisanja [47]. Polianilin/ Fe_3O_4 nanokompozitni materijal može biti pripremljen korišćenjem vodonik-peroksida kao oksidansa [65]. Kompoziti ugljeničnih nanotuba i PANI su pripremljeni elektrohemijskom polimerizacijom i dobijeni kompozit je korišćen kao nosač za Pt-Ru katalizator u reakciji oksidacije metanola [66]. Nanostrukturni PANI je pripremljen elektrohemijskom polimerizacijom na elektrodi modifikovanoj višeslojnim polistiren slojem. Kao rezultat nanostrukturne morfologije, PANI filmovi pre i nakon uklanjanja polistirena ispoljavaju elektro-katalitičku aktivnost ka redukciji nitrita [67].

Prikazana je i mogućnost uklanjanja različitih toksičnih i ekotoksičnih supstanci iz vodenih rastvora korišćenjem PANI i njegovih kompozita. Ispitivan je kao

adsorbent za Cd(II) [68], Cu(II) [68], Cr(VI) [69], Pb(II) [70] i različite boje [70-73]. Kompoziti tipa PANI/huminska kiselina su ispitivani u uklanjanju Hg(II) [74], a za uklanjanje Cr(VI) je predložen kompozit PANI sa polietilen-glikolom [75] i silika-gelom [76]. PANI kompoziti su našli primenu u tretmanu otpadnih voda iz fabrike za proizvodnju hartije [77]. Za mikroekstrakciju u čvrstoj fazi polihlorovanih bifenila [78] i nekih organohlornih pesticida [79] iz vodenih uzoraka korišćene su PANI prevlake elektrohemijski deponovane na sondu od nerđajućeg čelika. Zatim su PANI sintetisani hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina sa APS u rastvoru H₂SO₄ [80] i HCl [81, 82] korišćeni kao adsorbenti za ekstrakciju u čvrstoj fazi hlorfenola i drugih fenolnih jedinjenja [80, 82], kao i nekoliko drugih vrsta pesticida kao što su fenoksi kiseline, triazini, uree, oksikarbamati i karbamati [81] iz vodenih rastvora.

Li i saradnici su predložili metod za mikroekstrakciju u čvrstoj fazi organohlornih pesticida baziran na sondi od nerđajućeg čelika presvučenoj filmom polianilina. Polimerna prevlaka je direktno elektrodeponovana na površinu sonde i korišćena za mikroekstrakciju iz vodenih rastvora organohlornih pesticida [79]. Polianilin je takođe korišćen kao ekstrakciona faza za uklanjanje polihlorovanih bifenila i poređen je učinak nano- i mikro-strukturnih prevlaka u smislu ekstrakcionog kapaciteta i vremena [78].

Predložen je kompozitni materijal tipa PANI/gvožđe oksid kao adsorbent za boju amido crna 10B [83]. Korišćeni su kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda su korišćeni za ispitivanje adsorpcione kinetike. Langmuir i Freundlich modeli izoterma su primenjeni u analizi adsorpcionih podataka. Adsorpcija se dešava putem kompleksiranja između amin, imin i hidroksil grupe kompozita i azo, hidroksil i sulfo grupe molekula boje.

Eksperimentalne studije o adsorpciji pesticida na ovakvim novim materijalima su od izuzetne važnosti, jer adsorpcija čini početni stupanj katalitičkog procesa. Do

sada nije bilo objavljenih studija posvećenih potencijalnoj primeni PANI i njegovih kompozita sa zeolitom za adsorpciju/oksidaciju herbicida u vodenim rastvorima.

1.3 Isparljiva organska jedinjenja

Isparljiva organska jedinjenja čine veliku klasu jedinjenja, visoke toksičnosti, koji su česti zagađivači vode i vazduha. Neka od jedinjenja iz ove grupe se prirodno nalaze u životnoj sredini dok druga nastaju u raznim industrijskim procesima i tako u velikoj meri dospevaju u podzemne i nadzemne vode. Ova jedinjenja imaju niske vrednosti tačke ključanja (od 50-100 °C do 240-260°C), napon pare iznad 0,1 mmHg, niske ili srednje rastvorljivosti i niske molekulske mase. Često ispitivana isparljiva organska jedinjenja su *n*-heksan, benzen, metil-benzen i etil-benzen [84, 85].

N-heksan se koristi za sintezu poliolefina, elastomera i farmaceutskih komponenti. U atmosferi se može razložiti, kao i benzen, metil-benzen i etil-benzen, u reakciji sa fotohemijски nastalim hidroksil-radikalima. U zemljištu ima visoku mobilnost, dok se u vodi ne adsorbuje na suspendovane čvrste supstance i sedimente te je rizik od bioakumulacije u rekama veliki. Komercijalno se benzen proizvodi u procesu dehidrogenacije cikloparafina, dehidroizomerizacije alkil ciklopentana i ciklizacije i dehidrogenacije parafina (primer je prevođenje heksana u benzen). Proizvodnja benzena i njegova upotreba u sintezi etil-benzena i stirena omogućava njegovo dospeće u životnu sredinu putem otpadnih voda. S obzirom da je rastvoran u vodi, iz atmosfere može biti uklonjen kišnicom. Usled visoke mobilnosti u zemljištu podleže biodegradaciji. Najveće količine toluena nastaju u katalitičkom reformingu komponenti benzina. Koristi se kao intermedijer u proizvodnji benzojeve kiseline, benzaldehida, benzena, eksploziva, boja i drugih organskih jedinjenja i tako dospeva u otpadne vode. Etil-benzen se dobija dehidrogenacijom naftalena i katalitičkom ciklizacijom i aromatizacijom, zatim alkilacijom benzena sa etilenom. Komercijalni način za dobijanje u prisustvu ZSM-5 katalizatora u procesu Mobil-Badger odigrava se u parnoj fazi. Koristi se kao intermedijer u proizvodnji stirena i sastojak goriva što dovodi do zagađenja vode, posebno podzemnih tokova [84].

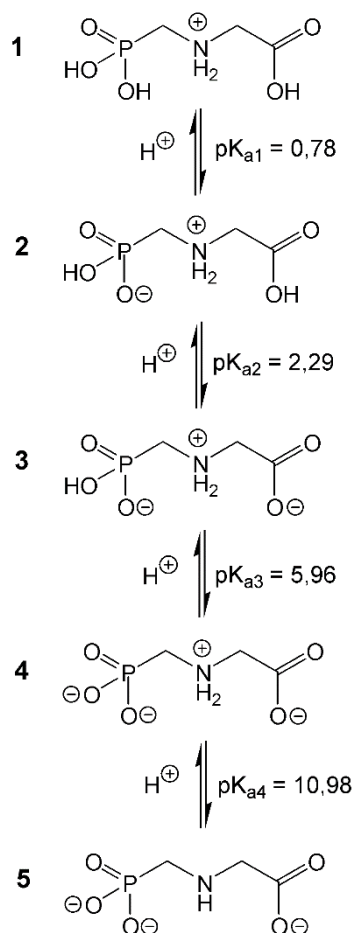
Postoji više metoda za uklanjanje isparljivih organskih jedinjenja koje uključuju fizičke, hemijske i biološke tretmane. S obzirom na složenu prirodu i različite strukture jedinjenja, opsežna su istraživanja u ovoj oblasti. Zeoliti i aktivni ugalj se najčešće koriste za adsorpciju isparljivih ugljovodonika [85]. S obzirom da je adsorpcija početni stupanj u potencijalnom katalitičkom uklanjanju ovih zagađivača, važno je analizirati uticaj fizičko-hemijskih svojstava adsorbenasa na adsorpciono i desorpciono ponašanje u prisustvu ispitivanih molekula.

1.4 Glifosat

Pesticidi su jedinjenja široko rasprostranjene upotrebe u raznim granama privrede i medicine za uništavanje štetnih biljaka i insekata, koji direktno ili indirektno ugrožavaju gajene vrste. S obzirom na namenu mogu biti: insekticidi, herbicidi, rodenticidi, fungicidi, algicidi i drugi. Prema hemijskoj strukturi, podela je na neorganske i organske, a mogu biti derivati različitih jedinjenja kao što su nitrofenoli, organofosfati, karbamati, soli bakra, sumpora itd.

Glifosat (N-(fosfonometil) glicin, $C_3H_8NO_5P$) je anjonski organofosforni herbicid niske molekulske mase ($M_r=169$) koji je izuzetno rastvoran u vodi (12 g/l). Kiselo-bazni oblici glifosata i odgovarajuće konstante disocijacije [86] su dati na slici 1-5. Izoelektrična tačka glifosata, pI, na kojoj se on nalazi u formi cviter jona (2) je 1,53, $pI = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$.

Ovaj neselektivni, sistemski herbicid, koji je derivat aminokiseline glicina, ima primenu u poljoprivrednoj proizvodnji zbog svog širokog spektra dejstva i relativno niske toksičnosti u poređenju sa drugim pesticidima [87]. Prema globalnom sistemu klasifikacije i označavanja hemikalija, glifosat je ipak označen kao toksičan za vodeni svet sa produženim posledicama dejstva [88]. Ispitivan je i genotoksični potencijal formulacije sa glifosatom (pod trgovačkim nazivom *Roundup*) na eritrocite vrste *Caiman latirostris* nakon izlaganja embriona pesticidu i pokazan je štetan uticaj na molekul DNK [89].



Slika 1-5. Kiselinsko-bazni oblici glifosata i odgovarajuće konstante ravnoteže [86].

Rizik od zagađenja nadzemnih i podzemnih voda sa glifosatom je nizak u homogenim, nestruktuiranim zemljištima bez makropora (npr. peskovita zemljišta), dok strukturna zemljišta, sa makroporama (gline), mogu nositi glifosat u drenažne sisteme [90]. Dugotrajna upotreba glifosata na šljunkovitim terenima takođe može da vodi zagađenju podzemnih voda što važi i za zemlju siromašnu oksidima [90]. Pronađeno je da koncentracija glifosata u nekim slučajevima prevazilazi maksimalni dozvoljeni nivo zagađenosti (700 µg/L)[91] koja je dozvoljena u vodi za piće prema ekološkim standardima SAD koji su manje rigorozni od Evropskog standarda (0,1 µg/L)[90]. Iako spada u nekancerogene i nisko-toksične pesticide, potrebno je utvrditi mogućnost njegovog uklanjanja iz vodenih sistema putem adsorpcije. U tom cilju se ispituju različiti nosači, kao što su

oksidi i gline, ali su od značaja i kompleksi koje glifosat može formirati sa katjonima u zemljištu što bi vodilo njegovoj inaktivaciji.

Proces uklanjanja glifosata iz vodenih rastvora uglavnom je baziran na adsorpciji u prisustvu različitih materijala. Ispitivana je adsorpcija na zemljištu [92, 93], oksidima gvožđa i aluminijuma [94, 95], humusu [96] i glini [93]. Takođe, objavljene su i studije o kompleksima koje glifosat formira sa dvovalentnim i trivalentnim katjonima, kao što su gvožđe, bakar, magnezijum i kalcijum [97, 98].

McConnell i Hossner su utvrdili da sa porastom pH vrednosti opada adsorpcija glifosata na smektitima, a nađeno je da je optimalna pH vrednost oko 2 [95]. Proučavano je i prisustvo pojedinih jona na površini katjonski zasićenih glina i pokazano da se glifosat vezuje putem jonske izmene [93].

Eksperimentalno je ispitivana adsorpcija glifosata na Ni_2AlNO_3 - i MgAl -slojevitim hidroksidima i predloženi su za njegovo uklanjanje [99, 100]. Dalja istraživanja su bila bazirana na upotrebi jona prelaznih metala. Mammy i Barriuso [101] su ispitivali adsorpciju glifosata na solima aluminijuma i silicijuma u prisustvu kadmijuma, i pokazano je da prisustvo ovog metala pospešuje adsorpciju. U slučaju adsorpcije na montmorilonitu, u prisustvu jona natrijuma, kalcijuma i gvožđa utvrđeno je da je interakcija gvožđa sa glifosatom važna za adsorpcioni proces [102]. Ispitivana je i adsorpcija na montmorilonitu i nontronitu [95], kao i u prisustvu kalcinisanih i nekalcinisanih formi hidrotalcita [103].

Predložen je model adsorpcije kompleksiranjem na površini getita [104] kao i efekat glifosata na adsorpciju cinka na getitu [105] i pokazano je da postoje dva dominantna kompleksa gde se fosfonatna grupa u glifosatu i aminometilfosfonskoj kiselini vezuje mono ili bidentatno za površinu oksida dok karboksilna i amino grupa ostaju nekoordinisane [106].

1.5 Adsorpcija ugljovodonika na zeolitima

Zeoliti ispoljavaju jedinstvene adsorpcione osobine, uglavnom zbog njihove površinske hemije. Površinu mreže, u suštini, čine atomi kiseonika dok se Si i Al nalaze zatvoreni u tetraedrima, te nisu potpuno izloženi i molekuli adsorbata im ne mogu lako pristupiti. Anjonski kiseonik je više polarizabilan i dominira Van der Waals-ovim interakcijama sa molekulima adsorbata. Neke od centara čine i katjoni koji se nalaze iznad površine oksida. Za molekule adsorbata sa permanentnim dipolima i kvadrupolima, interakcija sa ovim centrima obično dominira ukupnim interakcijama. Ovakva anjonska priroda zeolitske mreže i odgovarajući katjoni vezani za zeolitsku mrežu su jedinstveni za zeolite. Kako se katjoni i anjoni ne nalaze jedni blizu drugih, ispoljavaju se jaka električna polja i gradijent polja preko površine [2].

Ispitivanje difuzije, adsorpcije i desorpcije ugljovodonika na zeolitima predstavlja značajan zadatak i sa stanovišta fundamentalne nauke i industrijske primene. Brojne studije daju rezultate koji se tiču adsorpcije i katalitičke transformacije ugljovodonika na aktivnim centrima zeolita [1-23]. Benzen, toluen i etil-benzen predstavljaju najčešće ispitivane, isparljive, organske molekule. S obzirom da su toksični i relativno rastvorni u vodi, oni se mogu naći kao zagađivači u vodama, tako da je ispitivanje načina za njihovo uklanjanje iz smeša, pre nego pojedinačnih komponenti, od značaja za zaštitu životne sredine.

Mnogo radova uključuje teorijske ili eksperimentalne studije o adsorpciji na zeolitima, kao početnom stupnju katalitičkog procesa, koje se tiču alifatičnih ili pomenutih, aromatičnih molekula kao što su *n*-heksan [11, 107-109], benzen [110-112], metil-benzen [110, 112, 113] i etil-benzen [112, 114]. Kinetički dijametar ovih zagađivača je uporediv sa veličinom kanala u ZSM-5 zeolitu.

Pokazano je da je u slučaju zeolita tipa MOR niske specifične površine, kristalna struktura presudna za adsorpciju, dok u slučaju FAU zeolita visoke specifične površine, ona zavisi od zapremine mezopora [115]. Potpuno uklanjanje ovih

zagađivača bi podrazumevalo njihovu kompletnu oksidaciju do ugljen-dioksida i vode [116].

Analizirane su adsorpcione izoterme metil-benzena i etil-benzena na aktivnom uglju i X zeolitu. Količina adsorbovanog etil-benzena je bila niža na 25 °C nego na 40 °C na ispitivanim adsorbentima, dok je kod metil-benzena situacija bila obrnuta. Pokazano je da su konformacioni efekti u slučaju etil-benzena presudni za njegovo adsorpciono ponašanje [117].

Metod izbora za ispitivanje adsorpcionog sistema je temperaturski-programirana desorpcija (TPD) zbog svoje jednostavnosti i pouzdanosti u prikupljanju informacija o aktivnim centrima na adsorbentu. Predložen je metod ravnotežne TPD za ispitivanje adsorpcije *n*-heksana u mikroporama zeolita [108]. TPD studije o adsorpciji *n*-heksana i *n*-heptana na zeolitima NaX, Y i ZSM-5 (sa Na⁺ ili H⁺ kao van-mrežnim katjonima) pokazale su jedan desorpcioni pik za Y i dva pika u slučaju ZSM-5 zeolita, što ukazuje na postojanje jednog ili dva tipa centara za adsorpciju [109].

Nađena su dva energetska doprinosa sorpciji benzena, toluena i p-ksilena na zeolitima ZSM-5 i silikalit-1 korišćenjem termogravimetrijske analize i IC spektroskopije. Jedan predstavlja nespecifičnu interakciju sa zidovima pora, dok drugi potiče od specifične, direktne interakcije sa Brønsted -ovim kiselim SiOHAl grupama. Iako se pokazalo da je doprinos nespecifičnih interakcija deset puta veći od direktnih, ipak je i taj manji udeo dovoljan da odredi interakciju aromatičnih molekula sa adsorpcionim centrima na presecima kanala koji sadrže SiOHAl, pri niskim pokrivenostima površine. Na većim pokrivenostima, dolazi do adsorpcije na centrima bez vezujućih hidroksil grupa i molekuli se uređuju u geometrijski povoljne sorpcione strukture [110].

FTIC-TPD metodologija se pokazala efikasnom za in situ analizu adsorbovanih molekula na zeolitima jer omogućava uvid u adsorbovano stanje molekula adsorbata u procesu ne-izotermne adsorpcije. Metoda je isprobana na primeru tri

molekula adsorbata – benzena, toluena i etil-benzena na zeolitima HZSM-5 i H β [112].

Ispitivana je interakcija aromatičnih ugljovodonika (toluena, p-ksilena, i naftalena) sa adsorpcionim centrima na MCM-41 zeolitu, Sve snimljene TPD krive su se sastojale od jednog asimetričnog pika, sa ramenom na visokim temperaturama, što ukazuje na prisustvo jakih aktivnih centara na adsorbentu, posebno za naftalen [118].

TPD toluena sa masenim spektrometrom kao detektorom je primenjena na različite zeolite i termodinamičkom analizom desorpcionih podataka je utvrđeno da se jedan molekul toluena adsorbuje na jedan Na⁺ katjon u slučaju adsorpcije na zeolitima tipa MFI i BEA. Toplota adsorpcije se kretala u rasporedu MOR > MFI > BEA > FAU tip zeolita. Pokazano je da adsorpcija toluena na katjonska mesta određena prirodom jonski-izmenjivog centra da privlači elektrone, kao i jačinom kiselih Brønsted-ovih centara na H-zeolitu [113].

Adsorpcija i desorpcija benzena na H-ZSM-5 zeolitu je ispitivana istovremeno FTIC-TPD merenjima. Potvrđeno je da postoje dva tipa centara za adsorpciju benzena: Brønsted-ovi i ne-Brønsted-ovi centri (u centru šupljina na preseku kanala zeolita). Brønsted-ovi centri se prvi popunjavaju i nisu pronađeni dokazi o formiranju klastera i interakciji molekula benzena na oba tipa centara [119]. TPD metoda je korišćena za određivanje površinske heterogenosti i može se ustanoviti afinitet adsorbenta ka polarnim ili nepolarnim adsorbatima, gde je organofilna adsorpcija kod MCM-41 zeolita pripisana heterogenosti površine [120].

Sve više radova se bavi tretmanom otpadnih voda, a poznato je da voda može da blokira aktivne centre za adsorpciju i katalizu, stoga se eksperimentalne studije uglavnom sprovode na dehidratiranim uzorcima. Ipak, kompetitivna adsorpcija vode i ugljovodonika, kao i adsorpcija ugljovodonika na hidratiranim uzorcima je od velikog značaja u mnogim reakcionim sistemima. Osim što mogu da redukuju

katalitičku aktivnost, uloga molekula vode je važna i u reakcijama oksidacije organskih molekula u vodenim rastvorima.

Adsorpcija i katalitička razgradnja zagađivača na aktiviranim zeolitima je opsežno ispitivana, ali je malo pažnje posvećeno njihovoj adsorpciji na hidratizanim zeolitima. Uloga molekula vode se pokazala važnom u reakcijama oksidacije organskih molekula u vodenim rastvorima [121, 122]. Adsorpcija vode i ugljovodonika, kao i adsorpcija ugljovodonika na hidratizanim uzorcima je ispitivana u različitim reakcionim sistemima. Meren je uticaj male količine prisutne vode na adsorpciona svojstva alkana i olefina u NaX zeolitu. Pokazano je da voda smanjuje adsorpcioni kapacitet, posebno pri niskim koncentracijama adsorbata [123]. Korišćenjem TPD metode sa detektorom termalne provodljivosti i kvadrupolnim masenim spektrometrom su ispitivana desorpciona svojstva sistema nakon koadsorpcije metanola i vode na NaZSM-5 zeolitu. Pokazana je značajna interakcija između dva molekula dok najjače centere okupiraju molekuli metanola i da čak i mali dodatak metanola vodi uklanjanju prethodno adsorbovane vode [124].

Primenom TPD metode u kombinaciji sa masenim spektrometrom je pokazano da molekuli *n*-heksana mogu da uđu u pore potpuno hidratisanog HZSM-5 zeolita i jonski-izmenjenih (Cu, Fe, Mn)ZSM-5 zeolita [125-127]. Afinitet za adsorpciju *n*-heksana pokazuju i dehidratizani i hidratizani ZSM-5 zeoliti, pri čemu se veće količine adsorbuju na jonski-izmenjenim uzorcima nego na polaznom zeolitu. Količina *n*-heksana adsorbovanog na hidratisanom ZSM-5 zeolitu je manja u poređenju sa dehidratizanim, dok je energija interakcije bila sličnih vrednosti [127]. TPD/MS spektri *n*-heksana su snimani u opsegu 50–300 °C, u slučaju delimično i potpuno hidratizanih uzoraka i nađena je dvo-stepena desorpcija *n*-heksana i simultana desorpcija vode i *n*-heksana u istom opsegu temperatura [125].

1.6 Oksidacioni procesi za razgradnju zagađivača

Manje od 0,1 % hemijskih jedinjenja koja se koriste kao pesticidi dospeva do vrsta kojima su namenjeni, tako da više od 99,9 % pesticida dospeva do životne sredine i zagađuje zemljište, vodu i atmosferu i nepoznato je kako se i da li taj ostatak kompletno razgrađuje. Jedan od problema je i pražnjenje i čišćenje skladišta glifosata, jer se neodgovarajućim postupcima zagađuju podzemne i nadzemne vode [128]. Otpadne vode načešće sadrže veoma visoke koncentracije pesticida (reda mg/l) dok su u vodotokovima te koncentracije reda $\mu\text{g/l}$. Iz tog razloga se drugačiji tretmani primenjuje za remedijaciju zagađenih voda, ali se očekuje da će samo kombinacija fizičkih i hemijskih metoda za uklanjanje pesticida dati dobre rezultate. Upravo zato što fizičkim metodama za uklanjanje samo vezujemo pesticide koji zahtevaju dalje uništavanje nakon adsorpcije, dok se kod hemijskih metoda javlja problem nekompletnog uklanjanja ili neželjenih produkata [129].

Hemijska oksidacija predstavlja jednu od ključnih tehnologija za uklanjanje pesticida u širokom opsegu koncentracija i primenjuju se različiti oksidanti kao što su hlor, hlor-dioksid, kalijum permanganat, ozon i vodonik-peroksid. Ipak, hemijski oksidanti, sami po sebi nisu dovoljni za razgradnju zagađivača i zato se kombinuju sa solima gvožđa, poluprovodnicima i/ili ultraljubičastim (Ulj) zračenjem da bi se dobili veoma aktivni hidroksil-radikali. Ovakvi procesi predstavljaju napredne oksidacione tehnologije i široko su rasprostranjeni u tretmanu zagađivača.

Katalitički procesi sa vodonik-peroksidom kao oksidansom mogu biti homogeni i heterogeni, gde se kao potencijalni katalizatori ispituju čvrsta jedinjenja gvožđa za primenu u Fentonovim sistemima [9, 130]. Eksperimenti su pokazali da su katalizator u čvrstoj fazi i koloidni feri-hidroksid katalitički aktivni u razlaganju vodonik-peroksida u prisustvu Fe_2O_3 [131].

Fenton reakcijom se naziva sistem za katalisanu razgradnju vodonik-peroksida kojom dolazi do stvaranja hidroksil-radikala u prisustvu gvožđa ili nekih drugih

jona kao što su Cu^+ , Ti^{3+} , Cr^+ , Co^{2+} [132] koji se označavaju kao procesi slični Fenton sistemu.

Nastajanje hidroksil radikala i njegove dalje reakcije u Fenton procesu uključuju složen sistem lančanih reakcija [129]. Prvi korak predstavlja inicijacija koja uključuje učešće protona i data je jednačinom 1-2:



Reakcije koje uključuju hidroksil-radikale dalje nastavljaju da oksiduju različite organske vrste pri čemu dolazi do stvaranja radikalskih vrsta organskih molekula ($\text{R}\cdot$) koje mogu biti dalje oksidovane peroksidom ili kiseonikom. U tim reakcijama nastaju hidroksil- ili peroksil- radikali:



Reakcije mogu voditi mineralizaciji organskih jedinjenja u ugljen-dioksid, vodu i neorganske jone, dok hidroksil-radikali u međusobnim interakcijama mogu dati vodonik-peroksid ili reagovati sa peroksidom i dati vodu i hidroperoksil-radikale. Moguća je i dimerizacija organskih radikala.

Feri jon sa peroksidom može reagovati na sledeći način:



Fero hidroperoksil jon (Fe-OOH^{2+}) se razlaže u hidroperoksil radikal i fero jon:



Reakcije predstavljene jednačinama 1-4 i 1-5 se označavaju kao procesi slični Fenton sistemu. Hidroperoksil-radikali mogu da reaguju sa fero i feri jonima:



Organski radikali, $\text{R}\cdot$, mogu biti oksidovani feri jonima ili redukovani fero jonima:



Reakcija označena jednačinom 1-8 obnavlja fero jon i završava katalitički ciklus.

Fenton reakcija se koristi za tretman zagađenih voda i razgradnju fenola, formaldehida, benzena, metil- i etil-benzena, ksilena, pesticida, itd. [133].

Homogeni sistem ima nedostatke, kao što su: ograničen opseg pH vrednosti na kojima reakcija može da teče, nastajanje otpadnog mulja sa gvožđem koji se teško uklanja i deaktivacija katalizatora kompleksiranjem sa komponentama kao što je fosfatni jon [9]. Iz tih razloga je važno ispitivati heterogene sisteme koji bi imali sličnu ili istu aktivnost, a gde bi katalizator mogao da se regeneriše i ukloni iz sistema za prečišćavanje.

FeZSM-5 zeolit je pokazao uporedivu aktivnost kao i homogen Fenton sistem [9, 10, 134]. Među potencijalnim Fenton heterogenim katalizatorima u tretmanu otpadnih voda, po svojim svojstvima, ističu se zeoliti sa gvožđem u obliku mrežnog ili vanmrežnog katjona [9, 10]. Katalitička oksidacija zagađivača može dati produkte koji su manje toksični nego polazna supstanca, kao u slučaju benzena [135] ili više toksični, što je slučaj sa etil-benzenom [136].

Pokazano je da visoko reaktivne vrste nastaju prenosom elektrona na granici faza Fe^0 -čestice gvožđe oksida i aktivne su u razlaganju vodonik-peroksida i redukciji dihromata i boje indigo karmin [137]. Ispitivani su elektrostatički efekti na brzinu oksidacije organskih jedinjenja (mravlja kiselina, 2-hlorfenol i nitrobenzen) u sistemima sa hidroksil-radikalima dobijenim katalisanim razlaganjem peroksida u prisustvu gvožđe oksida [138]. Helirajući sorbenti imobilisani na makroporozne metakrilat matrikse su sintetisani i zasićeni jonima Co(II) , Cu(II) i Fe(II) . Pokazali su se kao aktivni katalizatori u razgradnji peroksida i razlaganju policikličnih aromatičnih ugljovodonika [139].

Pokazano je da fotokatalitička aktivnost HZSM-5 zeolita potiče od izolovanih tetraedarski koordinisanih Fe-okso vrsta prisutnih u zeolitskoj mreži. Nastajanje takvih vrsta je uslovljeno hemijskim sastavom zeolita i načinom sinteze, što može da objasni razliku u fotoaktivnosti različitih HZSM-5 i jonski-izmenjenih FeZSM-5 zeolita [140].

Modifikacijom poliakrilo-nitril vlakana tretmanom sa hidrazinom i hidroksilaminom je moguće dobiti aktivan katalizator za razgradnju vodonik-peroksida. Uvedene funkcionalne grupe služe kao helati za jone Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Cu^{2+} i katalizatori su se pokazali aktivnim u realnom sistemu za oksidaciju otpadnih voda nakon bojenja tkanine [141]. Ispitivana je mogućnost korišćenja modifikovanog elektro-procesa sličnog Fenton sistemu za razgradnju glifosata u prisustvu Mn^{2+} jona [142].

Huston i Pignatello su pokazali smanjenje od 35% u analizi sadržaja ugljenika nakon 2 h foto-Fenton tretmanom u rastvoru glifosata koncentracije 34 mg/l [128]. Ispitivani su uticaji početne koncentracije vodonik-peroksida, početne pH vrednosti i brzine ozračivanja u foto-Fenton sistemu za razlaganje glifosata u vodi. Vrednosti početne koncentracije glifosata 0,30-0,45 mM (50-75 ppm) su od značaja za životnu sredinu jer su to prosečne vrednosti koje se nalaze u otpadnim vodama posle ispiranja skladišta pesticida. Nađeno je da je optimalan molarni odnos

H₂O₂/glifosat između 7,3 i 19,7. Unutar ovog opsega, konverzija glifosata nakon 5 h je iznosila 70 % [143].

Fotokatalitičko razlaganje u prisustvu TiO₂ imobilisanog na silika gelu je predloženo za razlaganje glifosata, pri čemu je značajnu ulogu igrala njegova adsorpcija na katalizatoru [144]. U slučaju fotokatalitičkog razlaganja na TiO₂ pokazana je veća efikasnost razlaganja u baznoj sredini, ali nije utvrđena adsorpcija u uslovima reakcije bez izlaganja sistema ULj zračenju [145]. Fotokatalitičko razlaganje u ferioksalatnom sistemu zavisi od početne koncentracije glifosata i odnosa feri jon/glifosat. Na kiselim pH vredostima u opsegu 3,5-5,0 se postiže veća efikasnost u oslobađanju ortofosfata (do 60 %) dok ta efikasnost pada na pH=6,0 (42 %). Kompleksiranje glifosata sa feri jonima povećava apsorpciju svetlosti i omogućava njegovu razgradnju u direktnom procesu fotolize. Hidroksil-radikali izazivaju cepanje C-N veze čime nastaje aminometilfosfonska kiselina i C-P veze čime nastaje sarkozin [146].

Razlaganje glifosata je uočeno u prisustvu mangan oksida, ali i u rastvoru MnCl₂. Pokazana je pospešena oksidacija Mn²⁺ jona, i u rastvoru i na inertnoj površini, u prisustvu glifosata što ukazuje da se oksidativno razlaganje glifosata dešava nakon spontanog oksidovanja mangana u prisustvu kiseonika [121].

2 Cilj teze

Veliki broj zagađivača, njihove različite strukture i potreba za uklanjanjem iz životne sredine zahtevaju istraživačke pristupe u kojima se traže mogućnosti za njihovu transformaciju u krajnje produkte oksidacije - ugljen-dioksid i vodu. Jedan od mogućih pristupa je uklanjanje adsorpcijom na adsorbentima sa velikim adsorpcionim kapacitetom, dok drugi predstavlja katalitička reakcija potpune oksidacije.

Cilj ove teze je da se ispituju adsorpciona svojstva Fe-modifikovanih zeolita, koji istovremeno mogu da budu adsorbenti visokog adsorpcionog kapaciteta i katalizatori u oksidacionim procesima. Zeolit HZSM-5 je izabran u ovoj tezi zbog svoje stabilnosti, dobrih adsorpcionih i katalitičkih svojstava. Modifikacija zeolita sa gvožđem je izvedena sa namerom da se na zeolitu sa kiselim centrima naprave i mononuklearni redoks centri sa minimalnom količinom gvožđa, kao netoksičnog elementa. Pri niskom stepenu izmene, izmenjen će biti mali deo kiselih centara i biće omogućena bifunkcionalnost aktivnih centara ka redoks i kiselinsko-baznim interakcijama.

Osim zeolita, važno je ispitati da li se adsorpciona i katalitička svojstva ovih sistema poboljšavaju njihovom ugradnjom u različite kompozitne materijale. Očekuje se da će nanokompoziti poroznih alumosilikatnih materijala sa organskim polimerima dovesti do poboljšanja adsorpcionih kapaciteta i oksidativnih sposobnosti.

Iz navedenih razloga, cilj ovog rada je da se sintetišu modifikovani zeoliti sa kiselim i izolovanim centrima gvožđa i da se, zatim, iskoriste kao osnova za sintezu nanokompozita sa polianilinom, koji ima više kiselinsko-baznih i redoks oblika i koji, takođe, u ovaj sistem unosi poboljšanje adsorpcionih i katalitičkih svojstava. Osnovni zeolit, HZSM-5 i sintetisani, Fe-modifikovani zeoliti, polianilini i njihovi kompoziti će biti ispitivani u procesima za uklanjanje niza karakterističnih zagađivača. Ispitivana će biti isparljiva organska jedinjenja i glifosat, nov genotoksični herbicid baziran na glicinu, jer se očekuje njegova olakšana oksidabilnost usled niske molekulske mase.

3 Materijali, metode karakterizacije i uslovi merenja

3.1 Materijali

3.1.1 Priprema jonski-izmenjenih FeZSM-5 zeolita

FeZSM-5 zeoliti su dobijeni procedurom jonske izmene HZSM-5 zeolita [$\text{H}_6(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{Al}_6\text{Si}_{90}\text{O}_{192})$, Zeolyst International, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$]. U svim eksperimentima je 2 g HZSM-5 zeolita suspendovano u 0,2 l vodenog rastvora soli gvožđa: Fe(III)nitrata (0,01 M, Merck), Fe(III)citrata (0,003 M, Sigma-Aldrich) i Fe(II)oksalata (0,003 M, Fluka), uz mešanje 24 h na sobnoj temperaturi. Nakon toga su uzorci procedeni, isprani dejonizovanom vodom i osušeni preko noći na 110 °C. Oznake ovako dobijenih uzoraka su FeZSM/N, FeZSM/C i FeZSM/O, gde Fe označava vanmrežni katjon, ZSM tip zeolita, dok se N, C i O odnose na rastvore nitrata, citrata i oksalata, tim redosledom. Svi reagensi korišćeni u eksperimentima su bili *p.a.* stepena čistoće.

FeZSM-5 zeolit koji je korišćen za sinteze kompozita PANI/FeZSM-5 dobijen je metodom izmene iz razblaženog rastvora Fe(III)citrata: 20 g zeolita suspendovano je u zapremini od 2 l rastvora Fe(III)citrata (0,0003 M) i izmena je vršena u trajanju od 15 dana nakon čega je uzorak proceden, ispran i sušen na 110 °C.

3.1.2 Sinteza PANI i kompozita PANI sa ZSM-5 i FeZSM-5

Anilin (*p.a.* Centrohem) je destilovan pod sniženim pritiskom i skladišten na sobnoj temperaturi u atmosferi argona. APS (*p.a.* Centrohem) i HZSM-5 (Zeolyst International, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$, $S_{\text{BET}} = 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) su korišćeni u nabavnom obliku.

Sinteze u vodi, bez dodate kiseline. Tipična procedura za sintezu nanokompozita PANI/zeolit [147] oksidativnom polimerizacijom anilina pomoću APS bez dodatka kiseline je: HZSM-5/FeZSM-5 (1,86 g) dispergovan je u 40 ml vode, a zatim je dodat anilin (1,86 g; 0,02 mol) i destilovana voda do ukupne zapremine od 50 ml. Suspenzija je mešana 10 min, a zatim je 50 ml vodenog rastvora APS (5,7 g; 0,025 mol) dodato u suspenziju zeolita i anilina (maseni odnos 1/1) uz konstantno mešanje. Vreme reakcije polimerizacije je iznosilo 2 h pri temperaturi od 23 °C. Rezultujući kompozit je proceden i ispran sa 0,005 M H_2SO_4 , a zatim osušen na

vakuumu na 60 °C u trajanju od 3h. Sintetisani su kompoziti sa različitim masenim odnosima HZSM-5 zeolita i anilina (1, 5 i 10) i FeZSM-5 zeolita i anilina (1 i 5), i uzorci nose oznake PZ1/1, PZ1/5, i PZ1/10, dok uzorci sa gvožđem nose oznake PFeZ1/1 i PFeZ1/5, tim redosledom. U svakom eksperimentu je molarni odnos anilina i APS bio 1:1,25 i količina zeolita 1,86 g. Kao referentni uzorak sintetisan je i PANI bez dodatka zeolita, istom metodom. Vrednosti pH za početne suspenzije zeolit/anilin su bile 5,5; 5,4 i 5,1 za eksperimente sa masenim odnosom HZSM-5/anilin=1, 5 i 10, dok su za eksperimente sa masenim odnosom FeZSM-5/anilin=1 i 5 bile 8,72 i 8,80, tim redosledom. Vreme polimerizacije je podešeno tako da bi krajnji pH suspenzije bio 1,3 - 1,9 tj. $t_{pol} = 2$ h za čist PANI i PZ1/1, $t_{pol} = 24$ h za PZ1/5 i $t_{pol} = 48$ h za PZ1/10. U slučaju kompozita sa gvožđem, krajnji pH suspenzije je bio 0,7-1,8, a $t_{pol} = 45$ min za PFeZ1/1 i $t_{pol} = 24$ h za PFeZ1/5.

Sinteze iz vodenog rastvora sumporne kiseline. Da bi se ispitao uticaj procedure pripreme na adsorpciona svojstva sintetisanih materijala, PANI i PANI/ZSM-5 kompoziti su sintetisani i hemijskom oksidativnom polimerizacijom anilina u vodenom rastvoru jake kiseline, H_2SO_4 . Suspenzija zeolita HZSM (1,86 g) i anilina (1,86 g; 0,02 mol) je pripremljena u 0,2 M H_2SO_4 u ukupnoj zapremini od 50 ml. Suspenzija je mešana 10 min, a zatim je dodato 50 ml vodenog rastvora APS (5,7 g; 0,025 mol) u suspenziju zeolita i anilina uz konstantno mešanje. Vreme reakcije polimerizacije je iznosilo 20 min (kada je krajnje pH = 1) pri temperaturi od 23 °C. Rezultujući kompozit (označen kao PZ1/1S, maseni odnos HZSM-5/anilin je 1) je proceden i ispran sa 0,005 M H_2SO_4 , a zatim osušen na vakuumu na 60 °C u trajanju od 3h. Vrednost pH za početnu suspenziju ZSM-5/anilin/ H_2SO_4 /APS je bila 3,1. Kao referentni uzorak sintetisan je i PANI/S bez dodatka zeolita, istom metodom u rastvoru 0,2 M H_2SO_4 . Vrednost pH za početnu suspenziju anilin/ H_2SO_4 /APS je bila 4,13. Identičnom procedurom su napravljeni kompoziti PFeZ1/1S i PFeZ1/5S, sa odgovarajućim početnim masenim odnosom FeZSM-5/anilin od 1/1 i 1/5, tim redosledom. Vrednosti pH za početne suspenzije FeZSM-5/anilin/ H_2SO_4 /APS su bile 2,4 i 1,3, za kompozite sa masenim odnosom zeolit/anilin = 1 i 5, tim redosledom. Vreme polimerizacije je podešeno tako da bi krajnji pH suspenzije bio 0,5-0,8 tj. $t_{pol} = 25$ min za PFeZ1/1S i PFeZ1/5S.

Deo svakog od uzoraka je tretiran sa 5 % NH_4OH u višku u vremenu od 3h da bi se preveo u deprotonovani (bazni) oblik, pri čemu je nakon tretmana sledilo ispiranje sa 5 % NH_4OH i sušenje na vakuumu na 60 °C u trajanju od 3h. Uzorci koji su prevedeni u deprotonovane oblike nose sufiks *d* u imenu.

3.2 Karakterizacija

Sadržaj gvožđa u FeZSM-5 zeolitima je određen metodom atomske apsorpcione spektroskopije na instrumentu Varian Spectra AA55, posle tretiranja uzoraka sa HClO_4 .

Elementarna mikroanaliza (C, H, N i S) je izvedena na uređaju Elemental Analyzer Vario EL III (Elementar).

Sadržaj Al, Si i Fe u uzorcima zeolita FeZSM-5 i kompozita PANI-FeZSM-5: određen metodom induktivno spregnute plazme-optičke emisije spektrometrije (IKP-OES) na instrumentu Thermo Scientific iCAP 6500 Duo spektrometru. Emisione linije su bile: Al (394,4 nm i 396,1 nm), Fe (239,5 nm i 259,9 nm), Si (212,4 nm i 288,1 nm). Uzorci su pre analize razoreni mikrotalasnom digestijom (ETHOS 1 Advanced Microwave Digestion System, Milestone) sa HPR-1000/10S rotorom. Uzorci su razgrađeni u dva koraka: prvi korak je uključivao upotrebu 2 ml 96 % H_2SO_4 , i program mikrotalasne digestije je bio 5 min zagrevanja do 150 °C, a snaga 1100 W. Drugi korak je uključivao upotrebu 2 ml 65 % HNO_3 , 1 ml 40 % HF i 2 ml 85 % H_3PO_4 , i program mikrotalasne digestije je bio 10 min zagrevanja do 210 °C i 15 min na 210 °C, a snaga 1100 W.

Vrste gvožđa koje se nalaze u uzorcima zeolita su ispitivane korišćenjem ULj/Vid difuzno-refleksione spektrometrije (ULj/Vid-DRS) na Perkin Elmer Lambda 35 spektrometru. Uzorci su ispitivani u praškastom obliku, a BaSO_4 je korišćen kao standard. Da bi bila omogućena detekcija pojedinih vrsta gvožđa, izvršena je dekonvolucija eksperimentalno dobijenih spektara.

