

PA 21030



Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

Katalitička oksidacija vodonik peroksidom na čvrstim katalizatorima sa nanetim ili ugrađenim prelaznim metalima

-doktorska disertacija-



Predrag T. Banković

Beograd, 2010

17/21030

УНИВЕРЗИТЕТСКА БИБЛИОТЕКА
"СВЕТОСАВ МАРКОВИЋ" БЕОГРАД
J 1A 7 164134

Универзитет у Београду
Факултет за Биолошку Хемију

Katalitička oksidacija vodonik peroksida
na čvrstim katalizatorima sa nanesenim
ugradbenim prelaznim metalima



-doktorat-

Preko T. Banković

Beograd, 2010

Tokom rada na ovoj doktorskoj disertaciji imao sam zadovoljstvo da sarađujem sa mnogima bez čije pomoći bi njena izrada bila nemoguća i koje bih, zbog njihovog značajnog doprinosa, voleo da pomenem.

Prvo bih želeo da izrazim zahvalnost svojoj mentorki, prof. dr Veri Dondur, na savetima, sugestijama i idejama koji su doprineli da se iz prikupljenih eksperimentalnih rezultata dobije maksimum informacija i da oni dobiju istinski značaj, kao i na strpljenju i upornosti koji su me motivisali da u nekim momentima pronađem prave odgovore.

Posebno sam zahvalan dr Aleksandri Milutinović-Nikolić koja je rukovodila izradom ove doktorske disertacije. Želeo bih da istaknem da je njena pomoć bila od neprocenjive vrednosti, počev od ideja u planiranju eksperimentalnog rada do njegove realizacije, kao i tumačenja rezultata. Pored stručne pomoći, pozitivna energija koju je Aleksandra uložila pomogla mi je da u trenucima malodušnosti i gubitka vere u uspeh nastavim dalje, uvek pravilno i čvrsto verujući da će svetlo na kraju tunela biti svetlije nego što smo mogli zamisliti. Pored plodnosne stručne saradnje sa Aleksandrom, nakon ove doktorske disertacije sam postao bogatiji za jedno lepo prijateljstvo.

Takođe bih hteo da se zahvalim i prof. dr Ljiljani Damjanović, na uloženom strpljenju i trudu i značajnom doprinosu kao članu komisije za ocenu i odbranu ove doktorske disertacije.

Aktivna pomoć nekolicine kolega obogatila je ovaj rad značajnim rezultatima. U tom smislu se zahvaljujem prof. dr Aleksandri Rosić sa Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu i Bojani Nedić sa Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu za snimanje XRP difraktograma, prof. dr Miroslavu Kuzmanoviću sa Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu za ICP-OES analize, mr Davoru Lončareviću iz Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo za snimanje IR spektara, Mariji Perović iz Laboratorije za fiziku kondenzovanog stanja Instituta Vinča za snimanje Mössbauer spektara i mr Milošu Bokorovu sa Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu za SE mikrografije. Posebno želim da istaknem prijatnu i plodnosnu saradnju sa dr Zoricom Mojović koja je uradila sva ciklovoltometrijska merenja.

Ova doktorska disertacija je urađena u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu u sklopu projekta Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije ON142019, a u tesnoj saradnji sa projektom ON166001 uz veliku stručnu i svaku drugu podršku rukovodilaca ovih projekata dr Željka Čupića i dr Dušana Jovanovića.

Pomenuo bih i kolegice Anu, Mariju i Natašu koje čine svaki početak radnog dana veselijim, a neretko daju i korisne stručne sugestije.

Na kraju, želeo bih da istaknem doprinos svoje porodice bez čijeg strpljenja i podrške sve ovo ne bi bilo moguće.

Sadržaj

1. Uvod	1
2. Teorijski deo	3
2.1. Silikati	3
2.2. Struktura i klasifikacija filosilikata	5
2.2.1. Struktura i klasifikacija 2:1 filosilikata	8
2.2.2. Osobine filosilikata i smektita	11
2.3. Filosilikati modifikovani polihidroksi katjonima	15
2.3.1. Istorijski pregled	16
2.3.2. Modifikacija slojevitih jedinjenja ugradnjom stubastih struktura	22
2.3.3. Primena smektita modifikovanih polihidroksi katjonima	34
2.4. Boje kao zagadivači	34
2.5. Metode uklanjanja boja iz otpadnih voda	37
2.6. Procesi elektrokatalitičke oksidacije	39
2.7. Cilj rada	42
3. Eksperimentalni deo	43
3.1. Materijali	43
3.2. Metode karakterizacije	44
3.2.1. Rendgeno-difrakciona analiza praha (XRPD)	44
3.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	45
3.2.3. Hemijska analiza	45
3.2.4. Određivanje kapaciteta katjonske izmene	46
3.2.5. Mössbauer spektroskopija	46
3.2.6. Termijske metode (TG i DTA)	46
3.2.7. Piknometarska metoda za određivanje stvarne gustine	46
3.2.8. Adsorpciono-desorpciona metoda	46
3.3. Analitičke metode u praćenju hemijskih reakcija	47
3.3.1. UV/Vis spektrofotometrija	47
3.3.2. Gasna hromatografija	48
3.3.3. TOC (Total Organic Carbon) analiza – analiza ukupnog organskog ugljenika	48
3.3.4. Tečno-masena hromatografija (LC/MS)	48
3.3.5. ICP-OES Indukciono kuplovana plazma	49
3.4. Sinteza	49
3.4.1. Natrijumska izmena	49
3.4.2. Modifikacija polihidroksi katjonima	49
3.4.3. Dobijanje elektroda na bazi materijala bogatog smektitom	50
3.5. Katalitički test	51
3.6. Elektrokatalitički test	53
4. Rezultati i diskusija	54
4.1. Karakterizacija uzoraka	54
4.1.1. Termička svojstva polaznog uzorka	54
4.1.2. Rendgensko-difrakciona analiza	55
4.1.2.1. Analiza faznog sastava polaznog uzorka	55

4.1.2.2. Rendgeno-strukturalna analiza Al i AlFe modifikovanih uzoraka ...	59
4.1.2.3. Rendgeno-strukturalna analiza Al, AlCu i AlCo modifikovanih uzoraka	64
4.1.3. Hemijska analiza	70
4.1.4. Infracrvena analiza sa Furijeovom transformacijom	74
4.1.5. Mössbauer spektri	76
4.1.6. Teksturalna ispitivanja	81
4.1.7. Ispitivanja elektronskom mikroskopijom	89
4.1.8. Upporedni prikaz rezultata karakterizacije	90
4.2. Katalitička oksidacija vodonik-peroksidom	94
4.2.1. Katalitička oksidacija organskih boja u prisustvu H ₂ O ₂	94
4.2.1.1. Katalitička oksidacija tartrazina vodonik-peroksidom	95
4.2.1.2. Katalitička oksidacija Acid Yellow 99 u prisustvu vodonik-peroksida	111
4.2.1.3. KOP otpadne vode koja sadrži tekstilnu boju Everdirect blue	117
4.2.2. Oksidativna razgradnja fenola i toluena	119
4.2.2.1. Oksidativna razgradnja fenola	119
4.2.2.2. Oksidativna razgradnja toluena	126
4.2.2.3. Poređenje ponašanja toluena i fenola u katalitičkoj oksidaciji u prisustvu H ₂ O ₂	130
4.2.2.4. Poređenje uloge dobijenih modifikovanih materijala u katalitičkoj i elektrokatalitičkoj oksidaciji	133
5. Zaključak	135
6. Literatura	139

Prilog 1 – JCPDS kartice identifikovanih faza

Prilog 2 – Publikacije proizašle iz doktorske disertacije

Izvod

Ovaj rad je posvećen sintezi i ispitivanju osobina i katalitičke primene smektitom bogatog materijala iz rudnika Bogovina, modifikovanog polihidroksi katjonima, u procesima katalitičke i elektrokatalitičke oksidacije organskih zagađivača voda.

Hidroseparacijom je od polaznog materijala dobijen polazni uzorak (PU) sa većim sadržajem smektita i veličine čestica manje od 2 μm . Polazni uzorak je podvrgnut izmeni izmenljivih katjona natrijumom (NaIz uzorak) i modifikaciji Al ili mešovitim AlFe, AlCu ili AlCo polihidroksi katjonima. Kod AlFe modifikovanih materijala je odnos $100 \times \text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ u rastvoru za modifikaciju bio 1, 5, 10, 15, ili 20% i dobijeni uzorci su označeni kao AlFe1M, AlFe5M, AlFe10M, AlFe15M i AlFe20M. Kod AlCu i AlCo modifikovanih uzoraka odgovarajući odnos je bio 10% i oni su označeni kao AlCu10M i AlCo10M. Fazni i hemijski sastav, hemijska struktura, teksturalna i morfološka svojstva PU, NaIz i modifikovanih uzoraka određeni su korišćenjem XRPD analize, ICP-OES spektrometrije, metodom adsorpcije i desorpcije N_2 i SEM mikroskopije. AlFeM uzorci su dodatno analizirani FTIR spektrometrijom, DRUV-Vis spektrofotometrijom i Mössbauer spektrometrijom. Pokazano je da su u PU prisutni smektiti (bajdelit: montmorijonit=9:1) kao dominantne faze, a da su kvarc, ilit i feldspat prateći minerali. Sve ove faze su prisutne i u modifikovanim uzorcima. Hemijska analiza je potvrdila ugradnju vrsta korišćenih pri modifikaciji, koja je bila najefikasnija u slučaju Al^{3+} i Fe^{3+} . Porast udela Fe^{3+} u rastvoru za modifikaciju za rezultat je imao porast njegove ugradnje u PU. Ugrađeno gvožđe se nalazi u oktaedarskom okruženju, kao izolovano ili u obliku manjih ili većih oligostruktura, ili manjih čestica. Pokazano je da se ono nalazi u strukturama nalik prirodnim mineralima akageneitu ili lepidokrositu. Promena d_{001} međuravanskih rastojanja smektita, gubitak sposobnosti bubrenja i povećanje mikroporoznosti svih modifikovanih materijala potvrda su da je došlo do ugradnje unetih vrsta u međulamelarni sloj ovog minerala, dok je povećanje mezoporoznosti ukazalo na promene izvan smektitnih taktoida. Slojevita struktura smektita je zadržana i nakon modifikacije.

Dobijeni uzorci su ispitani kao katalizatori u katalitičkoj oksidaciji organskih zagađivača (azo-boja, fenola i toluena) u prisustvu vodonik-peroksida (KOP), kao i elektrooksidaciji

(EO) fenola i toluena. Razgradnja zagađivača putem KOP detaljno je ispitana na razlaganju azo-boje tartrazin na seriji AlFeM katalizatora. Utvrđeno je da povećanje sadržaja gvožđa u katalizatoru i temperature reakcije ubrzavaju razgradnju boje. Dobijeni su kinetički parametri ispitivane reakcije i pokazano je da na nižim temperaturama reakcija ima nulti red svojstven heterogenim katalitičkim procesima dok se mehanizam pri višim temperaturama menja i red reakcije postaje 1. Pokazano je da katalizator ne gubi aktivnost pri ponovljenoj reakciji kao i da ne dolazi do izluživanja ugrađenih vrsta. Efikasnost razgradnje boje Acid Yellow 99 u istim uslovima je bila veća u odnosu na tartrazin što je dovedeno u vezu sa njihovom hemijskom strukturom. Primena dobijenih materijala ispitana je i u KOP fenola i toluena na AlFeM i AlCuM uzorcima. Utvrđeno je da ugrađeni prelazni metali pokazuju aktivnost i u ovim slučajevima. Ispitana je EO fenola i toluena na elektrodama dobijenim nanošenjem AlFeM, AlCuM i AlCoM. Najoptimalnije ponašanje u ovom procesu pokazao je AlFeM.

Ključne reči: Smektit modifikovan polihidroksi katjonima, Katalitička oksidacija u prisustvu peroksida, Elektrokatalitička oksidacija, Prečišćavanje vode, Tartrazin, Acid Yellow 99, Fenol, Toluen

Abstract

This dissertation is dedicated to the synthesis and investigation of the properties and catalytic application of pillared clays based on smectite rich bentonite material from Bogovina mines in Serbia. The obtained pillared clays were tested as catalysts in catalytic and electrocatalytic oxidation of organic water pollutants.

The fraction of particles with diameters smaller than 2 μm , richer in smectite, was obtained by hydroseparation. It was referred to as PU. PU was submitted to Na-exchange procedure, resulting in Na-enriched material denoted NaIz, followed by pillaring with Al or mixed Al,Fe, Al,Cu and Al,Co polyhydroxi cations. A series of Al,Fe modified samples was obtained using pillaring solutions with the following $100 \times \text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ ratios: 1, 5, 10, 15 and 20%. The obtained materials were denoted AlFe1M, AlFe5M, AlFe10M, AlFe15M and AlFe20M. Corresponding ratio in AlCu and AlCo modified samples was 10% and they were denoted AlCu10M and AlCo10M. Phase and chemical composition, chemical structure, textural and morphological properties of PU, NaIz and PILC samples were determined by XRPD analysis, ICP-OES spectrometry, N_2 adsorption-desorption method and SEM microscopy. AlFe PILCs were additionally analyzed by FTIR spectrometry, DRUV-Vis spectrophotometry and Mössbauer spectrometry. It was found that smectites (beidellite:montmorillonite=9:1) represent dominant phase in the PU accompanied by smaller amounts of quartz, feldspar and illite, which were also present in all other samples. Chemical analysis confirmed the incorporation of the species introduced during modification, which was the most successful in the case of Al^{3+} and Fe^{3+} . Increased Fe^{3+} content of pillaring solution resulted in increased Fe^{3+} incorporation in the PU. Incorporated iron was octahedrally coordinated, either isolated or in the form of smaller or bigger oligostructures, or even smaller particles. The Fe containing structures were found to resemble those of naturally occurring minerals akageneite or lepidocrocite. Change in smectite related d_{001} basal spacing, loss of swelling properties and increase in microporosity were regarded as confirmation of the incorporation of introduced species into the smectite interlamellar region. Enhanced mesoporosity indicated changes that occurred out of smectite tactoids. Characteristic layered structure was retained after modification.

The obtained catalysts were tested in catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of organic pollutants (azo dyes, phenol and toluene), as well as in electrooxidation (EO) of phenol and toluene. The CWPO degradation of pollutants was investigated on the series of AlFeM catalysts using azo dye tartrazine as a model compound. It was observed that higher temperature and Fe content in the catalyst increase the rate of dye degradation. Kinetic parameters of the investigated reaction were derived. It was shown that, at lower temperatures, the reaction obeys zero order kinetics characteristic for heterogeneous catalytic processes, while at higher temperatures it assumes first order kinetics. It was confirmed that the obtained catalysts do not lose catalytic activity when reused. Under equal reaction conditions the degradation of Acid Yellow 99 was shown to be more effective in comparison with tartrazine, which is the consequence of the differences in their chemical structure. The obtained materials were also tested in the CWPO degradation of phenol and toluene on AlFeM and AlCuM. The catalytic activity of the incorporated transition metals in the degradation of these pollutants was proven. EO of phenol and toluene was investigated using electrodes obtained by superficial application of AlFeM, AlCuM and AlCoM. Among different incorporated active species Fe (AlFeM material) was shown the optimal behavior in the EO process.

Key words: Pillared clay, Catalytic wet peroxide oxidation, Electrocatalytic oxidation, Water purification, Tartrazine, Acid Yellow 99, Phenol, Toluene

1. Uvod

"...clays and clay minerals, either as such or after modification, will be recognized as the materials of the 21st century because they are abundant, inexpensive and environment friendly." - F. Bergaya, G. Lagaly, Handbook of Clay Science.

Nekadašnja ideja alhemičara da pokušaju da od bezvrednog materijala dobiju zlato, dobila je svoj savremeni oblik. Veliki broj istraživača od jeftinih i rasprostranjenih materijala nizom modifikacija dobija specijalizovane, funkcionalne materijale koji imaju veliku upotrebnu vrednost. U ovom radu su gline bogate smektitom modifikovane prevashodno u cilju dobijanja katalizatora, ali i poroznih elektroda sa ugrađenim elektrokatalitički aktivnim vrstama.

Gline su minerali koji se pojavljuju u prirodi u obliku čestica silikatnog i alumosilikatnog sastava. Pod pojmom „glina“ podrazumevaju se sitnozrni prirodni materijali koji imaju svojstvo plastičnosti pri određenom sadržaju vode i koji očvršćavaju pri sušenju. Gline najčešće odlikuju sledeće osobine:

1. slojevita struktura u kojoj je barem jedna dimenzija nanometarskih razmera;
2. anizotropija slojeva ili čestica;
3. postojanje više vrsta površina – spoljašnje bazalne površine, površine ivica, kao i unutrašnje (interlamelarne) površine;
4. mogućnost modifikacije spoljašnjih i unutrašnjih površina;
5. plastičnost; i
6. očvršćavanje pri zagrevanju ili pečenju.

Filosilikati (slojeviti silikati) predstavljaju najzastupljeniju grupu minerala u glinama, ali pored njih gline sadrže i druge minerale (kvarc, feldspat, kalcit), okside gvožđa, rastvorne soli i određenu količinu organske materije. Bentonitne gline ili bentoniti, predstavljaju vrstu gline kod kojih je smektit najzastupljeniji mineral.

Modifikacija prirodnih materijala je važan savremeni postupak za dobijanje materijala definisanog faznog i hemijskog sastava, teksturalnih i katalitičkih svojstava. Filosilikati, kao što su smektiti, su najčešće modifikovani prirodni materijali, jer ih je moguće modifikovati na različite načine. Hemijska modifikacija obuhvata tretiranje neorganskim kiselinama i bazama, kao i organskim molekulima. Hemijska modifikacija filossilikata

polihidroksilnim metalnim katjonima pri čemu dolazi do ugradnje neorganskih oksida u međuslojni prostor, je savremeni postupak modifikacije što dovodi do povećanja međuravanskog rastojanja slojevitih silikata.