Ispitivana je morfologija PANI, PANI/ZSM-5 i PANI/FeZSM-5 kompozita skanirajućom elektronskom mikroskopijom na instrumentima (SEM) JEOL JSM-6610LV opremljenom sa spektrometrom X-zračenja (EDS), JEOL JSM-6460 LV i

JOEL JSM-6390LV, a za prevlačenje uzoraka slojem zlata korišćen je Leica EM SCD005 sputter coater. Transmisiona elektronska mikroskopija je rađena na instrumentu Tecnai G2 Spirit (FEI, Brno, Češka republika)

Termogravimetrijska analiza je rađena na uređaju SDT 2960 (TA Instruments) u atmosferi vazduha (35 ml/min) pri brzini grejanja 10 K/min.

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom analizom (FTIC) uzoraka prahova dispregovanih u KBr i presovanih u pastile je urađena u opsegu talasnih brojeva od 4000–400 cm^{-1} sa 64 snimka po spektru i rezolucijom od 2 cm^{-1} korišćenjem Nicolet 6700 FTIC spektrometra (Thermo Scientific).

Ramanski spektri su snimljeni na DXR Raman spektrometru (Thermo Scientific) koji je opremljen sa Olympus optical mikroskopom i CCD detektorom, uz ekscitaciju diodnim laserom talasne dužine 532 nm. Praškasti uzorci su postavljeni na X-Y automatizovan nosač uzorka. Laserski snop je fokusiran na uzorak objektivom uvećanja 50 $\times$. Rasejan snop zračenja je analiziran spektrografom sa rešetkama od 900 i 1800 ureza po milimetru.

ULj/Vid apsorpcioni spektri uzoraka u N-metil-2-pirolidonu (NMP) su snimljeni u oblasti talasnih dužina 300–800 nm na instrumentu BECMAN DU-600 i Cintra 10e spektrofotometru.

Difrakcija X-zračenja (XRD) na sobnoj temperaturi rađena je na instrumentu Philips PW-1710 korišćenjem Cu K α zračenja ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), pri naponu od 40 kV i jačini struje od 30 mA. Difrakcioni podaci su sakupljani u opsegu 3–70 $^{\circ} 2\theta$ sa korakom od 0,02 $^{\circ}$ i vremenom zadržke od 0,5–0,75 s za HZSM-5 i FeZSM-5 zeolite, zatim sa korakom od 0,05 $^{\circ}$ i vremenom zadržke od 12 s za polianiline, PANI/ZSM-5 i PANI/FeZSM-5 kompozite.

Za merenje provodljivost su uzorci, prethodno osušeni na vakuumu na 60 $^{\circ}\text{C}$, presovani u tablete pod pritiskom od 124 MPa na hidrauličnoj presi. Provodljivost je merena na mostu Wayne Kerr Universal Bridge B 224 pri fiksnoj frekvenciji od 1 kHz.

EPR spektri čvrstih uzoraka su snimani na sobnoj temperaturi na spektrometru Varian E104-A i analizirani korišćenjem programa EW software (Scientific Software).

Adsorpcija anilina na zeolitu HZSM-5 je rađena na spektrometru GBC Cintra 10e. Zeolit HZSM-5 (200 mg) je dispergovan u 20 ml vodenog rastvora anilina i rezultujuća suspenzija je ostavljena 1 h da se uravnoteži. Nakon centrifugiranja je praćeno smanjenje koncentracije anilina na talasnoj dužini apsorpcionog maksimuma od 280 nm.

Adsorpciono-desorpcione izoterme za PANI, ZSM-5 i PANI/ZSM-5 kompozite za N₂ sorpciju su snimane na 77 K na instrumentu Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan. Pre adsorpcije, uzorci su degazirani na vakumu, na sobnoj temperaturi u periodu od 1h, a zatim 16 h na 383 K. Rezultujuće izoterme su analizirane u programu ADP Version 5.13 Thermo Electron. Određene su vrednosti koje se odnose na ukupnu zapreminu pora (V_{uk}) i specifičnu površinu (S_{BET}) korišćenjem Gurevitsch-ovog pravila na relativnom pritisku od $p/p_0 = 0,98$ (p i p_0 su ravnotežni i saturacioni pritisci azota na temperaturi adsorpcije) i prema Brunauer, Emmet i Teller (BET) metodi iz linearnog dela adsorpcione izoterme. Dubinin–Radushkevich (DR) jednačina je primenjena na adsorpcione izoterme za azot da bi se dobila zapremina mikropora (V_{mik-DR}), dok je zapremina mezopora određena po Dollimore i Heal (DH) metodi [6].

Specifična zapremina pora ispitivanih uzoraka u obliku tableta je određena metodom Hg porozimetrije, korišćenjem uređaja Porosimeter 2000 Carlo Erba, opremljenog Milestone 100 softverskim paketom. Operativni opseg pritisaka instrumenta omogućava određivanje zapremine pora sa dijametrom između 7,5 - 15000 nm.

3.3 Analiza adsorpcionih svojstava sintetisanih materijala

3.3.1 Adsorpcija/desorpcija vode i ugljovodonika na FeZSM-5 zeolitima

Pre adsorpcije, uzorci FeZSM-5 zeolita su prethodno zagrevani u vakuumu na 400 °C u trajanju od 1 h. Zatim su tako aktivirani uzorci držani u kontaktu sa vodenom parom na sobnoj temperaturi u trajanju od 6 h.

Da bi se ustanovila adsorbovana količina vode, uzorci su analizirani termogravimetrijski u temperaturskom osegu 30 – 800 °C korišćenjem diferencijalno-skanirajućeg kalorimetra sa termogravimetrijskim analizatorom (TG-DSC 111, Setaram). Uzorci su zagrevani u protoku helijuma (30 ml/min) brzinom od 5 °C/min. Hidratirani uzorci su zatim izloženi odgovarajućem parcijalnom pritisku ispitivanih ugljovodonika na sobnoj temperaturi u periodu od 24 h, nakon čega su podvrgnuti TPD/MS eksperimentima.

Temperaturski-programirana desorpcija *n*-heksana, benzena, metil- i etil-benzena urađena je na diferencijalno-skanirajućem kalorimetru (Setaram) opremljenom sa spektrometrom masa (MS, Thermostar, Pfeiffer) kao detektorom. Praćeni su svi fragmenti masa od značaja za ispitivane ugljovodonike. Desorpciona procedura je podrazumevala ispiranje uzorka u protoku helijuma (30 ml/min) i trajanju od 30 min na 25 °C, a zatim linearno zagrevanje od 25 do 400 °C brzinom od 10 K/min. Svi dobijeni TPD profili su normirani po gramu uzorka. Dekonvolucija snimljenih profila je izvedena u programu PeakFit dok je nelinearna separacija pikova i njihova analiza izvedena korišćenjem Gausovih profila i koeficijentom korelacije koje je bio veći od 0,99 za svaki profil.

3.3.2 Adsorpcione izoterme glifosata na PANI i PANI/HZSM-5 kompozitima

Osnovni rastvor je pripremljen rastvaranjem glifosata u vodi tako da je dobijena koncentracija od 4 g/l (sekundarni standard glifosata - 95,8 %, Galenika a.d.), dok su standardni, radni rastvori pripremljeni razblaživanjem osnovnog. Za potrebe određivanja adsorpcionih izoterma, suspenzije sa 5 ml standardnog rastvora glifosata (koncentracija u opsegu 0,1 – 4,0 g/l) i 50 mg PANI ili PANI/HZSM-5 kompozita je reagovala 2 h. Isti eksperimentalni uslovi su primenjeni i u slučaju

različitih perioda za postizanje ravnoteže (1, 2, 3 i 4 h) i time je utvrđeno da se adsorpciona ravnoteža postiže za period od 2 h. Suspenzije su, zatim, centrifugirane na 13400 obr/min (Minispin, Eppendorf), filtrirane kroz 0,45 µm Phenex najlonske filtere, a količina glifosata preostala nakon adsorpcije određivana je tečnom hromatografijom visokih performansi (HPLC). Adsorbovana količina glifosata je računata iz razlike između dodate količine na početku i ravnotežne izmerene količine. Adsorpciona svojstva početnog zeolita HZSM-5 su takođe ispitana istom metodom.

3.3.2.1 HPLC metoda

Hromatografski sistem Bischoff se sastoji od pumpe HPLC Compact Pump Model 2250 i opremljen je sa LC-CaDI 22-14 upravljačkim sistemom, injektorom i degazatorom Gastorr TG-14 Degasser. Sistem i podatke kontroliše MacDAcq integrisani program. Stacionarna faza je kolona Partisil SAX (Whatman, Inc), 250 × 4,6 mm, prečnika čestica 10 µm. Određivanje glifosata je izvedeno injektovanjem 50 µl rastvora u hromatograf i detekcijom eluirane komponente na talasnoj dužini od 200 nm na detektoru UV/VIS Lambda 1010. Eluentna faza se sastojala od izokratske smeše fosfatni pufer/metanol (96:4, u zapreminskom odnosu; pH=1,9) pri brzini protoka od 2 ml/min. Svi rastvarači i analiti za HPLC su filtrirani kroz 0,45 µm najlonske membranske filtere (Phenex). U svim eksperimentima je korišćena voda iz sistema za prečišćavanje Milli-Q (Millipore).

3.4 Katalitičko razlaganje metilen-plavog, metil-benzena, etil-benzena i glifosata na sintetisanim materijalima u prisustvu H₂O₂

Kod katalitičkih testova razlaganja vodonik-peroksida i oksidacije metilen-plavog u prisustvu FeZSM-5 zeolita, reakcione smeše su kontinualno mešane na vazduhu, pri temperaturi od 23 °C. U slučaju razlaganja H₂O₂, reakciona smeša se sastojala od 0,1 ml 30 % rastvora H₂O₂ (p.a., Fluka), 10 ml destilovane vode i 50 mg katalizatora. Koncentracija peroksida je praćena merenjem apsorbanције C₄K₂O₉Ti·2H₂O kompleksa sa peroksidom na talasnoj dužini maksimuma apsorbanције od 392 nm, na spektrofotometru GBC Cintra 10e. Eksperimenti oksidacije metilen-plavog rađeni su na pH = 3,5, za koju je utvrđeno da je

optimalna [10]. Reakciona smeša u sudu od 100 ml sastojala se od 18 ml boje (0,6 g/l), 10 ml destilovane vode, 50 mg katalizatora i 2 ml 30% H_2O_2 . Koncentracija metilen-plavog praćena je merenjem apsorpcije na talasnoj dužini maksimuma apsorbanije od 663 nm.

Ukupni sadržaj ugljenika pre i nakon reakcije oksidacije MB i EB u prisustvu FeZSM-5 zeolita je ispitivana na instrumentu TOC combustion /nondispersive IC gas analyzer-Shimadzu 5050. Reakciona suspenzija se sastojala od vodenog rastvora MB (80 mg/l) ili EB (92 mg/l), 2 ml H_2O_2 (30 %) i katalizatora u ukupnoj zapremini od 30 ml, dok je vreme reakcije bilo 24 h. Početne koncentracije su odabrane tako da sadržaj ugljenika odgovara količini prisutnoj u reakciji oksidacije metilen-plavog.

Eksperimenti razlaganja glifosata oksidacijom u prisustvu H_2O_2 izvedeni su na 23 °C. Reakciona smeša se sastojala od 100 mg uzorka (polianilina i kompozita PANI/FeZSM-5 sintetisanih u vodi i rastvoru kiseline, kao i njihovih deprotonovanih oblika), 20 ml rastvora glifosata (1 g/l) i 120 μl H_2O_2 (30 %, Fluka), pri čemu molarni odnos glifosata i peroksida je podešen u opsegu optimalnih vrednosti nađenih u literaturi [143]. Reakcija je praćena u vremenu od 4 h i alikvoti reakcione smeše su centrifugirani i filtrirani kroz membranske filtere, dok je koncentracija glifosata ispitivana metodom HPLC.

4 Rezultati i diskusija

4.1 Karakterizacija FeZSM-5 zeolita

4.1.1 Sadržaj gvožđa u FeZSM-5 zeolitima

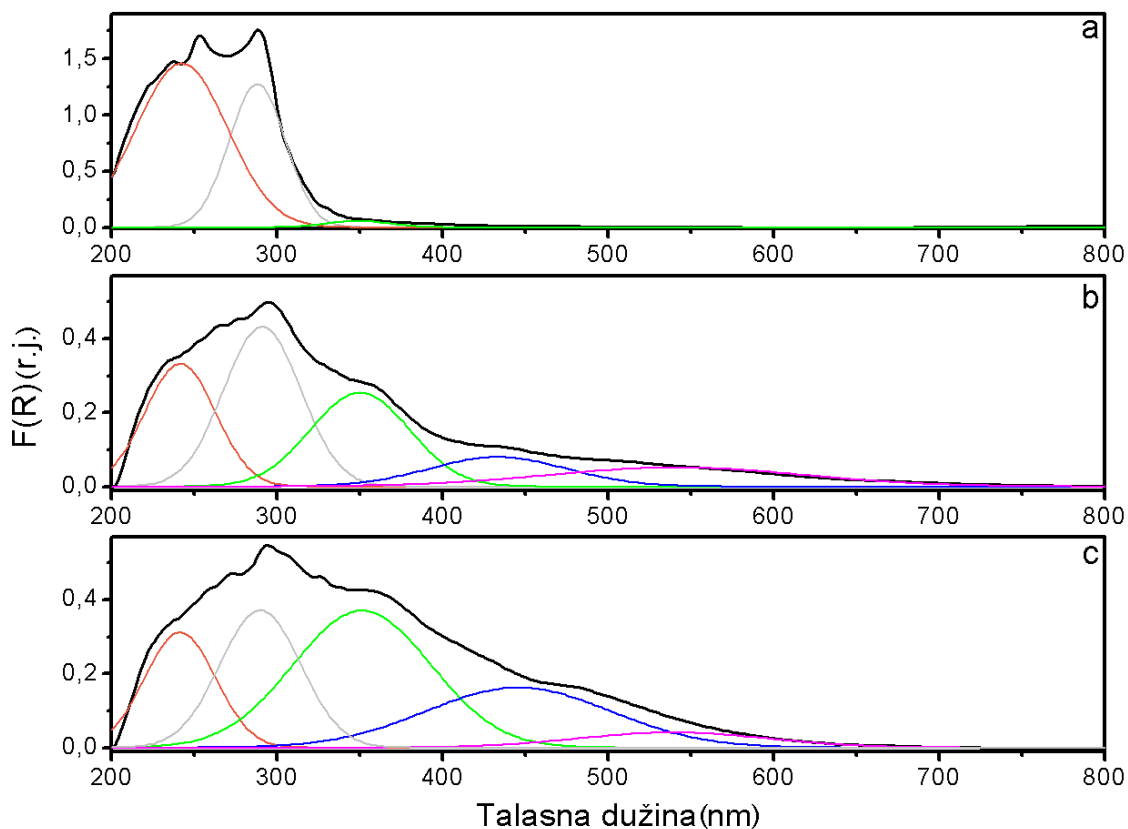
Razblaženi rastvori soli gvožđa su iskorišćeni za postizanje niskog stepena izmene bez stvaranja različitih neaktivnih vrsta gvožđa. U tabeli 4-1 se nalaze kvantitativni podaci o količinama gvožđa koje su postignute jonskom izmenom pripremljenih uzoraka. Može se videti da su svi uzorci nižeg stepena izmene od maksimalno mogućeg i da je postignut nivo izmene za sve uzorke niži od 0,5 % mase.

Tabela 4-1. Sadržaj Fe u uzorcima HZSM-5 i FeZSM-5 zeolita.

uzorak	HZSM	FeZSM/C	FeZSM/O	FeZSM/N
Postupak jonske izmene	-	Fe(III)citrat $3 \cdot 10^{-3}$ M	Fe(II)oksalat $3 \cdot 10^{-3}$ M	Fe(III)nitrat $1 \cdot 10^{-2}$ M
Fe (maseni %)	0,02	0,16	0,15	0,37

4.1.2 ULj/Vid difuzno refleksiona spektroskopija

ULj/Vid difuzno refleksiona spektrometrija je korišćena za prikupljanje podataka o oksidacionim stanjima gvožđa u ispitivanim uzorcima i rezultati su prikazani na slici 4-1. Dobijeni spektri su razloženi na trake koje se mogu pripisati različitim vrstama gvožđa. U slučaju zeolita izmenjenih sa gvožđem, predloženi su razni načini asignacije traka u spektru. Trake između 200 i 300 nm se pripisuju prenosu naelektrisanja $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}$, potiče od izolovanih Fe^{3+} vrsta, bilo da su one tetraedarski koordinisane u zeolitskoj mreži ili imaju višu koordinaciju (pet ili šest liganada). Tačna pozicija traka se može razlikovati i zavisi od Si/Al odnosa i obima jonske izmene. Na primer, trake koje se nalaze na ~ 220 nm i ~ 285 nm su nađene u slučaju FeZSM-5 (Si/Al = 14, sadržaj Fe = 0,2 % mase) dok su crveni pomeraji uočeni za rastući sadržaj gvožđa u istom zeolitu [148] i za rastući broj kiseoničnih liganada [149]. Prema podacima iz literature, trake prenosa naelektrisanja između 300 i 400 nm se pripisuju oktaedarski koordinisanom gvožđu u malim oligomernim Fe_xO_y klasterima, dok trake iznad 450 nm potiču od većih Fe_2O_3 čestica [21, 148-152].



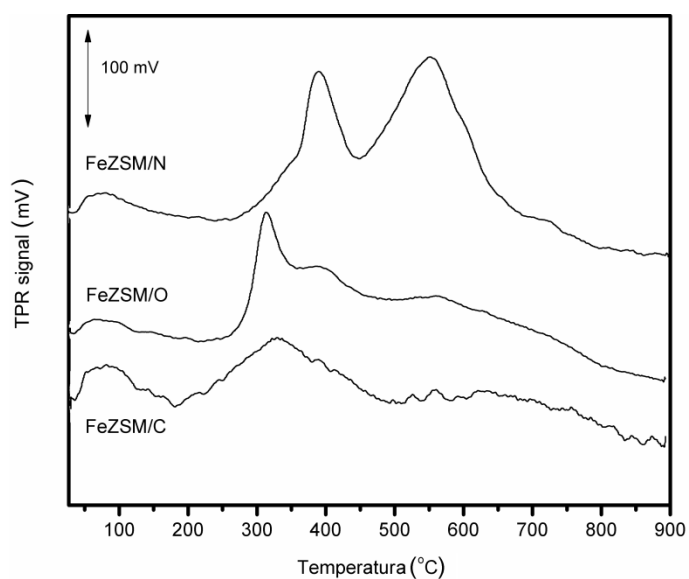
Slika 4-1. Razloženi ULj/Vid-DRS spektri hidratiranih uzoraka a) FeZSM/O, b) FeZSM/C i c) FeZSM/N.

Spektri prikazani na slici 4-1 pokazuju da je postupak jonske izmene od velikog značaja za oksidaciono stanje vrsta gvožđa u strukturi ZSM-5 zeolita. U slučaju uzorka FeZSM/O se može uočiti izuzetno nizak udeo spektralnih traka u opsegu 300 – 450 nm, što pokazuje da najveći broj vrsta gvožđa zapravo predstavljaju izolovani, dispergovani joni. Zatim, ako se pogleda rezultat za uzorak pripremljen u rastvoru Fe(III)citrata, može se uočiti sličan nivo izmene gvožđem, ali prisustvo traka u spektralnom opsegu od 200 do 800 nm ukazuje na najverovatnije prisustvo svih pomenutih vrsta gvožđa (izolovane, dimerne, oligomerne i čestice gvožđe oksida). Takođe, može se primetiti da je u slučaju izmene sa Fe(III)nitratom, prisustvo oligomernih i velikih čestica oksida više izraženo nego kod uzorka FeZSM/C, dok je njihova raspodela izrazito drugačija nego što je to slučaj sa uzorcima FeZSM/O i FeZSM/C. Ovi rezultati su u saglasnosti sa činjenicom da je kod FeZSM/N postignut obim izmene više nego dva puta veći od sadržaja gvožđa kod FeZSM/O i FeZSM/C. Prisustvo velikih čestica koje sadrže gvožđe u uzorku FeZSM/N može se posmatrati kao posledica veće koncentracije rastvora

Fe(III)nitrata (u poređenju sa citratnim i oksalatnim solima) koja je korišćena u postupku jonske izmene, a u skladu je sa literaturnim podacima [153]. Može se zaključiti da jonska-izmena u prisustvu kompleksa gvožđa daje uzorke niskog stepena izmene sa velikim udelom izolovanih centara gvožđa, posebno u slučaju uzorka FeZSM/O.

4.1.3 Temperaturski-programirana redukcija

Prisustvo različitih vrsta gvožđa u ispitivanim uzorcima je takođe potvrđeno TPR rezultatima. Normirani TPR spektri ispitivanih materijala su prikazani na slici 4-2 i pokazuju obim utroška vodonika u funkciji temperature.



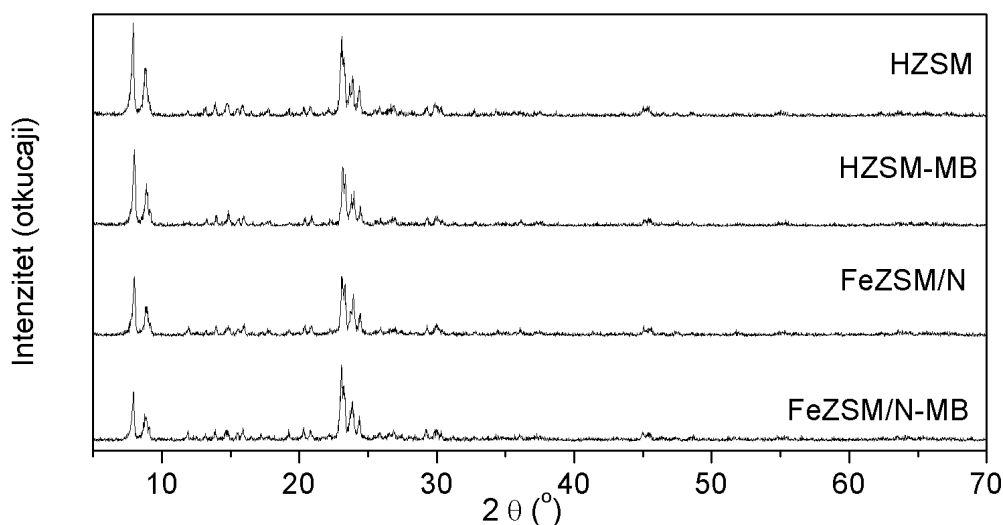
Slika 4-2. TPR profili ispitivanih uzoraka.

Može se videti sa slike 4-2 da je dostupnost različitih vrsta gvožđa za vodonik drugačija za različite uzorke. U saglasnosti sa literaturnim podacima, redukcija feri jona u FeZSM/N se dešava u opsegu od 250 - 800 °C [11, 26], i to sa dva izražena maksimuma na pozicijama 390 °C i 550 °C. Joni gvožđa zauzimaju α , β ili γ centre u strukturi ZSM-5, pri čemu se α centri smatraju najviše dostupnim za redukciju [154]. Iako je prihvaćeno stanovište da deo gvožđa koji okupira α centre raste sa porastom ukupnog sadržaja gvožđa, može se videti na slici 4-2 da su redukcijske trake smeštene na oko 310 °C prisutne u TPR profilima uzoraka FeZSM/C i FeZSM/O, iako je kod njih postignut relativno nizak stepen izmene. Sa druge

strane, iako ova dva uzorka imaju sličan sadržaj gvožđa, TPR rezultati pokazuju nisku reducibilnost gvožđa (nisku dostupnost centara za vodonik) u uzorku FeZSM/C. Ovakav rezultat je u saglasnosti sa nalazima ULj/Vid-DRS metode koja je pokazala prisustvo polimernih vrsta gvožđa u FeZSM/C zeolitu.

4.1.4 Difrakcija X – zračenja

Difraktogrami HZSM-5 i FeZSM/N uzoraka sa adsorbovanom vodom i metil-benzenom su prikazani na slici 4-3. Procedura jonske izmene nije uticala na strukturu zeolita u slučaju uzorka sa najvećim sadržajem gvožđa, FeZSM/N. Takođe, nije došlo do narušavanja strukture uzoraka zeolita prilikom adsorpcije metil-benzena na hidratisanim uzorcima.



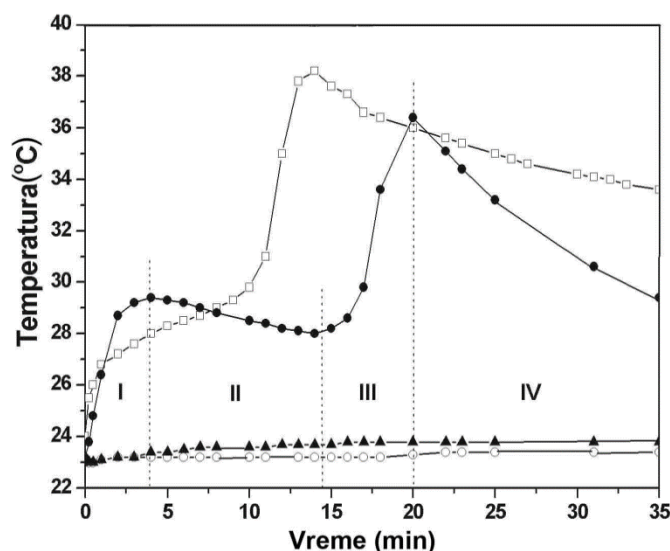
Slika 4-3. Difraktogrami HZSM-5 i FeZSM/N uzoraka sa adsorbovanom vodom i metil-benzenom (MB).

4.2 Sinteza i karakterizacija kompozita PANI/ZSM-5 i PANI/FeZSM-5

4.2.1 Tok polimerizacije anilina u vodi i sumpornoj kiselini u prisustvu zeolita HZSM-5 i FeZSM-5: sinteze kompozita PANI/ZSM-5 i PANI/FeZSM-5

Tok polimerizacije anilina, bez i sa dodatim ZSM-5, u vodi. Oksidativna polimerizacija anilina sa APS u vodenoj suspenziji zeolita bez dodate kiseline predstavlja egzoterman proces (slika 4-4). Termohemija ove reakcije oksidacije u velikoj meri zavisi od masenog odnosa zeolit/anilin. Sinteza PZ1/1 protiče u dva egzotermna stupnja razdvojena periodom u kome se sistem lagano hladi (tzv.

atermalni period), što je slično temperaturskoj krivoj koja odgovara oksidaciji anilina u vodi bez dodatog zeolita [37, 43], ali se odvija manjom brzinom. Smanjenje brzine polimerizacije anilina sa dodatkom zeolita je u vezi sa smanjenjem koncentracije molekula anilina u suspenziji zeolita zbog delimične adsorpcije anilina na HZSM-5 zeolitu. U početnoj fazi, na pH > 4, koja je praćena ubrzanim porastom temperature, dešava se brza oligomerizacija anilina u reakciji sa peroksidisulfatom (stupanj I, slika 4-4).

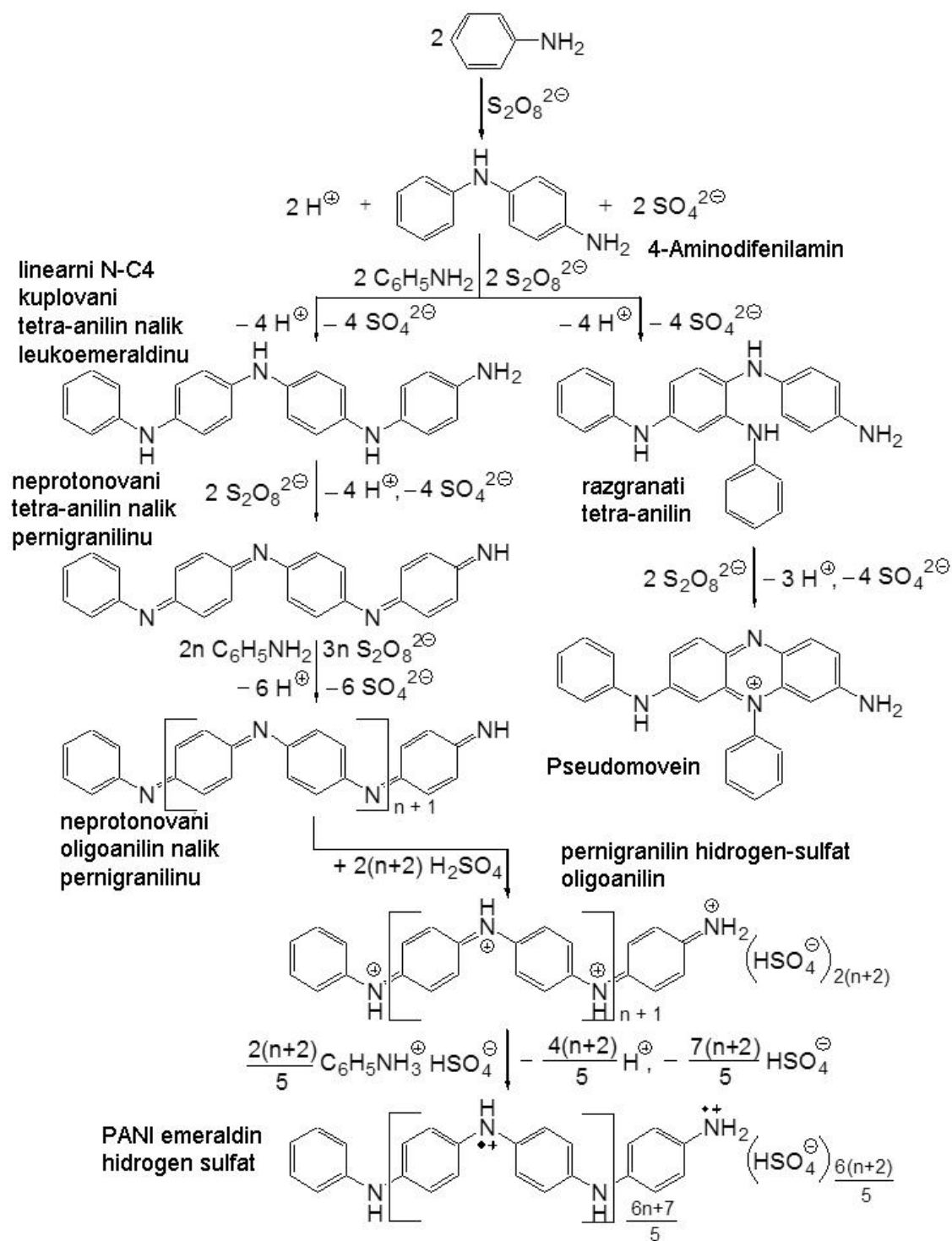


Slika 4-4. Temperaturske promene tokom oksidacije anilina (0,2 M) sa APS (0,25 M) u vodi: bez dodatog zeolita HZSM-5 (□), i tokom sinteze PZ1/1 (●), PZ1/5 (▲) i PZ1/10 (○) kompozita. Faze I-IV odgovaraju toku polimerizacije anilina u prisustvu zeolita (sintezi PZ1/1).

Kiselost reakcione smeše kontinualno raste zbog nastajanja sumporne kiseline kao nusprodukta [37, 43]. Nastaju linearni, N-C4 kuplovani oligomeri anilina niske molekulske mase (4-aminodifenilamin, itd.), kao i razgranati oligoanilini (slika 4-5) [35-37, 155, 156]. Intramolekulska oksidativna ciklizacija razgranatih oligomera anilina niske molekulske mase sa peroksidisulfatom vodi stvaranju supstituisanih fenazina (pseudomovein, itd., slika 4-5) [35-37, 155, 156]. S obzirom da se koncentracija peroksidisulfata kao jakog oksidansa ubrzano smanjuje, mehanizam polimerizacije postaje zasnovan na redoks reakcijama oligoanilina u oblicima sličnim neprotonovanom nigranilinu $[(-C_6H_4N=C_6H_4=N-)]_{3n}(C_6H_4NH)_{2n-}]$ i pernigranilinu $[(-C_6H_4N=C_6H_4=N-)]_n$ (slabi oksidansi) sa anilinom i njegovim

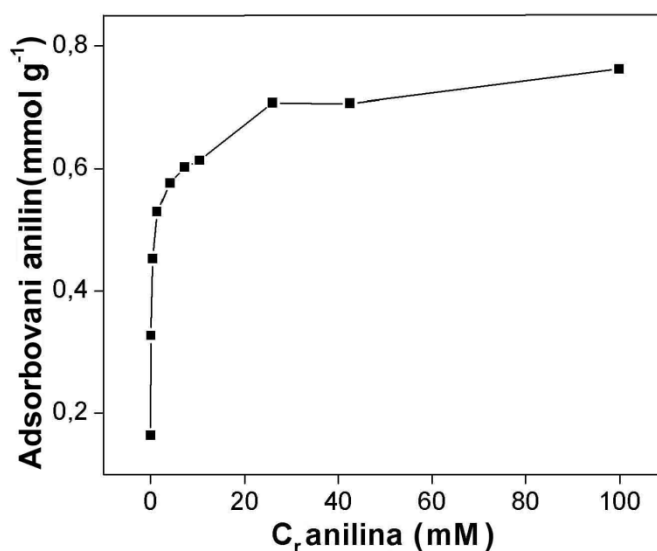
oligomerima niske molekulske mase u redukovanim oblicima sličnim protoemeraldinu $[(-C_6H_4NC_6H_4N-)_n(C_6H_4NH)_{6n-}]$ i leukoemeraldinu $[-(C_6H_4NH)_n-]$ (stupanj II, slike 4-4 i 4-5).

Tokom atermalne faze polimerizacije anilina, kiselost polako raste do $pH=2,5$ i anilinijski katjon ($pK_a=4,6$) postaje dominantna vrsta u odnosu na neprotonovane molekule anilina. Protonovanje oligoanilina sličnih pernigranilin oblicima, dovodi do značajnog porasta u njihovoj oksidacionoj snazi i rastvorljivosti i poklapa se sa ubrzanjem polimerizacije anilina na $pH < 2,5$ (stupanj III, slika 4-4). U ovoj fazi polimerizacije, sulfatni joni (pK_{a2} sumporne kiseline je ≈ 2) takođe postaju protonovani i time se pospešuje proces razdvajanja naelektrisanja u oligoanilinima i PANI, oba u obliku emeraldin soli, tj. nastaje delokalizovani polaronski oblik [36, 156]. Protonovani oligoanilini slični pernigranilinu $[(-C_6H_4NH^+=C_6H_4NH^+)_n]$ dalje reaguju sa preostalim anilinijskim katjonima i redukovanim segmentima delimično oksidovanih oligoanilina putem ravnotežnog redoks procesa, što vodi stvaranju dužih PANI lanaca u obliku emeraldin soli (PANI hidrogensulfat) sa dominantnim N-C4 kuplovanjem između anilin-jedinica (slika 4-5). Nakon što se postigne maksimum u porastu temperature, reakcioni sistem se hladi (tzv. postpolimerizacioni period, stupanj IV, slika 4-4). Sintaza kompozita PZ1/5 i PZ1/10 se odvija sa sporim porastom temperature reakcione smeše (slika 4-4), slično oksidativnoj polimerizaciji anilina u vodenom rastvoru kiseline na $pH < 2$ [43, 155], gde su anilinijski katjoni, koji su značajno manje oksidabilni, prisutni u većoj meri nego molekuli anilina [155].



Slika 4-5. Mehanizam oksidativne polimerizacije anilina sa APS u vodenoj suspenziji zeolita HZSM-5, pri masenom odnosu zeolit/anilin = 1.

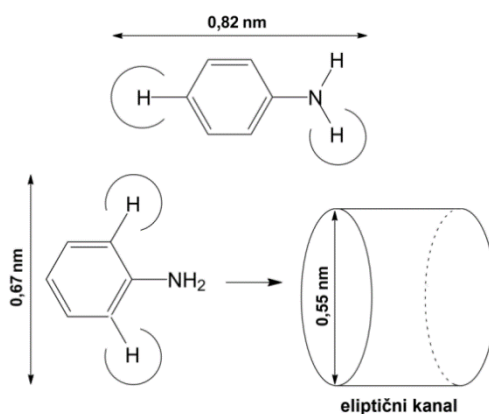
Ova činjenica se može objasniti adsorpcijom anilina tokom sinteza PZ1/5 (0,04 M → 0,026 M; 34,4% anilina je adsorbovano) i PZ1/10 (0,02 M → 0,008 M; 59,0% anilina je adsorbovano), koja je efikasnija od adsorpcije anilina tokom sinteze PZ1/1 (0,2 M → 0,184 M; 8,1% anilina je adsorbovano). Pošto su adsorbovani molekuli anilina protonovani na zeolitu $\text{HZSM-5} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) + \text{ZSM-5}$ sledi da je odnos $([\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+_{(\text{ads})}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+_{(\text{aq})}]) / [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2_{(\text{aq})}]$ na početku sinteza PZ1/5 i PZ1/10 mnogo veći nego odgovarajući početni odnos $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+_{(\text{aq})}] / [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2_{(\text{aq})}]$ u masi vodene suspenzije na šta ukazuju početne pH vrednosti reakcionih smeša. Važno je naglasiti da je uprkos većoj lokalnoj koncentraciji anilina na granici faza HZSM-5/voda brzina polimerizacije adsorbovanog anilina usporena jer se molekuli anilina adsorpcijom prevode u anilinium jon koji se teže oksiduje. Takođe je važno naglasiti da se površina zeolita menja iz hidrofilne u hidrofobnu zbog adsorpcije anilina preko amino grupe (hidrofobni benzenovi prstenovi anilina ostaju usmereni ka vodenoj sredini), što anilin čini manje dostupnim za napad hidrofilnog peroksidisulfat anjona.



Slika 4-6. Adsorpciona izoterma anilina na HZSM-5 zeolitu (C_r označava ravnotežnu koncentraciju anilina u rastvoru nakon centrifugiranja vodene suspenzije).

Izoterme za adsorpciju anilina na HZSM-5 zeolitu su dobijene pomoću ULj/Vid spektrofotometrije i prikazane su na slici 4-32. Veličina molekula anilina u najstabilnijoj konformaciji u vodenom rastvoru (slika 4-7) određena je MNDO-

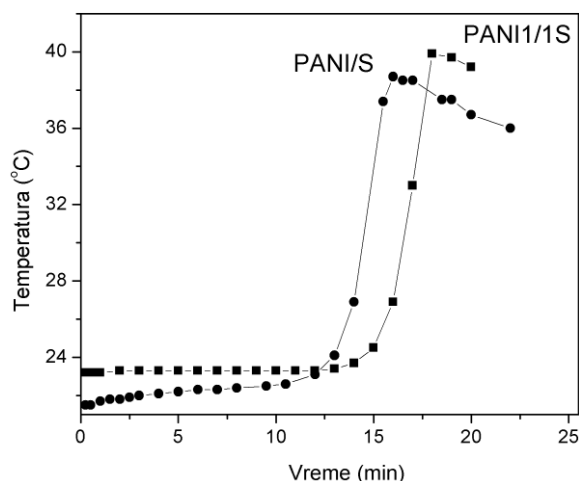
PM3/COSMO semiempirijskim kvantno hemijskim metodom [35, 36, 41, 155, 157, 158] i ukazuje na složen proces adsorpcije/difuzije anilina u kanalima zeolitske mreže. Kompresija molekula anilina do veličine koja odgovara prečniku kanala zeolita je moguća samo kada je on orijentisan na način prikazan na slici 4-7 [159], [cik-cak kanali ($0,54 \times 0,56$ nm) i eliptični, pravi kanali ($0,51 \times 0,55$ nm)][160]. Pošto je kompresija (konformaciona promena iz najstabilnije u nestabilnu/uvijenu konformaciju) molekula anilina endotermni proces, može se pretpostaviti da se anilin na početku adsorbuje na spoljašnoj površini zeolita, a zatim se adsorpcija dešava u zeolitskim kanalima ZSM-5 zeolita.



Slika 4-7. Veličina molekula anilina u vodenoj sredini određena MNDO-PM3/COSMO semiempirijskim kvantno-hemijskim metodom u poređenju sa veličinom kanala zeolita HZSM-5. Korišćena vrednost Van der Waals-ovog radijusa vodonikovog atoma je 0,12 nm.

Tok polimerizacije anilina, bez i sa dodatim ZSM-5, u rastvoru sumporne kiseline. Zbog potrebe poređenja adsorpcionog ponašanja različitih tipova polianilina (sintetisanih pod različitim uslovima i usled toga različite strukture, morfologije i drugih svojstava) i njihovog uticaja na svojstva kompozita sa ZSM-5 zeolitima, sintetisani su i PANI i PANI/ZSM-kompoziti u prisustvu rastvora sumporne kiseline, a temperaturske promene prilikom oksidacije anilina u sintezi kompozita PZ1/1S, kao i u slučaju sinteze PANI/S (bez zeolita) date su na slici 4-8. Indukcioni period kod PANI/S, koji je izazvan nižom oksidabilnošću anilinium jona u poređenju sa molekulom anilina je praćen brzim, egzotermnim stupnjem polimerizacije, koji vodi nastajanju standardnog, provodnog, tankog filma PANI na kristalnoj površini zeolita. Oblik temperaturskog profila je sličan u slučaju

kompozita PZ1/1S, sa malim povećanjem indukcionog perioda za ≈ 3 minuta u odnosu na sintezu bez zeolita (slika 4-8).

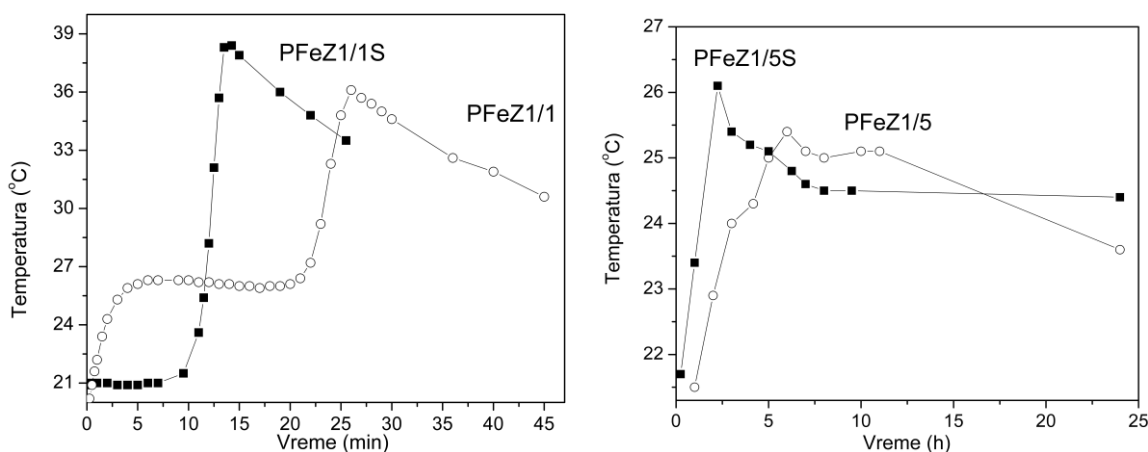


Slika 4-8. Temperaturske promene prilikom oksidacije anilina u slučaju sinteze kompozita PZ1/1S i polianilina PANI/S sintetisanih u rastvoru sumporne kiseline.

Tok polimerizacije anilina u prisustvu FeZSM-5, u vodi i u rastvoru sumporne kiseline. Na slici 4-9 prikazani su temperaturski profili za sinteze kompozita PANI/FeZSM-5 u vodi i sumpornoj kiselini. Temperaturski profil sinteze kompozita PFeZ1/1 u vodi (slika 4-9 levo) pokazuje dva egzotermna skoka, slično krivoj za sintezu PZ1/1 u vodi (slika 4-4). Dodatak gvožđa je u maloj meri povećao vreme do početka druge egzotermne faze, odnosno usporio polimerizaciju za oko 6 min kod PFeZ1/1 (≈ 20 min) u poređenju sa PZ1/1 (≈ 14 min, slika 4-10). Međutim, dalje povećanje polazne količine FeZSM-5 u odnosu na anilin (sinteza PFeZ1/5) dovodi do promene oblika temperaturskog profila u oblik gde se uočava samo jedan egzotermni skok, bez indukcionog perioda (slika 4-9 desno).

U slučaju sinteze kompozita PANI sa FeZSM-5 u rastvoru sumporne kiseline uočava se indukciono i jedan egzotermni skok kada je korišćen najmanji maseni odnos zeolit/anilin=1, PFeZ1/1S (slika 4-9 levo). Ova kriva po obliku odgovara temperaturskom profilu za kompozit sintetisan pod istim uslovima u kiselini ali sa zeolitom bez gvožđa (PZ1/1S, slika 4-8), međutim dodatak gvožđa u sistemu sa kiselinom dovodi do ubrzanja reakcije i smanjenja indukcionog perioda (sa 14 min za PZ1/1S na 9 min za PFeZ1/1S). Dodatak još veće količine zeolita FeZSM-5 u

odnosu na monomer anilin (PFeZ1/5S), a time i veće količine gvožđa (videti rezultate IKP-OES analize, poglavlje 4.2.4) dovodi do potpunog nestanka indukcionog perioda (slika 4-9 desno).



Slika 4-9. Temperaturske promene prilikom oksidacije anilina u slučaju sinteze kompozita PANI sa FeZSM-5 u vodi i sumpornoj kiselini pri polaznim masenim odnosima zeolit/anilin 1 i 5.

4.2.2 Morfologija

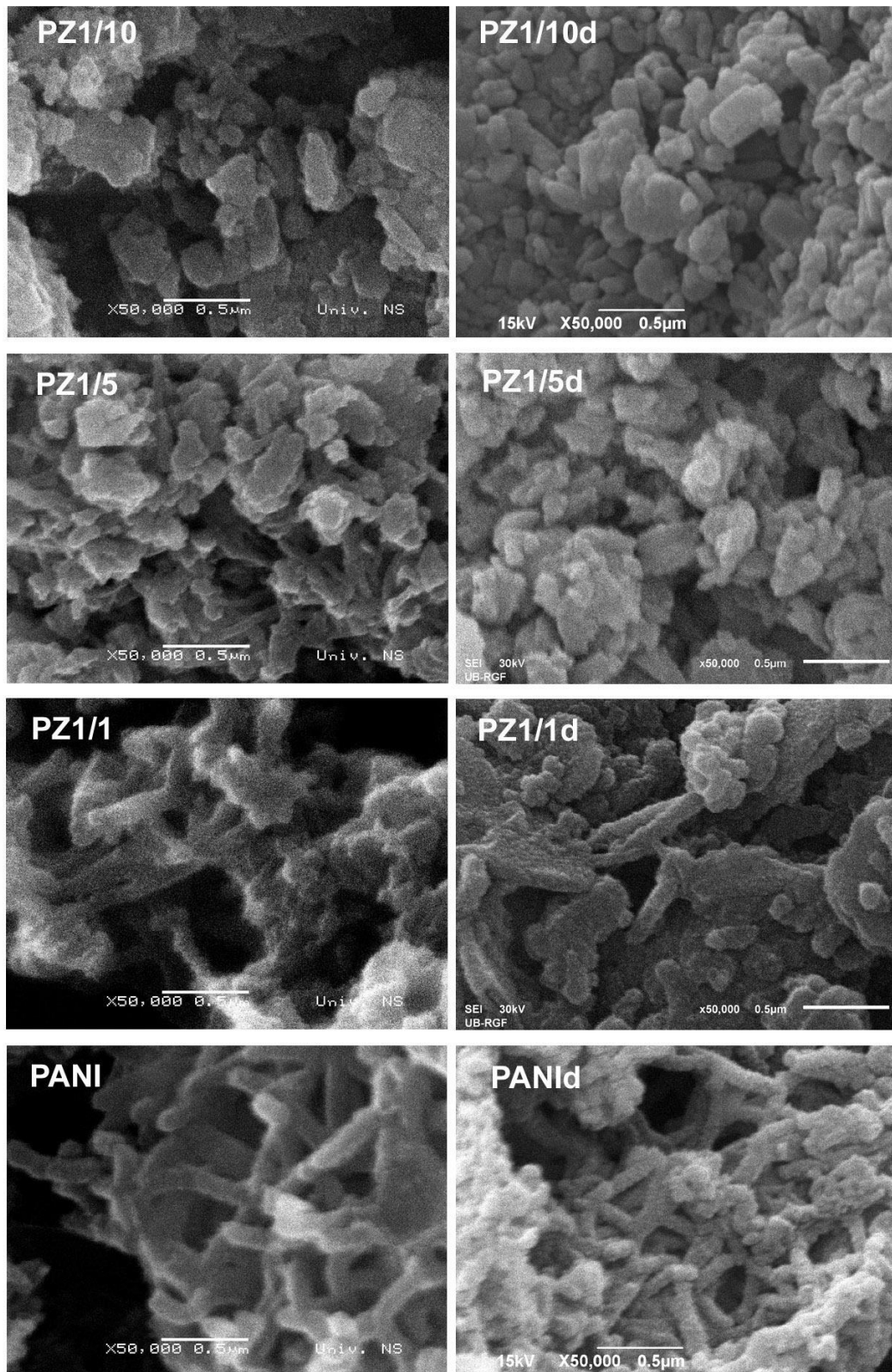
Kompoziti sa HZSM-5. Utvrđeno je da morfologija protonovanih PANI/ZSM-5 kompozita pripremljenih u vodi bez dodatka kiseline veoma zavisi od početnog masenog odnosa ZSM-5/anilin [147, 161]. Potrebno je bilo uporediti morfologije protonovanih i deprotonovanih PANI i PANI/ZSM-5 uzoraka. Takođe, važno je bilo i ispitati razlike u morfologiji uzoraka sintetisanih u vodi i u rastvoru kiseline. SEM slike uzoraka PANI i PANI/ZSM-5 pripremljenih u vodi (PZ1/1, PZ1/5 i PZ1/10) su date na slici 4-10a, levo. Čist PANI sadrži nanotube/nanoštapove (prosečni prečnik nanotuba je 110-190 nm). PANI nanoštapici imaju prečnik i dužinu u opsegu 60-100 nm. PANI sadrži pored granularne frakcije i objekte nalik na ravni (pločice), kao što se može videti na slici 4-10a. Nanotube i nanoštapovi su takođe prisutni i u nanokompozitu PZ1/1 u manjoj količini (spoljašnji prečnik nanotuba je 70-170 nm, prečnik nanoštapica je 60-100 nm) [161], pri čemu se njihov sadržaj dalje smanjuje kod uzorka PZ1/5 na račun porasta sadržaja granula i aglomerata (slika 4-10a). Kompozit PZ1/10 sadrži agregate nepravilnog oblika i veličine, dok

morfološki oblici u vidu nanotuba/nanoštapova nisu uočeni. Kompoziti PZ1/5 i PZ1/10 imaju homogeniju morfologiju nego PZ1/1 što je posledica većeg sadržaja zeolita. Deprotonacija uzoraka nije značajno uticala na morfologiju kompozita PANId, PZ1/1d, PZ1/5d i PZ1/10d, što se može videti na slici 4-10a (desno) i uporediti sa njihovim protonovanim parovima (levo). Materijali sintetisani u prisustvu sumporne kiseline, PANI/S i PZ1/1S, pokazuju granularnu morfologiju, bez prisustva nanostrukture (slika 4-10b, levo). Na slici 4-10b (desno) može se videti da deprotonacija nije uticala na morfologiju uzoraka PANI/Sd i PZ1/1Sd u poređenju sa protonovanim PANI/S i PZ1/1S.

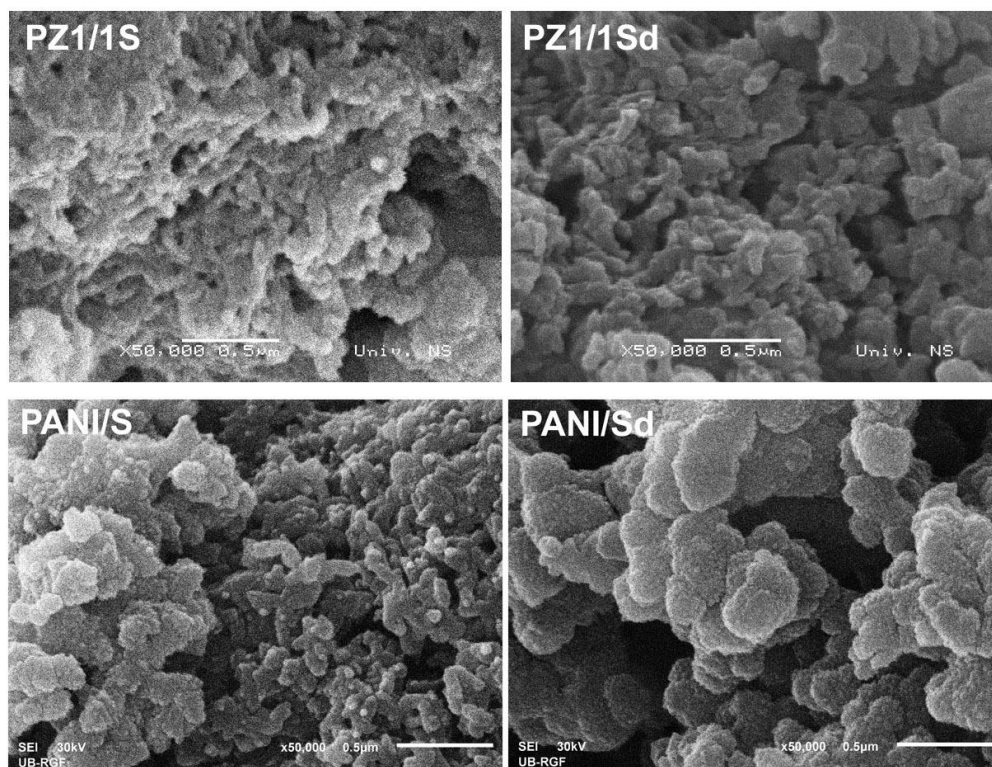
PANI nanotube i nanoštapovi se mogu zapaziti i na TEM mikrografiji nanokompozita PZ1/1 (slika 4-11, A-C). PANI nanotube imaju spoljašnji prečnik od 70-170 nm, a unutrašnji prečnik od 5-50 nm i dužine od 0,4 do 1,0 μm .

Heterogenost je najviše izražena kod uzorka PZ1/1 koji sadrži jasno odvojene nanodomene (nanofaze) PANI nanotuba. Rast PANI nanotuba i nanoštapova se dešava u vodenoj suspenziji sa zeolitom. Tokom ranog stupnja oksidativne polimerizacije anilina u vodi bez dodate kiseline, na višim vrednostima pH, neprotonovani oligoanilini niske molekulske mase se talože kao hidrofobni kristaliti, koji ne prijanjaju na hidrofilnu površinu zeolita. Neprovodni nanokristaliti igličaste strukture sa visokim sadržajem potpuno oksidovanih oligoanilina, koji pokazuju relativno nisku redoks aktivnost (supstituisani fenazini, koji imaju sklonost da slaganjem daju agregate u obliku kolona [41] i neprotonovani oligoanilini slični pernigranilin obliku) postaju prevučeni provodnim slojem PANI hidrogensulfat/sulfat filma tokom trećeg stupnja polimerizacije (druge egzotermne faze) na $\text{pH} \leq 2$.

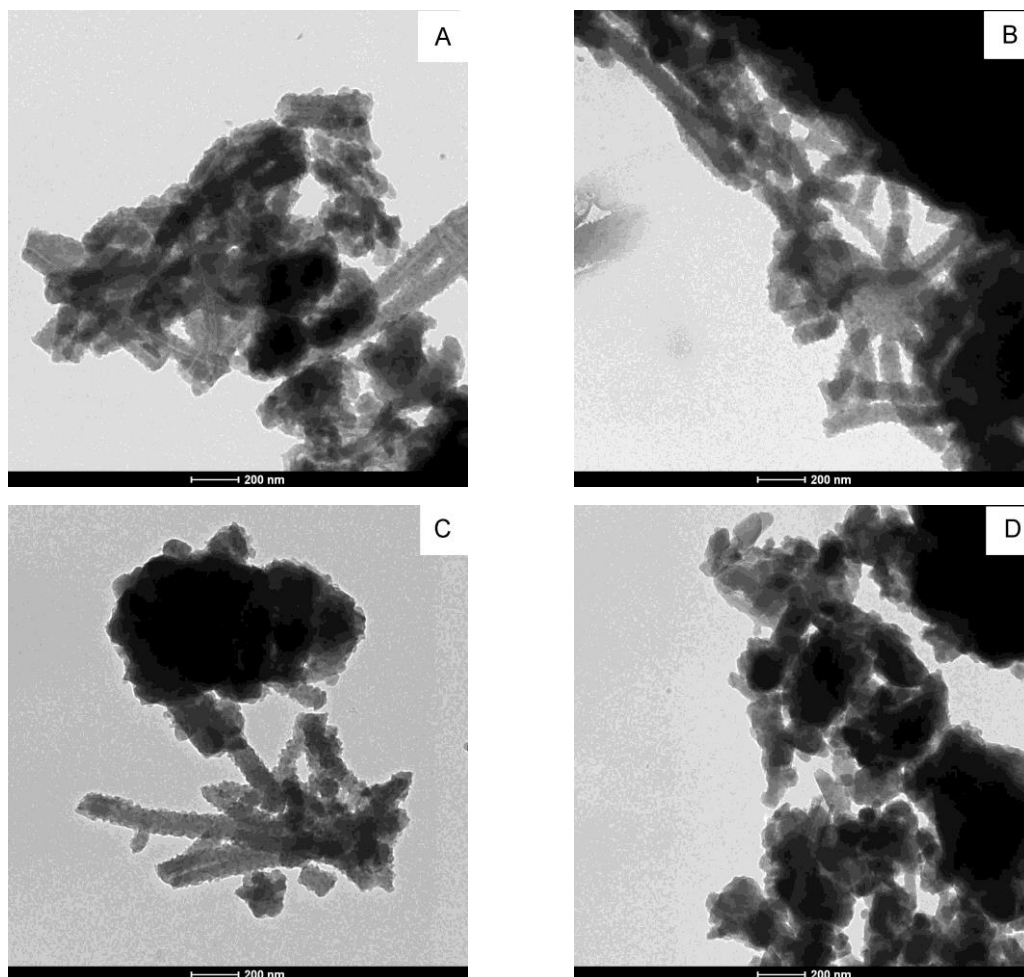
a)



b)



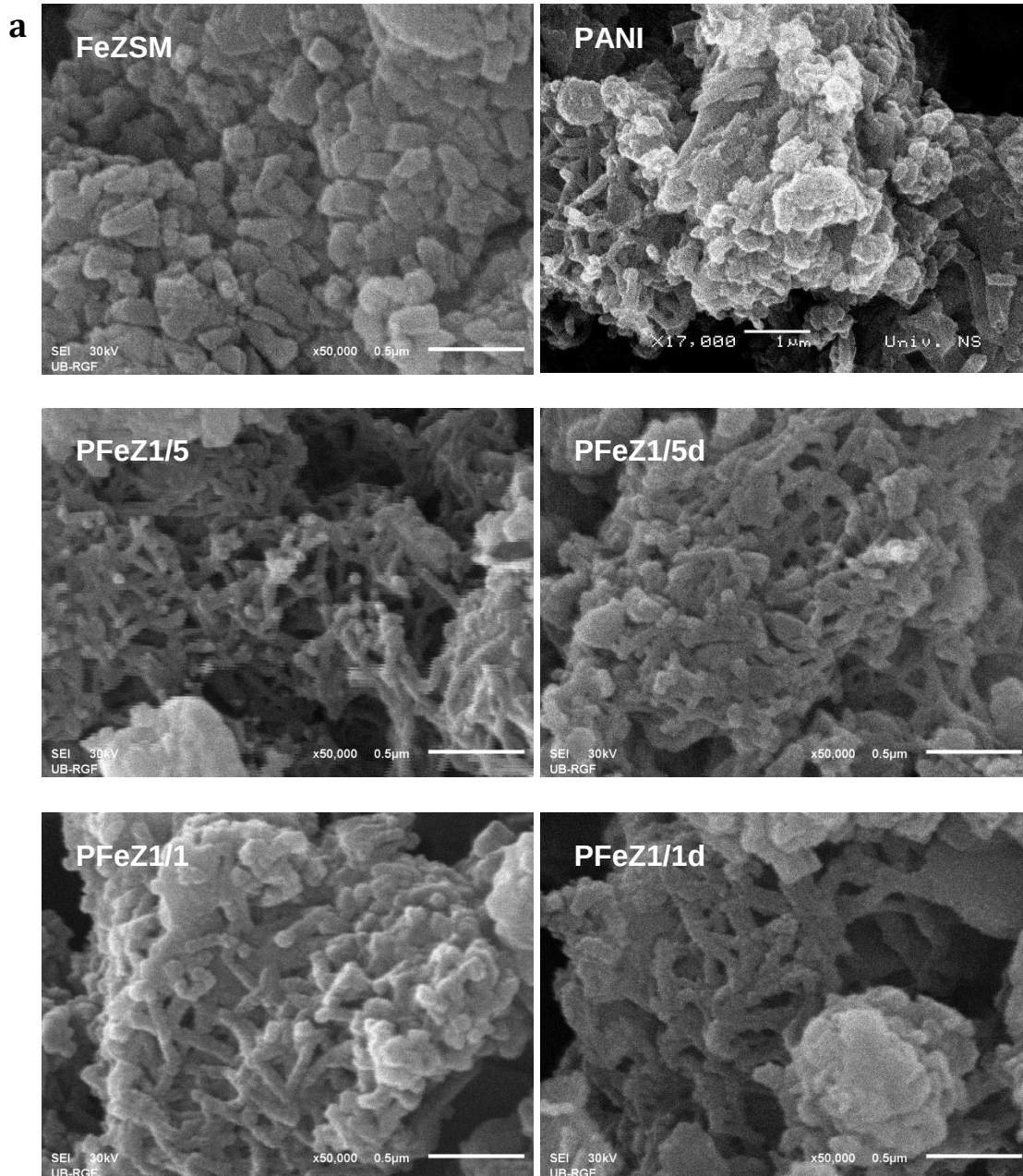
Slika 4-10. SEM mikrografije a) protonovanih i deprotonovanih oblika PANI i PANI/ZSM-5 kompozita sintetisanih u vodi, bez dodate kiseline i b) u rastvoru sumporne kiseline.

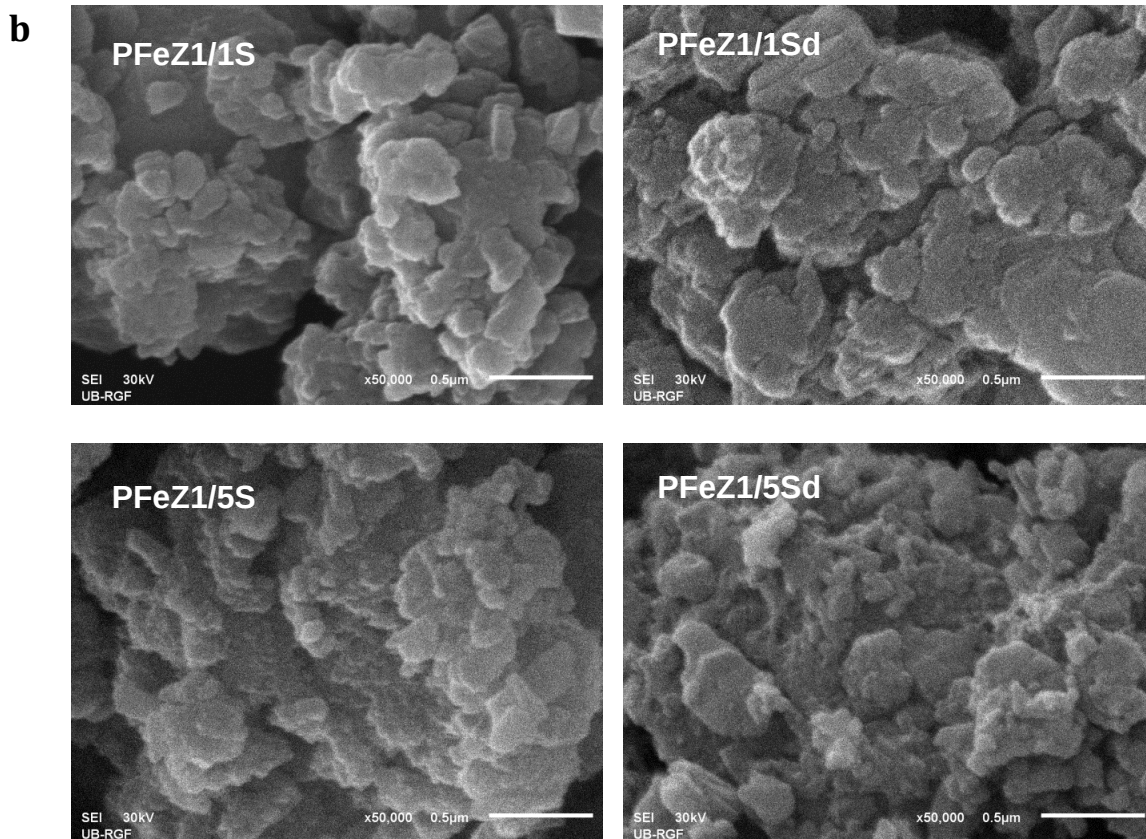


Slika 4-11. TEM mikrofije kompozita (A, B i C) PZ1/1, (D) PZ1/5.

Ovaj proces vodi stvaranju PANI hidrogensulfat nanoštapića sa neprovodnim jezgrima i provodnim zidovima. PANI nanotube nastaju najverovatnije rastvaranjem jezgara [41], što je podstaknuto protonovanjem potpuno oksidovanih oligoanilina na $\text{pH} \leq 2$. Mehanizam polimerizacije anilinijum jona adsorbovanih na površini zeolita ima dosta sličnosti sa polimerizacijom anilina u prisustvu jake kiseline [155]. Indukcioni period je praćen brzim, egzotermnim stupnjem gde nastaje provodni film PANI na zeolitu. Moguć je i rast jednodimenzionog vlaknastog PANI unutar kanala zeolita [48].

Kompoziti sa FeZSM-5. SEM slike protonovanih i deprotonovanih uzoraka PANI/FeZSM-5 kompozita sintetisanih u vodi i rastvoru sumporne kiseline prikazane su na slici 4-12.





Slika 4-12. SEM mikrografije a) protonovanih i deprotonovanih oblika PANI/FeZSM-5 kompozita pripremljenih u vodi, bez dodate kiseline i b) u rastvoru kiseline. SEM fotografije PANI i FeZSM-5 su prikazane na slici a) radi poređenja.

SEM slike PANI/FeZSM-5 kompozita sintetisanih u vodi bez dodatka kiseline (PFeZ1/1, PFeZ1/5 i deprotonovanih oblika PFeZ1/1d i PFeZ1/5d) kao i čistog FeZSM-5 i PANI, su dati na slici 4-12a. Nanotube i nanoštapići su prisutni u morfologiji nanokompozita PFeZ1/1 i PFeZ1/5, kao i granule i aglomerati. Nakon deprotonacije oba kompozita, morfologija PFeZ1/1d i PFeZ1/5d nije značajno promenjena, iako deluju slepljeno u odnosu na protonovane uzorke.

Uzorci sintetisani u prisustvu kiseline, PFeZ1/1S i PFeZ1/5S, pokazuju granularnu morfologiju bez prisustva nanostrukture (slika 4-12b, levo). Nema značajne razlike u morfologiji uzoraka nakon deprotonacije, već se samo može primetiti izvesno stapanje struktura u poređenju sa protonovanim kompozitima.

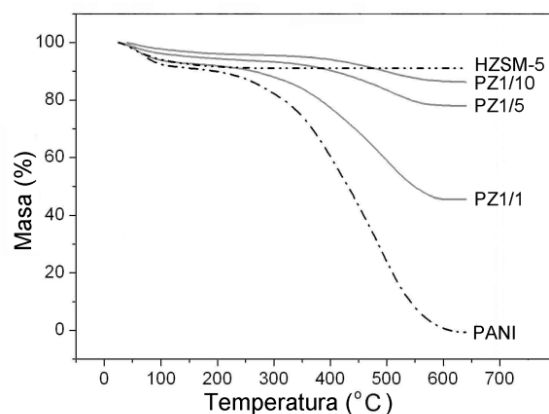
Takođe se može uočiti da dodatak gvožđa u HZSM zeolit kod PANI/FeZSM kompozita ne vodi promeni morfologije ovih materijala.

4.2.3 Termogravimetrijska analiza

Sadržaj ZSM-5, PANI i vode u PANI/ZSM-5 kompozitima je određen pomoću TG analize u atmosferi vazduha. Termogrami za protonovane uzorke su prikazani na slici 4-13 [161]. Gubitak mase u opsegu od 25 °C do 200 °C odgovara oslobađanju adsorbovane vode dok se preostali suvi ostatak na 640 °C odnosi na sadržaj zeolita u kompozitima. Podaci o sadržaju kompozita su dati u tabeli 4-2.

Maseni odnos zeolit/PANI u kompozitima odgovara preostaloj masi na 640 °C (%) podeljenoj sa razlikom preostale mase na 200 °C (%) i preostale mase na 640 °C (%) i iznosi 0,98, 4,72, i 8,79 za kompozite PZ1/1, PZ1/5 i PZ1/10, tim redosledom. Maseni odnos zeolit/PANI u kompozitima je u saglasnosti sa početnim masenim odnosom zeolit/anilin. Na osnovu TGA rezultata je izračunat sadržaj zeolita, PANI i vode u kompozitima i predstavljen je u tabeli 4-2. Na kompozitima PZ1/5 i PZ1/10 je adsorbovana manja količina vode nego na čistom zeolitu ($\approx 8\%$) jer PANI lanci u kompozitima zaklanjaju deo aktivnih centara za vezivanje molekula vode. Gubitak mase u kompozitima opada sa porastom sadržaja zeolita (31,5, 24,9, i 20,9 % na 400 °C za PZ1/1, PZ1/5 i PZ1/10 kompozite, tim redosledom) i niži je od vrednosti za čist PANI (32,8 % na 400 °C).

Povećana termalna stabilnost PANI u kompozitima se može objasniti jakom interakcijom između lanaca PANI i zeolita, što ograničava termalno pomeranje lanaca PANI.



Slika 4-13. Termogrami PZ1/1, PZ1/5 i PZ1/10 kompozita, čistog PANI i zeolita HZSM-5, snimljeni u protoku vazduha.

Tabela 4-2. Sadržaj ZSM-5, PANI i vode u protonovanim i deprotonovanim PANI/ZSM-5 kompozitima, sintetisanim u vodi i rastvoru sumporne kiseline, određen TG analizom u protoku vazduha.

Uzorak	Sadržaj (%)		
	ZSM-5	PANI	H ₂ O
PZ1/1	45,5	46,6	8,1
PZ1/1d	49,5	46,7	3,8
PZ1/5	77,9	16,5	5,6
PZ1/5d	79,9	15,5	4,6
PZ1/10	86,3	9,8	3,9
PZ1/10d	86,2	8,0	5,8
PZ1/1S	41,0	52,7	6,3
PZ1/1Sd	46,2	48,7	5,1

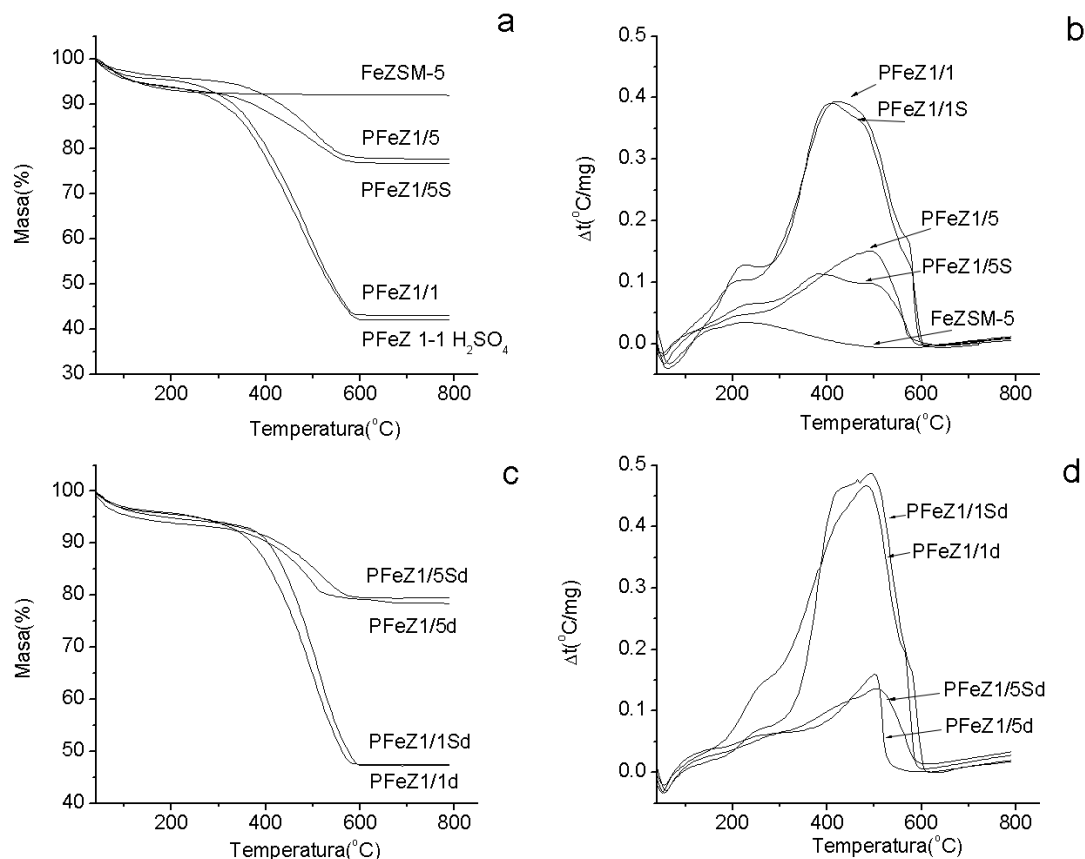
Sadržaj FeZSM-5, PANI i vode u kompozitima PANI/FeZSM-5 je dat u tabeli 4-3. TGA/DTA krive za protonovane kompozite pripremljene u vodi i rastvoru kiseline, kao i njihove deprotonovane oblike su dati na slici 4-14.

Tabela 4-3. Sadržaj FeZSM-5, PANI i vode u protonovanim i deprotonovanim PANI/FeZSM-5 kompozitima, sintetisanim u vodi i rastvoru sumporne kiseline, određen TG analizom u protoku vazduha.

Uzorak	Sadržaj (%)		
	FeZSM-5	PANI	H ₂ O
PFeZ1/1	43,1	52,2	4,7
PFeZ1/1d	47,4	48,4	4,2
PFeZ1/5	77,9	18,1	4,0
PFeZ1/5d	78,9	15,0	6,1
PFeZ1/1S	42,2	51,6	6,2
PFeZ1/1Sd	47,2	48,4	4,4
PFeZ1/5S	76,9	16,8	6,3
PFeZ1/5Sd	79,4	15,5	5,1

Maseni odnos zeolit/polianilin u PANI/FeZSM kompozitima odgovara početnom odnosu zeolit/anilin, kao i u slučaju PANI/ZSM kompozita. Iz TGA rezultata se može videti da deprotonovani oblici kompozita sadrže manje količine polimera nego što je to slučaj sa protonovanim oblicima. Razlike u sadržaju vode se mogu objasniti različitom količinom vode prisutnom u polimeru i zeolitu koji čine kompozitni materijal.

Kada se pogledaju DTA krive, može se uočiti egzotermni pik nakon 150 °C. Moguće objašnjenje za ovakav rezultat leži u katalitičkom razlaganju PANI koje daje fragmente sa visokom entalpijom adsorpcije na zeolitskom delu kompozita, gde sledi karbonizacija i sagorevanje ili zeolit deluje kao katalizator za oksidaciju PANI na niskim temperaturama gde oksidacija fragmenata prelazi u karbonizaciju i sagorevanje karbonizovanih ostataka.



Slika 4-14. TGA krive za a) protonovane i c) deprotonovane oblike PANI/FeZSM-5 kompozita i DTA krive za b) protonovane i d) deprotonovane oblike PANI/FeZSM-5 kompozita. TGA i DTA krive za FeZSM-5 zeolit su takođe prikazane.

4.2.4 Elementarni sastav: elementarna mikroanaliza i IKP-OES analiza

Sastav elemenata u PANI, PANI/ZSM-5 i PANI/FeZSM-5 kompozitima u protonovanim i deprotonovanim oblicima je prikazan u tabelama 4-4 do 4-7. Maseno-procentni odnos N/C u PANI/ZSM-5 i PANI/FeZSM-5 kompozitima sintetisanim u vodi ima približno istu vrednost od $\approx 0,2$ i raste prilikom deprotonacije svih kompozita. Odnos N/C izražen u procentima mase kod deprotonovanih uzoraka raste sa porastom sadržaja zeolita (za PZ1/1d, PZ1/5d i PZ1/10d je 0,21, 0,27 i 0,36, tim redosledom) zbog reakcije $\text{NH}_3 + \text{HZSM-5} \rightarrow \text{NH}_4\text{ZSM-5}$.

Elementarna analiza kompozita i IKP merenja su u saglasnosti sa sadržajem zeolita, PANI i vode izračunatim na osnovu TG analize (tabela 4-5). Može se videti

da je eksperimentalno utvrđen sadržaj sumpora u kompozitima niži od izračunatog, što ukazuje da pozitivno naelektrisanje lanaca PANI u kompozitima nije kompenzovano samo jonima hidrogensulfata, nego je kompenzovano i negativno naelektrisanom površinom zeolita u značajnoj meri.

Sastav Al, Si i Fe u FeZSM-5 zeolitu i PANI/FeZSM-5 kompozitima u protonovanim i deprotonovanim oblicima je prikazan u tabeli 4-7. Određen sadržaj gvožđa u FeZSM-5 zeolitu je 0,11 masenih %, dok odnos Si/Al=15,8 u zeolitu odgovara početnom odnosu Si/Al=15 u HZSM-5 zeolitu. Odnos Si/Al u kompozitima leži u opsegu 14,5-18,5 sa izuzetkom analize u slučaju uzoraka PFeZ1/1 i PFeZ1/1d, gde razaranje uzorka nije dalo kompletni sadržaj prisutnih količina Si i Al.

Tabela 4-4. Sastav elemenata (N,C,H,S) u PANI i PANI/ZSM-5 kompozitima određen elementarnom mikroanalizom.

.Uzorak	Sadržaj (%)			
	N	C	H	S
PANI	11,1	55,4	4,4	6,3
PANId	13,4	70,1	4,4	0,7
PANI/S	11,4	55,4	4,3	6,0
PANI/Sd	14,8	74,8	4,9	0,6
PZ1/1	5,8	28,2	2,8	3,2
PZ1/1d	7,2	33,9	2,5	0,9
PZ1/5	2,0	10,1	1,3	0,9
PZ1/5d	2,7	10,0	1,3	0,3
PZ1/10	1,2	6,0	1,2	0,4
PZ1/10d	1,7	4,7	1,1	/
PZ1/1S	6,6	31,3	2,7	3,9
PZ1/1Sd	7,6	36,3	2,6	/

Tabela 4-5. Sastav PANI/HZSM-5 kompozita određen mikroanalizom elemenata (C, H, N i S), ICP merenjima (Al i Si), i iz razlike (O). Izračunat je i sastav na osnovu sadržaja PANI hidrogensulfata, zeolita i vode u kompozitima određenim TG analizom.

uzorak		Sadržaj (%)						
		C	H	N	S	Al	Si	O (iz razlike)
PZ1/1	izačunat	24,1	2,7	4,7	5,3	1,2	19,0	43,0
	izmeren	28,2	2,8	5,8	3,2	1,1	18,8	40,3
PZ1/5	izačunat	8,5	1,3	1,7	1,9	2,1	32,5	52,0
	izmeren	10,1	1,3	2,0	0,9	2,0	33,9	49,7
PZ1/10	izačunat	5,1	1,1	1,0	1,1	2,3	36,0	53,4
	izmeren	6,0	1,2	1,2	0,4	2,3	38,3	50,6

Tabela 4-6. Sastav elemenata (N, C, H, S) u PANI/FeZSM-5 kompozitima u protonovanom i deprotonovanom obliku.

Uzorak	Sadržaj (%)				N/C
	N	C	H	S	
PFeZ1/1	6,1	31,9	2,8	2,8	0,2
PFeZ1/5	2,2	11,7	1,4	0,4	0,2
PFeZ1/1S	6,2	32,3	3,1	3,3	0,2
PFeZ1/5S	1,9	11,1	1,5	0,4	0,2
PFeZ1/1d	7,1	34,4	2,9	0,9	0,2
PFeZ1/5d	2,6	9,9	1,5	/	0,3
PFeZ1/1Sd	7,6	37,0	3,0	/	0,2
PFeZ1/5Sd	2,7	10,8	1,6	/	0,3

Tabela 4-7. Sastav elemenata (Si, Al i Fe) u PANI/FeZSM-5 kompozitima u protonovanom i deprotonovanom obliku.

Uzorak	Sadržaj (%)			Si/Al
	Al	Fe	Si	
PFeZ1/1	1,33	0,04	14,34	10,8
PFeZ1/5	2,67	0,08	38,70	14,5
PFeZ1/1S	1,31	0,04	19,42	14,8
PFeZ1/5S	2,89	0,06	43,25	15,0
PFeZ1/1d	1,54	0,05	12,09	7,9
PFeZ1/5d	2,38	0,07	40,47	17,0
PFeZ1/1Sd	1,45	0,04	26,80	18,5
PFeZ1/5Sd	2,66	0,07	45,71	17,2
FeZSM	3,46	0,11	54,74	15,8

4.2.5 Električna provodljivost

Sinteza pri početnom masenom odnosu anilin/zeolit = 1 daje provodan tamno-zeleni nanokompozit PZ1/1 sa električnom provodljivošću od $2,6 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$, tabela 4-8. Ova provodljivost je istog reda veličine kao i provodljivost čistog PANI, pripremljenog pod istim uslovima bez prisustva zeolita, $3,8 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$. Porast sadržaja zeolita vodi značajnom smanjenju provodljivosti. Sintezom su dobijeni delimično provodni ($3 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$) PZ1/5 i neprovodni ($5 \times 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$) PZ1/10 kompoziti. Ovi kompoziti su takođe zeleni, pri čemu je PZ1/10 svetlije nijanse. Ovo predstavlja indicaciju o prisustvu provodnog oblika PANI, emeraldin soli, u poluprovodnim i neprovodnim kompozitima, što se može objasniti prisustvom oblasti („ostrva”) provodnog PANI na površini zeolita. Veliko rastojanje između ovih provodnih oblasti dovodi do velikog kontaktnog otpora i značajno smanjuje provodljivost celog uzorka. Interesantno je primetiti da je provodljivost čistog zeolita za red veličine veća od provodljivosti kompozita PZ1/10, gde su oba uzorka osušena na vakuumu na 60 °C pre merenja. Ovaj efekat se može objasniti zaostalim adsorbovanom vodom na zeolitu, koja učestvuje u provođenju, doprinoseći pokretljivosti protona [162].

Adsorpcija vode u kanalima zeolita u kompozitu PZ1/10 je značajno smanjena zbog PANI lanaca koji zaklanjaju Brønsted-ove centre odgovorne za jonsku provodljivost.