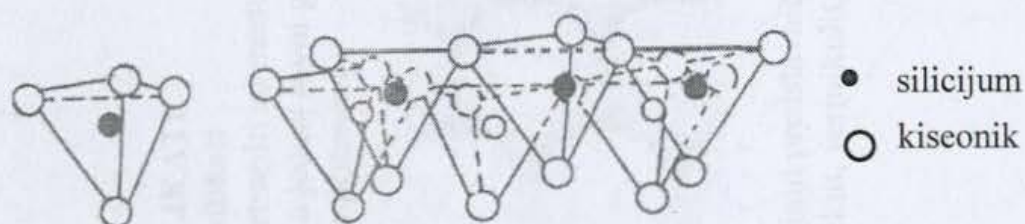
U velikom broju neogenih basena u Srbiji, otkrivena su ležišta smektitne gline bentonitnog tipa. Detaljna istraživanja, bila su malog obima i vršena su samo na pojedinim ležištima, iako neka od njih predstavljaju vrlo kvalitetne sirovine koje se mogu koristiti u neprerađenom ili modifikovanom obliku. U rudniku mrkog uglja „Bogovina“, bentonit je prateća sirovina pri iskopavanju uglja. Uzorci bentonita iz „Bogovine“ su uzorkovani sa više lokaliteta i za ispitivanja je odabran uzorak sa najvećim sadržajem smektita za dalju modifikaciju polihidroksi katjonima.

Cilj ovog rada je bio da se iz prirodnog materijala u kome je najzastupljenija faza smektit izdvoji frakcija bogatija tom fazom, radi kasnije modifikacije polihidroksi katjonima u cilju dobijanja heterogenih katalizatora Fentonovskog tipa. Izvršena je hemijska, mineraloška i fizičko-hemijska karakterizacija polaznog i modifikovanih uzoraka. Dobijeni materijali su korišćeni u reakcijama katalitičke oksidacije organskih zagađivača u prisustvu vodonik-peroksida (KOP). Njihova efikasnost u tim reakcijama je ispitana u odnosu na njihova teksturalna svojstva i sadržaj katalitički aktivnih komponenata, kao i u odnosu na uslove odvijanja reakcija. Poseban značaj je bio dat tumačenju procesa koji utiču na njihovo ponašanje u ispitivanim katalitičkim reakcijama. Kao model reakcija izabrano je razlaganje prehrambene monoazo boje tartrazin u vodenom rastvoru putem KOP. Efikasnost dobijenih katalizatora ispitana je i u sličnim reakcijama razlaganja tekstilne monoazo boje Acid Yellow 99, kao i organskih zagađivača manjih molekula kao što su toluen i fenol. Svaki od ovih zagađivača predstavlja svojevrsnu pretnju za okolinu i živi svet, bilo da su u pitanju njihova toksičnost, mutagenost i kancerogenost, ili efekat negativnog uticaja na odvijanje procesa u prirodi kao što su fotosinteza ili respiracija. Usled toga je od vrhunskog značaja pronalaženje efikasnog procesa za njihovo uklanjanje. Kao proces koji ima potencijal u tom smislu jeste i KOP u prisustvu smektita modifikovanih polihidroksi katjonima. Pored uklanjanja zagađivača iz vode ispitana je i mogućnost primene dobijenih materijala u elektrokatalizi.

2. Teorijski deo

2.1. Silikati

Prirodna neorganska jedinjenja, stalnog hemijskog sastava, određene kristalne strukture i fizičkih osobina se nazivaju minerali i najčešće predstavljaju hemijska jedinjenja dva ili više elementa, a ređe su to slobodni elementi. Minerali se javljaju u geometrijski pravilnim oblicima, kristalima, koji su rezultat pravilnog unutrašnjeg rasporeda jona i atoma u kristalnoj rešetki. Silikatni minerali su najzastupljeniji minerali u zemljinoj kori, jer je 90% zemljine kore izgrađeno od silikata. Osnovna izgrađivačka jedinica svih silikatnih struktura je $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedar, koji se sastoji od katjona Si^{4+} u centru i četiri jona kiseonika u rogļevima tetraedra što je prikazano na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz strukture tetraedarskog sloja

Tetraedarski sloj se sastoji od mrežne ravni kiseonikovih jona koji čine osnovice tetraedara, ravni silicijumovih katjona smeštenih u tetraedarske praznine i mrežne ravni vrhova tetraedara koje čine OH^- grupe [1–3]. Kiseonikovi joni, koji čine osnovice tetraedara, raspoređeni su u obliku heksagonalne mreže.

Prema međusobnom načinu vezivanja tetraedara mogu nastati strukture sa samostalnim tetraedrima, samostalnim grupama tetraedara, lancima i trakama tetraedara, slojevite strukture i prostorne mreže [2], kao što je šematski prikazano na slici 2.

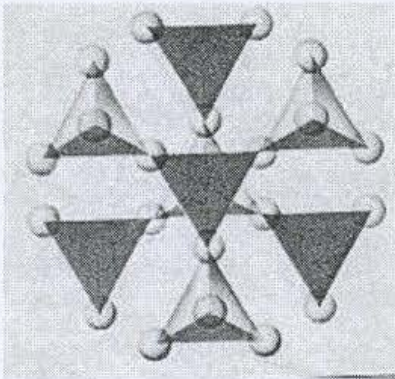
SILIKATI

OSTALI SILIKATI

TEKTOSILIKATI

trodimenzionalne mreže

$(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedri su tako raspoređeni da je svaki kiseonik zajednički za dva susedna tetraedra

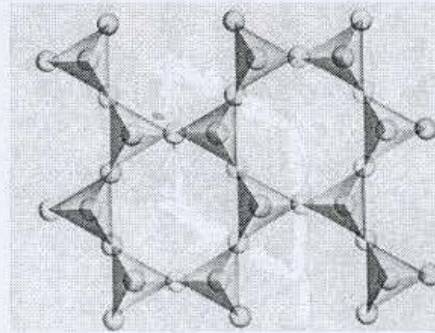


Najznačajniji predstavnici:
kvarc, feldspat

FILOSILIKATI

slojeviti silikati

$(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedri su međusobom povezani u jednoj ravni gde grade šestočlane prstenove



Najznačajniji predstavnici:
talk, smektit, vermikulit, hlorit, ilit

NEOSILIKATI

izolovani tetraedri

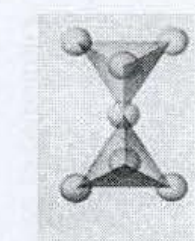
Najznačajniji predstavnici:
olivin, granat



SOROSILIKATI

Dva $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedra direktno se povezuju preko zajedničkog kiseoničnog jona

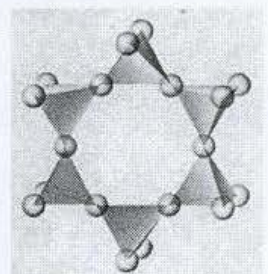
Najznačajniji predstavnik:
epidot



CIKLOSILIKATI

3, 4 ili 6 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedara udružuju se gradeći prstenove

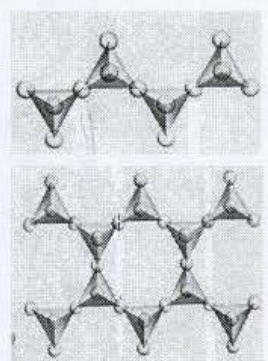
Najznačajniji predstavnici:
Kordierit, beril



INOSILIKATI

$(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedri se beskonačno povezuju u jednom pravcu gradeći trake, lance

- 1 traka - pirokseni
- 2 trake -amfiboli



Slika 2. Podela silikata prema načinu povezivanja $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedara

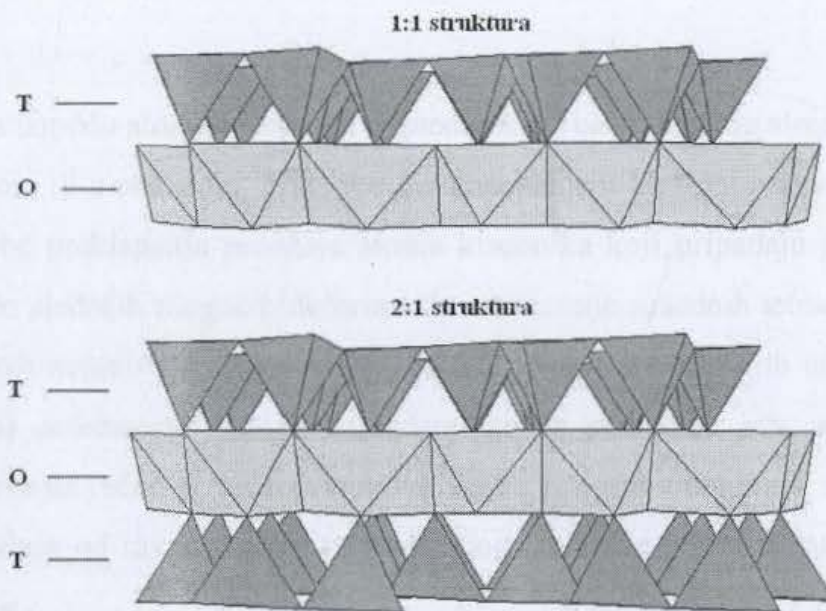
Pored tetraedarskog sloja sa dominantnim jonom silicijuma u slojevitim silikatima se nalaze i oktaedarski slojevi. Oktaedarski sloj se sastoji od katjona Al^{3+} ili Mg^{2+} u centru oktaedra i šest hidroksilnih grupa u rogļevima. U oktaedarskom sloju, oktaedri su međusobno povezani preko svojih ivica.