Tabela 4-8. Provodljivost i boja čistog PANI, zeolita HZSM-5 i PANI/zeolit kompozita.

uzorak	početni odnos masa zeolit/anilin	boja	provodljivost (S cm ⁻¹)
PANI	–	tamno-zelen	3.8×10^{-2}
PZ1/1	1	tamno-zelen	2.6×10^{-2}
PZ1/5	5	zelen	2.6×10^{-5}
PZ1/10	10	svetlo-zelen	4.8×10^{-9}
HZSM-5	–	beo	1.4×10^{-8}

4.2.6 Teksturalna svojstva

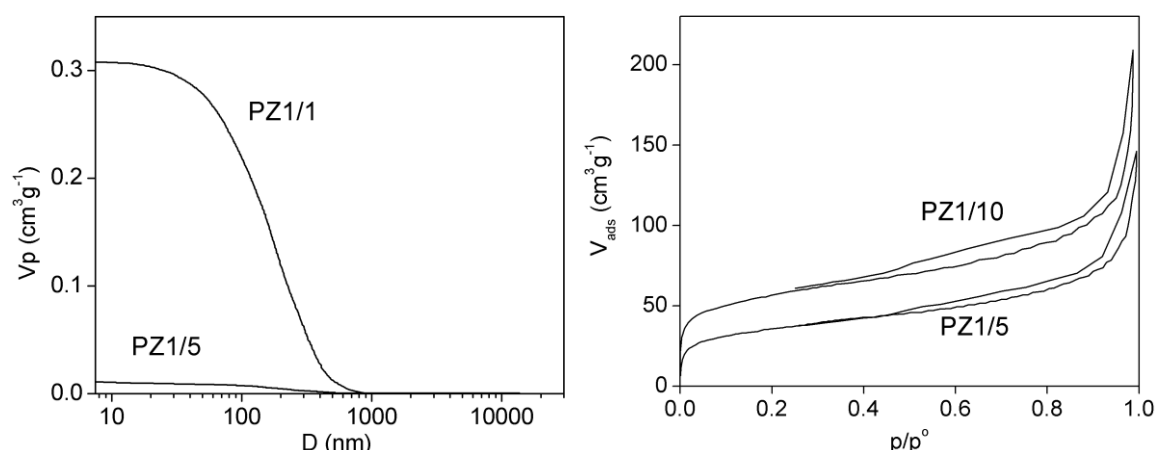
Merenja fizisorpcije azota i Hg-porozimetrija su izvedeni na uzorcima polianilina, kompozita kao i na ZSM-5 zeolitu, da bi se odredila zapremina pora, specifična površina i dijametar pora (tabele 4-9 i 4-10). Kumulativna raspodela veličine pora i sorpcione izoterme azota na PANI/ZSM-5 kompozitima su date na slici 4-15.

Tabela 4-9. Teksturalna svojstva PANI/ZSM-5 materijala određena Hg-porozimetrijom (desno) i BET metodom (levo).

Uzorak	PZ1/1	PZ1/5	Uzorak	PZ1/5	PZ1/10
V_p (cm³/g)	0,31	0,01	V_{0,98} (cm³/g)	0,16	0,24
S_{Hg} (m²/g)	11,9	0,8	S_{BET} (m²/g)	125	193
D (nm)	92	115	D (nm)	3,7	3,8

Hg-porozimetrija na tabletiranim uzorcima ukazuje da porast sadržaja zeolita u kompozitima PZ1/1 i PZ1/5 vodi smanjenju specifične površine i zapremine pora. Kompozit PZ1/1 je mezoporozan dok je PZ1/5 mikroporozan, stoga su uzorci PZ1/5 i PZ1/10 analizirani BET metodom. Izoterme za sorpciju azota su date na slici 4-15 i pokazuju reverzibilnost pri niskim relativnim pritiscima i histerezis pri visokim relativnim pritiscima. Opadanje specifične površine određene po BET

metodi i specifične zapremine pora sa porastom sadržaja polimera u kompozitima PZ1/5 i PZ1/10 potiče od zatvaranja otvora pora u zeolitu lancima PANI.



Slika 4-15. Kumulativna raspodela veličine pora (levo) i sorpcione izoterme azota (desno) na PANI/ZSM-5 kompozitima.

Najveću vrednost za S_{BET} pokazuje ZSM-5 zeolit ($381 \text{ m}^2/\text{g}$), niže vrednosti S_{BET} odgovaraju kompozitima PZ1/1d ($174 \text{ m}^2/\text{g}$) i PZ1/1Sd ($106 \text{ m}^2/\text{g}$), dok uzorci PANI (PANI, PANId i PANI/Sd) pokazuju najniže, međusobno slične vrednosti u opsegu $28\text{--}31 \text{ m}^2/\text{g}$. Ukupna zapremina pora $V_{0,98}$ je najveća za ZSM-5 ($0,240 \text{ cm}^3/\text{g}$), dok značajno nižu zapreminu pora pokazuje PZ1/1d ($0,152 \text{ cm}^3/\text{g}$), a uzorci PANI, PANId, PANI/Sd i PZ1/1Sd imaju slične vrednosti za $V_{0,98}$ u opsegu $0,09\text{--}0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Može se uočiti da, nasuprot ZSM-5 zeolitu, koji je u osnovi mikroporozan ($V_{\text{mikro-DR}} = 0,142 \text{ cm}^3/\text{g}$), svi čisti polianilini (PANI, PANId i PANI/Sd) imaju malu zapreminu mikropora ($\sim 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$), dok nešto više vrednosti $V_{\text{mikro-DR}}$ daju kompoziti: $\sim 0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ za PZ1/1Sd i $\sim 0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ za PZ1/1d. Najveća zapremina mezopora, $V_{\text{mezo-DH}}$, nađena je kod ZSM-5 ($0,083 \text{ cm}^3/\text{g}$), dok su niže vrednosti u opsegu $0,054\text{--}0,064 \text{ cm}^3/\text{g}$ nađene za uzorke PANI, PANId, PANI/Sd i PZ1/1d, a najniža vrednost $V_{\text{mezo-DH}}$ odgovara uzorku PZ1/1Sd ($0,034 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Tabela 4-10. Teksturalna svojstva PANI i PANI/ZSM-5 materijala i ZSM-5 zeolita, određena BET metodom.

Uzorak	PANI	PANId	PZ1/1d	PANI/Sd	PZ1/1Sd	ZSM-5
V_{0,98} (cm³/g)	0,092	0,092	0,152	0,107	0,101	0,240
S_{BET} (m²/g)	30,9	28,1	174	31,1	106	381
V_{mezo-DH} (cm³/g)	0,064	0,054	0,056	0,062	0,034	0,083
V_{mikro-DR} (cm³/g)	0,011	0,010	0,063	0,013	0,042	0,142

4.2.7 FTIC spektroskopija

4.2.7.1 FTIC spektroskopija protonovanih PANI i PANI/ZSM-5 kompozita

FTIC spektri protonovanih uzoraka PANI, PANI/S, PZ1/1, PZ1/5, PZ1/10 i PZ1/1S (Slika 4-16) pokazuju karakteristične trake PANI soli u emeraldin, nigranilin ili protoemeraldin redoks oblicima sa različitim molskim odnosima redukovanih ($-B-NH-$) i oksidovanih ($-B-NH^{+}-$ i/ili $-B-NH^{+}=Q=NH^{+}-$) segmenata. Ove trake se u spektrima nalaze na vrednostima talasnih brojeva od 1593-1576 cm^{-1} [C-C istežuće vibracije prstena u polaronskim ($-NH^{+}-C_6H_4-$) i/ili bipolaronskim ($-NH^{+}=C_6H_4=NH^{+}-$) strukturama, Q-traka], zatim 1498-1486 cm^{-1} [C-C istežuće vibracije prstena u strukturi ($-NH-C_6H_4-NH-$), B-traka], dalji položaji su na 1306-1303 cm^{-1} (C-N istežuće vibracije sekundarnog aromatičnog amina) i traka na $\sim 825-800$ cm^{-1} (deformacione C-H vibracije van ravni, odgovaraju 1,4-disupstituisanim benzenovim prstenovima u linearnim lancima) [37, 41, 161, 163-166]. Dodatne trake se mogu pripisati istezanju jedinica fenazinskog tipa (Fnz) koje nastaju oksidativnom intramolekulskom ciklizacijom razgranatih oligoanilina i PANI lanaca, i mogu se uočiti u spektrima uzoraka pripremljenih u vodi: na 1416 cm^{-1} za uzorke PANI i PZ1/1 i na 1398 cm^{-1} za uzorke PZ1/5 i PZ1/10 [37, 41, 163, 166]. Ove trake se ne uočavaju u spektrima PANI/S i PZ1/1S sintetisanih u rastvoru sumporne kiseline. Fnz jedinice su povezane sa nastajanjem PANI nanostrukture procesom sinteze bez templata, metodom opadanja pH [37, 41, 163]. Sve karakteristične trake zeolita se mogu videti u spektrima kompozita PZ1/1, PZ1/5, PZ1/10 i PZ1/1S na sledećim vrednostima talasnih brojeva: 1233-1223 cm^{-1} (asimetrično istezanje spoljašnjih tetraedara), 1104-1094 cm^{-1}

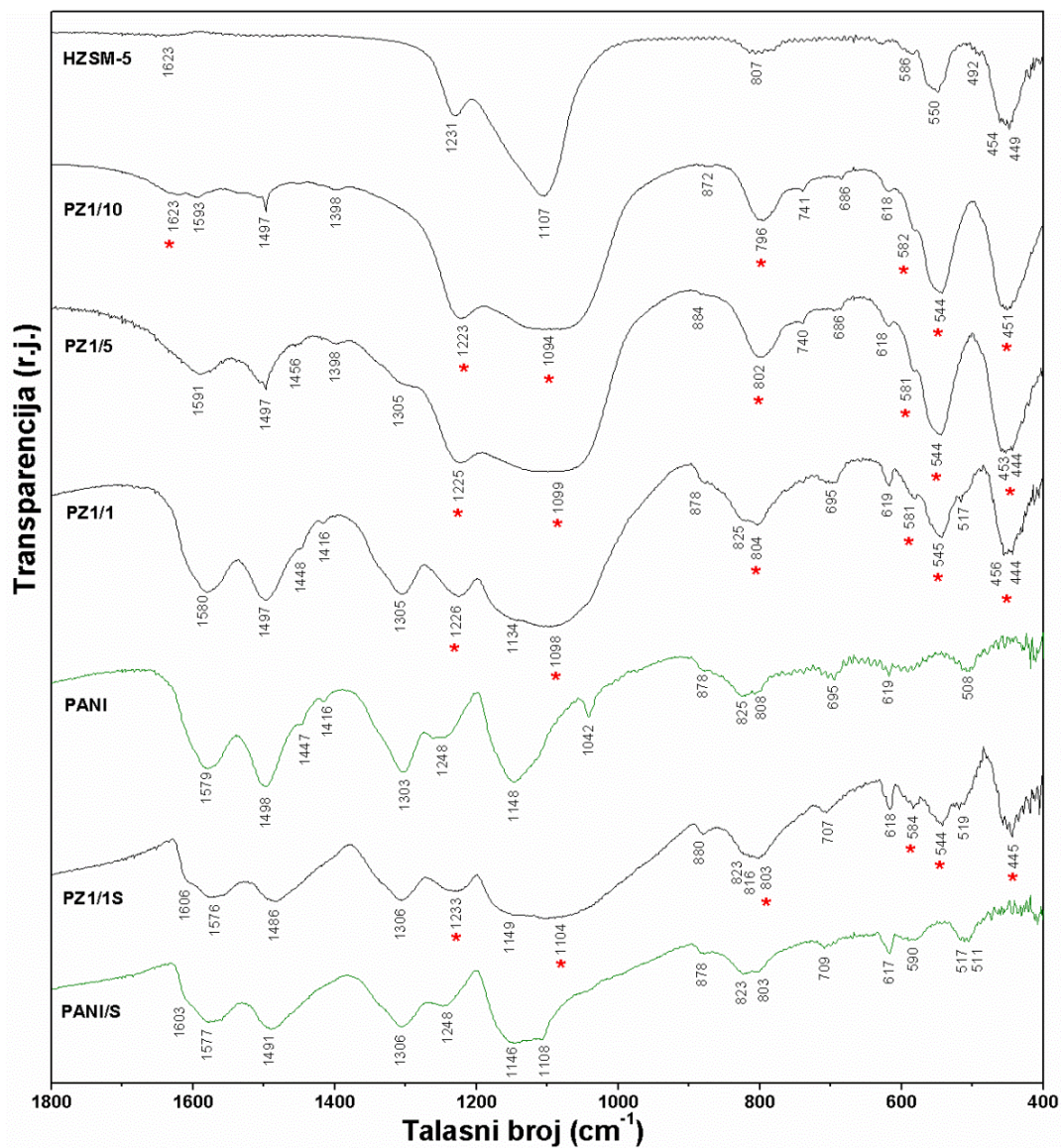
(asimetrično istezanje unutrašnjih tetraedara), $796\text{--}803\text{ cm}^{-1}$ (simetrične istežuće vibracije spoljašnjih veza u zeolitu), $584\text{--}581\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 544\text{ cm}^{-1}$ (dupli prstenovi tetraedara u zeolitskoj mreži) i $456\text{--}451/444\text{ cm}^{-1}$ (T-O savijajuće vibracije, unutrašnji tetraedri) [161, 167, 168]. Pozicije ovih traka su bliske pozicijama snimljenim za čist zeolit HZSM-5, a koje se nalaze na 1231, 1107, 807, 586, 550 and $454/449\text{ cm}^{-1}$ (slika 4-16a). Traka koja se može videti na $802\text{ and }796\text{ cm}^{-1}$ u spektrima PZ1/5 i PZ1/10, tim redosledom, kao i trake sa položajem maksimuma na $804\text{ i }825\text{ cm}^{-1}$ u spektru PZ1/1, i na $823, 816, 803\text{ cm}^{-1}$ u spektru PZ1/1S, mogu se povezati sa mešovitim doprinosom simetričnih istežućih vibracija spoljašnjih veza u zeolitu i γ (C-H) vibracija 1,4-disupstituisanih benzenovih prstenova u PANI lancima. Relativni intenzitet traka PANI opada sa sadržajem PANI u kompozitima, kao što je očekivano. Traka na 1248 cm^{-1} koja potiče od C-N $\bullet^+$ istežuće vibracije u polaronskoj strukturi C-N istezanja u BBB jedinicama, uočena u spektrima PANI i PANI/S, zaklonjena je trakom zeolita na $1233\text{--}1223\text{ cm}^{-1}$ u spektrima kompozita.

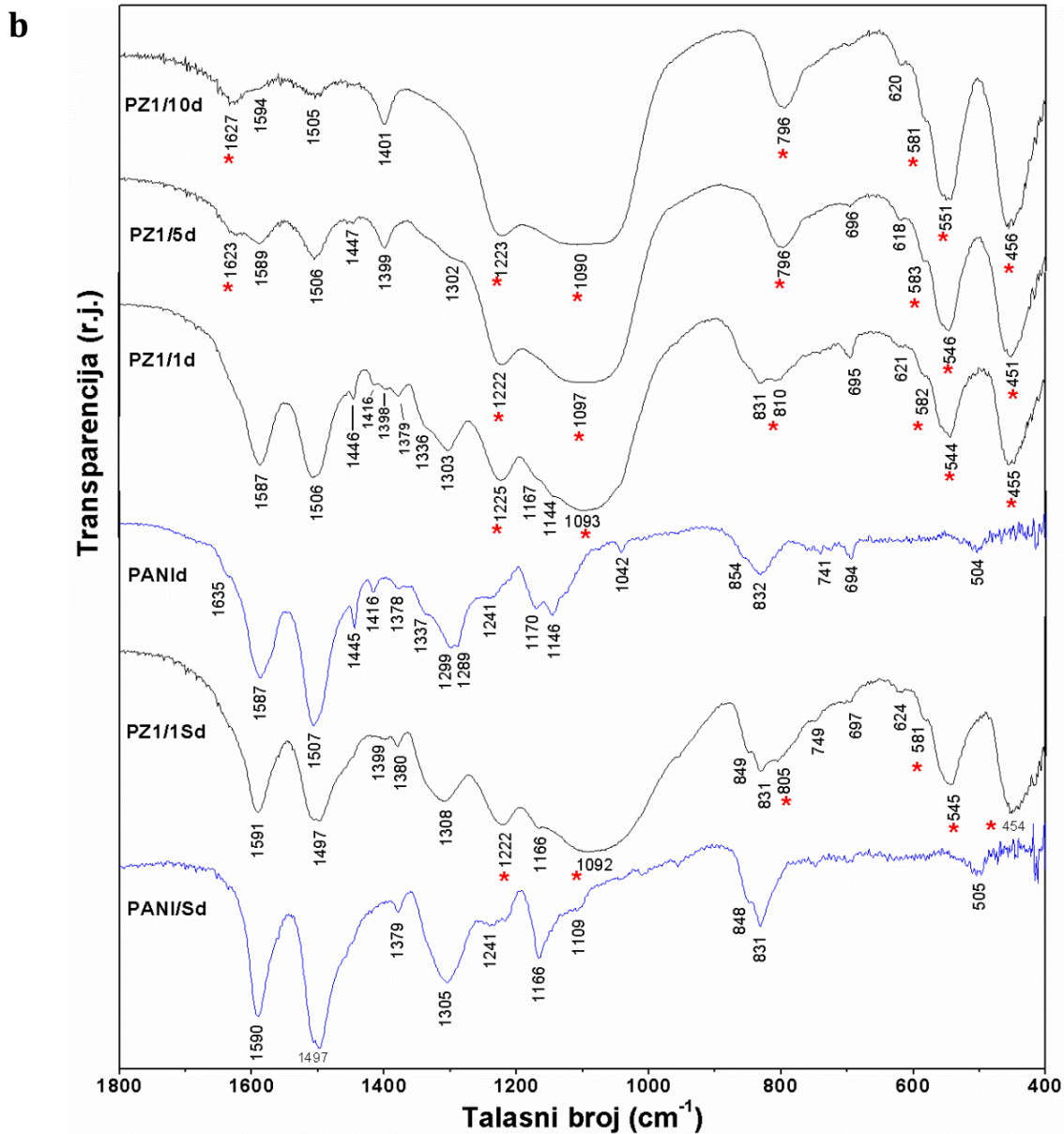
Široke trake na $\sim 1148\text{ cm}^{-1}$ u spektru PANI i na $1108/1146\text{ cm}^{-1}$ u spektru PANI/S, potiču od B-NH $^+=$ Q istežućih vibracija sa mogućim udelom asimetričnog SO $_3$ istezanja u HSO $_4^-$ kontra-jonu. Ova se traka može videti i u spektrima kompozita PZ1/1 i PZ1/1S na $1134\text{ and }1149\text{ cm}^{-1}$, tim redosledom, dok je ona u spektrima PZ1/5 i PZ1/10 najverovatnije maskirana trakom zeolita na $1104\text{--}1094\text{ cm}^{-1}$. Trake koje se mogu pripisati kontrajonima vezanim za PANI matriks mogu se videti na $\sim 884\text{--}872\text{ cm}^{-1}$ (HSO $_4^-$) i $619\text{--}617\text{ cm}^{-1}$ (HSO $_4^-$ i/ili SO $_4^{2-}$) u spektrima svih sintetisanih uzoraka.

Pomeraj nekoliko traka se može uočiti sa porastom sadržaja zeolita u uzorcima (slika 4-16a). Q traka, koja potiče od istežućih vibracija prstena u polaron/bipolaron strukturama, pokazuje plavi pomeraj sa porastom sadržaja zeolita: $1579, 1580, 1591\text{ i }1593\text{ cm}^{-1}$ za PANI, PZ1/1, PZ1/5 i PZ1/10, tim redosledom. Sa druge strane, trake koje potiču od asimetrično-istežućih vibracija spoljašnjih tetraedara u zeolitu i T-O savijajućih vibracija unutrašnjih tetredara pokazuju crveni pomeraj sa porastom sadržaja zeolita i javljaju se na $1226, 1225\text{ i }1223\text{ cm}^{-1}$ i $456, 453\text{ i }451\text{ cm}^{-1}$ za PZ1/1, PZ1/5 i PZ1/10, tim redosledom. Ovi

pomeraji ukazuju na povećanu interakciju PANI lanaca sa zeolitom sa porastom sadržaja zeolita. Različite interakcije su moguće: elektrostatičko privlačenje pozitivno naelektrisanih PANI lanaca sa negativno naelektrisanom površinom zeolita, vodonične veze, jon-dipol i dipol-dipol interakcije [161].

a





Slika 4-16. FTIC spektri uzoraka PANI i PANI/ZSM-5 kompozita u a) protonovanim i b) deprotonovanim oblicima. Trake označene sa (*) pripisuju se zeolitnom delu kompozita. Dat je i spektar zeolita HZSM-5 radi poređenja.

4.2.7.2 FTIC spektroskopija deprotonovanih PANI i PANI/ZSM kompozita

Nakon tretmana uzoraka amonijum hidroksidom u višku, nekoliko traka u FTIC spektrima deprotonovanih uzoraka (slika 4-16b) je pomereno u poređenju sa pozicijom traka u spektrima protonovanih uzoraka, dok su neke spektralne karakteristike provodnog PANI umanjene ili odsutne. Promene u strukturi PANI, a koje su u vezi sa deprotonacijom (prevođenjem PANI soli u bazni oblik) se najpre

mogu uočiti kroz pomeraje Q- i B-traka. Q-traka pokazuje plavi pomeraj sa talasnih brojeva 1577 (PANI/S), 1576 (PZ1/1S), 1579 (PANI), i 1580 cm^{-1} (PZ1/1), na vrednosti 1590 (PANI/Sd), 1591 (PZ1/1Sd), 1587 (PANId) i 1587 cm^{-1} (PZ1/1d). Kod uzoraka sa visokim sadržajem ZSM-5 zeolita, PZ1/5 i PZ1/10, zanemarljiv je pomeraj Q-trake nakon tretmana hidroksidom. B-traka je pokazala plavi pomeraj u spektrima svih uzoraka sa vrednosti talasnih brojeva 1491 (PANI/S), 1486 (PZ1/1S), 1498 (PANI), 1497 (PZ1/1), 1497 (PZ1/5) i 1497 cm^{-1} (PZ1/10) na vrednosti 1497 (PANI/Sd), 1497 (PZ1/1Sd), 1507 (PANI/d), 1506 (PZ1/1d), 1506 (PZ1/5d) i 1505 cm^{-1} (PZ1/10d). Ovi pomeraji su karakteristični za prelaz iz polianilin soli u polianilin bazu (provodna u neprovodnu formu), a rezultat su transformacije C_6H_4 prstenova u polaronskim (semihinonoidnim) i bipolaronskim (protonovanim hinonoidnim, dikatjonskim) strukturama protonovanih formi (emeraldin so) u hinonoidne prstenove u $-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-$ strukturama deprotonovanih formi (emeraldin baza). Umesto široke trake koja potiče od $\text{B}-\text{NH}^+=\text{Q}$ istežućih vibracija, koje su karakteristične za provodni oblik PANI, koju su uočeni u spektrima protonovanih uzoraka na 1148 (PANI), 1108/1146 (PANI/S) i 1149 cm^{-1} (PZ1/1S) uske trake nižeg intenziteta, u spektrima deprotonovanih uzoraka na 1170 i 1146 cm^{-1} (PANId), 1166 (PANI/Sd) i 1166 cm^{-1} (PZ1/1Sd) koje odgovaraju C-H deformacionim vibracijama u ravni [165]. Nova traka, koja je karakteristična za PANI emeraldin so (ES) a odgovara C-N istežućim vibracijama u QB_tQ jedinicama (B_t označava trans-benzenoidnu jedinicu) [163, 166], se može videti u spektrima uzoraka PANIS/d, PZ1/1Sd, PANId i PZ1/1d na vrednostima talasnih brojeva $\sim 1378\text{-}1380 \text{ cm}^{-1}$. Zanimljivo je primetiti da su trake na 624-618 cm^{-1} , koje se pripisuju HSO_4^- i/ili SO_4^{2-} jonima, i dalje prisutne u spektrima kompozita nakon tretmana hidroksidom, dok se ove trake ne nalaze u spektrima deprotonovanih polianilina, PANId i PANI/Sd. Moguće je da je oslobađanje HSO_4^- i SO_4^{2-} jona prisutnih u kanalima zeolita otežano/sprečeno jer PANI lanci pokrivaju ulaz u kanale, te joni ostaju zarobljeni u zeolitu.

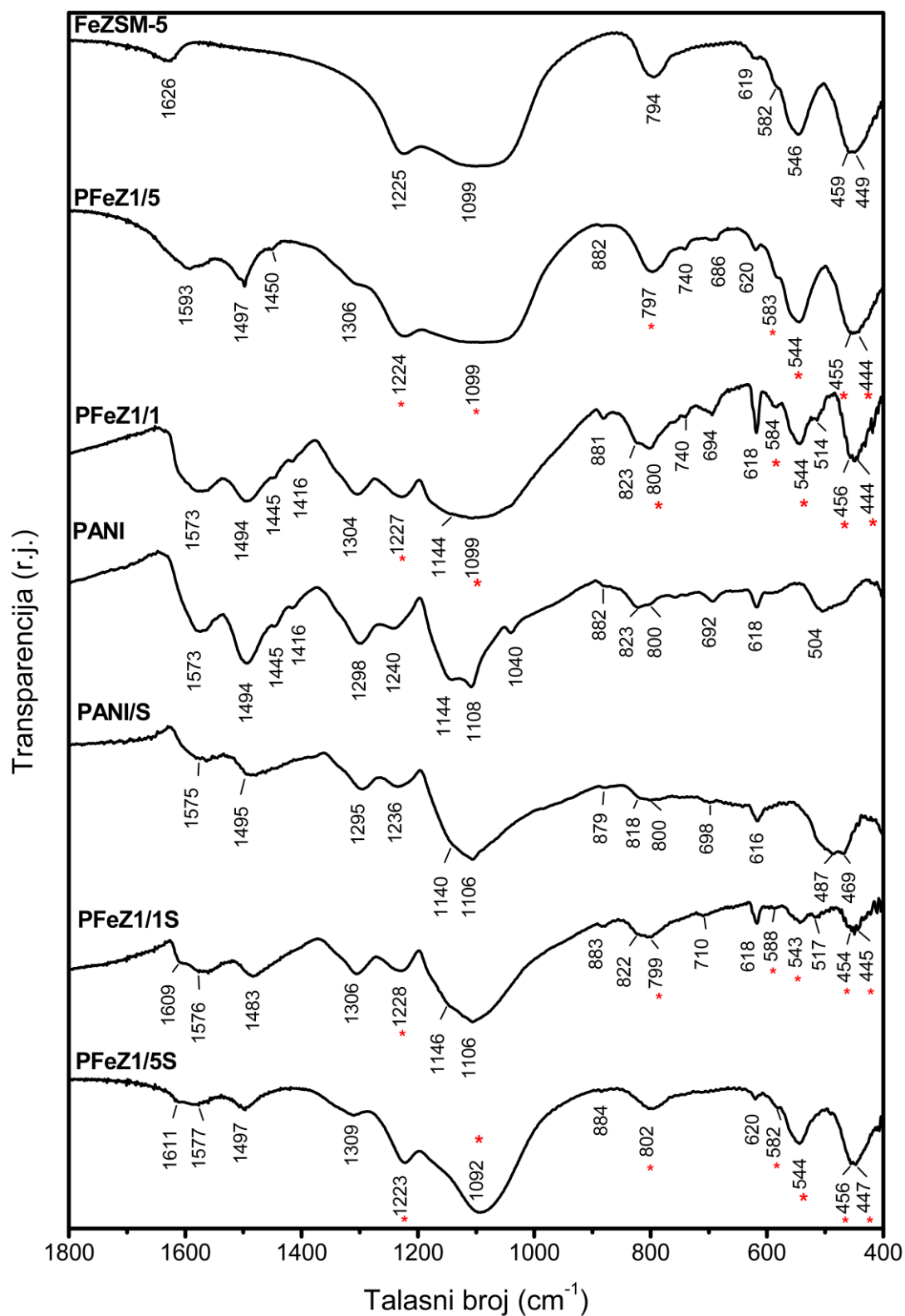
U FTIC spektrima deprotonovanih uzoraka PZ1/1Sd, PANId, PZ1/1d, PZ1/5d i PZ1/10d trake koje odgovaraju Fnz jedinicama [37, 41, 163, 166] nalaze se na talasnim brojevima 1399, 1416, 1398/1416, 1399 i 1401 cm^{-1} , tim redosledom

(slika 4-16b). U spektru uzorka PANIS/d nema ovih traka, što je uobičajeno za strukturu polianilina koji je pripremljen u sumpornoj kiselini.

Relativni intenziteti traka koje se pripisuju Fnz jedinicama rastu sa porastom sadržaja zeolita u deprotonovanim kompozitima od PZ1/1d do PZ1/10d. U strukturi PANId može se uočiti „defekt” zbog sulfonovanja i/ili sulfatacije zbog pojave trake na 1042 cm^{-1} u spektru PANId, dok ova traka nije prisutna u spektru PANI/Sd sintetisanog u rastvoru sumporne kiseline. Traka koja odgovara monosupstituisanom aromatičnom prstenu, na $\sim 695\text{ cm}^{-1}$, je većeg intenziteta kod PANId i PZ1/1d nego kod odgovarajućih uzoraka PANIS/d i PZ1/1Sd sintetisanih u sumpornoj kiselini. Kako ovi prstenovi mogu biti prisutni na krajevima polimernog lanca (terminalne jedinice) i/ili u N-fenil-fenazin jedinicama [37, 155, 163, 166], oni mogu ukazivati na prisustvo većeg sadržaja kratkih lanaca u uzorcima PANId i PZ1/1d nego u odgovarajućim uzorcima sintetisanim u kiselini.

4.2.7.3 FTIC spektroskopija protonovanih uzoraka PANI/FeZSM-5.

U spektrima protonovanih uzoraka PFeZ1/1, PFeZ1/5, PFeZ1/1S i PFeZ1/5S prikazanih na slici 4-17 mogu se videti karakteristične trake PANI soli. Ove trake se nalaze na $1593\text{--}1573\text{ cm}^{-1}$ (Q-traka), $1497\text{--}1483\text{ cm}^{-1}$ (B-traka), $1309\text{--}1295\text{ cm}^{-1}$ (C-N istežuće vibracije sekundarne amino grupe) i $823\text{--}818\text{ cm}^{-1}$ ($\gamma(\text{C-H})$ 1,4-disupstituisanog benzenovog prstena u linearnim lancima)[165, 166, 169-173]. Traka koje odgovara Fnz jedinicama je prisutna u spektru PFeZ1/1, pripremljenom u vodi, na 1416 cm^{-1} [165, 169, 172, 173]. Ova traka se ne može videti u spektrima PFeZ1/5 i PFeZ1/1S. Traka koja odgovara monosupstituisanom aromatičnom prstenu (deformacija prstena, van ravni) [165] uočava se na $686\text{--}710\text{ cm}^{-1}$ za uzorke sintetisane iz vode PFeZ1/5, PFeZ1/1, PANI. Ova traka je vrlo slaba u spektrima uzoraka sintetisanih u kiselini, PANI/S i PFeZ1/1S.



Slika 4-17. FTIC spektri protonovanih PANI uzoraka i PANI/FeZSM-5 kompozita. Trake označene sa (*) odgovaraju zeolitnom delu kompozita.

Karakteristične trake zeolita FeZSM-5 u spektrima kompozita PFeZ1/1, PFeZ1/5, PFeZ1/1S i PFeZ1/5S nalaze se na talasnim brojevima: 1228-1223 cm^{-1} (spoljašnje tetraedarske veze-asimetrično istezanje), 1106-1092 cm^{-1} (unutrašnje tetraedarske veze-asimetrično istezanje), 797-802 cm^{-1} (simetrično istežuće vibracije spoljašnjih veza u zeolitu), 618-620 cm^{-1} , 588-582 cm^{-1} i 544-543 cm^{-1} (strukturno osetljive vibracije tetraedara dostrukih petočlanih prstenova u zeolitskoj mreži) i 456-454 /447-444 cm^{-1} (T-O savijanje, unutrašnji tetraedri). Pozicije ovih traka odgovaraju trakama nađenim u FTIC spektru FeZSM-5, a koje su smeštene na 1225, 1099, 794, 619, 582, 546 i 459/449 cm^{-1} (slika 4-17) i pokazuju manje pomeraje traka u poređenju sa spektrom HZSM-5 zeolita, a što se može pripisati prisustvu gvožđa. Trake na 797 cm^{-1} u spektru PFeZ1/5, kao i trake na 823/800 cm^{-1} u spektru PFeZ1/1, na 822/799 cm^{-1} u slučaju PFeZ1/1S, i na 802 cm^{-1} za PFeZ1/5S potiču od mešanog doprinosa simetrično-istežućih vibracija spoljašnjih veza u zeolitu i $\gamma(\text{C-H})$ vibracija 1,4-disupstituisanih benzenovih prstenova u PANI lancima. Traka koja se može pripisati deformacionoj OH vibraciji adsorbovane vode u zeolitu odnosno zeolitskom delu kompozita uočena je na 1626 cm^{-1} kod FeZSM-5, na 1609 i 1611 cm^{-1} kod kompozita PFeZ1/1S i PFeZ1/5S, tim redosledom, i kao široko rame na oko 1620 cm^{-1} kod PFeZ1/5.

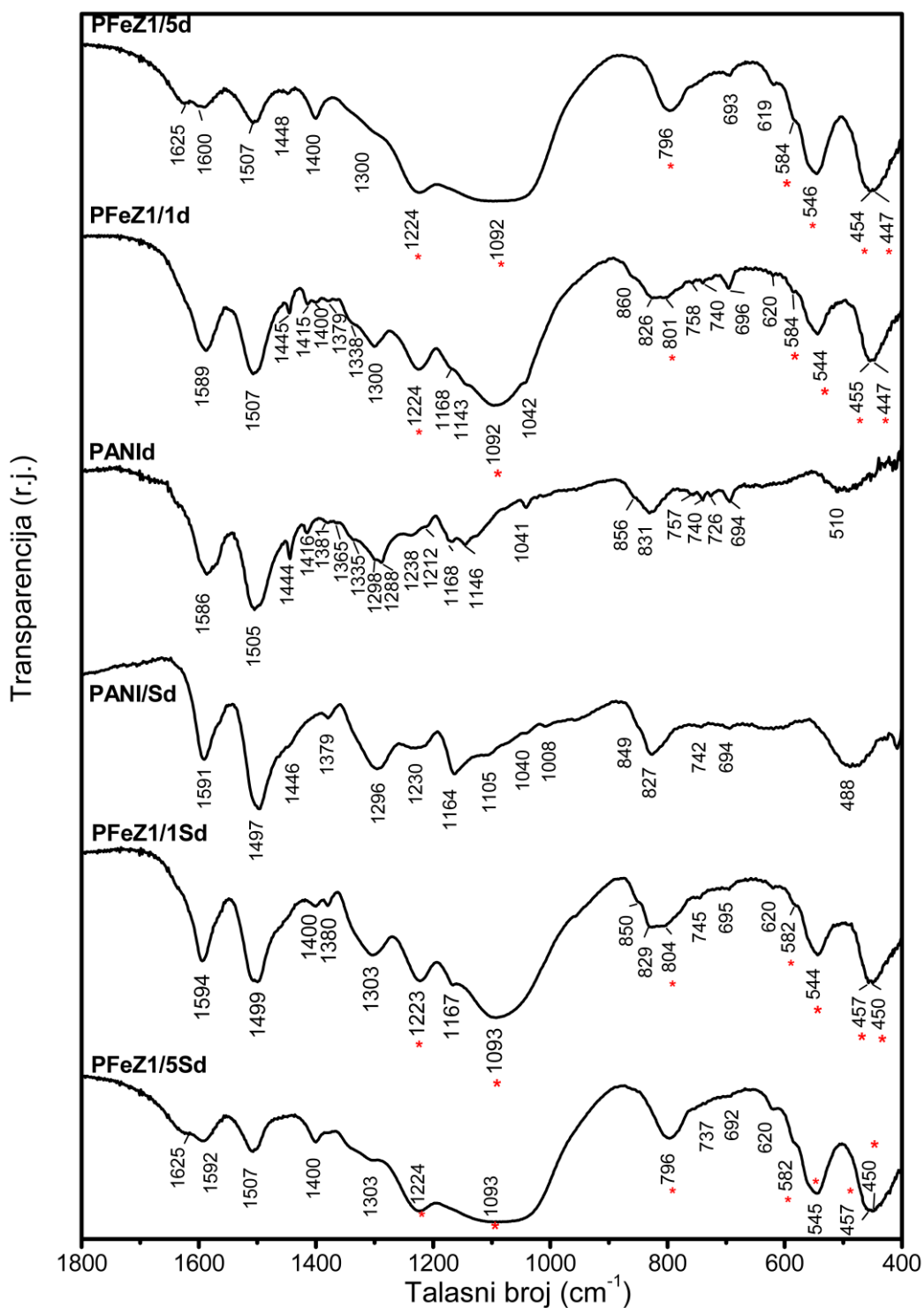
Relativni intenzitet traka PANI opada sa smanjenjem sadržaja PANI u kompozitima. Trake koje odgovaraju $\text{B-NH}^+=\text{Q}$ istezanju, sa doprinosom asimetričnog SO_3 istezanja u HSO_4^- anjonima uočene su na 1144 i 1108 cm^{-1} u spektru PANI i na 1140 (rame) i 1106 cm^{-1} u spektru PANI/S. U spektrima kompozita, ove trake se nalaze na 1144 (rame)/ 1099 i 1146/1106 cm^{-1} za PFeZ1/1 i PFeZ1/1S, tim redosledom, dok su u spektrima kompozita sa većim sadržajem zeolita, PFeZ1/5 i PFeZ1/5S, najverovatnije prekrivene trakom zeolita na 1106-1092 cm^{-1} . Trake koje se pripisuju kontra-jonima vezanim za PANI matriks se nalaze na 884-879 cm^{-1} (HSO_4^-) i 620-616 cm^{-1} (HSO_4^- i/ili SO_4^{2-}) u spektrima svih protonovanih materijala. Trake smestene na 618/620 cm^{-1} za kompozite sa početnim masenim odnosom anilin/zeolit 1/1 i 1/5, tim redosledom, potiču od kombinacije istežućih vibracionih modova koji su pripisani kontra-jonima PANI i vibracijama tetraedara u zeolitu.

Pomeraj nekoliko traka se može uočiti sa porastom sadržaja zeolita u uzorcima. Q traka i B traka pokazuju plavi pomeraj sa porastom sadržaja zeolita: 1573/1494 za PFeZ1/1, i 1593/1497 cm^{-1} za PFeZ1/5. Sa druge strane, trake koje potiču od asimetričnog istezanja spoljašnjih tetraedara i T-O savijanja u unutrašnjim tetraedrima zeolitske mreže, pokazuju crveni pomeraj sa porastom sadržaja zeolita i javljaju se na 1227 i 1224 cm^{-1} za PFeZ1/1 i 456 i 455 cm^{-1} za PFeZ1/5. Slična je situacija kod kompozita pripremanih u rastvoru H_2SO_4 – crveni pomeraj uočava se za trake smeštene na 1228 i 1223 cm^{-1} za PFeZ1/1 i PFeZ1/5, dok je plavi pomeraj uočen za trake na 1609/1611, 1576/1577 i 1483/1497 cm^{-1} za PFeZ1/1 i PFeZ1/5. Ovi pomeraji ukazuju na povećanu interakciju lanaca PANI sa zeolitom pri porastu njegovog sadržaja u kompozitima. Moguće su različite interakcije: elektrostatičko privlačenje pozitivno naelektrisanih lanaca PANI sa negativno naelektrisanom površinom zeolita, vodonične veze, jon-dipol i dipol-dipol interakcije [161].

4.2.7.4 FTIC spektroskopija deprotonovanih uzoraka PANI/FeZSM-5

Nakon što su uzorci tretirani rastvorom hidroksida, deo traka u FTIC spektrima deprotonovanih uzoraka (slika 4-18) je pomeren u odnosu na pozicije u spektrima protonovanih uzoraka. Prevođenje PANI soli u bazni oblik se najpre može primetiti kroz pomeraj Q i B-traka. Q traka pokazuje plavi pomeraj nakon deprotonacije na sledeći način: 1573→1589 (PFeZ1/1→PFeZ1/1d), 1593→1600 (PFeZ1/5→PFeZ1/5d), 1576→1594 (PFeZ1/1S→PFeZ1/1Sd) i 1577→1592 cm^{-1} (PFeZ1/5S→PFeZ1/5Sd). B-traka pokazuje plavi pomeraj nakon tretmana bazom za sve uzorke: 1494→1507 (PFeZ1/1→PFeZ1/1d), 1497→1507 (PFeZ1/5→PFeZ1/5d), 1483→1499 (PFeZ1/1S→PFeZ1/1Sd) i 1497→1507 cm^{-1} (PFeZ1/5S→PFeZ1/5Sd). Ovi pomeraji su karakteristični za prevođenje PANI soli u bazu i ogledaju se u promeni C_6H_4 prstenova u polaronskim i bipolaronskim strukturama protonovanog oblika u hinonoidne prstenove u $-\text{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}-$ strukturama deprotonovanog oblika. Široka traka koja odgovara $\text{B}-\text{NH}^+=\text{Q}$ istežućoj vibraciji, a koja je indikacija provodljivosti PANI, razložena je u spektru protonovanih uzoraka na dve trake na pozicijama 1144/1099 (PFeZ1/1) i 1146/1106 cm^{-1} (PFeZ1/1S), dok se trake nižeg intenziteta mogu videti u

spektrima deprotonovanih uzoraka na 1168/1143 cm^{-1} (PFeZ1/1d) i 1167 cm^{-1} (PFeZ1/1Sd) i odgovaraju C–H deformacionim vibracijama u ravni prstena [165].