2.2 Struktura i klasifikacija filosilikata

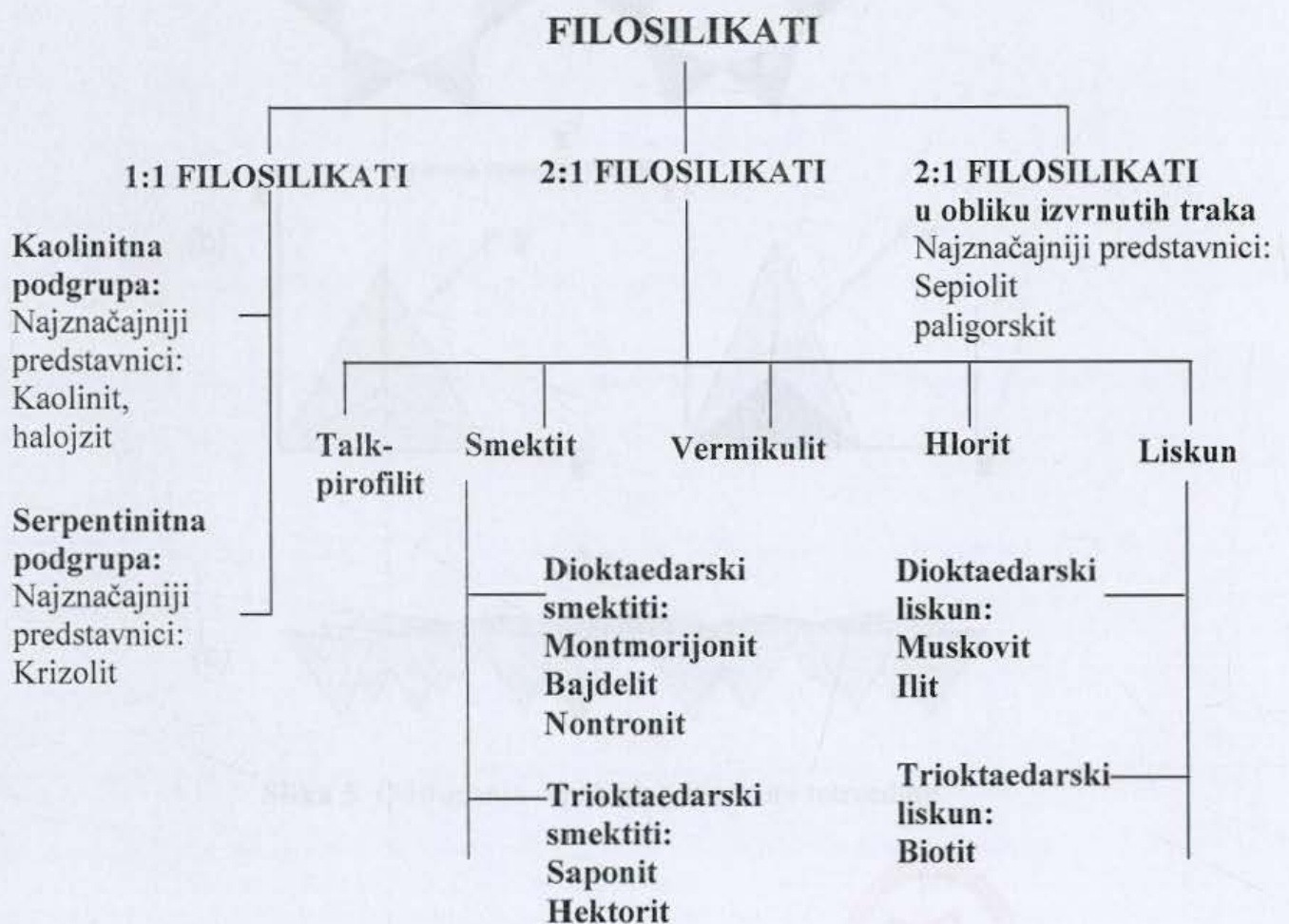
Filosilikati su velika grupa hidratiranih slojevitih silikata koje izgrađuju $(SiO_4)^{4-}$ tetraedri koji su među sobom povezani preko atoma kiseonika u rogļevima gradeći šestočlane prstenove u jednoj ravni. Pored tetraedarskog sloja sa dominantnim jonom silicijuma u slojevitim silikatima se nalaze i oktaedarski slojevi dominantno sastavljeni od $[AlO_3(OH)_3]^{6-}$ oktaedara sastavljenih od šest atoma kiseonika (ili hidroksilnih grupa) u rogļevima i katjona Al^{3+} u njihovom centru. Oktaedri su u oktaedarskom sloju međusobno povezani preko svojih ivica. Različite grupe filosilikata nastaju kondenzacijom tetraedarskih i oktaedarskih slojeva preko kiseonika iz tetraedara i $-OH$ grupe iz oktaedara kao što je prikazano na slici 3. Kombinovanjem jednog sloja tetraedara (T) sa jednim slojem oktaedara (O) dobijaju se 1:1 filosilikati od kojih je najpoznatiji kaolinit. Kod 2:1 tipa filosilikata sloj oktaedara nalazi se u sendviču između dva sloja $(SiO_4)^{4-}$ tetraedara tako da nastaju: talk, smektit, vermikulit, hlorit i liskun [2]. Podela filosilikata prikazana je na slici 4.

1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
Serpentin Pirrotin Nauyasit Preobrazin Tizit	Talk Girogin	Kaolinit Mikrosilic Mastomiljan Bujdat Nestrona	Vermikulit Trioktaedarski smektit Saginat Reitorit	Hlorit	Liskun

Slika 4. Podela filosilikata [2]

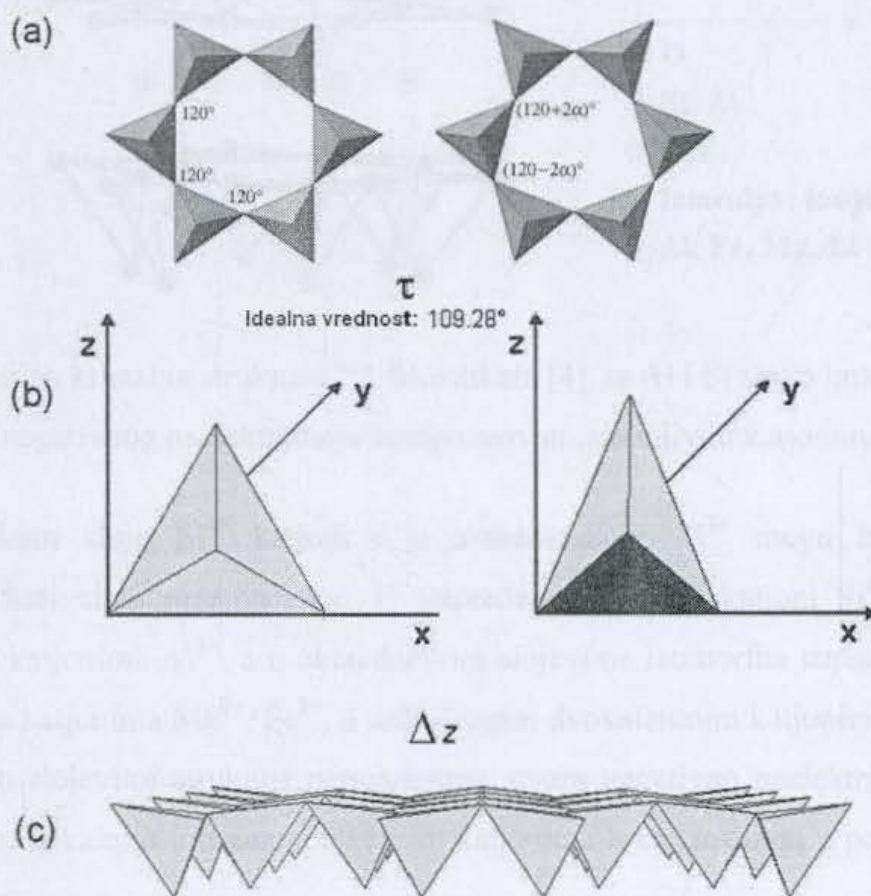


Slika 3. Strukture 1:1 i 2:1 filosilikata



Slika 4. Podela filosilikata [2]

Razlika u rastojanjima između atoma kiseonika tetraedarskih i oktaedarskog sloja zahteva prilagođavanje u jednom ili u oba sloja. To uzrokuje odstupanje u idealnoj heksagonalnoj simetriji. Usled potrebe preklapanja položaja atoma kiseonika koji pripadaju jednom i drugom sloju dolazi do sledećih mogućih deformacija: a) rotacije susednih tetraedara što dovodi do naizmeničnih negativnih i pozitivnih odstupanja ugla između njih od idealne vrednosti od 120° , b) deformacije samih tetraedara što za posledicu ima smanjenje površine njihove osnove na račun povećanja njihove visine odnosno debljine T sloja, i c) otklona osnove tetraedara od ravni osnove tetraedarskog sloja. Te promene su grafički prikazane na slici 5 a–c.

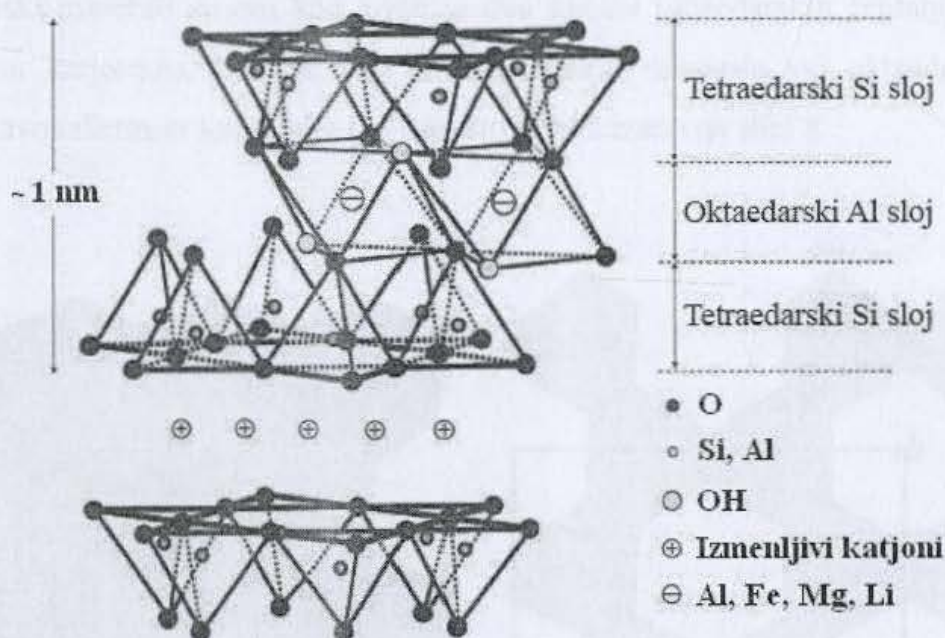


Slika 5. Odstupanja od idealne strukture tetraedara



2.2.1. Struktura i klasifikacija 2:1 filosilikata

Kristalna struktura 2:1 filosilikata se označava kao TOT struktura [1–4] i njen šematski prikaz je dat na slici 6.



Slika 6. Idealna kristalna struktura 2:1 filosilikata [4] sa Al i Si slojevima čiji je višak negativnog naelektrisanja kompenzovan izmenjivim katjonima

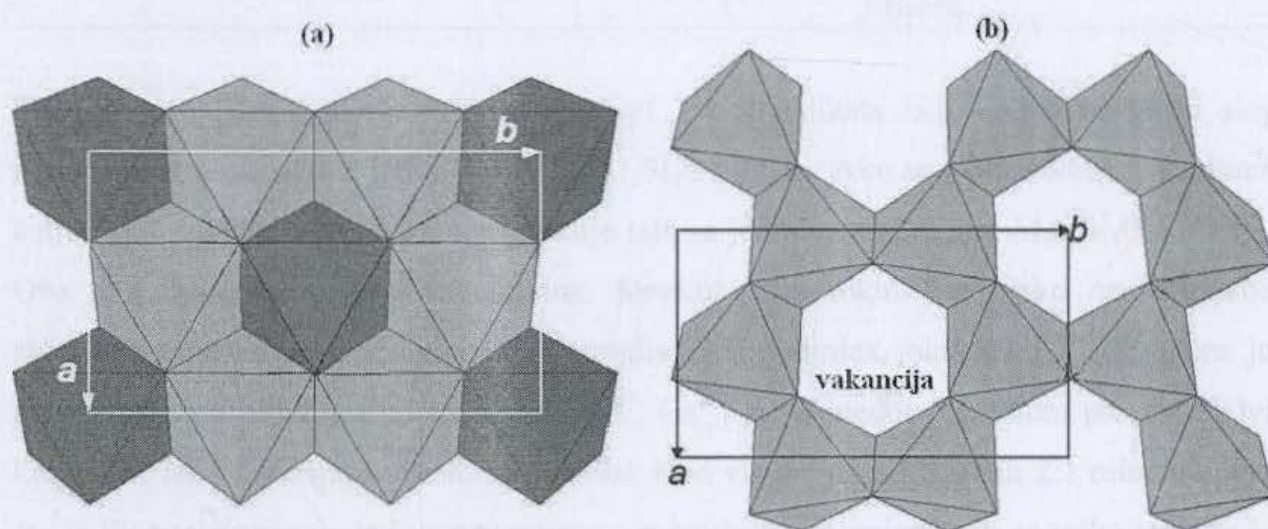
U tetraedarskom sloju Si^{4+} katjoni i u oktaedarskom Al^{3+} mogu biti izomorfno supstituisani katjonima niže valence. U tetraedarskom sloju katjoni Si^{4+} se najčešće zamenjuje sa katjonima Al^{3+} , a u oktaedarskim slojevima izomorfna supstitucija katjona Al^{3+} vrši se sa katjonima Mg^{2+} , Fe^{2+} , a ređe drugim dvovalentnim katjonima (slika 7). Na taj način se u slojevitoj strukturi permanentno stvara negativno naelektrisanje, koje se kompenzuje sa alkalnim i/ili zemnoalkalnim katjonima lokalizovanim u prostoru između dva TOT sloja.



Slika 7. Izomorfna supstitucija u a) oktaedarskom sloju i b) tetraedarskom sloju [2, 4]

Filosilikati 2:1 tipa mogu se klasifikovati, prema stepenu izomorfne supstitucije: na neutralne kristalne strukture, nisko naelektrisane (0,25-0,9) i visoko naelektrisane strukture (0,9-1,0). Dioktaedarski minerali sadrže 2 oktaedra po jediničnoj kristalnoj ćeliji, a trioktaedarski sadrže 3 oktaedra po jediničnoj kristalnoj ćeliji [2–6].

Dioktaedarski minerali su oni kod kojih je dve trećine oktaedarskih centara popunjeno trovalentnim katjonima, dok su kod trioktaedarskih minerala svi oktaedarski centri popunjeni dvovalentnim katjonima [7], kao što je prikazano na slici 8



Slika 8. Dioktaedarski i trioktaedarski minerali

U tabeli 1. je data klasifikacija 2:1 slojevitih silikata po stepenu izomorfne supstitucije i broju oktaedara po jediničnoj kristalnoj ćeliji.

Tabela 1. Klasifikacija 2:1 filosilikata po stepenu izomorfne supstitucije [5]

Stepen izomorfne supstitucije	Grupa minerala	Broj oktaedara u jediničnoj ćeliji	Naziv minerala
0	Pirofilit	2	Pirofilit
	Talk	3	Talk
0,25-0,6	Smektit	2	Montmorijonit, bajdelit, nontronit
		3	Saponit, hektorit
0,6-0,9	Vermikulit	2	Dioktaedarski vermikulit
		3	Trioktaedarski vermikulit
1	Liskun	2	Muskovit, ilit
		3	Biotit

Pirofilit je najjednostavniji mineral u grupi 2:1 filosilikata koji ima oktaedarski sloj između dva tetraedarska, jedinične ćelije $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Ako se u oktaedarskoj strukturi katjon Al^{3+} zameni Mg^{2+} katjonom nastaje talk sa jediničnom ćelijom $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Oba ova minerala su elektroneutralna. Smektit i vermikulit su nisko naelektrisane strukture i negativno naelektrisanje izgrađivačkih jedinica, oktaedara i tetraedara je kompenzovano hidratanim katjonima Na^+ , Ca^{2+} , K^+ u međulamelarnom prostoru. Ovi katjoni se lako izmenjuju u vodenoj sredini. Kod visoko naelektrisanih 2:1 minerala kao što je ilit naelektrisanje je kompenzovano izmenljivim katjonima koji se teško izmenjuju [3, 4].

U tabeli 2. prikazane su idealne hemijske formule 2:1 filosilikata iz grupe smektita, kao i položaj negativnog naelektrisanja koje je kompenzovano alkalnim i/ili zemnoalkalnim katjonima.

Tabela 2. Idealne hemijske formule 2:1 filosilikata iz grupe smektita [5, 6]