Slika 4-18. FTIC spektri deprotonovanih PANI uzoraka i PANI/FeZSM-5 kompozita. Trake označene sa (*) odgovaraju zeolitnom delu kompozita.

Nova traka koja je karakteristična za bazni oblik PANI i koja se pripisuje C–N istezanju u QB_tQ jedinicama se može videti u spektrima PFeZ1/1Sd i PFeZ1/1d na 1380 i 1379 cm⁻¹, tim redosledom. Traka na 619/620 cm⁻¹ (HSO₄⁻ i/ili SO₄²⁻ kontra-joni) je prisutna u spektrima svih deprotonovanih kompozitnih uzoraka, dok se ne može videti u spektrima PANId i PANI/Sd. Ova traka je relativno većeg intenziteta u spektrima kompozita sintetisanim pri masenom odnosu FeZSM-5/anilin=5 nego u slučaju kompozita sintetisanih pri FeZSM-5/anilin=1. Moguće je da je otpuštanje HSO₄⁻ i SO₄²⁻ jona koji su prisutni u kanalima zeolita ometeno blokadom otvora kanala lancima PANI, međutim ova traka može, takođe, da proističe iz doprinosa vibracija tetraedara u zeolitu (u spektru čistog FeZSM-5 prisutna je slaba traka na 619 cm⁻¹).

Traka koja se može pripisati deformacionoj OH vibraciji adsorbovane vode u zeolitu odnosno zeolitskom delu kompozita uočena je na 1626 cm⁻¹ kod FeZSM-5 i na 1625 cm⁻¹ kod kompozita sa većim sadržajem zeolita, PFeZ1/5d i PFeZ1/5Sd.

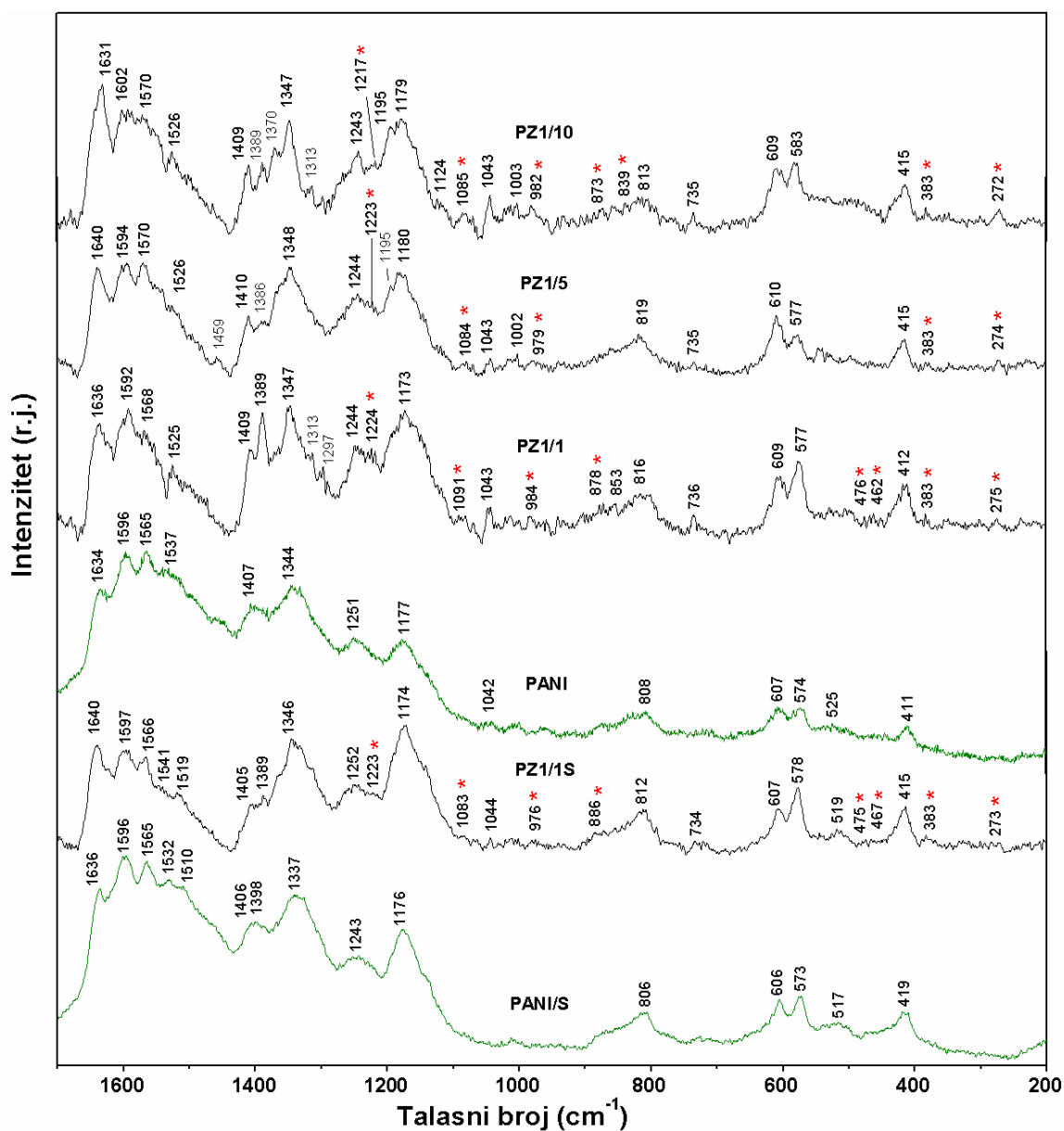
Traka koja odgovara Fnz segmentima u FTIC spektrima deprotonovanih uzoraka PFeZ1/5d, PFeZ1/1Sd i PFeZ1/5Sd se može videti na 1400 cm⁻¹, osim u slučaju PFeZ1/1d gde je prisutna kao razložena traka sa pozicijama 1400/1415 cm⁻¹. Relativni intenzitet traka koje se pripisuju Fnz jedinicama opada kod deprotonovanih kompozita idući od uzoraka sa početnim odnosom anilin/zeolit 1/5 do odgovarajućih uzoraka sa anilin/zeolit =1/1, za uzorke pripremljene u vodi i u rastvoru kiseline. Traka koja je u vezi sa monosupstituisanim aromatičnim prstenovima na 692-696 cm⁻¹ je većeg intenziteta za deprotonovani polianilin i kompozite pripremljene u vodi nego za odgovarajuće uzorke pripremljene u rastvoru kiseline (slika 4-18). S obzirom da takvi prstenovi mogu postojati na krajevima polimernog lanca i/ili u N-fenil-fenazin jedinicama [37, 41, 163, 166], ovaj rezultat ukazuje na prisustvo veće količine kratkih grana kod PFeZ1/1d i PFeZ1/5d nego kod PFeZ1/1Sd i PFeZ1/5Sd.

4.2.8 Ramanska spektroskopija

4.2.8.1 Ramanska spektroskopija protonovanih uzoraka PANI i PANI/ZSM-5

U Ramanskim spektrima protonovanih uzoraka PANI i PANI/ZSM-5 (slika 4-19), mogu se videti glavne trake karakteristične za strukturne elemente protoemeraldin/emeraldin/nigranilin so, na vrednostima talasnih brojeva 1602-1592 cm^{-1} (C=C i C~C istežuće vibracije hinonoidnih (Q) i semihinonoidnih (SQ) prstenova, tim redosledom, gde ~ označava vezu koja je između jednostruke i dvostruke veze), 1526-1510 cm^{-1} (N-H savijajuće vibracije), 1348-1337 cm^{-1} (C~N⁺ istežuće vibracije u polaronskoj strukturi), 1252-1243 cm^{-1} (C-N istežuće vibracije u B jedinicama) i 1177-1173 cm^{-1} (C-H istežuće vibracije u ravni SQ prstenova) [156]. Ramanske trake koje se pripisuju strukturnim segmentima sličnim Fnz jedinicama [156] mogu se videti u spektrima PANI i PANI/ZSM-5 uzoraka na 1640-1634 cm^{-1} (mešovite vibracije sa doprinosima C≈C istežućih vibracija B prstenova), 1570-1565 cm^{-1} , 1410-1405/1389-1386 cm^{-1} i ≈1370 cm^{-1} . Može se uočiti da relativni intenzitet trake na 1640-1634 cm^{-1} raste u spektru PZ1/1S u poređenju sa istom trakom u spektru PANI/S, i raste, takođe, sa sadržajem zeolita u kompozitima sintetisanim u vodi, kada se posmatra serija od PANI ka PZ1/10 (slika 4-19).

Karakteristične trake zeolita ZSM-5 se mogu videti u spektrima kompozita na vrednostima talasnih brojeva: 1224-1217 cm^{-1} (asimetrične Si-O istežuće vibracije), 1091-1083 cm^{-1} (asimetrične Si-O istežuće vibracije), 984-976 cm^{-1} (asimetrične Si-O istežuće vibracije), 886-873 cm^{-1} (Si-OH istežuće vibracije), 839 cm^{-1} (Si-O⁻ istežuće vibracije, samo za PZ1/10), ≈476, ~467-462 cm^{-1} (savijajući mod vibracije četvoročlanog prstena), 383 cm^{-1} (savijajući mod vibracije petočlanog prstena), 275-272 cm^{-1} (savijajući mod vibracije šestočlanog prstena) [169, 170, 174]. Traka koja odgovara simetričnom Si-O istezanju i očekuje se na ~820-800 cm^{-1} u spektrima kompozita, najverovatnije se preklapa sa trakom na ~819-806 cm^{-1} koja odgovara C-H deformacionoj vibraciji PANI dela kompozita.



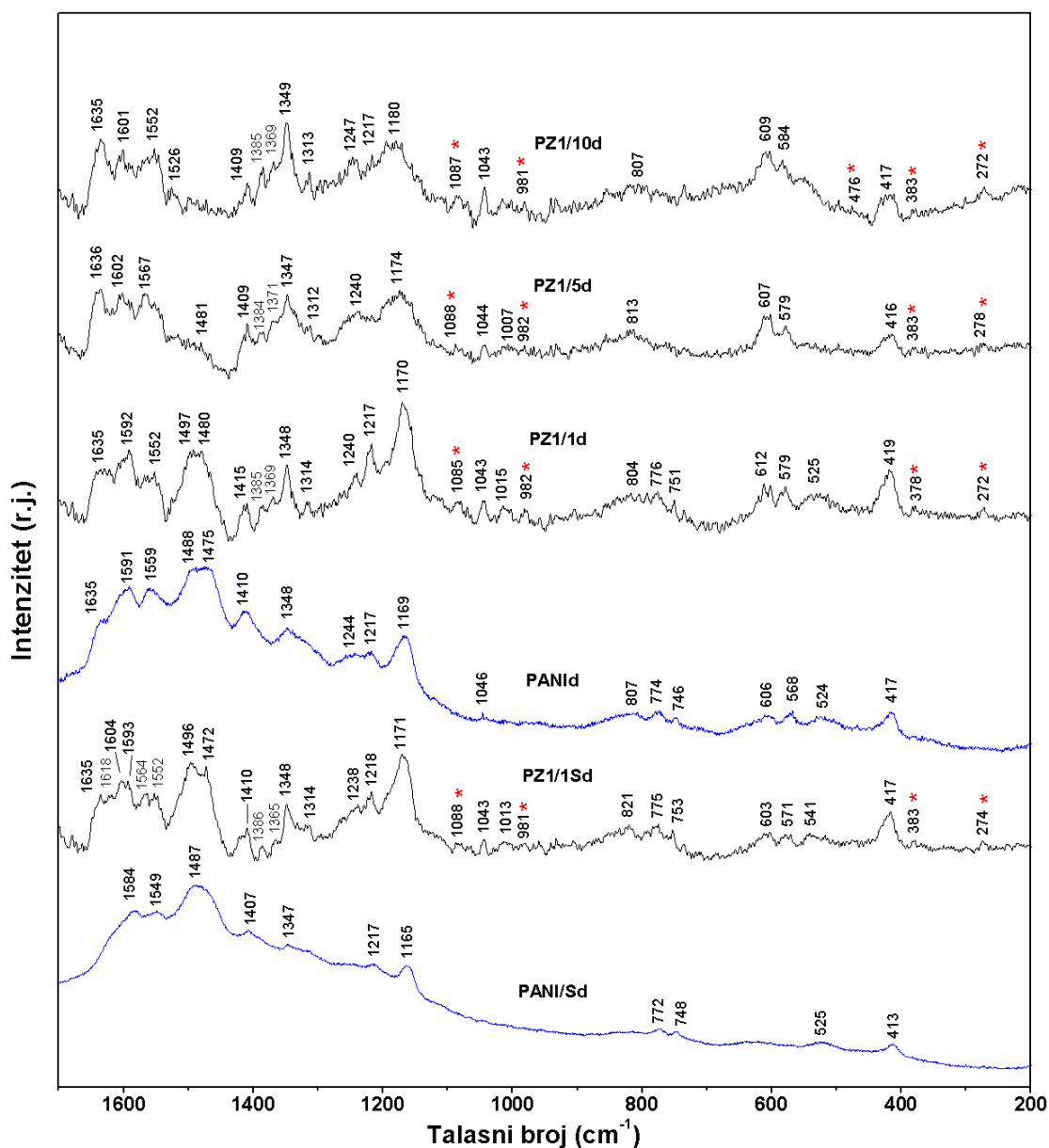
Slika 4-19. Ramanski spektri protonovanih polianilina i PANI/ZSM-5 kompozita.

4.2.8.2 Ramanska spektroskopija deprotonovanih uzoraka PANI i PANI/ZSM-5

Nakon deprotonacije uzoraka, najvažnija promena u spektru je pojava trake koja odgovara C=N istežućim vibracijama u Q jedinicama, $\nu(\text{C}=\text{N})_Q$, na talasnim brojevima u opsegu $1472\text{--}1497\text{ cm}^{-1}$ (slika 4-20) [156]. Ova traka je karakteristična za bazne oblike PANI. Relativni intenzitet $\nu(\text{C}=\text{N})_Q$ traka opada sa porastom sadržaja zeolita u uzorcima sintetisanim u vodi i intenzitet im je veoma

nizak za kompozite sa visokim sadržajem zeolita, PZ1/5d i PZ1/10d, što ukazuje na nizak sadržaj Q prstenova u ovim uzorcima.

Mogu se videti dva maksimuma u slučaju PZ1/1Sd (1496 i 1472 cm^{-1}), PANId (1488 and 1475 cm^{-1}), i PZ1/1d (1497 and 1480 cm^{-1}), najverovatnije kao posledica postojanja dva različita tipa Q prstenova u lancima polianilina. U slučaju PANI/Sd vidi se samo jedna intenzivna traka $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$ na 1487 cm^{-1} . Trake koje odgovaraju sulfonovanim jedinicama su smeštene na 1043–1046 cm^{-1} i 603–612 cm^{-1} [156, 165] u svim spektrima izuzev spektra PANI/Sd gde nisu prisutne. Takođe, trake koje odgovaraju Fnz jedinicama su relativno slabijeg intenziteta u spektru PANI/Sd. Ove karakteristike pokazuju da uzorak PANI/Sd ima najpravilniju strukturu polimernih lanaca među svim deprotonovanim uzorcima.



Slika 4-20. Ramanski spektri deprotonovanih polianilina i PANI/ZSM-5 kompozita.

4.2.8.3 Ramanska spektroskopija PANI/FeZSM-5 kompozita

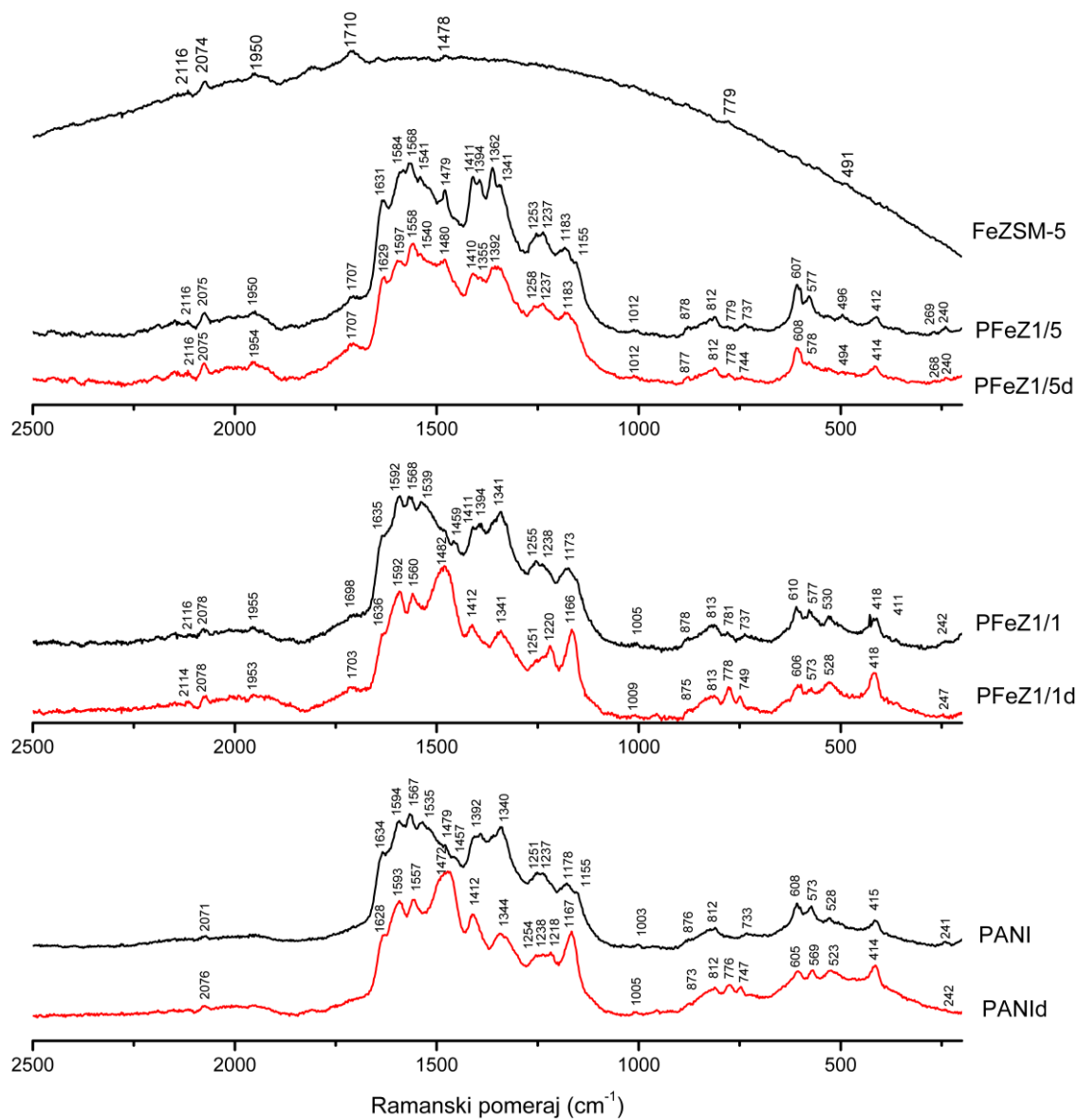
U ramanskim spektrima protonovanih PANI i PANI/FeZSM-5 uzoraka (slika 4-21), glavne trake karakteristične za strukturne segmente protoemeraldin/emeraldin/nigranilin soli [156] se mogu videti na 1599–1584 cm⁻¹ (C=C i C~C istežuće vibracije Q i SQ prstenova, $\nu(\text{C}=\text{C})_Q$ i $\nu(\text{C}\sim\text{C})_{SQ}$, tim redosledom), 1541–1535 cm⁻¹ kod uzoraka sintetisanih iz vode i 1524–1508 cm⁻¹ kod uzoraka sintetisanih iz sumporne kiseline (N–H savijajuće vibracije u ravni), 1344–1340

cm^{-1} ($\text{C}\sim\text{N}^{+\bullet}$ istežuće vibracije u polaronskoj strukturi), $1258\text{--}1251\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\text{--}\text{N}$ istezanje u B jedinicama) i $1178\text{--}1173\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\text{--}\text{H}$ savijajuće vibracije u ravni SQ prstena, $\delta(\text{C}\text{--}\text{H})_{\text{SQ}}$). Izuzetak po položaju $\delta(\text{C}\text{--}\text{H})$ traka predstavlja uzorak PFeZ1/1, o čemu će biti reči kasnije. Kod uzoraka sintetisanih iz vode traka $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{Q}}/\nu(\text{C}\sim\text{C})_{\text{SQ}}$ se pomera ka kraćim talasnim brojevima sa porastom količine zeolita u materijalima: 1594 cm^{-1} (PANI) $\rightarrow 1592\text{ cm}^{-1}$ (PFeZ1/1) $\rightarrow 1584\text{ cm}^{-1}$ (PFeZ1/5), što se može objasniti smanjenjem udela SQ (polaronske) forme/smanjenjem stepena protonacije polimernih lanaca idući od PANI ka PFeZ1/5 [37]. Sličan pomeraj, mada manje izražen, primećen je i kod uzoraka sintetisanih iz sumporne kiseline: 1599 cm^{-1} (PANI-S) $\rightarrow 1597\text{ cm}^{-1}$ (PFeZ1/1S, PFeZ1/5S).

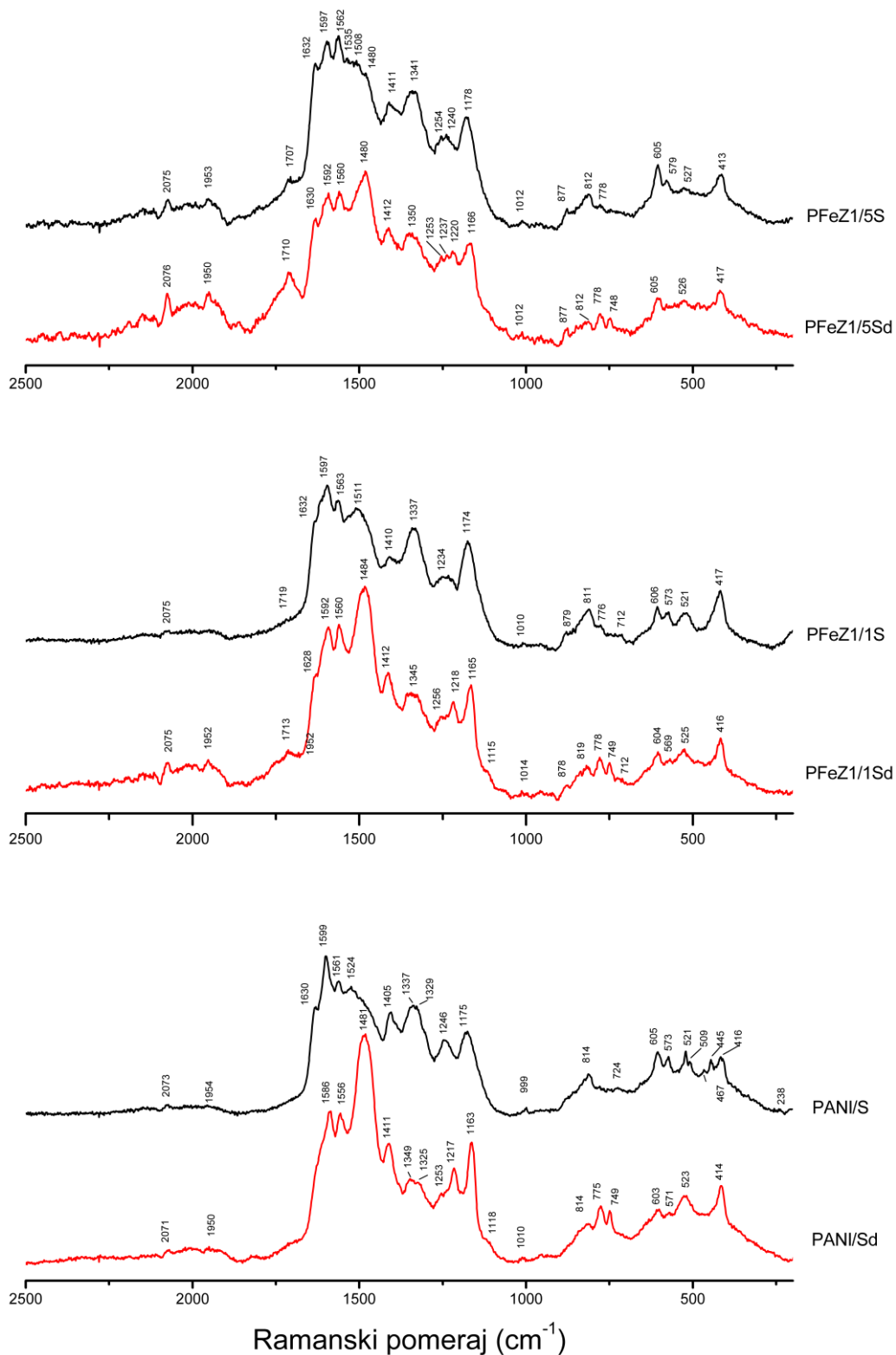
Deprotonacija uzoraka dovodi do javljanja traka karakterističnih za bazne oblike i pomeranja pojedinih traka. Traka koja odgovara $\text{C}=\text{N}$ istezanju u Q jedinicama pojavljuje se kao dominantna, veoma jaka, u spektrima deprotonovanih materijala u opsegu $1484\text{--}1472\text{ cm}^{-1}$ (slike 4-21 i 4-22). Izuzetak je spektar uzorka PFeZ1/5d gde je jaka, ali nije dominantna, što može biti indikacija manjeg sadržaja Q jedinica (manjeg stepena oksidovanosti) u ovom uzorku. U slučaju kompozita PFeZ1/5 i PFeZ1/5d ova traka najverovatnije u većoj meri potiče i od zeolita, koji u čistom obliku pokazuje traku na 1478 cm^{-1} (slika 4-21). Relativni intenzitet $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Q}}$ trake opada sa porastom sadržaja zeolita kod uzoraka sintetisanih u vodi i kiselini. Deprotonacija dovodi do pomeranja $\delta(\text{C}\text{--}\text{H})$ trake ka kraćim talasnim brojevima u odnosu na položaj ove trake kod protonovanih formi, usled transformacije SQ u Q prstenove: 1178 cm^{-1} (PANI) $\rightarrow 1167\text{ cm}^{-1}$ (PANId), 1173 cm^{-1} (PFeZ1/1) $\rightarrow 1166\text{ cm}^{-1}$ (PFeZ1/1d), 1175 cm^{-1} (PANI/S) $\rightarrow 1163\text{ cm}^{-1}$ (PANI/Sd), 1174 cm^{-1} (PFeZ1/1S) $\rightarrow 1165\text{ cm}^{-1}$ (PFeZ1/1Sd) i 1178 cm^{-1} (PFeZ1/5S) $\rightarrow 1166\text{ cm}^{-1}$ (PFeZ1/5Sd). Uzorak PFeZ1/5 je izuzetak jer pokazuje $\delta(\text{C}\text{--}\text{H})$ traku na 1183 cm^{-1} koja po poziciji više odgovara B prstenovima [37] i koja ostaje na nepromenjenom položaju nakon deprotonacije. Generalno, najmanje promene u spektru nakon deprotonacije uzorka uočene su u slučaju PFeZ1/5d – PFeZ1/5 para, spektri ovih uzoraka su dosta slični. Rezultati ukazuju na relativno nizak stepen protonovanosti PFeZ1/5 usled čega tretman bazom nema velikog efekta na njegovu strukturu.

Trake koje odgovaraju strukturnim segmentima fenazinskog tipa se mogu videti u spektrima protonovanih i deprotonovanih PANI i PANI/FeZSM-5 uzoraka na 1636–1628 cm^{-1} (uz doprinos C~C istežućih vibracija B prstena), 1567–1556 cm^{-1} , 1412–1405/1394–1392 cm^{-1} (kod uzoraka sintetisanih u kiselini javlja se samo prva traka), $\approx 1360 \text{ cm}^{-1}$ za uzorke sintetisane u vodi i 1340 cm^{-1} za uzorke sintetisane u kiselini. Može se primetiti da relativni intenzitet trake na 1636–1628 cm^{-1} raste sa sadržajem zeolita za uzorke pripremljene u vodi, idući od PANI ka PFeZ1/5 kompozitu (slika 4-21).

Karakteristične trake zeolita ZSM-5 (2116, 2074, 1710, 1238, 1091, 878, 610 i 386 cm^{-1}) [169, 170, 174] se mogu naći u spektrima kompozita u opsegu talasnih brojeva: 2075-2078 cm^{-1} , 1954-1950 cm^{-1} , 1719-1698 cm^{-1} , 1246–1234 i 1014–999 cm^{-1} (asimetrične Si–O istežuće vibracije), 879–873 cm^{-1} (Si–OH istezanje), $\sim 496/494$, 362-360 cm^{-1} (savijajući mod petočlanih prstenova), 268-269 cm^{-1} (savijajući mod šestočlanih prstenova). Traka koja odgovara simetričnom Si–O istezanju, a koja se očekuje na 824 cm^{-1} u spektrima kompozita je prekrivena sa trakom C–H deformacionih vibracija PANI na $\sim 814\text{-}811 \text{ cm}^{-1}$.



Slika 4-21. Ramanski spektri protonovanih i deprotonovanih polianilina i kompozita PANI/FeZSM-5 sintetisanih u vodi. Snimljen je i spektar FeZSM-5 zeolita, gde se neke od karakterističnih traka mogu videti i pored izražene fluorescencije.



Slika 4-22. Ramanski spektri protonovanih i deprotonovanih oblika polianilina i kompozita PANI/FeZSM-5 sintetisanih u vodenom rastvoru sumporne kiseline.

4.2.9 ULj/Vid spektroskopija

ULj/Vid spektri deprotonovanog polianilina (PANId) i deprotonovanih kompozita polianilina sa ZSM-5 (PZ1/1d, PZ1/5d i PZ1/10d), sintetisanih u vodi bez dodate kiseline, pokazuju dva apsorpciona maksimuma u NMP (slika 4-23, levo). ULj/Vid spektar čistog nanotubularnog PANId uzorka se sastoji od traka sa apsorpcionim maksimumima na 339 i 620 nm, čije pozicije odgovaraju onima za standardnu PANI emeraldin bazu [172]. Traka na 339 nm odgovara $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronskom prelazu u benzenovom prstenu (B traka) i zavisi od broja anilinskih ponavljajućih jedinica.

Traka na 620 nm odgovara intramolekulskom transferu naelektrisanja iz HOMO B prstena u LUMO Q prsten („B $\rightarrow$ Q eksciton“ traka, Q traka) [161, 163, 171, 172]. Eksciton traka je smeštena je na ~ 637 nm u slučaju standardnog oblika emeraldin baze. Kako oksidacija PANI lanca znači transformaciju benzenovih (B) prstenova anilinskih jedinica u hinonoidne (Q) prstenove, odnos intenziteta Q i B trake predstavlja meru prosečnog oksidacionog stanja PANI. Tako na primer, potpuno redukovani oblik PANI leukoemeraldin ne sadrži Q prstenove i zato njegov ULj/Vid spektar ne sadrži eksciton B $\rightarrow$ Q traku ili je ona vrlo slaba. Sa druge strane, ULj/Vid spektar emeraldin baze sadrži jaku B $\rightarrow$ Q traku.

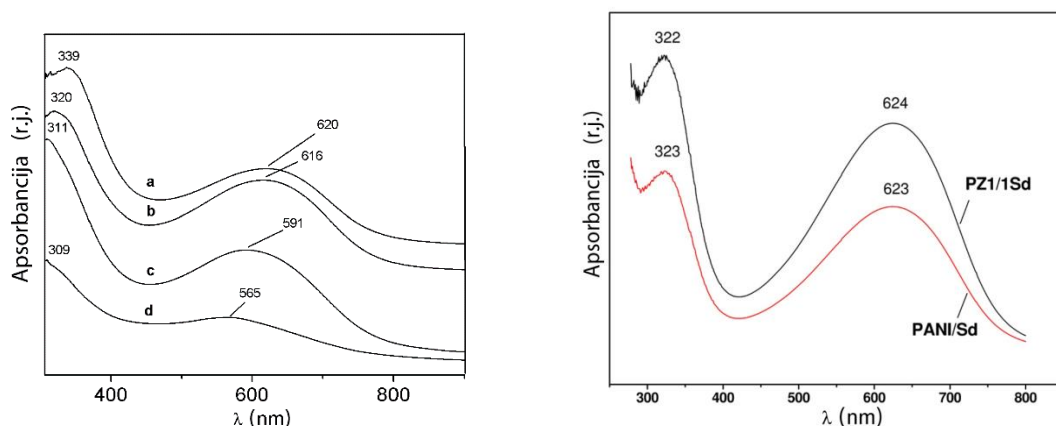
ULj/Vid spektri kompozita daju dva apsorpciona maksimuma koji pokazuju plavi pomeraj sa porastom sadržaja zeolita u kompozitima: sa pozicija 320 i 616 nm za PZ1/1 na 311 i 591 nm za PZ1/5 i na 309 i 565 nm za PZ1/10. Plavi pomeraj Q trake (povećan energetska procep između HOMO B prstena i LUMO Q prstena) može da potiče od raznih faktora, kao što uvijanje lanca [173]. Može se zaljučiti da je PANI delimično oksidovan u svim kompozitima sa ZSM-5, pri čemu je oksidaciono stanje PZ1/1 veoma blisko onom za čist nanotubularni PANI, tj. emeraldin oblik, što je u saglasnosti sa plavom bojom PZ1/1 i čistog nanotubularnog PANI u NMP. Pošto potpuno oksidovana pernigranilin baza ima apsorpcione maksimume na 530 i 320 nm, pomenuti plavi pomeraji traka kompozita PZ1/5 i PZ1/10 bi mogli ukazivati da je oksidaciono stanje PANI u ovim kompozitima između emeraldin i pernigranilin oblika. Sa druge strane, plavi

pomeraj sa porastom sadržaja zeolita u kompozitima mogao bi se objasniti time da dužina lanaca ili dužina konjugacije kod PZ1/5 i PZ1/10 manja u poređenju sa PANI i PZ1/1 i da opada sa porastom količine zeolita u materijalima. Poslednja pretpostavka je u skladu sa prethodnim rezultatima Raman spektroskopije, a takođe je u skladu sa procenjenim odnosom intenziteta Q i B traka, I_Q/I_B , o čemu će biti reči kasnije. Redukovana dužina konjugacije je verovatno posledica strukturnih svojstava netipičnih za standardni PANI EB oblik (tzv. defekti), kao što su trisupstituisani prstenovi (grananje lanca) i potpuno oksidovani segmenti nalik Fnz jedinicama.

ULj/Vid spektri deprotonovanih uzoraka sintetisanih u vodenom rastvoru sumporne kiseline, PANI/Sd i PZ1/1Sd, snimljeni su u NMP i pokazuju dva apsorpciona maksimuma (slika 4-23, desno), slično spektrima deprotonovanih uzoraka sintetisanih u vodi (slika 4-23, levo). Spektri uzoraka sintetisanih u sumpornoj kiselini sadrže trake na 323 i 623 nm (PANI/Sd) i 322 i 624 nm (PZ1/1Sd), čije pozicije odgovaraju onima za standardnu PANI emeraldin bazu (~320-330 nm i ~630 nm)[171]. S obzirom da je spektar PZ1/1Sd veoma sličan odgovarajućem uzorku sintetisanom bez zeolita, PANI/Sd, može se zaključiti da dodatak zeolita ne utiče na oksidaciono stanje i konjugacionu dužinu PANI lanaca u kompozitu PZ1/1Sd, u poređenju sa čistim PANI/Sd.

Odnos intenziteta Q i B traka, I_Q/I_B , opada sa porastom sadržaja zeolita u deprotonovanim kompozitima, od 0,60 za PZ1/1d do 0,35 za PZ1/10d, i smanjenje odnosa I_Q/I_B se takođe može videti za uzorke pripremljene u vodi u poređenju sa uzorcima sintetisanim u kiselini (tabela 4-11). Tipičan odnos I_Q/I_B za ULj/Vid spektar standardnog PANI EB oblika u NMP je 0,8-0,9 [173]. Niža vrednost odnosa I_Q/I_B za PANId, PZ1/1d, PZ1/5d i PZ1/10d ukazuje da je sadržaj Q prstenova u odnosu na sadržaj B prstenova značajno manji u ovim uzorcima (posebno za PZ1/5d i PZ1/10d) nego odnos u standardnom PANI-EB obliku. Količina Q prstenova može biti umanjena njihovim učešćem u intramolekulskim reakcijama ciklizacije [37, 155, 156] koje vode stvaranju Fnz prstenova. Sa druge strane, uzorci koji su sintetisani u kiselini imaju odnos I_Q/I_B koji odgovara vrednosti za

standardni PANI-EB oblik (0,84 za PANI/Sd i 0,80 za PZ1/1Sd). Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima ramanske spektroskopske analize.



Slika 4-23. ULj/Vid spektri (a) PANId, (b) PZ1/1d, (c) PZ1/5d i (d) PZ1/10d na slici levo, kao i PZ1/1Sd i PANI/Sd na slici desno.

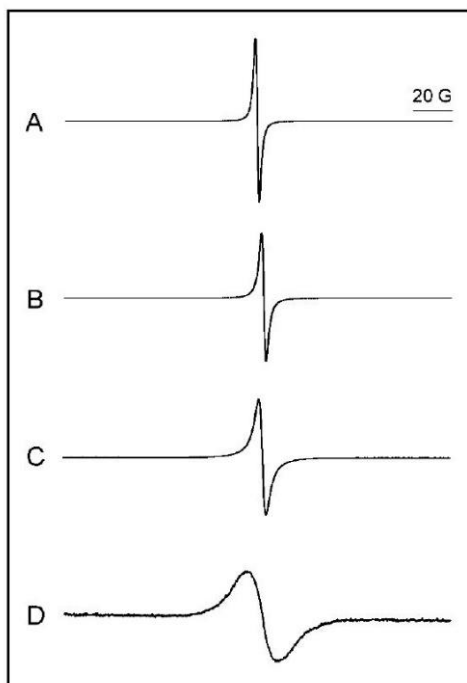
Tabela 4-11. Apsorpcione trake i odnos intenziteta I_Q/I_B za ULj/Vid spektre deprotonovanih PANI i PANI/ZSM-5 uzoraka.

Uzorak	Talasna dužina (nm)		I_Q/I_B
	B	Q	
PANI/Sd	323	623	0,84
PZ1/1Sd	322	624	0,80
PANId	339	620	0,41
PZ1/1d	320	616	0,60
PZ1/5d	311	591	0,47
PZ1/10d	309	565	0,35

4.2.10 EPR spektroskopija

EPR spektri protonovanih oblika polianilina i svih njegovih kompozita sa ZSM-5 (slika 4-24) potvrđuju prisustvo radikal katjona, karakterističnih za provodnu PANI emeraldin so (šema 1). EPR signal čistog PANI i svih kompozita predstavlja singlet sa $g=2,003$. EPR signali PANI, PZ1/1 i PZ1/5 imaju sličan oblik, dok je za uzorak PZ1/10 signal značajno širi. Širenje EPR signala se može objasniti

smanjenjem difuzije elektrona što je izazvano prisustvom zeolita. Slična zapažanja su data u literaturi za PANI/Na⁺-montmorilonit nanokompozite [175]. Nanokompozit PZ1/1 pokazuje spektar sa nešto manjom površinom pika u poređenju sa čistim PANI. Površina ispod EPR signala relativno u odnosu na čist PANI zanačajno opada sa porastom sadržaja zeolita i to 0,95, 0,19 i 0,09 za PZ1/1, PZ1/5 i PZ1/10, tim redosledom.



Slika 4-24. EPR spektri uzoraka PANI (A), PZ1/1 (B), PZ1/5 (C) i PZ1/10 (D) sintetisanih u vodi.