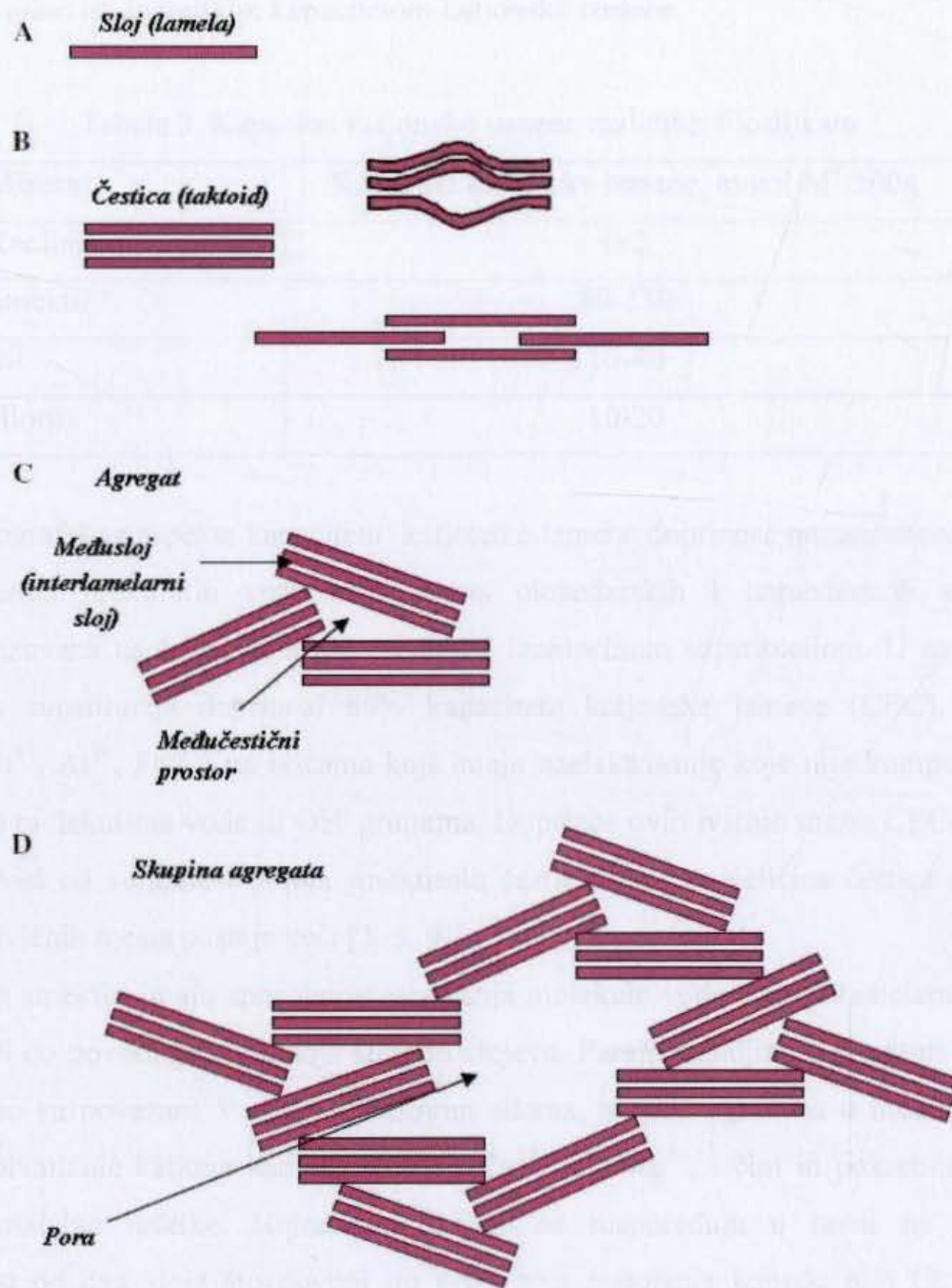
Mineral	položaj naelektrisanja	Idealna formula
		$M_{izm.}(M_{okt.})(M_{tetra.})O_{10}(OH)_m nH_2O$
Montmorijonit	Oktaedar	$M_x(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Bajdelit	Tetraedar	$M_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Nontronit	Tetraedar	$M_x(Fe_2^{3+})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Saponit	Tetraedar	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Hektorit	Oktaedar	$M_x(Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}(OH)_2 nH_2O$

Gde $M_{izm.}$ - označava izmenljivi katjon u međuslojnom prostoru (Na^+ , a često se javljaju zemnoalkalni metali Ca^{2+} , Mg^{2+})

2.2.2. Osobine filosilikata i smektita

Kristali filosilikata se ne mogu posmatrati kao pravi kristali već pre kao skupine paralelnih silikatnih slojeva [8]. Tako se grupa slojeva (lamela) naziva česticom, a grupa čestica agregatom. Agregati se daljim slaganjem grupišu u grupe agregata. Kao posledica raznovrsnosti u načinima slaganja lamela, čestica i agregata javlja se poroznost koja se karakteriše širokom distribucijom prečnika pora (Slika 9).





Slika 9. Način formiranja porozne strukture filosilikata

Svi filosilikati imaju negativno naelektrisanje kompenzovano izmenljivim katjonima koji su slabo vezani tako da lako podležu reakciji jonske izmene. Reakcija jonske izmene se odigrava dejstvom vodenog rastvora određenog katjona na filosilikate. Kapacitet katjonske izmene (CEC) predstavlja meru sposobnosti određene gline da vrši katjonsku izmenu i izražava se milimolovima izmenjenih katjona na 100 g osušene gline [5]. U

tabeli 3. dat je uporedni prikaz CEC-a različitih filosilikata, na osnovu koje se vidi da se smektitne gline ističu velikim kapacitetom katjonske izmene.

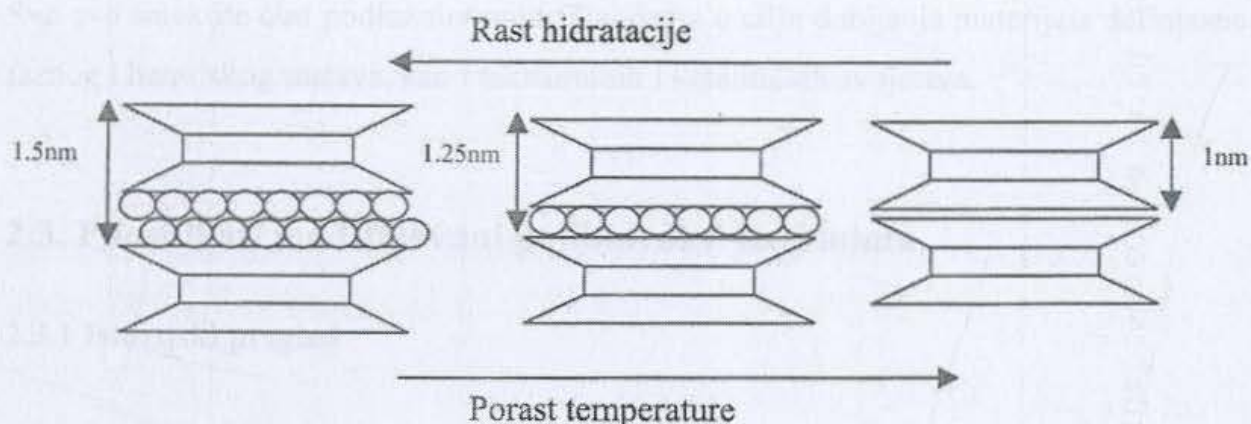
Tabela 3. Kapacitet katjonske izmene različitih filosilikata

Mineral	Kapacitet katjonske izmene, mmol M ⁺ /100g
Kaolinit	0-2
Smektit	80-150
Ilit	10-40
Hlorit	10-20

Sa kristalografskog aspekta kapacitetu katjonske izmene doprinose nezasićene veze koje nastaju usled prekinutih veza na ivicama oktaedarskih i tetraedarskih slojeva i nekompenzovana naelektrisanja proizvedenog izomorfnom supstitucijom. U smektitima izomorfna supstitucija doprinosi 80% kapacitetu katjonske izmene (CEC). Metalni katjoni (Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺) na ivicama koji imaju naelektrisanje koje nije kompenzovano reaguju sa molekulima vode ili OH⁻ grupama. Doprinos ovih ivičnih mesta CEC-u je oko 20% i zavisi od veličine i oblika smektitnih čestica. Ako se veličina čestica smanjuje doprinos ivičnih mesta postaje veći [3–5, 9].

Osim toga smektitni imaju sposobnost vezivanja molekula vode u međulamelarni prostor što dovodi do povećanja rastojanja između slojeva. Paralelni slojevi u strukturi smektita međusobno su povezani Van der Walsovim silama, a voda ugrađena u međulamelarni prostor solvativuje katjone kao što su Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, i čini ih pokretnim unutar slojeva kristalne rešetke. Hidratirani katjoni se raspoređuju u ravni na jednakoj udaljenosti od dva sloja što dovodi do povećanja rastojanja između njih [3, 4]. Ova pojava je poznata kao bubrenje smektita.

Rastojanje između dva TOT sloja u smektitu i vermikulitu je obično ~1 nm. Ovo rastojanje je promenljivo i zavisi od veličine izmenljivog katjona kao i broja slojeva vode unutar međulamelarnog prostora. Adsorpcija molekula vode može biti u monosloju ili bisloju sloju tako da se rastojanje između slojeva povećava na 1,25 nm, odnosno na 1,5 nm, što je šematski prikazano na slici 10.



Slika 10. Raspored slojeva vode u međuslojnom prostoru smektita [4, 10]

Stepen hidratacije smektita u vodenoj suspenziji se povećava sa povećanjem veličine izmenljivog katjona ($\text{Na}^+ < \text{K}^+$) i sa porastom naelektrisanja izmenljivog katjona ($\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$).

Važno svojstvo minerala iz grupe smektita jeste kiselost njihove površine. Kod dioktaedarskih smektita kiseli centri su prisutni na ivicama kristala i predstavljaju spoljašnje OH^- grupe. Kiselost površine [3] se smanjuje sa povećanjem količine rezidualne vode i vezana je za prirodu izmenljivih katjona što je veoma značajno za Ca^{2+} i Mg^{2+} .

Kao posledica kristalografskih i hemijskih svojstava, sledeće osobine se izdvajaju kao presudne za posebnost smektita kao materijala [8]:

- čestice koloidnih dimenzija,
- visok stepen neuređenosti slaganja slojeva i širok opseg prečnika pora,
- velika specifična površina,
- gustina naelektrisanja u slojevima u sredini opsega,
- visok kapacitet katjonske izmene skoro nezavisan od pH vrednosti okoline,
- mali kapacitet anjonske izmene koji zavisi od pH vrednosti okoline,
- velika moć razdvajanja slojeva usled vlage, kao i bubrenje u vodi koje pri određenim uslovima može dovesti do delaminacije,
- mogućnost interkalacije različitih supstanci uključujući i organska jedinjenja, makromolekule, polihidroksi-katjone itd.

Sve ovo smektite čini podložnim modifikacijama u cilju dobijanja materijala definisanog faznog i hemijskog sastava, kao i teksturalnih i katalitičkih svojstava.