4.2.11 Difrakcija X – zračenja

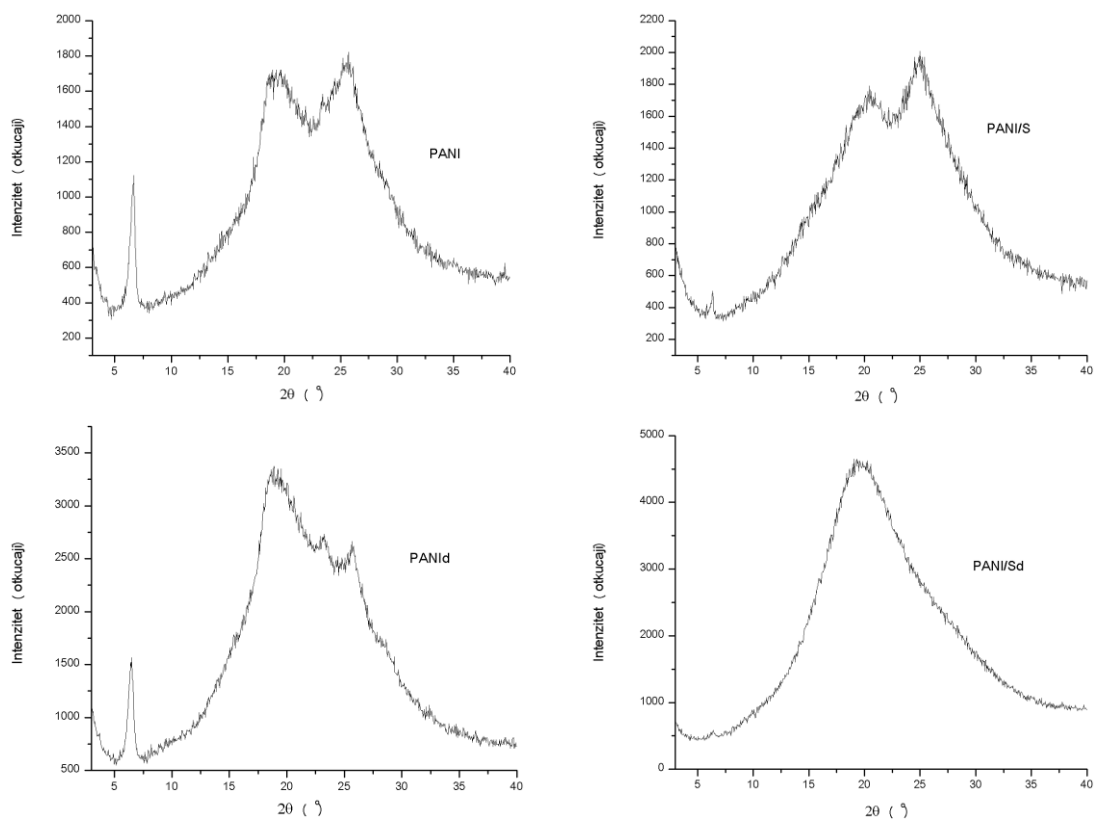
Difraktogrami uzoraka polianilina PANI, PANId, PANI/S i PANI/Sd prikazani su na slici 4-25. Difraktogrami protonovanih polianilina sintetisanih u vodi i u prisustvu kiseline (PANI i PANI/S) sadrže relativno oštre refleksije koje su superponirane na profil amorfnih regiona u polimeru, što ukazuje da su ova dva uzorka delimično kristalne strukture. Dve glavne refleksije se nalaze na 2θ uglovima od $19,3^\circ$ i $25,6^\circ$ za PANI i $20,5^\circ$ i $25,0^\circ$ za PANI/S, i mogu biti pripisane periodičnosti paralelnoj i normalnoj na polimerne lance, tj. (100) i (110) refleksijama, tim redosledom, u pseudo-ortorombičnoj jediničnoj ćeliji [176, 177]. Treća refleksija

se javlja na $6,6^\circ$ za nanostrukturni PANI, dok je za granularni PANI/S ova refleksija nižeg intenziteta, pomena ka $6,4^\circ$. Ova difrakcija je u vezi sa uređenošću kontrajona (sulfat i hidrogen sulfat) u polimernoj matrici i pozicija zavisi od stepena dopiraniosti polianilina [176]. Difraktogram deprotonovanog uzorka PANI/Sd sastoji se intenzivne široke refleksije na $19,5^\circ$, dok refleksija na $\sim 20^\circ$ nestaje. Ove karakteristike ukazuju na amorfnu strukturu PANI/Sd, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za polianilin bazne oblike [177]. Veoma slaba refleksija na $6,4^\circ$ najverovatnije potiče od tragova polianilin soli. Difraktogram deprotonovanog uzorka PANI/d pokazuje oštru refleksiju na $6,5^\circ$, intenzivnu široku refleksiju na $18,9^\circ$, kao i dve refleksije slabijeg intenziteta na $23,2^\circ$ i $25,7^\circ$.

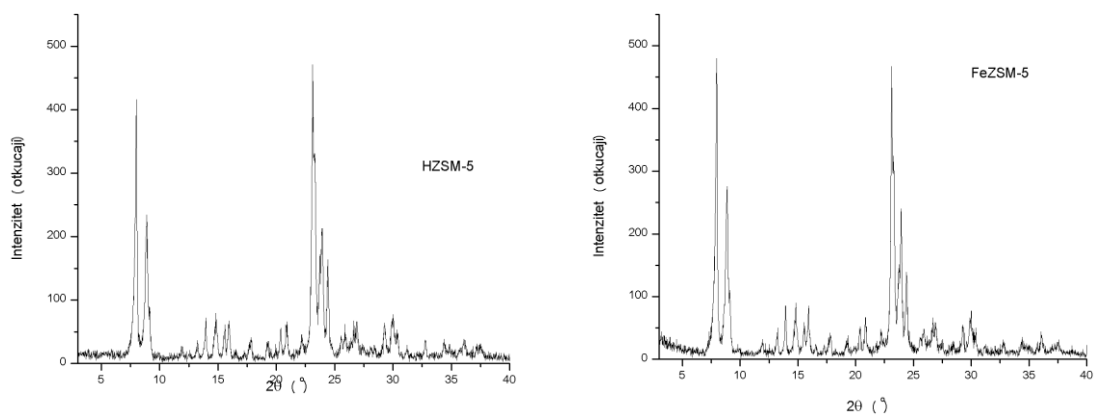
Difraktogrami zeolita HZSM-5 i jonski izmenjenog oblika FeZSM-5 prikazani su na slici 4-26. Moguće je uočiti da prilikom jonske izmene nije došlo do narušavanja zeolitske strukture, pošto nema značajne razlike između ova dva difraktograma.

Difraktogram kompozita PZ1/1d prikazan je na slici 4-27 i sastoji se od profila karakterističnog za kristalnu strukturu zeolita, što potvrđuje da je njegova struktura očuvana u toku polimerizacije. Prisustvo oštre refleksije niskog intenziteta na $6,7^\circ$ i širokog dela profila u vezi je sa amorfnom strukturom polimerne komponente kompozita.

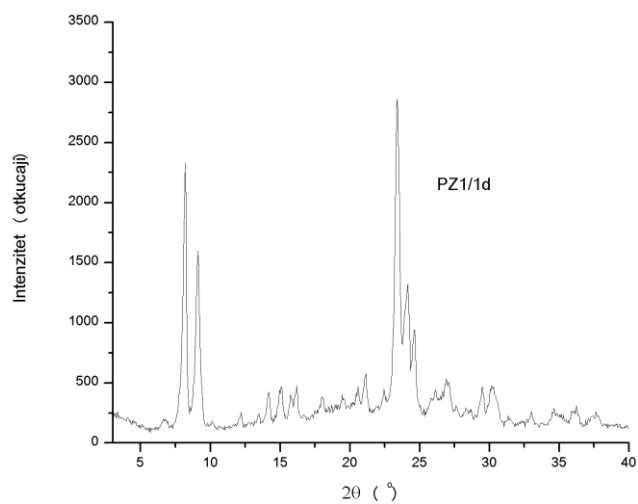
Difraktogrami kompozita polianilina i zeolita sa jonski izmenjenim gvožđem prikazani su na slici 4-28. Na difraktogramima koji potiču od uzoraka kod kojih je odnos zeolit/Pani 1/1 vidljivo je prisustvo širokog dela profila koji potiče od amorfne strukture polimerne komponente. Međutim, refleksija niskog intenziteta javlja se na difraktogramu uzorka PFeZ1/1v na 2θ uglu $6,5^\circ$ i na difraktogramu uzorka PFeZ1/1vd na 2θ uglu $6,45^\circ$, dok se na difraktogramima uzoraka PFeZ1/1S i PFeZ1/1Sd ne pojavljuje refleksija na tom položaju. Kod uzoraka kod kojih je odnos PANI/zeolit=1/5, vidljivo je samo prisustvo očuvane zeolitske strukture. Zbog male količine prisutnog polianilina ovim kompozitima, ne vidi se široki profil tipičan za amorfnu strukturu polianilina. Na svim difraktogramima kompozita je primetno očuvanje kristalne strukture zeolita.



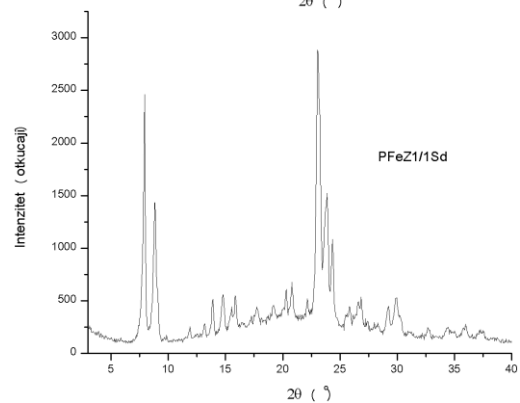
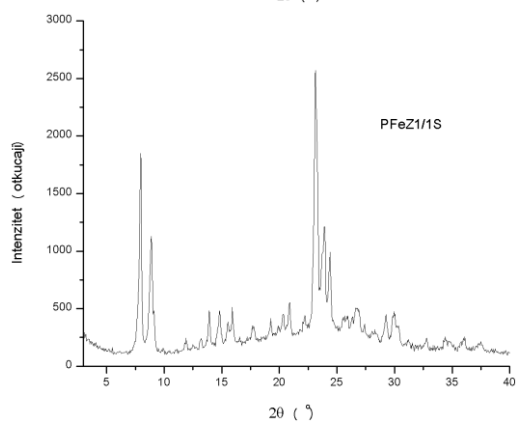
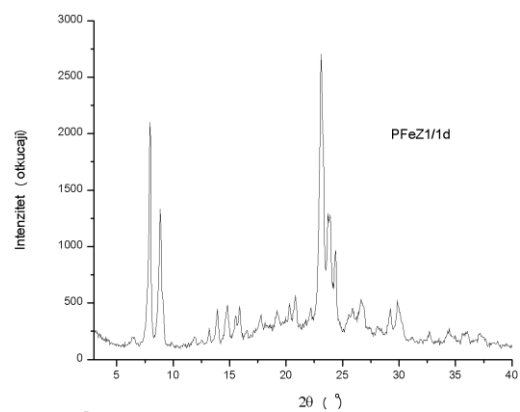
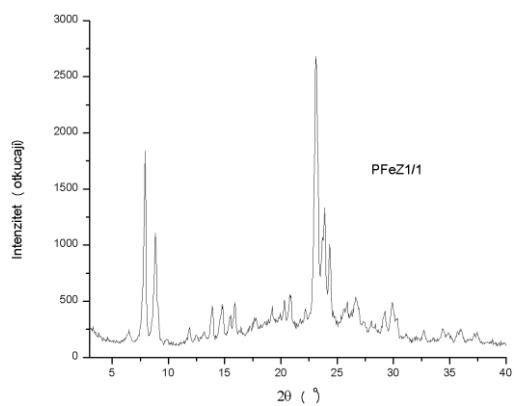
Slika 4-25. Difraktogrami protonovanih i deprotonovanih uzoraka polianilina sintetisanih u vodi i kiseline.

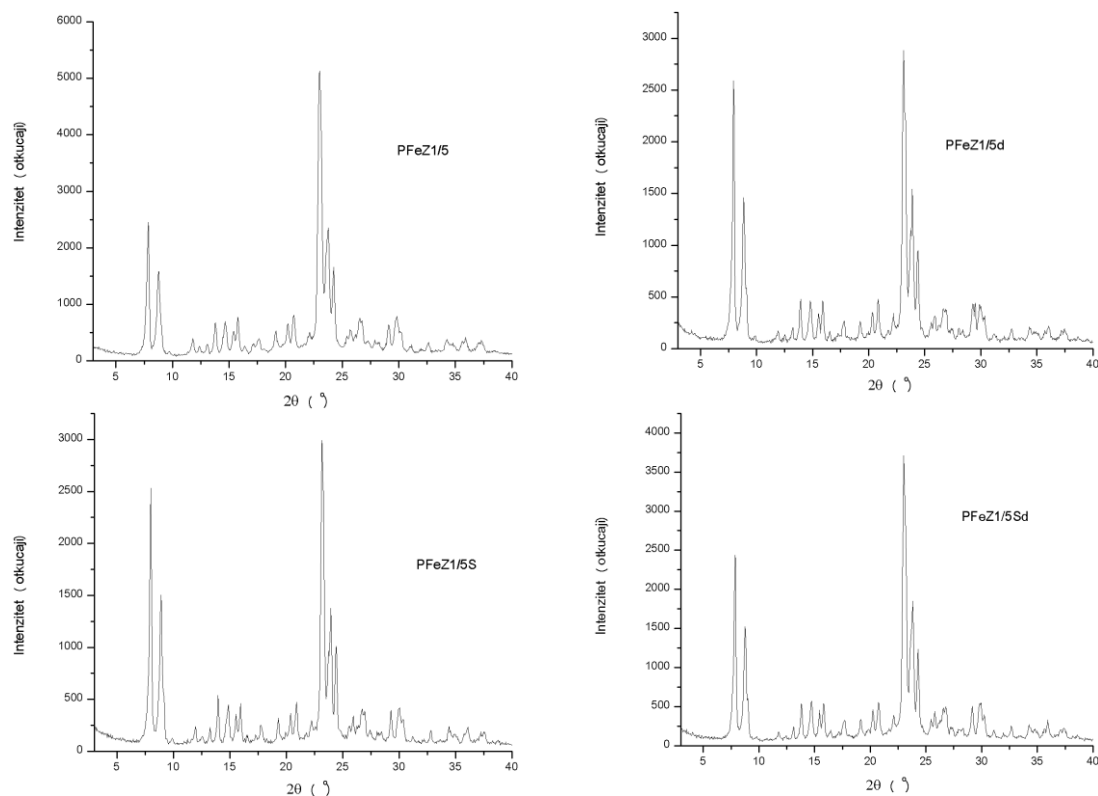


Slika 4-26. Difraktogrami HZSM-5 i FeZSM-5 zeolita.



Slika 4-27. Difraktogram deprotonovanog kompozita PZ1/1d sintetisanog u vodi.





Slika 4-28. Difraktogrami PANI/FeZSM-5 kompozita u protonovanim i deprotonovanim oblicima.

4.3 Adsorpcija vode, ugljovodonika i pesticida na sintetisanim materijalima

4.3.1 Adsorpcija/desorpcija vode sa zeolita HZSM-5 i FeZSM-5

Nakon kalcinacije u vakuumu na 400 °C i pre adsorpcije isparljivih organskih jedinjenja i njihove temperaturski-programirane desorpcije, uzorci HZSM-5 i FeZSM-5 zeolita su izloženi vodenoj pari na sobnoj temperaturi. Količina tako adsorbovane vode je kvantitativno prikazana u tabeli 4-12 i dobijena je TG analizom. Količina vode za zeolitu HZSM-5 (7,2 %) je u skladu sa prethodnim nalazom [125], dok su se jonski-izmenjeni uzorci pokazali hidrofilnijim nego polazni zeolit. Povećan afinitet ka adsorpciji vode se može pripisati prisustvu gvožđa u uzorcima. Iako uzorci FeZSM/C i FeZSM/O poseduju isti sadržaj gvožđa, količina adsorbovane vode je značajno viša u slučaju FeZSM/C, što ukazuje na značaj prisustva različitih vrsta gvožđa, pre nego količine gvožđa.

Tabela 4-12. Sadržaj H₂O u uzorcima HZSM-5 i FeZSM-5 zeolita ^a; pozicije T_{max}^b razloženih desorpcionih profila vode.

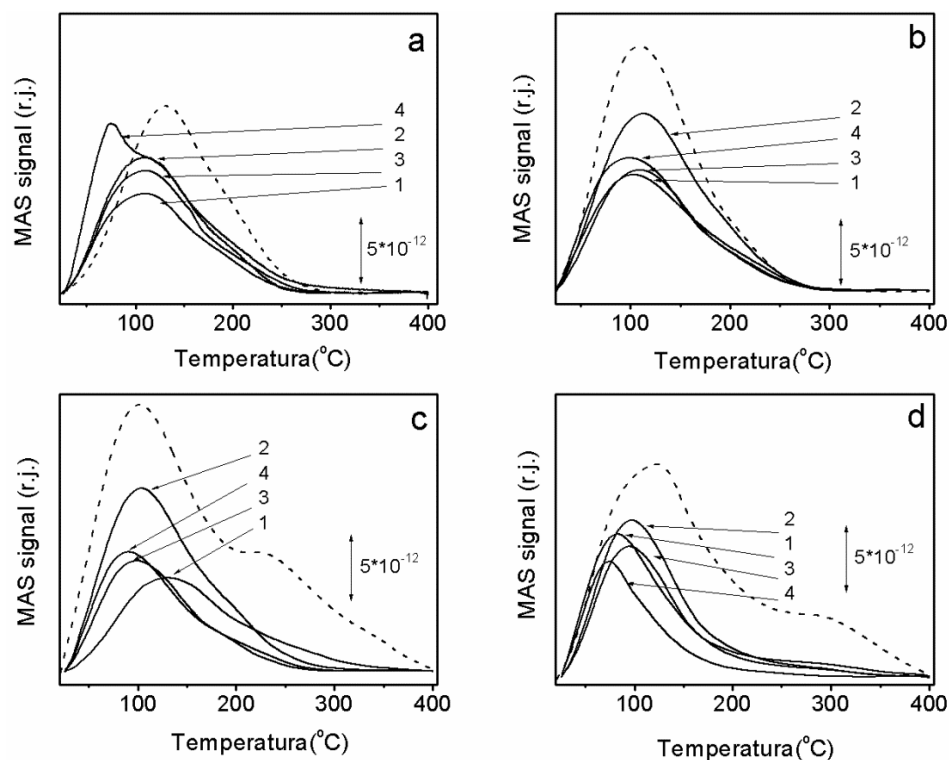
uzorak	HZSM	FeZSM/C	FeZSM/O	FeZSM/N
sadržaj H₂O /maseni % (mmol g⁻¹)	7,2 (4,0)	20,2 (11,2)	15,8 (8,8)	15,1 (8,4)
H₂O razloženi desorpcioni profili, T_{max}(°C)				
slabi	124	96	102	106
srednji	193	176	170	180
jaki		273	285	

^a pre adsorpcije organskih molekula; ^b temperatura maksimuma TPD profila

Isparljiva organska jedinjenja su adsorbovana na potpuno hidratizanim uzorcima zeolita na sobnoj temperaturi, a zatim su uzorci podvrgnuti TPD merenjima. Praćeni su karakteristični fragmenti masa koji odgovaraju vodi ($m/e = 18(\text{H}_2\text{O}^+)$ i $17(\text{OH}^+)$). Da bi se naglasila razlika između jona fragmenata i jona nefragmentisanog molekula, molekulski joni će dalje u tekstu biti označeni u nejonskom obliku.

Na slici 4-29 su prikazani TPD signali vode desorbovane sa uzoraka pre adsorpcije organskih molekula (isprekidane linije). Ovi spektri su veoma složeni i u saglasnosti sa podacima iz literature [125-127, 178].

Desorpcioni signali vode (predstavljeni punim linijama), koji su snimani uporedo sa desorpcijom organskih molekula, su dobar pokazatelj prisustva različitih aktivnih centara za adsorpciju vode. Iako TPD profili vode desorbovane sa HZSM i FeZSM/N imaju jedan asimetrični pik, a profili detektovani za vodu desorbovanu sa FeZSM/C i FeZSM/O imaju više preklopljenih pikova, svi ukazuju na složene desorpcione procese.



Slika 4-29. TPD profili vode desorbovane sa: a) HZSM, b) FeZSM/O, c) FeZSM/N i d) FeZSM/C. Isprekidane linije su signali vode desorbovane sa uzoraka pre adsorpcije organskih molekula. Pune linije odgovaraju signalima vode snimanim uporedo sa signalima organskih molekula: 1) *n*-heksan, 2) benzen, 3) metil-benzen i 4) etil-benzen. Predstavljen maseni fragment je $m/e = 18$.

Najpre se može uočiti da je signal vode manjeg intenziteta u slučaju uzoraka sa adsorbovanim organskim molekulima. S obzirom da su svi TPD/MS eksperimenti izvedeni pod istim eksperimentalnim uslovima, niži signal jasno ukazuje na manju količinu desorbovane vode. Odnos površine ispod TPD signala pre i nakon adsorpcije organskih molekula omogućava izračunavanje sadržaja vode preostalog nakon adsorpcije ispitivanih ugljovodonika. Količine vode desorbovane nakon adsorpcije ugljovodonika su prikazane u tabeli 4-13.

Poznato je da je temperatura maksimuma desorpcionog pika (T_{max}) u direktnoj vezi sa jačinom interakcija adsorbata sa aktivnim centrima, tako da jačina i raspodela jačine centara za adsorpciju vode može biti procenjena iz TPD profila. Pozicije maksimuma pojedinačnih pikova za desorpciju vode su dobijene

razlaganjem profila i vrednosti $T_{\max}$ su date u tabeli 4-12 (za isprekidane linije, slika 4-29) i tabeli 4-13 (pune linije, slika 4-29).

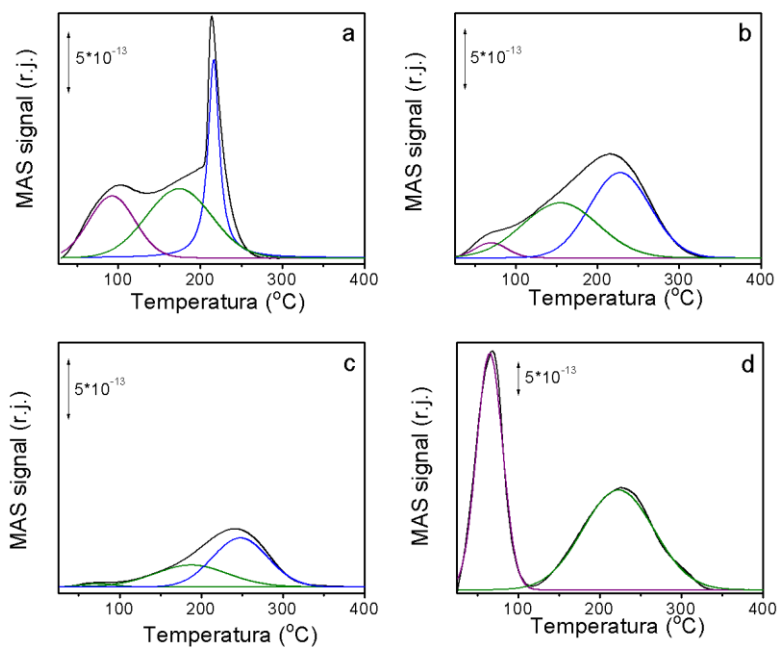
Pošto su TPD profili vode desorbovane sa uzoraka FeZSM/O i FeZSM/C bez adsorbovanih organskih jedinjenja, razloženi u tri simetrična jednostruka pika, aktivni centri za adsorpciju vode su opisani kao slabi, srednji i jaki centri (tabela 4-12). U slučaju uzoraka HZSM i FeZSM/N postoje samo dva tipa centara (slabi i srednji), kao što je prikazano u tabeli 4-12. Može se, dakle, zaljučiti da su jaki centri za adsorpciju vode dobijeni samo u slučaju jonske izmene iz razblaženih rastvora kompleksa gvožđa i da su najverovatnije u vezi sa prisustvom dobro dispergovanih, izolovanih, mononuklearnih vrsta gvožđa, što je potvrđeno ULj/Vid-DRS metodom. Za razliku od ovih uzoraka, u slučaju uzorka FeZSM/N, velike čestice koje su nastale na površini zeolita tokom izmene sprečavaju dobijanje najjačih adsorpcionih centara.

U literaturnim podacima je moguće videti ispitivanja ko-adsorpcije vode i ugljovodonika (naftalen i fenantren) na Y zeolitu. Kao rezultat raskidanja interakcija katjon-aromatični molekul, uvođenje vode u zeolit utiče na agregaciju i procese prenosa naelektrisanja i primećeno je da voda istiskuje aromatične molekule na spoljašnju površinu zeolita [179]. Pokazano je da se vrednosti $T_{\max}$ pomeraju ka nižim vrednostima za signale vode snimljene uporedo sa signalima benzena, MB i EB, pri čemu su najizraženiji efekti primećeni kod FeZSM/O i FeZSM/N. Pored toga, rezultati na slici 4-29 pokazuju da su ugljovodonici istisnuli vodu vezanu na srednjim i jakim centrima. Vrednosti $T_{\max}$ opadaju za sva tri uzorka sa gvožđem u redosledu benzen < MB < EB. Najniži stepen zamene molekula vode postignut je u slučaju adsorpcije benzena. Može se zaključiti da su molekuli vode istisnuti sa jakih centara kao posledica adsorpcije ugljovodonika, tako da su interakcije sa aktivnim centrima na zeolitu jače u slučaju molekula ugljovodonika nego što je to bio slučaj sa molekulima vode. Takođe, kao rezultat adsorpcije ugljovodonika javlja se u manjem obimu i zamena molekula vode na HZSM-5 zeolitu. Ovaj rezultat ukazuje da vrste gvožđa predstavljaju aktivne centre za adsorpciju i vode i ugljovodonika u ispitivanim uzorcima.

4.3.2 Adsorpcija/desorpcija ugljovodonika sa zeolita HZSM-5 i FeZSM-5

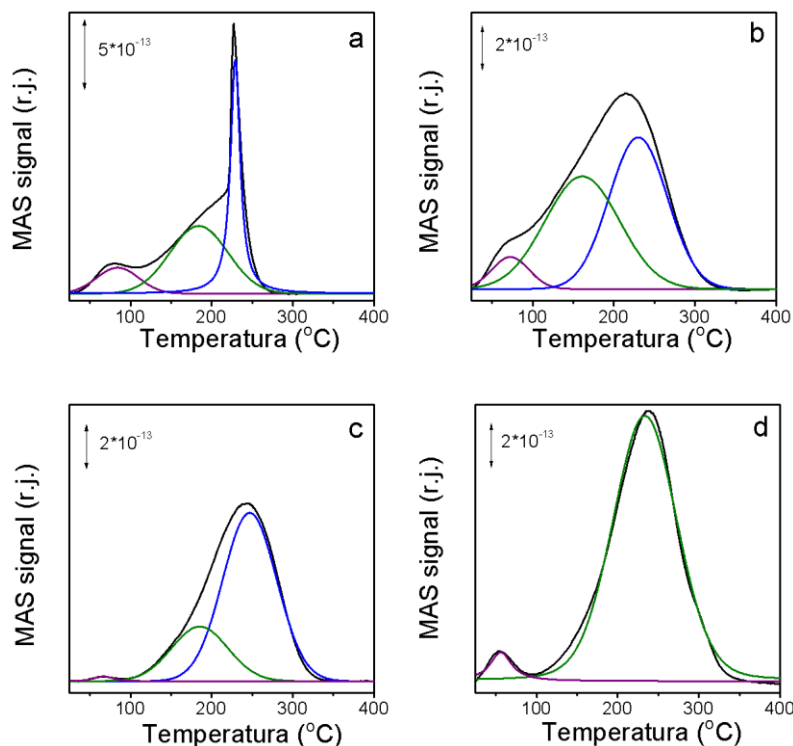
Poznato je da se na zeolitima sa kiselim aktivnim centrima mogu dešavati različite transformacije ugljovodonika. Katalitička aktivnost ovih materijala je zasnovana na Brønsted-ovim kiselim centrima zbog njihove sposobnosti da doniraju proton ugljovodoniku koji se prevodi u karbokatjon [180], ali je važna i uloga jona koji balansira naelektrisanje. Dosadašnji rezultati pokazuju da su čak u potpuno hidratizanim uzorcima HZSM-5 zeolita aktivni centri dostupni za adsorpciju ugljovodonika [125-127]. TPD profili adsorbovanih ugljovodonika na hidratizanim HZSM-5 i FeZSM-5 zeolitima su prikazani na slikama 4-30 do 4-33.

Praćeni su karakteristični fragmenti masa koji *n*-heksanu ($m/e = 56, 57$ ($C_4H_8^+$, $C_4H_9^+$), 41, 43 ($C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$) i 29($C_2H_5^+$)), benzenu ($m/e = 78(C_6H_6)$, 41($C_3H_5^+$) i 29($C_2H_5^+$)), metil-benzenu ($m/e = 91(C_7H_7^+)$, 92(C_7H_8), 78($C_6H_6^+$) i 41($C_3H_5^+$)) i etil-benzenu ($m/e = 91(C_7H_7^+)$, 106(C_8H_{10}), 78($C_6H_6^+$) i 41($C_3H_5^+$)). Dodatno su praćeni i fragmenti sledećih odnosa m/e : 15(CH_3^+), 16(CH_4^+), 17(OH^+), 27($C_2H_3^+$), 28($C_2H_4^+$), 39($C_3H_3^+$), 42($C_3H_6^+$) i 44($C_3H_8^+$). Da bi se naglasila razlika između jona fragmenata i jona nefragmentisanog molekula, molekulski joni će u tekstu biti označeni u nejonskom obliku. U cilju jasnog prikaza dati su samo najintenzivniji signali ($m/e = 41$ za *n*-heksan, $m/e = 78$ za benzen i $m/e = 91$ za MB i EB).



Slika 4-30. TPD profili desorbovanih: a) *n*-heksana, b) benzena, c) metil-benzena i d) etil-benzena sa hidratisanog HZSM-5 zeolita. Prikazane su i trake dobijene dekonvolucijom.

Trake dobijene dekonvolucijom profila takođe su date na slikama 4-30 do 4-33. U skladu sa vrednostima $T_{\max}$, centri sa kojih se dešava desorpcija su određeni kao slabi (ispod 100 °C), srednji (između 100 °C i 200 °C), jaki (između 200 °C i 300 °C) i veoma jaki (iznad 300 °C). Pozicije razloženih pikova za desorpciju ugljovodonika sa hidratisanih uzoraka su date u tabeli 4-13.

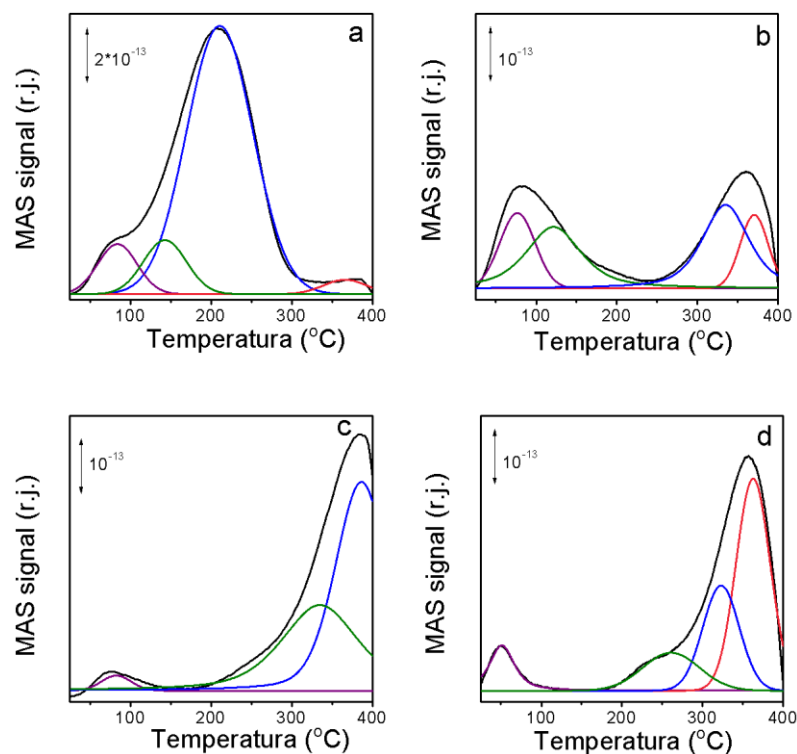


Slika 4-31. TPD profili desorbovanih: a) *n*-heksana, b) benzena, c) metil-benzena i d) etil-benzena sa hidratisanog FeZSM/N zeolita. Prikazane su i trake dobijene dekonvolucijom.

Složenost svih praćenih TPD profila ukazuje na energetska heterogenost centara dostupnih za adsorpciju ugljovodonika. Ako se pogledaju slike 4-30 do 4-33 može se videti da svi uzorci poseduju srednje i jake centre za sve adsorbovane ugljovodonike, dok su slabe interakcije detektovane u slučaju adsorpcije *n*-heksana i benzena na ispitivanim sistemima, a interakcije MB i EB su uglavnom ostvarene sa jakim i veoma jakim centrima. Jedino je uzorak HZSM-5 zeolita pokazao značajan sadržaj slabih centara za interakciju sa EB (slika 4-30d) dok su nasuprot tome, uzorci sa gvožđem pokazali izražen afinitet ka MB i EB molekulima. Posebno jaka interakcija se može primetiti u slučaju adsorpcije MB i EB na FeZSM/O, pošto se desorpcioni profili ovih molekula nisu završili do 400 °C (slika 4-32, c i d).

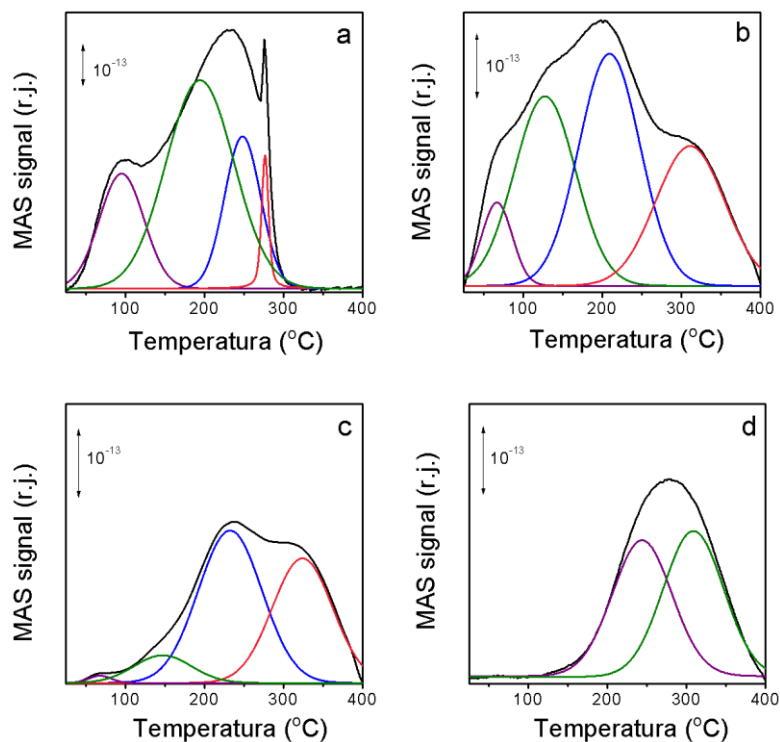
Kada se pogledaju rezultati prikazani na slikama 4-30 do 4-33 jasno je da delimična izmena protona sa jonima gvožđa ima značajnog uticaja na modifikaciju aktivnih centara i njihovu interakciju sa ispitivanim isparljivim organskim molekulima. U slučaju adsorpcije *n*-heksana, ovi su rezultati u saglasnosti sa prethodnim literaturnim podacima koji daju podatke o jačoj interakciji sa aktivnim

centrima u jonski-izmenjenim uzorcima nego u polaznom ZSM-5 zeolitu [15]. Takođe je važno naglasiti da postoji različita raspodela jačine aktivnih centara u ispitivanim jonski-izmenjenim zeolitima, jer se za sve adsorbate termodesorpcioni profili veoma razlikuju u slučaju tri uzorka sa gvožđem što ukazuje na interakciju sa centrima različite jačine.



Slika 4-32. TPD profili desorbovanih: a) *n*-heksana, b) benzena, c) metil-benzena i d) etil-benzena sa hidratisanog FeZSM/O zeolita. Prikazane su i trake dobijene dekonvolucijom.

Važno je naglasiti da su u slučaju adsorpcija *n*-heksana i benzena, svi snimljeni maseni fragmenti imali identične TPD profile i pozicije maksimuma, dok je međusobni odnos intenziteta ostao isti, što ukazuje da nije došlo do razlaganja ovih molekula na aktivnim centrima HZSM-5 i FeZSM-5 uzoraka.



Slika 4-33. TPD profili desorbovanih: a) *n*-heksana, b) benzena, c) metil-benzena i d) etil-benzena sa hidratisanog FeZSM/C zeolita. Prikazane su i trake dobijene dekonvolucijom.

Može se videti na slici 4-30b da je TPD profil benzena adsorbovanog na polaznom HZSM-5 zeolitu razložen na tri pika koji odgovaraju slabim, srednjim i jakim centrima. Slični profili su snimljeni za NaZSM, iako su pikovi bili pomereni ka višim vrednostima temperature [113]. Sličan profil je dobijen i u slučaju uzorka FeZSM/N, slika 4-31b. Kao i u slučaju adsorpcije *n*-heksana, uočljivo je da procedura jonske izmene sa Fe(III)nitratom nije imala uticaj na aktivne centre za adsorpciju benzena. Sa druge strane, izmenom u prisustvu Fe(III)citrata i Fe(II)oksalata su dobijeni veoma jaki centri za adsorpciju benzena. Uticaj procedure jonske izmene na adsorpciju benzena postaje vidljiv ako se pogledaju TPD/MS profili - veoma jaki centri (desorpcija iznad 300 °C) su nastali u prisustvu kompleksnih jedinjenja gvožđa (slike 4-32 i 4-33, c i d), dok ovi centri nisu bili prisutni kod uzoraka HZSM ili FeZSM/N.

Poznato je da u zeolitima, katjon koji balansira naelektrisanje igra ulogu Lewis-ovog kiselog centra koji može da interaguje sa π elektronima aromatičnih

ugljovodonika. Ove interakcije su odgovorne za veće toplote adsorpcije koje su utvrđene za aroamate nego za *n*-alkane[181].

Tabela 4-13. Pozicije razloženih pikova za vodu i ugljovodonike (razloženi pikovi odgovaraju fragmentima $m/e = 41$ za *n*-heksan, $m/e = 78$ za benzen i $m/e = 91$ za MB i EB).

uzorak	H ₂ O desorpcioni profili		Adsorpcioni profili ugljovodonika, T _m (°C)			
	T _m (°C)	mmol/g H ₂ O nakon adsorpcije ugljovodonika	slabi	srednji	jaki	veoma jaki
<i>n</i>-heksan						
HZSM	110	2,7	92	174	-	216
FeZSM/N	93	3,8	84	184	-	229
FeZSM/C	130	3,5	95	194	248	277
FeZSM/O	81	4,0	84	143	210	366
benzen						
HZSM	108	3,8	69	154	228	
FeZSM/N	112	3,9	73	161	230	
FeZSM/C	103	5,7	67	127	209	311
FeZSM/O	97	4,2	77	121	-	335,370
metil-benzen						
HZSM	109	3,3	65	185	246	
FeZSM/N	109	3,8	67	185	247	
FeZSM/C	97	3,3	68	147	232	324
FeZSM/O	95	3,5	82	-	-	335,386
etil-benzen						
HZSM	75	3,9	65		222	
FeZSM/N	93	4,2	56		234	
FeZSM/C	84	3,4			244	309
FeZSM/O	73	2,4	51		261	323,363

Adsorpcija MB na Na^+ izmenjenim zeolitima je već ispitivana i potvrđeno je da je vođena kiselinsko-baznim interakcijama između Na^+ i jonski izmenjenog centra. Smatra se da je priroda jonski-izmenjenog centra sa velikim afinitetom za elektrone određena uglom između veza i rastojanjem od zeolitske mreže, kao i Brønsted-ovim kiselim centrima H-oblika zeolita [113].

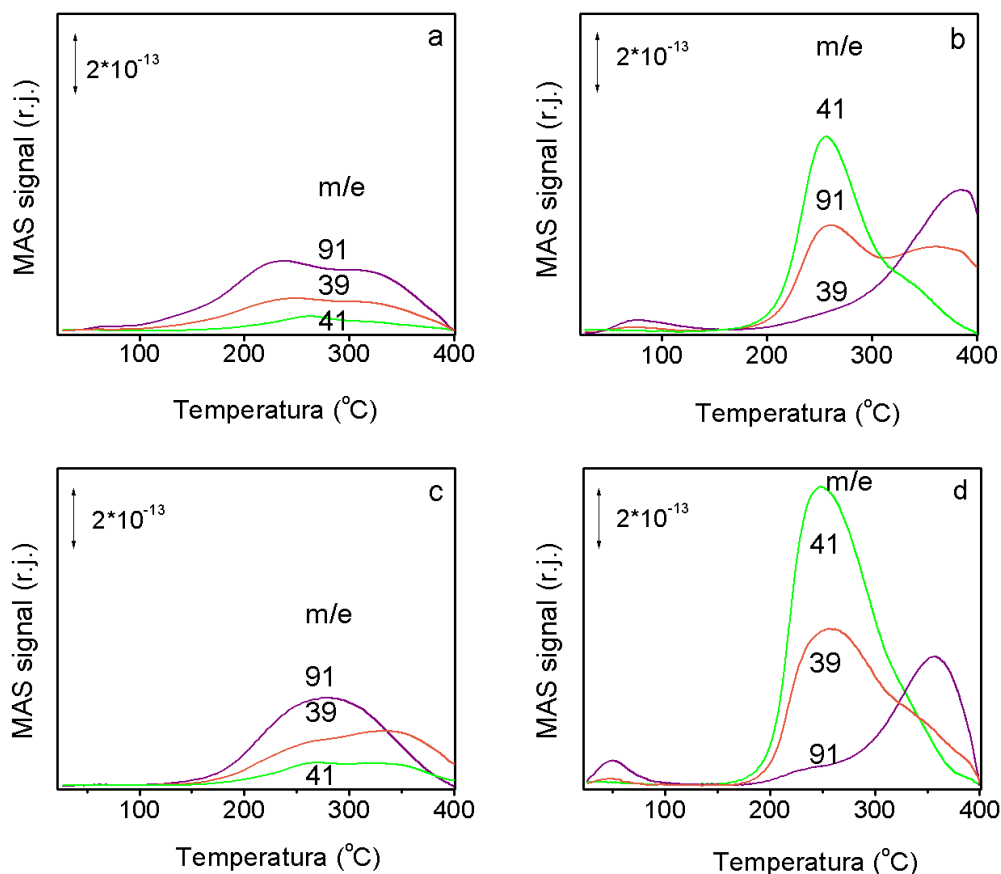
Pokazano je da su aktivni centri na potpuno hidratizanim HZSM-5 i FeZSM-5 zeolitima dostupni za EB i MB. Na slikama 4-30 do 4-33 su prikazani njihovi ukupni i razloženi profili (za prikaz je odabran najintenzivniji maseni fragment $m/e=91$), dok su pozicije razloženih pikova dati u tabeli 4-13. Termodesorpcija MB sa HZSM i FeZSM/N, se sastoji od tri prekrivena desorpciona procesa, slično kao u slučaju benzena, dok se za desorpciju EB može reći da ima dva razdvojena pika (odgovaraju slabim i jakim centrima). Molekulska adsorpcija, a zatim molekulska desorpcija MB i EB molekula je praćena u slučaju HZSM i FeZSM/N: TPD profili odgovarajućih masenih fragmenata pokazuju isti položaj i oblik. Nije došlo do razlaganja benzena ($m/e=78$) ni drugih ugljovodonika što ukazuje da nije došlo do sporednih reakcija prilikom adsorpcije.