2.3. Filosilikati modifikovani polihidroksi katjonima

2.3.1 Istorijski pregled

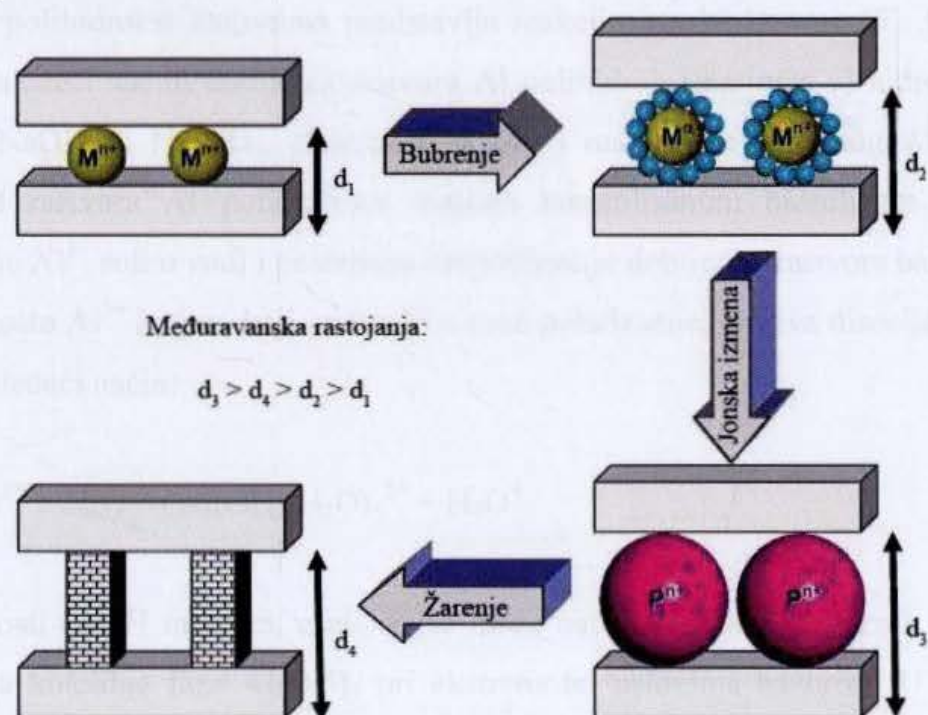
Tokom naftne krize 1973. godine javila se potreba za povećanjem efikasnosti prerade sirove nafte, posebno kada su u pitanju njene teže frakcije. To je pospešilo istraživački rad na dobijanju katalizatora sa relativno velikim prečnicima pora, u poređenju sa postojećim molekulskim sitima, koje bi odlikovala i značajna termička i hidrotermička stabilnost [7]. U to vreme je već bio poznat koncept interkalacije filosilikata organskim molekulima [11], ali je tek upotreba neorganskih polihidroksi katjona kao sredstava za modifikaciju za rezultat imala termički stabilne materijale sa velikim specifičnim površinama. Žarenje filosilikatnih materijala interkaliranih hidratiranim polihidroksi katjonima dovodi do dehidratacije i dehidroksilacije što za posledicu ima stvaranje stubova metalnih oksida koji su hemijski vezani za alumosilikatne lamele između kojih se nalaze. Oni fiksiraju rastojanje između lamela i dovode do stabilizacije strukture filosilikata. Tako je dobijena nova klasa dvodimenzionalnih mikroporoznih materijala koji su, zahvaljujući svojoj velikoj specifičnoj površini i permanentnoj poroznosti, postali značajni u adsorpcionim i katalitičkim procesima. Pošto raspodela prečnika pora kod filosilikata modifikovanih polihidroksi katjonima obuhvata širu mikroporoznu oblast, one su materijal koji u smislu poroznosti predstavlja most između mikroporoznih zeolita i neorganskih mezo- i makroporoznih materijala kao što su Al_2O_3 i SiO_2 [12].

Smatra se [8] da je modifikacija uspešno izvršena ako su ispunjena sledeća tri kriterijuma: a) da je kvazi-reverzibilna interkalacija vrsta korišćenih za modifikaciju izazvala povećanje vrednosti d_{001} međuravanskog rastojanja do 5 puta, b) da se nakon žarenja to rastojanje neznatno smanjuje, ali da ne dolazi do kolapsa strukture, i da njegova vrednost ostane nepromenljiva, i c) da interlamelarni prostor odlikuje merljiva poroznost odnosno da ne bude u potpunosti ispunjen stubovima metalnih oksida. Prema IUPACu [8] modifikacija ugradnjom stubastih struktura koje spajaju susedne lamele

(engl. pillaring) proces je kojim se slojevito jedinjenje transformiše u termički stabilan mikro- i/ili mezoporozni materijal uz očuvanje slojevite strukture. Agens korišćen za ovaj tip modifikacije je, prema istoj nomenklaturi, svako jedinjenje koje, posle uklanjanja rastvarača, održava rastojanje između susednih slojeva i koje obezbeđuje poroznost u interlamelarnom prostoru koja se može eksperimentalno odrediti, što znači da je taj prostor dostupan molekulima čije najmanje dimenzije odgovaraju N_2 molekulu. Uređenost u rasporedu pilara ili pora nisu uslovi koji se moraju ispuniti. U današnje vreme modifikacija slojevitih jedinjenja ugradnjom stubastih struktura se smatra načinom za stvaranje porozne strukture u relativno jeftinim materijalima, a koji je jednostavan i lak za kontrolisanje [12].

2.3.2 Modifikacija slojevitih jedinjenja ugradnjom stubastih struktura

Uobičajena procedura ovog tipa modifikacije podrazumeva: a) bubrenje Na-izmenjenog (NaIz) supstrata u vodi; b) izmenu katjona u međulamelarnom prostoru jonima agensa za modifikaciju; c) ispiranje od anjona koji potiču iz pilarnog rastvora; d) sušenje formirane filtracione pogače i e) žarenje radi dehidratacije i dehidroksilacije čime se učvršćuju veze između ugrađenih struktura i susednih slojeva substrata [12, 13]. Proces modifikacije je shematski prikazan na slici 11.

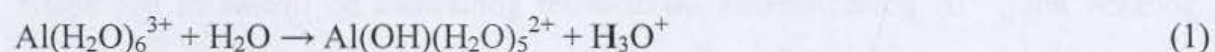


Slika 11. Shematski prikaz promena u TOT strukturi tokom modifikacije [14]

Kao materijal koji pokazuje sposobnost bubrenja i katjonske izmene filosilikati se nameću kao idealan substrat za ovaj tip modifikacije [14]. U literaturi je usvojena skraćenica PILC (Pillared Intercalated Clays) za filosilikatne minerale kod kojih je izvršena ugradnja stubastih struktura u međulamelarni sloj. Da bi bubrenje i katjonska izmena bili efikasni, filosilikat bi trebalo da ima prosečne vrednosti kapaciteta katjonske izmene a katjoni koji u međuravanskom prostoru kompenzuju višak negativnog naelektrisanja u TOT sloju treba da pripadaju grupi alkalnih ili zemnoalkalnih metala. Smektitni minerali se samim tim izdvajaju kao idealne polazne supstance za dobijanje modifikovanih materijala ovog tipa. Takođe, potrebno je koristiti frakciju čestica smektitnog materijala čiji su prečnici manji od 2×10^{-6} m jer one teže paralelnoj orijentaciji, pa se povećava uređenost, što utiče i na povećanu mikroporoznost i smanjenu mezoporoznost [12].

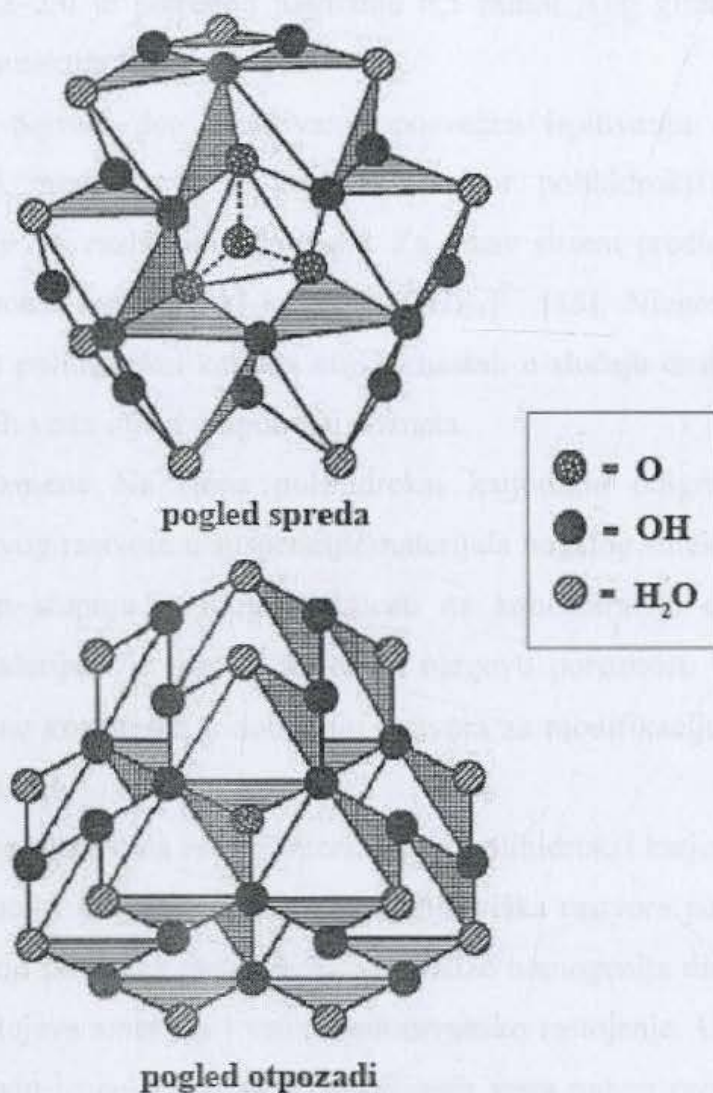
Kao agensi za ovaj tip modifikacije najčešće se koriste organski katjoni, organometalna jedinjenja, kompleksi metalnih klastera, solovi metalnih oksida i polihidroksi katjoni (jedna ili više vrsta) [12]. U ovom radu su korišćeni polihidroksi katjoni aluminijuma, gvožđa i drugih metala, pa će se u daljem tekstu samo toj vrsti agenasa za modifikaciju posvetiti pažnja.