Desorpcioni profili MB i EB sa uzoraka FeZSM/O i FeZSM/C prikazani su na slikama 4-32c,d i 4-33c,d, tim redosledom. Iz profila najintenzivnijih masenih fragmenata za MB i EB, može se primetiti da FeZSM/C i FeZSM/O imaju visok stepen heterogenosti aktivnih centara za adsorpciju/desorpciju ispitivanih molekula. Takođe se može videti da FeZSM/O poseduje jače aktivne centre za adsorpciju i MB i EB nego uzorak FeZSM/C. Snimani su, takođe, i drugi karakteristični maseni fragmenti adsorbata u svim TPD eksperimentima, i njihovo praćenje može da pokaže da li je došlo do cepanja molekula ugljovodonika na aktivnim centrima ispitivanih uzoraka. U slučaju MB i EB interakcija sa FeZSM/C i FeZSM/O zeolitima, osim masenih fragmenata adsorbovanih molekula ugljovodonika, praćene su i dodatne mase koje odgovaraju fragmentima ispitivanih ugljovodonika ($m/e = 15, 29, 39, 41, 43$ i 44).

Na slici 4-34, TPD profili najintenzivnijih masenih fragmentacija MB i EB ($m/e = 91$) su poređeni sa termodesorpcionim signalima određenih m/e koji ne potiču od fragmentacija MB i EB molekula. Može se videti da su intenziteti ovih pikova ($m/e=29(C_2H_5^+)$, $39(C_3H_3^+)$, $41(C_3H_5^+)$ i $44(C_3H_8^+)$) istog reda veličine kao i intenzitet mase 91, iako se njihovi profili razlikuju. Desorpcioni profili novih masenih fragmenata koji potiču od MB i EB su u istom temperaturskom regionu što ukazuje na interakcije sa jakim (T_{max} veće od $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) i veoma jakim aktivnim centrima (T_{max} veće od $300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

U slučaju MB desorbovanog sa FeZSM/C, može se videti da je profil za $m/e = 39$ istog oblika i pozicije kao i profil za $m/e = 91$, dok se profil za $m/e = 41$ razlikuje (slika 4-34a). Važno je naglasiti da iste desorpcione profile imaju mase $m/e = 41$ i 29 , ali je prikazan intenzivniji signal za $m/e = 41$. Pošto oba fragmenta mogu da se pojave kao rezultat fragmentacije molekula benzena u masenom spektrometru, njihova pojava u TPD spektru može ukazivati na cepanje molekula MB na površini FeZSM/C zeolita. Sličan rezultat je primećen i u slučaju interakcije EB sa istim uzorkom (slika 4-34c). U ovom slučaju profil $m/e = 39$ se razlikuje od profila $m/e = 91$, što se može uzeti kao još jedna indikacija sporednih reakcija na zeolitu nakon adsorpcije.

Važna razlika između profila molekulske desorpcije ($m/e = 91$) i drugih termodesorpcionih profila se može uočiti u slučaju MB i EB interakcije sa FeZSM/O zeolitom (slike 4-34 b i d). Termodesorpcione krive snimljene za $m/e=29, 39, 41$ i 44 se razlikuju i u obliku i u položaju na temperaturskoj osi u poređenju sa profilima snimljenim za molekulske jone. Kao i u slučaju FeZSM/C, fragmenti 41 i 29 daju iste desorpcione profile. Pošto je poznato da se mase $m/e=41$ i 29 javljaju kao fragmenti benzena, može se pretpostaviti da do razlaganja molekula MB i EB dolazi na površini FeZSM/O zeolita. Važno je naglasiti da maseni fragment $m/e=41$ pokazuje veći intenzitet nego fragment $m/e=91$.



Slika 4-34. TPD profili različitih fragmenata a), b) metil-benzena i c), d) etil-benzena desorbovanih sa uzoraka a), c) FeZSM/C i b), d) FeZSM/O zeolita. Prikazane su i trake dobijene dekonvolucijom.

Rezultati koji se tiču MB i EB interakcija sa FeZSM/C i FeZSM/O zeolitima ukazuju na postojanje dva glavna procesa: jedan je nedisocijativna adsorpcija na hidratizanim uzorcima i sukcesivna desorpcija vode, MB i EB, dok drugi proces predstavljaju reakcije koje za rezultat imaju nastajanje novih vrsta na površini zeolita. Pojava novih masenih fragmenata, koji su različiti od molekulskih jona i koji se javljaju na različitim pozicijama duž temperaturske ose jasno ukazuju na sporedne reakcije molekula MB i EB na FeZSM/C i FeZSM/O zeolitima. Transformacija EB je već primećena na ZSM-5 katalizatoru i ustanovljeno je da se disproporcionisanje dešava na visokim temperaturama (350 – 400 °C), dok se reakcije krekanja dešavaju na još višim temperaturama (> 400 °C) [182]. Dobijeni rezultati u ovoj tezi ukazuju da se reakcije razlaganja MB i EB dešavaju ili tokom adsorpcije ili tokom TPD eksperimenta. Pokazano je da molekuli ispitivanih ugljovodonika mogu da uđu u pore hidratizanih HZSM-5 i FeZSM-5 zeolita.

Utvrđeno je da kinetički dijametar molekula ugljovodonika iznosi 4,3 Å [183] za *n*-heksan, 5,85 Å za benzen i MB i 6 Å za EB [184], dok maksimalni dijametar desetočlanog prstenastog otvora u ZSM-5 zeolitu, prikazan sa korekcijom Normanovim radijusima iznosi 6,2 i 6,3 Å [185]. Osim toga, jasno je da u ispitivanim zeolitima određena aktivna mesta imaju veći afinitet za ugljovodonike nego za molekule vode, pošto je voda istisnuta adsorpcijom organskih molekula. Nakon adsorpcije ugljovodonika, voda ostaje vezana samo za slabe centre ispitivanih zeolita. Tako se može zaključiti da je indeks hidrofobnosti, meren kompetitivnom adsorpcijom organskih jedinjenja i vode, uobičajeno definisan kao odnos krajnjeg sadržaja toluena i vode na molekulskom situ [186], dovoljno visok za ZSM-5 zeolit da bi preferentna adsorpcija ugljovodonika bila moguća. Mora se, takođe, uzeti u obzir da kod kompetitivne adsorpcije, bilo da je iz gasne ili tečne faze, postoje neke zajedničke karakteristike: topologija i hemijska svojstva poršine čvrstog adsorbenta (sa aktivnim centrima) i priroda interakcija adsorbata ili reagensa sa aktivnim centrima imaju odlučujuću ulogu [187].

Prethodno je pokazano da uvođenje katjona u strukturu zeolita jača interakcije između aromatičnih ugljovodonika i zeolitskih adsorbenasa [127, 188-190]. Tako da ovde mora biti naglašeno da primena temperaturski-programirane desorpcije predstavlja dobar i siguran način za dobijanje tačnih eksperimentalnih podataka koji se tiču preferentne adsorpcije na bilo kojoj površini na kojoj se može očekivati postojanje kompeticije za adsorpciju na aktivnim centrima.

Rezultati dobijeni ULj/Vid-DRS metodom jasno otkrivaju postojanje izolovanih jona gvožđa u slučaju uzoraka na kojima dolazi do razlaganja molekula MB i EB. Uzorak FeZSM/O ima najveći sadržaj izolovanih jona gvožđa, dok FeZSM/N, na kome ne dolazi do razlaganja ni jednog od ispitivanih molekula, ne poseduje dostupne, izolovane centre gvožđa, jer su oni zaklonjeni većim česticama. Izolovane vrste gvožđa su očigledno aktivni centri odgovorni za razlaganje molekula MB i EB, pri čemu su oni najviše dostupni za interakcije sa organskim molekulima u slučaju uzorka FeZSM/O.

4.3.3 Adsorpcija glifosata

Izoelektrična tačka glifosata, pI, na kojoj se on nalazi u formi cviter jona (2) je 1,53. Važno je naglasiti da procena zagađujućeg nivoa glifosata u vodi ne uzima u obzir njegove kiselinsko-bazne ravnoteže. S obzirom da toksični i ekotoksični uticaji pojedinačnih oblika glifosata nisu poznati, adsorpcioni eksperimenti su izvedeni u vodi bez dodatnih podešavanja pH vrednosti sredine.

Pre dodatka adsorbenta, pH vrednosti su se nalazile u rasponu od 3,0 do 1,7 za koncentraciju glifosata u opsegu 0,1 do 4,0 g/l, tim redosledom. Kao što je očekivano, kiselost rastvora glifosata raste i približava se izoelektričnoj tački (pI = 1,53) sa porastom koncentracije glifosata. Odatle sledi da su cviter-jon (oblik 2, slika 1-6) i oblik sa ukupnim naelektrisanjem -1 (oblik 3, slika 1-6) dominantne vrste koje učestvuju u adsorpcionom procesu u ovom ispitivanom sistemu. Izvesno povećanje od 0,2 pH jedinice je primećeno u glifosat/HZSM disperziji nakon 2 h, što ukazuje da se glifosat adsorbuje na HZSM-5 u obliku cviter jona efikasnije nego u njegovom manje kiselom, negativno naelektrisanom obliku 3. U slučaju dodatka protonovanih nanostrukturnih PANI adsorbenasa, kiselost rastvora glifosata ostaje ista odmah po dodavanju PANI na većim koncentracijama glifosata zbog osobine glifosata da se ponaša kao puferujuća supstanca, dok se smanjenje pH uočava odmah po dodavanju PANI pri nižim koncentracijama (pH 3,0 → 2,0 na 0,1 g/l glifosata) jer se oslobađaju protoni iz PANI emeraldin soli u vodu.

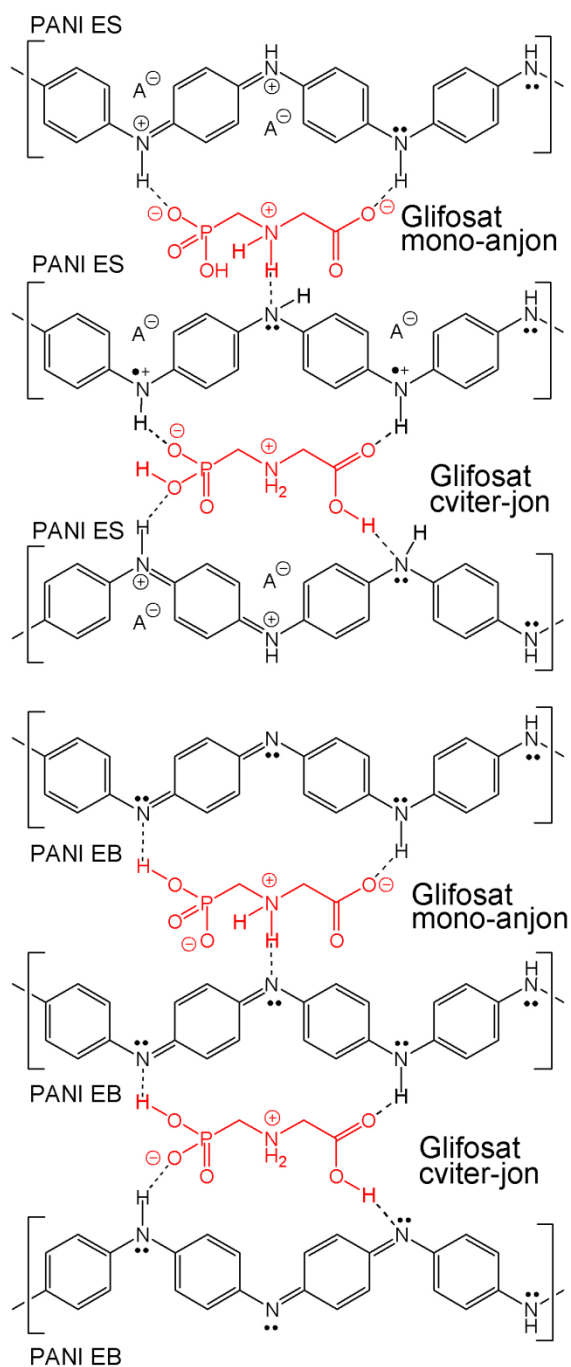
Tabela 4-14. Vrednosti adsorpcionih konstanti dobijenih iz adsorpcionih izoterma i eksperimentalno dobijene maksimalne adsorpcione količine glifosata.

Langmuir-Freundlich izoterma				Freundlich izoterma			
uzorak	K (l^n/mg^n)	1/n	R ²	K ($\text{l}^n \text{mg}^{1-n}/\text{g}$)	1/n	R ²	q _{eks} (mg/g)
ZSM-5	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,64	0,981	0,074	0,64	0,986	14,9
PANI	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,65	0,983	1,460	0,47	0,982	59,9
PZ1/1	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,54	0,974	0,330	0,54	0,981	26,8
PZ1/5	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,76	0,995	0,365	0,56	0,991	33,7
PZ1/10	$8,6 \cdot 10^{-7}$	2,05	0,920	0,200	0,56	0,841	18,5
PANI/S	$3,8 \cdot 10^{-2}$	0,38	0,916	1,418	0,26	0,940	12,0
PZ1/1S	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,80	0,992	0,039	0,80	0,994	26,4
PANId	$6,6 \cdot 10^{-5}$	1,49	0,994	1,136	0,47	0,915	47,3
PZ1/1d	$8,1 \cdot 10^{-5}$	1,38	0,991	0,516	0,60	0,953	61,9
PZ1/5d	$6,8 \cdot 10^{-6}$	1,62	0,996	0,071	0,75	0,965	31,2
PZ1/10d	$5,1 \cdot 10^{-6}$	1,68	0,992	0,027	0,72	0,957	8,9
PANI/Sd	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,87	0,996	0,167	0,80	0,997	98,5
PZ1/1Sd	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,13	0,999	0,089	0,80	0,993	56,3

Zanemarljiva promena pH u ovim suspenzijama se može videti posle 2 h, što ukazuje na adsorpciju vrste glifosata 2 i 3 (slika 1-6) na protonovani nanostrukturni PANI sa približnim adsorpcionim kapacitetom.

Dodatak nanostrukturnog baznog oblika PANI (uzorak PANId) u rastvor glifosata je izazvalo očekivani porast pH koji je više izražen na nižim koncentracijama glifosata (pH 3,0 → 4,1 za koncentraciju glifosata 0,1 g/l). S obzirom da su PANId/glifosat suspenzije takođe pokazale porast u pH vrednosti nakon 2 h u poređenju sa početnim rastvorima glifosata, može se zaključiti da se na nanostrukturni PANId adsorbuje glifosat u obliku cviter-jona sa većom efikasnošću nego u negativno naelektrisanom obliku glifosata. Može se primetiti da suspenzije glifosat/adsorbent sa najvećom početnom koncentracijom glifosata od 4,0 g/l, izuzimajući suspenzije koje sadrže protonovani nanostrukturni uzorak PANI, imaju porast u pH vrednostima (pH = 1,8–2,8) nakon 2 h u poređenju sa početnom koncentracijom (pH = 1,7). Ova činjenica se može uzeti kao nagoveštaj da se cviter-

jon oblik glifosata (2) jače vezuje za ispitivane adsorbente nego negativno naelektrisan oblik glifosata (3), najverovatnije zbog niske rastvorljivosti/hidrofilnosti glifosata u obliku cviter-jona. Moguće vodonične veze glifosata sa PANI u obliku emeraldin soli i PANI baznim oblicima su prikazani na slici 4-35.



Slika 4-35. Vodonične veze između glifosata u obliku cviter-jona/mono-anjona i PANI segmenata u polimernim lancima u obliku emeraldin soli (ES) i emeraldin baze (EB). Dati su bipolaronski i polaronski oblici ES.

Eksperimentalno dobijene izoterme su prikazane na slici 4-36. Ove izoterme predstavljaju zavisnost količine glifosata adsorbovane po gramu adsorbenta (mg/g) u funkciji od ravnotežne koncentracije glifosata u ratvoru (mg/l). Langmuir (LI), Freundlich (FI) i Langmuir-Freundlich (LFI) modeli izotermi su korišćeni za fitovanje eksperimentalnih podataka. Najveća vrednost adsorbovanog glifosata u FI modelu (q) je određena sa izoterme i ne odnosi se na najveći mogući adsorpcioni kapacitet datog uzorka jer FI model ne predviđa zasićenje u adsorpciji. U vezi sa tim, najveća vrednost q (označena kao q_{eks}) za svaku izotermu je prikazana kao eksperimentalno dobijeni adsorpcioni maksimum za ispitivani uzorak. Adsorpcioni parametri koji su zasnovani na izračunavanju adsorpcione izoterme su dati u tabeli 4-14. Najniža vrednost koeficijenta korelacije (R^2) izmerenih i izračunatih vrednosti po jednačini izoterme odgovaraju LI modelu i zato nisu prikazani. Iz tabele 4-14 se može videti da se FI i LFI modeli odlično slažu sa eksperimentalnim podacima za adsorpciju glifosata na ispitivanim PANI i PANI/ZSM-5 kompozitima. Osenčena polja u tabeli 4-14 odgovaraju najboljem modelu adsorpcione izoterme za pojedinačne uzorke, koje su zatim grafički predstavljene u vidu krivih na slici 4-36. Može se primetiti relativno mala razlika u koeficijentima korelacije između ova dva modela jer je ispitivan nisko-koncentracioni deo izoterme, tako da saturacija u adsorpciji nije dostignuta. Heterogenost aktivnih centara predstavlja pretpostavku ovih modela, tako da dobijeni podaci mogu biti sagledani kao indikacija adsorpcije glifosata na centrima različite jačine. Dobijene vrednosti $1/n < 1$ za FI model ukazuju da je adsorpcija favorizovan proces za sve ispitivane materijale. Izoterme za adsorpciju glifosata na protonovanim uzorcima kompozita (PZ1/1, PZ1/5, PZ1/10) i PANI pripremljenom u vodi, kao i za ZSM-5 zeolit, su prikazani na slici 4-36. Dobijene izoterme za uzorke PANI, PZ1/5 i PZ1/10 su LFI tipa, a među njima PANI pokazuje najveću adsorpcionu količinu glifosata ($q_{\text{eks}}=59,9$ mg/g) i najnižu vrednost indeksa $1/n$. Sa druge strane izoterme za adsorpciju na ZSM-5 i PZ1/1 su najbolje fitovane FI modelom, pri čemu je PZ1/1 pokazao veću heterogenost centara za adsorpciju. Ako se uporede vrednosti indeksa heterogenosti u FI modelu za protonovane uzorke PZ1/1, PZ1/5 i PZ1/10 dobija se sličan nivo energetske heterogenosti adsorpcionih centara. Freundlich-ova konstanta K ima veću vrednost ($K = 0,330$) za PZ1/1 u poređenju sa ZSM-5 ($K = 0,074$), dok su

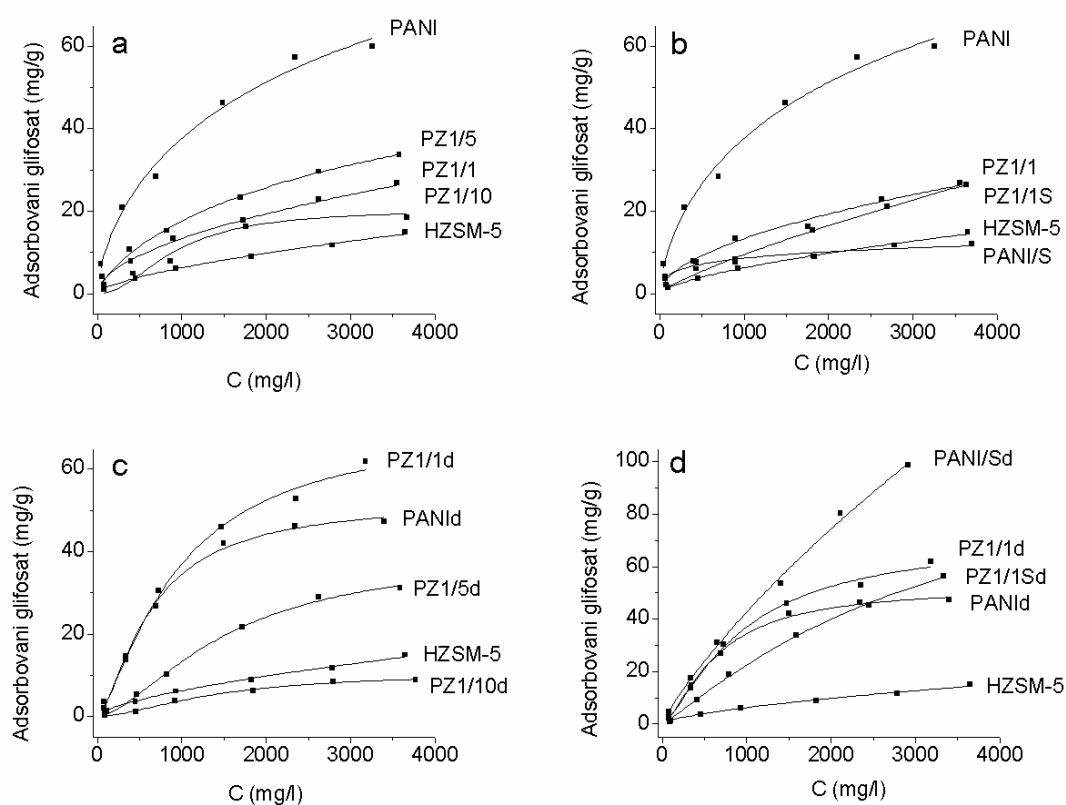
vrednosti za $1/n$ slične, videti tabelu 4-14. Poređenje Freundlich-ove konstante za različite adsorbente je otežano s obzirom na njenu dimenzionu zavisnost od vrednosti indeksa $1/n$. Tako je poređenje adsorpcionih kapaciteta (K) moguće samo u slučaju adsorbenasa sa istim vrednostima indeksa heterogenosti. Dobijene vrednosti za konstantu K mogu zavisiti od velike inicijalne koncentracije glifosata [191] koja je korišćena u eksperimentalnoj postavci, a bila je u skladu sa zvaničnom, važećom metodom za određivanje glifosata zvaničnog udruženja analitičara (*Association of Official Analytical Chemists*, AOAC, metod br 983.10).

Uticaj procedure pripreme, tj. početnog pH pri sintezi materijala na adsorpciona svojstva protonovanih uzoraka za adsorpciju glifosata se mogu videti na slici 4-36b. Polianilin koji je sintetisan u 0,2 M H_2SO_4 , PANI/S ($q_{eks}=12,0$ mg/g), se pokazao lošijim u adsorpciji u poređenju sa odgovarajućim uzorkom sintetisanim bez kiseline (PANI, $q_{eks} = 59,9$ mg/g), dok kompozit PZ1/1S ($q_{eks} = 26,4$ mg/g) daje sličnu adsorbovanu količinu, pri početnoj koncentraciji od 4 g/l, kao njemu odgovarajući kompozit sintetisan iz vode PZ1/1 (26,8 mg/g). Takođe, parametri fita ukazuju da PANI/S ima heterogeniju raspodelu centara za adsorpciju na površini ($1/n=0,26$), dok je PZ1/1S relativno homogen ($1/n=0,80$), dok su oba uzorka najbolju vrednost koeficijenta korelacije pokazala za FI model. Izoterme deprotonovanih oblika uzoraka pripremljenih u vodi (PANId, PZ1/1d, PZ1/5d i PZ1/10d) su date na slici 4-36c. Deprotonovanje ispitivanih kompozita je pospešilo adsorpciju samo u slučaju kompozita sa najnižom količinom zeolita - PZ1/1d. Ovaj uzorak je vezao skoro dva puta veću količinu glifosata ($q_{eks} = 61,9$ mg/g) u poređenju sa odgovarajućim uzorkom u protonovanom obliku, PZ1/1 ($q_{eks} = 26,8$ mg/g). Važno je primetiti da je kompozit PZ1/1d vezao najveću količinu glifosata među svim deprotonovanim uzorcima sintetisanim bez kiseline, kao i u odnosu na čist zeolit ZSM-5. Niže vrednosti adsorbovane količine glifosata su nađene za uzorke PANId, PZ1/5d i PZ1/10d u poređenju sa njima odgovarajućim, protonovanim uzorcima. Deprotonovanje uzoraka je dovelo do boljeg fita adsorpcionih podataka modelom LFI nego FI, sa izuzetkom uzorka PANIS/d. Ova činjenica ukazuje na očekivanu saturaciju u adsorpciji za deprotonovane uzorke. Mogući razlog za niže adsorbovane količine glifosata na deprotonovanom

polianilinu, PANId, u poređenju sa protonovanim oblikom PANI (uzorci sa bliskom vrednošću energetske, površinske heterogenosti za FI model $1/n = 0,47$) će biti objašnjen u tekstu. Nakon deprotonacije, $-\text{OSO}_3\text{H}$ grupe u sulfatnim PANI jedinicama i $-\text{SO}_3\text{H}$ grupe u sulfonatnim PANI jedinicama se prevode u negativno naelektrisanе $-\text{OSO}_3^-$ i $-\text{SO}_3^-$ grupe, tim redosledom, koje imaju odbojnu interakciju sa glifosatom u njegovom anjonskom obliku. Za uzorke PZ1/5d i PZ1/10d sa visokim sadržajem zeolita ($\sim 80\%$ i $\sim 86\%$ tim redosledom) postaje dominantna adsorpcija na zeolitskom delu kompozita, tako da je uticaj strukture i svojstava zeolita značajniji za adsorpciju nego struktura i svojstva polimernog dela kompozita. U tabeli 4-14 je moguće porediti vrednosti za konstantu K za fit po modelu FI s obzirom na iste vrednosti indeksa $1/n$ za PZ1/5 i PZ1/10 i veoma bliske vrednosti $1/n$ za PZ1/5d i PZ1/10d kompozite. Protonovani uzorci pokazuju više vrednosti za konstante K, tj. adsorpcione kapacitete, kao i adsorbovane količine glifosata. Nakon tretmana uzoraka u višku hidroksida, zeolitna mreža gubi vanmrežni H^+ , koji biva zamenjen sa NH_4^+ jonom, što vodi smanjenom obimu kiselo-baznih interakcija i vodoničnih veza sa glifosatom. Na slici 4-36d je dato poređenje izotermi deprotonovanih uzoraka pripremljenih bez dodate kiseline (PANId i PZ1/1d) sa izotermama odgovarajućih deprotonovanih uzoraka pripremljenih u $0,2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ (PANI/Sd i PZ1/1Sd). Uzorak PANI/Sd je pokazao skoro dva puta veću adsorbovanu količinu glifosata nego PZ1/1Sd (isti odnos se može uočiti i poređenjem njihovih konstanti K po FI modelu, s obzirom na istu vrednost indeksa $1/n=0,80$), dok je situacija suprotna za uzorke pripremljene u vodi: PANId je pokazao nižu adsorbovanu količinu glifosata nego PZ1/1d (slika 4-36d). S druge strane, u slučaju kompozita, na uzorak PZ1/1Sd se adsorbovala manja količina glifosata nego na PZ1/1d, slično ponašanju odgovarajućih protonovanih oblika uzoraka prikazanih na slici 4-36b. Važno je naglasiti da se granularni uzorak PANI/Sd pokazao kao bolji adsorbent nego nanostrukturni PANId, dok najinteresantniji rezultat predstavlja adsorbovana količina glifosata na uzorku PANI/Sd ($q_{\text{eks}}=98,5\text{ mg/g}$) koji se pokazao kao najbolji adsorbent među svim ispitivanim protonovanim i deprotonovanim uzorcima polianilina i kompozita zeolita i polianilina, kao i samog zeolita ZSM-5. Ovakvo izuzetno ponašanje glifosata na PANI/Sd može biti objašnjeno na sledeći način. Najpre, s

obzirom na vrednosti indeksa $1/n$ od 0,80, energetska raspodela adsorpcionih centara je prilično homogena. Zatim, deprotonovanje PANI lanaca u PANI/Sd je u većoj meri kompletno u poređenju sa PANId, kao i drugih uzoraka pripremljenih u vodi bez prisustva kiseline, koji se opiru deprotonovanju [37] zbog kovalentno vezanih ortoaminofenil sulfatnih ili sulfonovanih jedinica [37, 163]. Ove jedinice su potvrđene FTIC i ramanskom spektroskopijom kod uzorka PANId, ali nisu detektovane kod PANI/Sd. Sulfovanje/sulfonovanje PANI jedinica može rezultovati intramolekulskim i intermolekulskim interakcijama između kovalentno vezanih sulfatnih/sulfonatnih grupa i bliskih protonovanih imin-centara na PANI lancu, što ometa deprotonovanje imin-centara u nanostrukturnom PANId. Deprotonovanje lanaca u PANI/Sd u većoj meri može dodatno da poboljša adsorpciju glifosata putem $\text{NH} \cdots \text{N}$ vodonične veze između pozitivno naelektrisane NH_2 grupe glifosata i imin/amin azota u PANI (slika 4-35), i/ili putem glifosat/PANI kiselo-baznih interakcija. Pravilna struktura lanca PANI/Sd, koja odgovara standardnom obliku PANI-EB (prema ULj/Vid spektroskopskim merenjima za odnos $I_Q/I_B = 0,84$, tabela 4-10, i karakterističnim trakama u ramanskim spektrima) sa najvećim udelom standardnih Q prstenova koji su više bazni nego B prstenovi, takođe može da se poveže sa njegovim najboljim adsorpcionim svojstvima. Uticaj granjanja lanca takođe može da bude značajan na interakcije između glifosata i PANI lanaca. Kratki lanci u razgranatoj strukturi, koji su prisutni u PANId (kao što je potvrđeno FTIC spektroskopijom), mogu da proizvedu sternu smetnju za glifosat-PANId interakcije, dok ovaj uticaj nije prisutan kod PANIS/d. Uticaj teksturalnih karakteristika na adsorpciono ponašanje ispitivanih materijala je zastupljen u manjoj meri nego uticaj interakcija između glifosata i adsorbenasa (gde najveći uticaj imaju struktura i svojstva PANI), posebno za čiste polianiline i kompozite sa najnižim sadržajem zeolita. Na primer, PANIS/d i PANId imaju bliske vrednosti vrednosti $V_{\text{mezo-DH}}$, $V_{\text{mik-DR}}$, S_{BET} i $V_{0,98}$ (tabela 4-9), ali značajno različite adsorpcione karakteristike. Sa druge strane, zeolit ZSM-5 ima najveće vrednosti S_{BET} i $V_{0,98}$, ali su mu adsorpcione karakteristike među najlošijima, verovatno zahvaljujući visokom udelu mikropora u kojima adsorpcija relativno velikog molekula glifosata nije favorizovan proces. Sličan se zaključak može izvesti i za kompozite sa relativno visokim sadržajem zeolita, koji takođe imaju veliki udeo mikropora. Poređenje

adsorpcijskih kapaciteta ispitivanih PANI, HZSM-5 i njihovih kompozita za adsorpciju glifosata sa odgovarajućim adsorpcijskim kapacitetima prethodno ispitivanih adsorbenasa je komplikovan zadatak s obzirom da adsorpcijska efikasnost zavisi od različitih faktora koji uključuju: količinu adsorbenta, pH rastvora, vreme potrebno za dostizanje ravnoteže, početne koncentracije i druge eksperimentalne uslove. Ipak, ako se uzmu u obzir prethodno objavljeni podaci u vezi sa adsorpcijom glifosata na montmorilonitu (4 mg/g) [93], Na-montmorilonitu (2,1 mg/g), Al-montmorilonitu (2,6 mg/g), Ca-montmorilonitu (4,76 mg/g) i nontronitu (14,5 – 16,9 mg/g) [95], hidrotalcitu i kalcinisanom hidrotalcitu (5 mg/g) [103], može se zaključiti da ispitivani PANI kao ekološki sigurni materijali [192], i PANI/ZSM-5 kompoziti ispoljavaju visok adsorpcijski kapacitet u opsegu od 8,9–98,5 mg glifosata po gramu ispitivanog adsorbenta, što otvara novu mogućnost za primenu ovih materijala u uklanjanju glifosata iz vodenih rastvora.



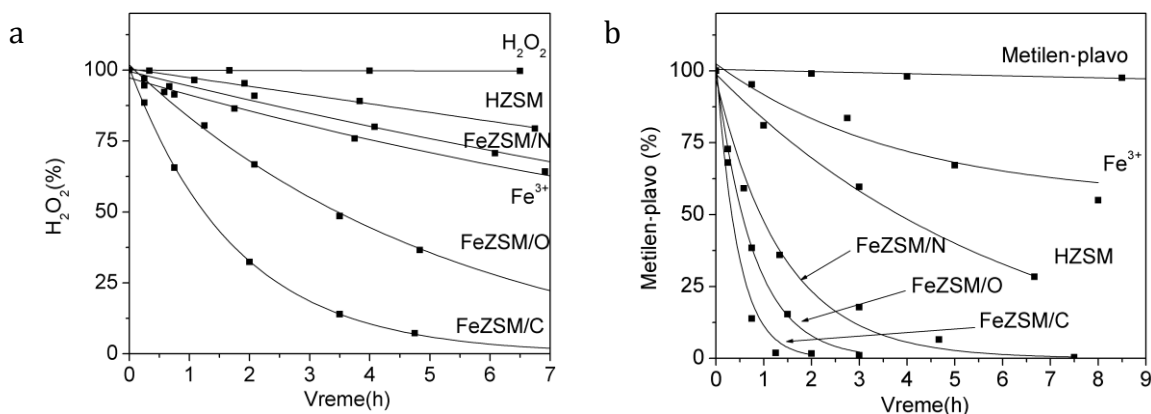
Slika 4-36. Adsorpcione izoterme glifosata na PANI/ZSM-5 kompozitima.

4.4 Katalitičko razlaganje metilen-plavog i glifosata na sintetisanim materijalima

4.4.1 Katalitičko razlaganje H_2O_2 , metilen-plavog i organskih molekula u prisustvu H_2O_2 na FeZSM-5 zeolitima

Kinetičke krive razlaganja H_2O_2 u prisustvu HZSM-5 i FeZSM-5 zeolita su prikazane na slici 4-37a. Poređenja radi, prikazano je i razlaganje peroksida u prisustvu homogenog katalizatora Fe^{3+} jona. U poređenju sa krivama razlaganja peroksida bez i sa katalizatorom, vidi se značajan uticaj i homogenog i heterogenog katalizatora na brzinu razlaganja. Kriva razlaganja u prisustvu Fe^{3+} jona bliska je po nagibu onoj koja odgovara razlaganju katalisanom uzorkom FeZSM/N. Homogeni katalizator Fe^{3+} jon je ispoljio manju aktivnost od uzorka pripremljenog izmenom iz Fe(II)oksalata i Fe(III)citrata, pri čemu je uzorak dobijen iz Fe(III)citrata pokazao najveću aktivnost od svih ispitivanih katalizatora. Uzorci zeolita sa jonski izmenjenim gvožđem su pokazali bolju katalitičku aktivnost od polaznog HZSM-5.

U prisustvu viška peroksida izvršena je oksidacija metilen-plavog i promene koncentracije su prikazane na slici 4-37b. Može se primetiti da je oksidacija najefikasnija u prisustvu FeZSM/C uzorka. Važno je uočiti da su uzorci dobijeni jonskom izmenom iz soli gvožđa aktivniji od homogenog Fe^{3+} jona, kao i od neizmenjenog HZSM-5 zeolita dok spontano razlaganje metilen-plavog bez prisustva katalizatora nije uočeno.



Slika 4-37. Krive razlaganja vodonik-peroksida i metilen-plavog u (u prisustvu vodonik-peroksida) na ispitivanim uzorcima zeolita HZSM-5 i FeZSM-5, kao i u prisustvu Fe^{3+} jona.

U prisustvu vodonik-peroksida i uzoraka jonski-izmenjenih zeolita je izvršena oksidacija MB i EB, a koncentracija ispitivanih ugljovodonika je praćena metodom analize ukupnog sadržaja ugljenika (TOC) i prikazana u tabela 4-15. Svi jonski-izmenjeni zeoliti su pokazali katalitičku aktivnost u reakciji oksidacije organskih molekula.

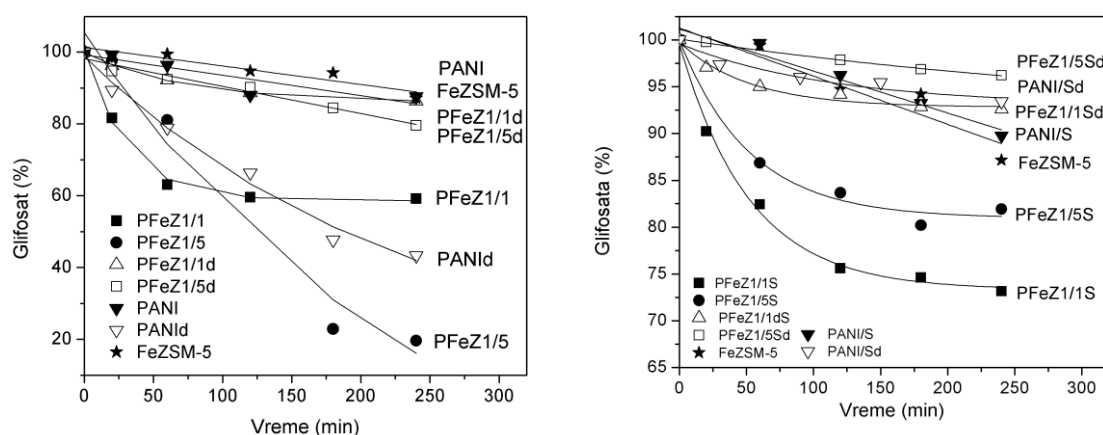
Tabela 4-15. Sadržaj ukupnog ugljenika u suspenzijama MB i EB i FeZSM-5 zeolita nakon oksidacije u prisustvu vodonik-peroksida.

uzorak	MB (mg/l)	% razgrađenog MB	EB (mg/l)	% razgrađenog EB
FeZSM/N	0	100	0	100
FeZSM/O	3,80	95,2	5,29	94,2
FeZSM/C	6,97	91,3	6,34	93,1
bez katalizatora	11,59	85,6	10,03	89,1

4.4.2 Katalitičko razlaganje glifosata na PANI/FeZSM-5 kompozitima u prisustvu H₂O₂

Na slici 4-38 mogu se videti krive dobijene praćenjem kinetike razgradnje glifosata u prisustvu vodonik-peroksida na uzorcima polianilina, zeolita FeZSM-5 i njihovih kompozita. Može se uočiti da su svi ispitivani materijali pokazali katalitičku aktivnost. Zeolit FeZSM-5 (13 % razgrađenog pesticida u vremenu od 4 h) je pokazao relativno slabu sposobnost za katalisanje razgradnje pesticida i od njega su slabiju efikasnost pokazali polianilini sintetisani u vodi i kiseline, deprotonovani polianilin sintetisan u kiseline i deprotonovani kompoziti PFeZ1/5Sd i PFeZ1/1Sd (tabela 4-16). Deprotonovani kompoziti sintetisani u vodi, PFeZ1/1d (14 % razgrađenog pesticida) i PFeZ1/5d (20,5 % razgrađenog pesticida) su pokazali nešto bolju aktivnost od FeZSM-5 zeolita u istom periodu trajanja reakcije. Kompoziti sintetisani u rastvoru kiseline PFeZ1/1S (28 %) i PFeZ1/5S (18 %) su bili aktivniji nego odgovarajući deprotonovani kompoziti. Tri uzorka koja su se pokazala kao najbolji katalizatori su PFeZ1/1 (40,8 %), PANId (56,6 %) i PFeZ1/5 (80,4 %) sa najvećim konstantama brzine za reakciju pseudo-prvog reda, tabela 4-16. Interesantno je naglasiti da se najboljim pokazao katalizator sa najvećim

sadržajem zeolita i gvožđa među kompozitima (0,08 %), PFeZ1/5, iako je sam zeolit bio relativno slabog učinka u razgradnji pesticida. Poboljšanje katalitičkih svojstava kompozita naspram zeolita se jasno vidi iz činjenice da je izuzetno velika koncentracija pesticida oksidovana u ovom procesu (804 mg/l za PFeZ1/5) u prisustvu 100 mg katalizatora, što predstavlja 160 mg/g kompozita. S obzirom na adsorbovanu količinu glifosata kod odgovarajućeg kompozita bez gvožđa PZ1/5 (33,7 mg glifosata/g uzorka), nije verovatno da je samo relativno mali dodatak gvožđa (0,08 %) u kompozitni uzorak PFeZ1/5, mogao da dovede do povećanja adsorpcije pet puta, već se može pretpostaviti da je dominantan mehanizam razlaganje glifosata. Ako se pogledaju pH vrednosti reakcione suspenzije (tabela 4-16) na početku reakcije (pH=3,8) i nakon 4 h (pH=3,7) vidi se da je u sistemu gde je izrazito dominantna vrsta glifosata bio monoanjonski oblik (oblik 3, slika 4-385) došlo do razlaganja najveće količine pesticida. Dobijeni rezultati govore u prilog dobrih katalitičkih svojstava sintetisanih kompozita odnosno sinergijskog efekta PANI i zeolitskog dela kompozitnih materijala. Prisustvo veće količine zeolita, a time i gvožđa aktivnog u razgradnji peroksida i daljoj oksidaciji glifosata može objasniti veću aktivnost 1/5 kompozita sintetisanog u vodi u odnosu na 1/1 kompozit, ali su način sinteze i interakcije, u ovom složenom kompozitnom sistemu, koje dovode do efikasnijeg prenosa elektrona i razlaganja peroksida, od presudnog značaja za katalitička svojstva ispitivanih materijala.



Slika 4-398. Krive razlaganja glifosata (procenat preostalog, nerazgrađenog glifosata u funkciji vremena) na ispitivanim polianilinima i kompozitima polianilina sa FeZSM-5 u prisustvu vodonik-peroksida.

Tabela 4-16. Kiselost suspenzije uzorka (PANI, PANI/FeZSM5 kompozita i FeZSM-5), glifosata i vodonik-peroksida na početku reakcije i nakon 4 h praćenja. Prikazan je i procenat uklonjenog glifosata u katalitičkoj reakciji sa ispitivanim uzorcima, kao i vrednosti konstanti brzina razlaganja glifosata na osnovu pretpostavljene reakcije pseudo-prvog reda.

Uzorak	pH suspenzije		% uklonjenog glifosata	$k(\text{min}^{-1}) \cdot 10^4$
	t=0	t=4 h		
PFeZ1/5Sd	2,8	2,5	3,8	1,8±0,1
PANI/Sd	2,6	2,2	6,6	2,5±0,5
PFeZ1/1Sd	2,8	2,6	7,4	2,9±0,7
PANI/S	2,3	2,2	10,2	4,6±0,7
PANI	3,0	2,9	12,4	6±2
FeZSM-5	3,1	3,0	12,8	5±1
PFeZ1/1d	3,3	2,8	13,6	6±1
PFeZ1/5S	3,0	2,8	18,1	9±3
PFeZ1/5d	3,1	2,9	20,4	9±1
PFeZ1/1S	3,0	2,9	26,8	13±3
PFeZ1/1	3,4	3,0	40,8	24±9
PANId	3,0	2,9	56,6	36±3
PFeZ1/5	3,8	3,7	80,4	70±10

5 Zaključak

Podaci u literaturi su pokazali da katalitička svojstva Fe-modifikovanih zeolita u velikoj meri zavise od formiranja dimernih i oligomernih vrsta gvožđa, kao i čestica gvožđe-oksida. U ovoj doktorskoj disertaciji je sinteza Fe-modifikovanih ZSM-5 zeolita izvedena metodom jonske izmene iz razblaženih rastvora različitih soli (Fe(III)citrata, Fe(II)oksalata i Fe(III)nitrata). Pokazano je da aktivnost katalizatora zavisi od soli gvožđa u čijem prisustvu se vrši izmena, što ukazuje da je moguće, iz razblaženih rastvora, dobiti različite vrste gvožđa kao centre na zeolitima, dok se izolovani, dispergovani joni, koji su presudni za adsorpciju i katalizu, u velikom prinosu dobijaju samo izmenom iz rastvora Fe(II)oksalata.

Oksidacija metilen-plavog u prisustvu vodonik-peroksida je tipična katalitička test reakcija u vodenoj sredini i pokazano je da polazni HZSM-5 ima slabija katalitička svojstva nego Fe-modifikovani zeoliti. Najveću aktivnost je pokazao uzorak izmenjen u rastvoru Fe(III)citrata što predstavlja potvrdu da su mononuklearni, izolovani centri gvožđa, čak i pri niskim koncentracijama, od presudnog značaja za aktivnost katalizatora. S obzirom da su se sintetisani Fe-modifikovani zeoliti pokazali kao aktivni katalizatori, ispitana je adsorpcija isparljivih organskih jedinjenja, koja predstavljaju česte zagađivače u životnoj sredini.

Bilo je važno ispitati da li se osim *n*-heksana, što je ranije pokazano, na hidratisanim Fe-modifikovanim zeolitima adsorbuju isparljiva organska jedinjenja (benzen, metil-benzen i etil-benzen) što ranije nije ispitivano u vodenim rastvorima. Utvrđeno je, na osnovu eksperimenata temperaturski-programirane desorpcije, da se nepolarni molekuli ispitivanih organskih jedinjenja vezuju na hidratisanim zeolitima na specifičnim, jakim adsorpcionim centrima. Do vezivanja najverovatnije dolazi tako što organski molekuli zamenjuju vodu prethodno adsorbovanu na istim centrima. Ovaj rezultat predstavlja indicaciju da ovi materijali mogu da se koriste za akumulaciju/adsorpciju isparljivih organskih jedinjenja iz vodenih rastvora.

Korišćenjem analize masenih spektara je pokazano da se *n*-heksan i benzen molekulski adsorbuju i desorbuju, dok se u slučaju desorpcije metil-benzena i etil-benzena javljaju novi maseni fragmenti koji potvrđuju da je desorpcija metil-

benzena i etil-benzena praćena njihovim razlaganjem na aktivnim centrima hidratiranih zeolita.

Modifikacija zeolita sa gvořdem je vaŹan korak u pripremi adsorbenasa jer na polaznom HZSM-5 zeolitu nije dolazilo do razlaganja nijednog organskog molekula. Isti rezultat je nađen i kod uzorka izmenjenog iz rastvora Fe(III)nitrata zbog prisustva ćestica gvořde-oksida.

Pořto je pokazano da se organski molekuli vezuju i razlaŹu na hidratiranim Fe-modifikovanim zeolitima, analizom ukupnog sadrŹaja ugljenika je pokazano da su svi sintetisani FeZSM-5 zeoliti aktivni i kao katalizatori u reakcijama oksidacije metil-benzena i etil-benzena u prisustvu vodonik-peroksida. U periodu praćenja reakcije dořlo je do oksidacije istog sadrŹaja organske supstance koja je bila prisutna i kod oksidacije metilen-plavog.

U nastavku teze je razvijen postupak za sintezu kompozita polaznog HZSM-5 i modifikovanog FeZSM-5 zeolita sa nanostrukturnim i granularnim polianilinima, koji su sintetisani oksidativnom polimerizacijom anilina u vodi (bez dodate kiseline) i u vodenom rastvoru sumporne kiseline koriććenjem amonijum peroksidisulfata (APS) kao oksidacionog sredstva.

Materijali su okarakterisani velikim brojem fizićko-hemijskih tehnika (HPLC, ULj-Vid, FTIC, ramanska, IKP-OES i EPR spektroskopija, TGA, elementarna analiza, XRD, SEM, TEM, analiza fizisorpcije azota, Hg-porozimetrija i merenje elektrićne provodljivosti).

Pokazano je da je moguće sintetisati kompozite sa razlićitim polaznim masenim odnosima zeolita i monomera anilina, pri ćemu je maseni odnos zeolit/PANI u kompozitima u saglasnosti sa poćetnim masenim odnosom zeolit/anilin. Utvrđeno je da protonovani i deprotonovani oblici PANI u kompozitima nisu naruřili strukturu zeolita HZSM-5 i FeZSM-5. Pokazano je da je heterogenost najviře izrađena kod uzorka kompozita sa najmanjim sadrŹajem zeolita, koji sadrŹi jasno odvojene nanodomene PANI nanotuba. Spoljařnji prećnik nanotuba u kompozitima je 70-170 nm, a prećnik nanořtapića je 60-100 nm. Takođe se moŹe uoćiti da

dodatak gvožđa u HZSM-5 zeolit kod PANI/FeZSM-5 kompozita ne vodi promeni morfologije ovih materijala. Nađena je povećana termalna stabilnost PANI u kompozitima i može se objasniti jakom interakcijom između lanaca PANI i zeolita, što ograničava termalno pomeranje lanaca PANI. Korišćenjem spektroskopskih metoda, pokazana je povećana interakcija lanaca PANI sa zeolitom pri porastu njegovog sadržaja u kompozitima što potvrđuje da se radi o kompozitnom materijalu, a ne smeši. Rezultati ukazuju da su moguće različite interakcije: elektrostatičko privlačenje pozitivno naelektrisanih lanaca PANI sa negativno naelektrisanom površinom zeolita, vodonične veze, jon-dipol i dipol-dipol interakcije. Pokazano je da je PANI delimično oksidovan u svim kompozitima sa ZSM-5, pri čemu je oksidaciono stanje kompozita sa najmanjim sadržajem zeolita veoma blisko emeraldin obliku. Rezultati ukazuju da dužina konjugacije PANI lanaca u kompozitima opada sa porastom količine zeolita.

Adsorpciona svojstva sintetisanih uzoraka PANI i PANI/ZSM-5 kompozita u protonovanim i deprotonovanim oblicima su ispitivana u slučaju adsorpcije pesticida glifosata, takođe često prisutnog zagađivača u životnoj sredini. Ispitivani uzorci su pokazali visoke vrednosti za adsorpcione kapacitete u opsegu od 8,9–98,5 mg glifosata po gramu ispitivanog adsorbenta. Među ispitivanim materijalima, najbolje adsorpcione karakteristike ($q_{exp}=98,5$ mg/g) je pokazao deprotonovani granularni PANI, sintetisan u vodenom rastvoru 0,2 M H_2SO_4 (PANIS/d). Visoka adsorbovana količina glifosata je takođe izmerena za deprotonovani PANI/ZSM-5 kompozit sa najnižim sadržajem zeolita, kao i za protonovani nanostrukturni PANI, oba pripremljena bez prisustva kiseline. Među svim sintetisanim kompozitima, najniža količina glifosata se adsorbovala na kompozitima sa najvećim sadržajem zeolita. Može se zaključiti da je primenjen način sinteze omogućio dobijanje materijala poboljšanih adsorpcionih svojstava u poređenju sa čistim zeolitom.

Dobijeni rezultati ukazuju na moguću primenu PANI i kompozita sa zeolitom za uklanjanje pesticida iz zagađenih voda u procesima koji su od značaja za zaštitu životne sredine. S obzirom na dobra adsorpciona svojstva, koja su preduslov za katalitičku aktivnost u heterogenim katalitičkim sistemima, dalja modifikacija kompozita omogućava njihovu širu primenu u razgradnji zagađivača.

Uvođenje gvožđa u van-mrežne pozicije ZSM-5 zeolita je omogućilo porast broja i jačine centara aktivnih za razlaganje zagađujućih supstanci, te su ispitana i katalitička svojstva sintetisanih kompozita tipa PANI/FeZSM-5 u reakciji oksidacije glifosata u prisustvu vodonik-peroksida i upoređena sa svojstvima čistih PANI i polaznog FeZSM-5 zeolita. Svi ispitivani materijali su pokazali katalitičku aktivnost. Nađeno je poboljšanje katalitičkih svojstava kompozita naspram zeolita jer je izuzetno velika koncentracija pesticida oksidovana u ovom procesu. Maksimalna vrednost koncentracije glifosata koja je oksidovana/razložena iznosila je 804 mg/l u prisustvu 100 mg kompozita PANI/FeZSM-5 sintetisanog sa početnim masenim odnosom anilin/FeZSM-5=1/5. Pokazano je da su način sinteze materijala i interakcije u ovom složenom kompozitnom sistemu, koje dovode do efikasnijeg prenosa elektrona i razlaganja vodonik-peroksida, od presudnog značaja za katalitička svojstva ispitivanih materijala. Može se zaključiti da su se, po prvi put sintetisani kompoziti PANI/HZSM-5 i PANI/FeZSM-5, pokazali kao materijali naprednih adsorpcionih i katalitičkih svojstava u sistemima koji su od značaja za zaštitu životne sredine.

6 Literatura

- [1] D.W. Breck, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.
- [2] R.T. Yang, Adsorbents: Fundamentals and Applications, Wiley, 2003.
- [3] V. Hart, M. Bryant, L. Butler, X. Wu, K. Dooley, Catalysis Letters, 53 (1998) 111-118.
- [4] J.E. Gallot, M.P. Kapoor, S. Kaliaguine, AIChE Journal, 44 (1998) 1438-1454.
- [5] W.M.M. Ch. Baerlocher, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, 5th ed., Elsevier Amsterdam, 2001.
- [6] A.W. Adamson, A.P. Gast, Physical Chemistry of Surfaces VI ed., John Wiley & Sons, Inc. , New York, 1997.
- [7] P. Marturano, Preparation and Characterisation of Fe/ZSM-5 Zeolite as Catalyst for the Reduction of Nitrogen Oxides, Doctoral Thesis, 14199, 2001.
- [8] K. Fajerwerg, H. Debellefontaine, Applied Catalysis B: Environmental, 10 (1996) L229-L235.
- [9] E.V. Kuznetsova, E.N. Savinov, L.A. Vostrikova, V.N. Parmon, Applied Catalysis B: Environmental, 51 (2004) 165-170.
- [10] G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, M.G. Verduna, Catalysis Today, 55 (2000) 61-69.
- [11] Q. Guo, B. Chen, Y. Li, J. Li, Catalysis Letters, 120 (2008) 65-70.
- [12] M. Yoshida, T. Nobukawa, S.-i. Ito, K. Tomishige, K. Kunimori, Journal of Catalysis, 223 (2004) 454-464.
- [13] G. Delahay, D. Valade, A. Guzmán-Vargas, B. Coq, Applied Catalysis B: Environmental, 55 (2005) 149-155.
- [14] A. Guzmán-Vargas, E. Lima, G. Delahay, B. Coq, V. Lara, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45 (2006) 4163-4168.
- [15] R.Q. Long, R.T. Yang, Catalysis Letters, 74 (2001) 201-205.
- [16] K. Krishna, G.B.F. Seijger, C.M. van den Bleek, M. Makkee, G. Mul, H.P.A. Calis, Catalysis Letters, 86 (2003) 121-132.
- [17] H.-Y. Chen, W.H. Sachtler, Catalysis Letters, 50 (1998) 125-130.
- [18] H.-Y. Chen, W.M.H. Sachtler, Catalysis Today, 42 (1998) 73-83.
- [19] A. Zecchina, M. Rivallan, G. Berlier, C. Lamberti, G. Ricchiardi, Physical Chemistry Chemical Physics, 9 (2007) 3483-3499.

- [20] A.A. Battiston, J.H. Bitter, F.M.F. de Groot, A.R. Overweg, O. Stephan, J.A. van Bokhoven, P.J. Kooyman, C. van der Spek, G. Vankó, D.C. Koningsberger, *Journal of Catalysis*, 213 (2003) 251-271.
- [21] L. Čapek, V. Kreibich, J. Dědeček, T. Grygar, B. Wichterlová, Z. Sobalík, J.A. Martens, R. Brosius, V. Tokarová, *Microporous and Mesoporous Materials*, 80 (2005) 279-289.
- [22] G.D. Pirngruber, P.K. Roy, R. Prins, *Phys Chem Chem Phys*, 8 (2006) 3939-3950.
- [23] X. Feng, W. Keith Hall, *Journal of Catalysis*, 166 (1997) 368-376.
- [24] P. Marturano, A. Kogelbauer, R. Prins, *Journal of Catalysis*, 190 (2000) 460-468.
- [25] M.-T. Nechita, G. Berlier, G. Ricchiardi, S. Bordiga, A. Zecchina, *Catalysis Letters*, 103 (2005) 33-41.
- [26] I. Melián-Cabrera, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catalysis Today*, 110 (2005) 255-263.
- [27] C. Pophal, T. Yogo, K. Tanabe, K. Segawa, *Catalysis Letters*, 44 (1997) 271-274.
- [28] M. Kögel, V.H. Sandoval, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, *Catalysis Letters*, 51 (1998) 23-25.
- [29] M. Kögel, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek, *Journal of Catalysis*, 182 (1999) 470-478.
- [30] P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach*, Kluwer Academic, 1999.
- [31] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *MRS Online Proceedings Library*, 328 (1993).
- [32] G. Ćirić-Marjanović, *Synthetic Metals*, 177 (2013) 1-47.
- [33] G.G. Wallace, P.R. Teasdale, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire, *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, Taylor & Francis, 2008.
- [34] E. C. Gomes, M.A.S. Oliveira, *American Journal of Polymer Science*, 2 (2012) 5-13
- [35] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 71 (2006) 1407-1426.
- [36] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *International Journal of Quantum Chemistry*, 108 (2008) 318-333.

- [37] M. Trchová, I. Šeděnková, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 9461-9468.
- [38] Z. Zhang, Z. Wei, M. Wan, *Macromolecules*, 35 (2002) 5937-5942.
- [39] H. Qiu, M. Wan, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39 (2001) 3485-3497.
- [40] L. Zhang, M. Wan, *Nanotechnology*, 13 (2002) 750-755.
- [41] A. Janošević, G. Ćirić-Marjanović, B. Marjanović, P. Holler, M. Trchová, J. Stejskal, *Nanotechnology*, 19 (2008) 135606-135614.
- [42] Y. Yang, M. Wan, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 897-901.
- [43] E.N. Konyushenko, J. Stejskal, I. Šeděnková, M. Trchová, I. Sapurina, M. Cieslar, J. Prokeš, *Polymer International*, 55 (2006) 31-39.
- [44] L. Zhang, H. Peng, C.F. Hsu, P.A. Kilmartin, J. Travas-Sejdic, *Nanotechnology*, 18 (2007) 115607-115613.
- [45] Z. Wei, M. Wan, T. Lin, L. Dai, *Advanced Materials*, 15 (2003) 136-139.
- [46] L. Zhang, M. Wan, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 6748-6753.
- [47] F. Márquez, R. Roque-Malherbe, J. Ducongé, W. del Valle, *Surface and Interface Analysis*, 36 (2004) 1060-1063.
- [48] P. Enzel, T. Bein, *The Journal of Physical Chemistry*, 93 (1989) 6270-6272.
- [49] T.-C. Chang, S.-Y. Ho, K.-J. Chao, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 7 (1994) 371-376.
- [50] C.-G. Wu, T. Bein, *Science*, 264 (1994) 1757-1759.
- [51] H.L. Frisch, H. Song, J. Ma, M. Rafailovich, S. Zhu, N.-L. Yang, X. Yan, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 11901-11905.
- [52] L. Wang, D. Zhu, Y. Tan, *Adsorption*, 5 (1999) 279-286.
- [53] O.A. Anunziata, M.B. Gómez Costa, R.D. Sánchez, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292 (2005) 509-516.
- [54] A. Maity, N. Ballav, M. Biswas, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (2006) 913-921.
- [55] P. Malkaj, E. Dalas, E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (2006) 1853-1856.
- [56] X. Ma, H. Xu, G. Li, M. Wang, H. Chen, S. Chen, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291 (2006) 1539-1546.

- [57] X. Feng, G. Yang, Y. Liu, W. Hou, J.-J. Zhu, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (2006) 2088-2094.
- [58] K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, *Langmuir*, 9 (1993) 2455-2459.
- [59] B. Sreedhar, S. Palaniappan, S. Narayanan, *Polymers for Advanced Technologies*, 13 (2002) 459-465.
- [60] E. Flores-Loyola, R. Cruz-Silva, J. Romero-García, J.L. Angulo-Sánchez, F.F. Castillon, M.H. Farías, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007) 136-141.
- [61] N. Densakulprasert, L. Wannatong, D. Chotpattananont, P. Hiamtup, A. Sirivat, J. Schwank, *Materials Science and Engineering: B*, 117 (2005) 276-282.
- [62] C. Chuapradit, L.R. Wannatong, D. Chotpattananont, P. Hiamtup, A. Sirivat, J. Schwank, *Polymer*, 46 (2005) 947-953.
- [63] E. Dalas, E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, P. Malkaj, *Journal of Power Sources*, 128 (2004) 319-325.
- [64] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, P. Malkaj, C. Anestis, *Current Applied Physics*, 7 (2007) 578-581.
- [65] C. Yang, J. Du, Q. Peng, R. Qiao, W. Chen, C. Xu, Z. Shuai, M. Gao, *The Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009) 5052-5058.
- [66] A.A. Mikhaylova, E.K. Tusseeva, A.Y. Rychagov, Y.M. Vol'fkovich, A.V. Krestinin, O.A. Khazova, *Russian Journal of Electrochemistry*, 46 (2010) 1280-1288.
- [67] X. Luo, A.J. Killard, M.R. Smyth, *Chemistry – A European Journal*, 13 (2007) 2138-2143.
- [68] D. Liu, D. Sun, Y. Li, *Separation Science and Technology*, 46 (2010) 321-329.
- [69] P.A. Kumar, S. Chakraborty, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 1086-1098.
- [70] M. Yaşar, H. Deligöz, G. Güçlü, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50 (2011) 882-892.
- [71] M.A. Salem, *Reactive and Functional Polymers*, 70 (2010) 707-714.
- [72] L. Ai, J. Jiang, R. Zhang, *Synthetic Metals*, 160 (2010) 762-767.
- [73] D. Mahanta, G. Madras, S. Radhakrishnan, S. Patil, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 10153-10157.
- [74] Y. Zhang, Q. Li, L. Sun, R. Tang, J. Zhai, *Journal of Hazardous Materials*, 175 (2010) 404-409.

- [75] M.R. Samani, S.M. Borghei, A. Olad, M.J. Chaichi, *Journal of Hazardous Materials*, 184 (2010) 248-254.
- [76] P. Chowdhury, P. Mondal, K. Roy, *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (2011) 823-829.
- [77] M. Ghorbani, H. Esfandian, N. Taghipour, R. Katal, *Desalination*, 263 (2010) 279-284.
- [78] A. Mehdinia, M. Fazlollah Mousavi, *Journal of Separation Science*, 31 (2008) 3565-3572.
- [79] X. Li, M. Zhong, J. Chen, *Journal of Separation Science*, 31 (2008) 2839-2845.
- [80] H. Bagheri, M. Saraji, *Journal of Chromatography A*, 910 (2001) 87-93.
- [81] H. Bagheri, M. Saraji, D. Barceló, *Chromatographia*, 59 (2004) 283-289.
- [82] H. Bagheri, M. Saraji, *Journal of Chromatography A*, 986 (2003) 111-119.
- [83] R. Ahmad, R. Kumar, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (2010) 3489-3493.
- [84] Hazardous Substances Data Bank, United States National Library of Medicine.
- [85] N.C. A. Berenjian, H.J. Malmiri, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8 (2012) 220-229.
- [86] K. Chamberlain, A.A. Evans, R.H. Bromilow, *Pesticide Science*, 47 (1996) 265-271.
- [87] J.E. Franz, M.K. Mao, J.A. Sikorski, *Glyphosate: A Unique Global Herbicide*, American Chem. Soc., 1997.
- [88] Annex VI, GHS/CLP-Regulation (EC) 2008, pp. 235.
- [89] G.L. Poletta, A. Larriera, E. Kleinsorge, M.D. Mudry, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 672 (2009) 95-102.
- [90] O.K. Borggaard, A.L. Gimsing, *Pest Management Science*, 64 (2008) 441-456.
- [91] M.J. Shipitalo, L.B. Owens, *Journal of Environmental Quality*, 40 (2011) 1281-1289.
- [92] P. Sprankle, W.F. Meggitt, D. Penner, *Weed Science*, 23 (1975) 229-234.
- [93] R.L. Glass, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 35 (1987) 497-500.
- [94] M. McBride, K.-H. Kung, *Soil Science Society of America Journal*, 53 (1989) 1668-1673.

- [95] J.S. McConnell, L.R. Hossner, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33 (1985) 1075-1078.
- [96] A. Piccolo, G. Celano, P. Conte, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44 (1996) 2442-2446.
- [97] R.J. Motekaitis, A.E. Martell, *Journal of Coordination Chemistry*, 14 (1985) 139-149.
- [98] V. Subramaniam, P.E. Hoggard, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 36 (1988) 1326-1329.
- [99] F. Li, Y. Wang, Q. Yang, D.G. Evans, C. Forano, X. Duan, *Journal of Hazardous Materials*, 125 (2005) 89-95.
- [100] A. Khenifi, Z. Derriche, C. Mousty, V. Prévot, C. Forano, *Applied Clay Science*, 47 (2010) 362-371.
- [101] L. Mamy, E. Barriuso, *Chemosphere*, 61 (2005) 844-855.
- [102] M. Damonte, R.M. Torres Sánchez, M. dos Santos Afonso, *Applied Clay Science*, 36 (2007) 86-94.
- [103] M.J.S. Martin, M.V. Villa, M. Sanchez-Camazano, *Clays and Clay Minerals*, 47 (1999) 777-783.
- [104] C.M. Jonsson, P. Persson, S. Sjöberg, J.S. Loring, *Environmental Science & Technology*, 42 (2008) 2464-2469.
- [105] Y.-J. Wang, D.-M. Zhou, R.-J. Sun, D.-A. Jia, H.-W. Zhu, S.-Q. Wang, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008) 179-184.
- [106] B.C. Barja, M. dos Santos Afonso, *Environmental Science & Technology*, 39 (2004) 585-592.
- [107] E. Díaz, S. Ordóñez, A. Auroux, *Journal of Chromatography A*, 1095 (2005) 131-137.
- [108] W. Makowski, D. Majda, *Thermochimica Acta*, 412 (2004) 131-137.
- [109] W. Makowski, D. Majda, *Journal of Porous Materials*, 14 (2007) 27-35.
- [110] R.R. Mukti, A. Jentys, J.A. Lercher, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 3973-3980.
- [111] W. Rudziński, J. Narkiewicz-Michałek, P. Szabelski, A.S.T. Chiang, *Langmuir*, 13 (1997) 1095-1103.
- [112] R. Roque Malherbe, R. Wendelbo, *Thermochimica Acta*, 400 (2003) 165-173.

- [113] R. Yoshimoto, K. Hara, K. Okumura, N. Katada, M. Niwa, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2006) 1474-1479.
- [114] B. Boekfa, S. Choomwattana, P. Khongpracha, J. Limtrakul, *Langmuir*, 25 (2009) 12990-12999.
- [115] K.J. Kim, H.G. Ahn, *Microporous and Mesoporous Materials*, (2011).
- [116] A. Berenjian, N. Chan, H.J. Malmiri, *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8 (2012) 220-229.
- [117] M.L. Pinto, J. Pires, A.P. Carvalho, M.B.d. Carvalho, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 250-257.
- [118] V.R. Choudhary, K. Mantri, *Langmuir*, 16 (2000) 7031-7037.
- [119] N. Sivasankar, S. Vasudevan, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 11585-11590.
- [120] X.S. Zhao, G.Q. Lu, X. Hu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 179 (2001) 261-269.
- [121] M.C. Pirrung, *Chemistry – A European Journal*, 12 (2006) 1312-1317.
- [122] J.E. Gallot, H. Fu, M.P. Kapoor, S. Kaliaguine, *Journal of Catalysis*, 161 (1996) 798-809.
- [123] A. Malka-Edery, K. Abdallah, P. Grenier, F. Meunier, *Adsorption*, 7 (2001) 17-25.
- [124] B. Hunger, S. Matysik, M. Heuchel, W.D. Einicke, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64 (2001) 1183-1190.
- [125] V. Dondur, V. Rakić, L. Damjanović, R. Hercigonja, A. Auroux, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84 (2006) 233-238.
- [126] V. Dondur, V. Rakić, Lj. Damjanović, A. Auroux, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 70 (2005) 457-474.
- [127] V. Rac, V. Rakić, S. Gajinov, V. Dondur, A. Auroux, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 84 (2006) 239-245.
- [128] P.L. Huston, J.J. Pignatello, *Water Research*, 33 (1999) 1238-1246.
- [129] K. Ikehata, M.G. El-Din, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2006, pp. 81-135.
- [130] R. Gonzalez-Olmos, U. Roland, H. Toufar, F.D. Kopinke, A. Georgi, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 356-364.

- [131] A.A. Lysova, A.O. Kuz'min, V.N. Parmon, *Kinetics and Catalysis*, 44 (2003) 86-90.
- [132] S. Goldstein, D. Meyerstein, G. Czapski, *Free Radic Biol Med*, 15 (1993) 435-445.
- [133] K. Barbusinski, *Ecological Chemistry and Engineering S*, 16 (2009) 347-358.
- [134] E.V. Kuznetsova, E.N. Savinov, L.A. Vostrikova, G.V. Echevskii, *Water Science and Technology*, 49 (2004) 109-116.
- [135] S.-W. Han, J.-H. Lee, J.S. Kim, S.-H. Oh, Y.-K. Park, H. Kim, *Environmental Engineering Research*, 13 (2008) 14-18.
- [136] Assessment Report on Ethylbenzene for Developing Ambient Air Quality Objectives, 0-7785-3990-3, Cantox Environmental Inc. , (2004)
- [137] F.C.C. Moura, G.C. Oliveira, M.H. Araujo, J.D. Ardisson, W.A.A. Macedo, R.M. Lago, *Applied Catalysis A: General*, 307 (2006) 195-204.
- [138] W.P. Kwan, B.M. Voelker, *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 3425-3431.
- [139] P. Baldrian, T. Cajthaml, V. Merhautová, J. Gabriel, F. Nerud, P. Stopka, M. Hrubý, M.J. Beneš, *Applied Catalysis B: Environmental*, 59 (2005) 267-274.
- [140] G. Yan, J. Long, X. Wang, Z. Li, X. Wang, Y. Xu, X. Fu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 5195-5202.
- [141] V.V. Ishtchenko, K.D. Huddersman, R.F. Vitkovskaya, *Applied Catalysis A: General*, 242 (2003) 123-137.
- [142] B. Balci, M.A. Oturan, N. Oturan, I. Sirés, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (2009) 4888-4894.
- [143] A. Manassero, C. Passalia, A.C. Negro, A.E. Cassano, C.S. Zalazar, *Water Research*, 44 (2010) 3875-3882.
- [144] G.R.M. Echavia, F. Matzusawa, N. Negishi, *Chemosphere*, 76 (2009) 595-600.
- [145] M. Muneer, C. Boxall, *International Journal of Photoenergy*, 2008 (2008).
- [146] Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, E. Glebov, *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007) 360-365.
- [147] M. Milojević-Rakić, A. Janošević, J. Krstić, B. Nedić Vasiljević, V. Dondur, G. Ćirić-Marjanović, *Microporous and Mesoporous Materials*, 180 (2013) 141-155.

- [148] M. Schwidder, M.S. Kumar, K. Klementiev, M.M. Pohl, A. Brückner, W. Grünert, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 314-330.
- [149] M.S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, *Journal of Catalysis*, 227 (2004) 384-397.
- [150] M. Santhosh Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, U. Bentrup, A. Brückner, *Journal of Catalysis*, 239 (2006) 173-186.
- [151] K. Sun, F. Fan, H. Xia, Z. Feng, W.-X. Li, C. Li, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 16036-16041.
- [152] J.A. Melero, G. Calleja, F. Martínez, R. Molina, K. Lázár, *Microporous and Mesoporous Materials*, 74 (2004) 11-21.
- [153] A. Zecchina, M. Rivallan, G. Berlier, C. Lamberti, G. Ricchiardi, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 3483-3499.
- [154] L.J. Lobree, I.-C. Hwang, J.A. Reimer, A.T. Bell, *Journal of Catalysis*, 186 (1999) 242-253.
- [155] G. Ćirić-Marjanović, E.N. Konyushenko, M. Trchová, J. Stejskal, *Synthetic Metals*, 158 (2008) 200-211.
- [156] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *Journal of Raman Spectroscopy*, 39 (2008) 1375-1387.
- [157] G. Ćirić-Marjanović, N.V. Blinova, M. Trchová, J. Stejskal, *The Journal of Physical Chemistry B*, 111 (2007) 2188-2199.
- [158] G. Ćirić-Marjanović, M. Trchová, E.N. Konyushenko, P. Holler, J. Stejskal, *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 (2008) 6976-6987.
- [159] V.R. Choudhary, V.S. Nayak, T.V. Choudhary, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 1812-1818.
- [160] G.T. Kokotailo, P. Chu, S.L. Lawton, W.M. Meier, *Nature*, 275 (1978) 119-120.
- [161] G. Ćirić-Marjanović, V. Dondur, M. Milojević, M. Mojović, S. Mentus, A. Radulović, Z. Vuković, J. Stejskal, *Langmuir*, 25 (2009) 3122-3131.
- [162] A.A. Higazy, M.E. Kassem, M.B. Sayed, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 53 (1992) 549-554.
- [163] A. Rakić, D. Bajuk-Bogdanović, M. Mojović, G. Ćirić-Marjanović, M. Milojević-Rakić, S. Mentus, B. Marjanović, M. Trchová, J. Stejskal, *Materials Chemistry and Physics*, 127 (2011) 501-510.

- [164] B. Pałys, P. Celuch, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 4115-4124.
- [165] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, Chichester, 2001.
- [166] M.Trchová, J. Stejskal, *Pure and Applied Chemistry*, 83 (2011) 1803-1817.
- [167] S. Narayanan, A. Sultana, Q. Thinh Le, A. Auroux, *Applied Catalysis A: General*, 168 (1998) 373-384.
- [168] G. Coudurier, C. Naccache, J.C. Vedrine, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1982) 1413-1415.
- [169] Y. Yu, G. Xiong, C. Li, F.-S. Xiao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 46 (2001) 23-34.
- [170] P.-P. Knops-Gerrits, D.E. De Vos, E.J.P. Feijen, P.A. Jacobs, *Microporous Materials*, 8 (1997) 3-17.
- [171] N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, J. François, *Synthetic Metals*, 150 (2005) 107-114.
- [172] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan, *Progress in Polymer Science*, 23 (1998) 277-324.
- [173] D. Yang, B.R. Mattes, *Synthetic Metals*, 129 (2002) 249-260.
- [174] P.K. Dutta, M. Puri, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 4329-4333.
- [175] J.H.J. B. H. Kim, J. Joo, *Journal of the Korean Physical Society*, 36 (2000) 366-370.
- [176] G. Ćirić-Marjanović, I. Holclajtner-Antunović, S. Mentus, D. Bajuk-Bogdanović, D. Ješić, D. Manojlović, S. Trifunović, J. Stejskal, *Synthetic Metals*, 160 (2010) 1463-1473.
- [177] J.P. Pouget, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, *Macromolecules*, 24 (1991) 779-789.
- [178] D.P. Serrano, G. Calleja, J.A. Botas, F.J. Gutierrez, *Separation and Purification Technology*, 54 (2007) 1-9.
- [179] K.J. Thomas, R.B. Sunoj, J. Chandrasekhar, V. Ramamurthy, *Langmuir*, 16 (2000) 4912-4921.
- [180] P.A. Jacobs, *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier, 1977.
- [181] Y. Huang, H. Wang, *Langmuir*, 19 (2003) 9706-9713.

- [182] S. Al-Khattaf, N.M. Tukur, S. Rabiou, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 2836-2843.
- [183] P.S. Bárcia, J.A.C. Silva, A.E. Rodrigues, *Microporous and Mesoporous Materials*, 79 (2005) 145-163.
- [184] C.D. Baertsch, H.H. Funke, J.L. Falconer, R.D. Noble, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 7676-7679.
- [185] J. Jae, G.A. Tompsett, A.J. Foster, K.D. Hammond, S.M. Auerbach, R.F. Lobo, G.W. Huber, *Journal of Catalysis*, 279 (2011) 257-268.
- [186] C.-H. Xu, T. Jin, S.H. Jhung, J.-S. Chang, J.-S. Hwang, S.-E. Park, *Catalysis Today*, 111 (2006) 366-372.
- [187] V.M. Gun'ko, *Theoretical and Experimental Chemistry*, 43 (2007) 139-183.
- [188] S.P. Elangovan, M. Ogura, M.E. Davis, T. Okubo, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 13059-13061.
- [189] X. Liu, J.K. Lampert, D.A. Arendarskii, R.J. Farrauto, *Applied Catalysis B: Environmental*, 35 (2001) 125-136.
- [190] D.M. Lampert; Jordan K., Farrauto; Robert J., in: E. Corporation (Ed.), 2000.
- [191] M. Kogan, A. Metz, R. Ortega, *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 38 (2003) 513-519.
- [192] S. Palaniappan, C. Saravanan, C. Amarnath, V. Rao, *Catalysis Letters*, 97 (2004) 77-81.

7 Prilog

Objavljeni naučni radovi i saopštenja iz doktorske disertacije

Rad u vodećem časopisu međunarodnog značaja M₂₁

1. M. Milojević-Rakić, A. Janošević, J. Krstić, B. Nedić Vasiljević, V. Dondur, G. Ćirić-Marjanović, *Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution*, Microporous & Mesoporous Materials, 180 (2013) 141-155.
2. G. Ćirić-Marjanović, V. Dondur, M. Milojević, M. Mojović, S. Mentus, A. Radulović, Z. Vuković, J. Stejskal, *Synthesis and Characterization of Conducting Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Zeolite Nanocomposite*, Langmuir, 25(5) (2009) 3122-3131.

Rad u časopisu međunarodnog značaja M₂₃

1. M. Milojević, V. Dondur, Lj. Damjanović, V. Rakić, N. Rajić, A. Ristić, *The activity of iron-containing zeolitic materials for the catalytic oxidation in aqueous solutions*, Materials Science Forum, 555 (2007) 213-218.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini M₃₃

1. M. Milojević, V. Dondur, Lj. Damjanović, V. Rakić, D. Arandelović, D. Đorđević, S. Nikolić-Mandić, *The improved iron-exchanged zeolitic materials active for H₂O₂ degradation*, 8th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Beograd 2006., Proceedings p. 1743.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu M₃₄

1. M. Milojević, V. Dondur, Lj. Damjanović, V. Rakić, N. Rajić, A. Ristić, *The activity of iron-containing zeolitic materials for the catalytic oxidation in aqueous solutions*, 8th YUCOMAT, Herceg Novi, 4-8.09.2006., Book of Abstracts p.24.

2. M. Milojević, V. Dondur, Lj. Damjanović, V. Rakić, *Catalytic activity of FeZSM-5 zeolites in wet oxidation processes*, XXXVIII National Conference on Calorimetry, Thermal Analysis and Chemical Thermodynamics, Milan, Italy, December 11-15, 2006. Book of abstracts, p. 78.
3. V. Dondur, G. Ćirić-Marjanović, A. Radulović, Z. Vuković, M. Milojević, *Synthesis and characterization of polyaniline-zeolite nanocomposite*, Ninth Annual Conference of the Yugoslav Materials Research Society -"YUCOMAT 2007", Herceg Novi, September 14-19, 2007. Book of abstracts, p. 8.

Rad u časopisu nacionalnog značaja M₅₃

1. M. Milojević, Lj. Damjanović, V. Dondur, V. Rakić, *Karakterizacija Fe-ZSM-5 katalizatora dobijenog jonskom izmenom u rastvorima Fe-citrata i Fe-oksalata*, TEHNIKA-Novih materijali 15 (2006) s. 1 .

Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u izvodu M₆₄

1. M. Milojević, Lj. Damjanović, V. Dondur, V. Rakić, *Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts prepared by ion-exchange procedure in Fe-citrate and Fe-oxalate solutions*, 44. Savetovanje SHD, Beograd, 6-7.02.2006., Zbornik abstrakata s.39.
2. M. Milojević, Lj. Damjanović, V. Dondur, V. Rakić, *Karakterizacija Fe-ZSM-5 katalizatora dobijenog jonskom izmenom u rastvorima Fe-citrata i Fe-oksalata*, Četvrti seminar mladih istraživača: Nauka i inženjerstvo novih materijala, Beograd, 26.12.2005. Zbornik abstrakata s. 29.

8 Biografija

Maja Milojević-Rakić je rođena u Smederevu 1982. godine. Na Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala se školske 2001/2002., diplomirala je sa prosečnom ocenom 9,70 i ocenom 10 na diplomskom ispitu. Diplomski rad pod nazivom „Reakcija Fe-citrata i Fe-oksalata sa ZSM-5 zeolitom“ je odbranila novembra 2005. godine.

Školske 2005/2006. godine upisala se na magistarske studije Fakulteta za fizičku hemiju, a školske 2006/2007. godine upisala se na doktorske studije Fakulteta za fizičku hemiju. Od januara 2006. godine zaposlena je kao istraživač-pripravnik, a od februara 2007. kao saradnik u nastavi pa zatim i asistent na Fakultetu za fizičku hemiju. Tokom studija bila je stipendista Fondacije za razvoj naučnog i umetničkog podmlatka, Ministarstva prosvete Republike Srbije i Fonda za mlade talente opštine Smederevo. Nosilac je nagrada za izuzetan uspeh tokom studiranja (povodom obeležavanja stogodišnjice nastave fizičke hemije na Univerzitetu u Beogradu), Svetosavske nagrade za najboljeg studenta koji je diplomirao u 2005. godini (Smederevo), nagrade „Pavle Savić“ za odličan uspeh postignut na studijama fizičke hemije, specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za školsku 2005/2006. godinu i nagrade Univerziteta u Beogradu za najbolji naučni rad studenta u grupaciji prirodno-matematičkih fakulteta za 2007. godinu.

Maja Milojević-Rakić je držala vežbe na predmetima: Hemijska kinetika, Hemijska termodinamika, Uvod u laboratorijski rad, Koloidi i Biofizička hemija. Učestvovala je u izradi nekoliko diplomskih radova.

Odlukom Veća naučnih oblasti prirodnih nauka, na sednici održanoj 28. februara 2013. godine, a na zahtev Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, data joj je saglasnost na predlog teme za izradu doktorske disertacije pod nazivom: *Adsorpcija pesticida na zeolitima, polianilinu i njihovim kompozitima*, mentora dr Vere Dondur, redovnog profesora Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.

Kandidat je autor osam naučnih radova u međunarodnim časopisima i jednog u domaćem časopisu, učestvovala je na međunarodnim naučnim skupovima sa više saopštenih radova, kao i na domaćim naučnim skupovima.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Маја Милојевић-Ракић

број уписа _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Адсорпција пестицида на зеолитима, полианилину и њиховим композитима

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 16.01.2014.



Прилог 2.

Изјава о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Маја Милојевић-Ракић

Број уписа _____

Студијски програм _____

Наслов рада Адсорпција пестицида на зеолитима, полианилину и њиховим композитима

Ментор редовни професор др Вера Дондур

Потписани Маја Милојевић-Ракић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истовестна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 16.01.2014.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Адсорпција пестицида на зеолитима, полианилину и њиховим композитима која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство

2. Ауторство – некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

Потпис докторанда

У Београду, 16.01.2014.