Pilarenje polihidroksi katjonima predstavlja reakciju jonske izmene [5]. U literaturi se pominju sledeći načini dobijanja rastvora Al polihidroksi katjona: a) hidroliza Al^{3+} soli pomoću NaOH ili Na_2CO_3 , elektroliza $AlCl_3$, i rastvaranje metalnog Al u HCl [12]. Dobijanje rastvora Al polihidroksi katjona kontrolisanom hidrolizom podrazumeva rastvaranje Al^{3+} soli u vodi i postepenu neutralizaciju dobijenog rastvora bazom (najčešće NaOH) pošto Al^{3+} katjon, koji ima veliku moć polarizacije, izaziva disocijaciju molekula vode na sledeći način:



U zavisnosti od pH rastvora, u njemu se može naći serija polinuklearnih kompleksa do izdvajanja koloidne faze $Al(OH)_3$ pri ekstremnim uslovima baznosti. U rastvoru se u odgovarajućem opsegu pH nalaze monomerni $[Al(OH)_x(H_2O)_{6-x}]^{(3-x)+}$, dimerni

$[\text{Al}_2(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{10-x}]^{(6-x)+}$ i oligomerni polihidroksi katjon $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24+x}(\text{H}_2\text{O})_{12-x}]^{(7-x)+}$, takozvani Kegin jon kao i polimerne Al_{poli} forme [5, 12]. Struktura Kegin jona, polihidroksi katjoni iz koga nastaju stubaste oksidne strukture, data je na slici 12.



Slika 12. Struktura Kegin jona

Kegin jon se sastoji od centralnog tetraedarski koordinisanog Al^{3+} jona vezanog za 4 atoma kiseonika. Svaki od ovih atoma kiseonika je povezan sa po tri Al-oktaedra – $\text{AlO}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})$ – koji su spojeni preko svojih stranica. Njegova maksimalna koncentracija se postiže pri odnosu $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ u opsegu od 1,8–2,4. Ona zavisi i od koncentracije Al^{3+} jona, temperature i starenja pilarnog rastvora. Iako je naelektrisanje Kegin jona +7, usled povećanja baznosti sredine on podleže nizu reakcija deprotonacije:



pa je efektivno naelektrisanje Kegin jona između +3 i +4 [7, 8]. Usled toga, u opsegu $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ od 1,2–2,0 je potrebno najmanje 6,5 mmol Al/g gline da bi se postigla elektroneutralnost smektita [5].

U ovom radu je najveći deo istraživanja posvećen ispitivanju materijala bogatog smektitom u čijoj modifikaciji je korišćen rastvor polihidroksi katjona dobijenih mešanjem Al^{3+} i Fe^{3+} u različitim odnosima. Za takav sistem predloženo je formiranje mešovitog polihidroksi katjona $[\text{Al}_{12,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ [15]. Njegova struktura, kao i struktura mešovityh polihidroksi katjona koji bi nastali u slučaju drugih ovde korišćenih kombinacija pilarnih vrsta nije u potpunosti poznata.

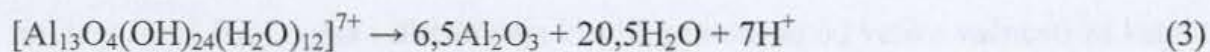
Reakcija jonske izmene Na^+ jona polihidroksi katjonima odigrava se postepenim ukapavanjem njihovog rastvora u suspenziju materijala bogatog smektitom podvrgnutom Na izmeni. U tom stupnju je moguće uticati na koncentraciju oksidnih stubova u modifikovanom materijalu, a samim tim i na njegovu poroznost. Pogodnim izborom koncentracije katjona korišćenih u dobijanju rastvora za modifikaciju u odnosu na CEC gline se to može postići.

Ispiranje smektitnog materijala nakon interkalacije polihidroksi katjona važan je stupanj u procesu modifikacije. Cilj ispiranja je uklanjanje viška rastvora polihidroksi katjona i anjona (npr. Cl^-) koji potiču iz njega, čime se postiže homogenija distribucija ugrađenih struktura između slojeva smektita i veće međuravansko rastojanje. U ovom stupnju se i dalje utiče na prirodu i naelektrisanje interkaliranih vrsta putem promena pH vrednosti sredine i hidrolize koja je u vezi sa njom [12]. Kao dugotrajniji, ali efikasniji metod ispiranja, često se primenjuje dijaliza [8].

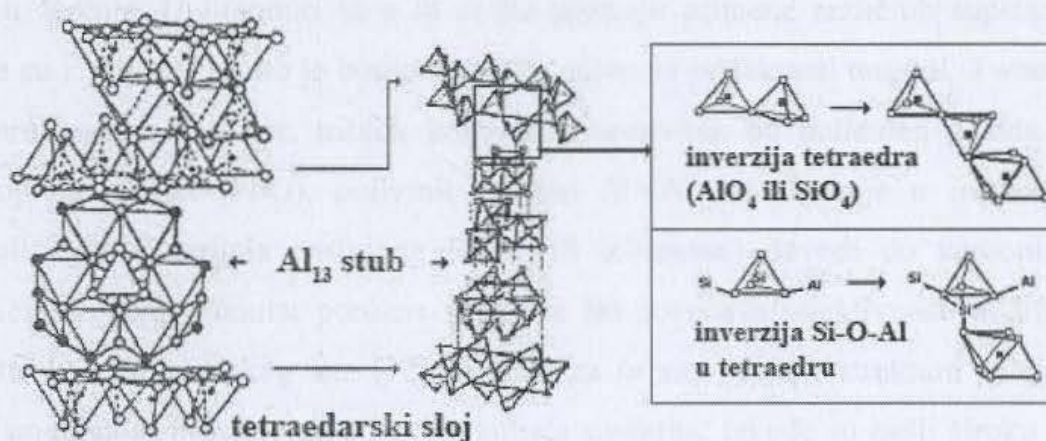
Sporo sušenje filtracione pogače je od presudne važnosti za slaganje slojeva smektita, pri čemu se postiže njihovo veće uredenje i paralelna orijentacija. Na taj način se povećava mikroporoznost i kristaličnost dobijenog modifikovanog materijala. Brzo sušenje, kao i liofilizacija, izazivaju slaganje slojeva smektita nalik kuli od karata [12].

Žarenje je stupanj u kome se postiže stabilizacija strukture i permanentna poroznost modifikovanog materijala. Istovremeno, uspešno modifikovan smektit ne pokazuje

sklonost ka bubrenju i hidrolizi. Tokom žarenja dolazi do dehidratacije i dehidroksilacije naelektrisanih prekursora (polihidroksi katjona) pri čemu dolazi do formiranja neutralnih oksidnih stubastih struktura, prema sledećoj reakciji:



Prema Edelman-Favejee modelu tetraedar u T sloju smektita može zauzeti inverzan položaj završavajući se OH grupom na roglju koji se nalazi izvan ravni šestočlanih prstenova. Ta OH grupa stupa u reakciju sa OH grupom polihidroksi katjona. Pri žarenju se između njih uspostavlja hemijska veza uz oslobađanje molekula vode. Druga mogućnost je inverzija Si-O-Al veze u tetraedru. Mogućnosti ostvarivanja veze između ugrađenih oksidnih struktura i T sloja smektita prikazane su na slici 13. Oslobođeni H⁺ joni migriraju ka centrima u tetraedarskom sloju u kojima se nalaze izomorfno izmenjeni katjoni pri čemu dolazi do kompenzacije viška negativnog naelektrisanja. Kod dioktaedarskih glina H⁺ joni mogu migrirati i do šupljina u oktaedarskom sloju. Literaturni podaci pokazuju da su najčešće temperature žarenja bile u opsegu od 573–773 K [5, 7]. Temperature žarenja iznad 773 K dovode do kolapsa strukture modifikovanog smektita usled sinterovanja pilara i dehidroksilacije slojeva gline. Povećavanje temperature takođe umanjuje kiselost modifikovanog smektita, a posebno na račun smanjenja broja Bronsted centara [13, 16].



Slika 13. Formiranje Al₁₃ stubova između smektitnih TOT slojeva

Osnovne osobine smektitnih materijala modificiranih polihidroksi katjonima jesu permanentna mikro- i/ili mezoporoznost, termička i hemijska stabilnost i kiselost. Hemijska stabilnost se ogleda u značajno smanjenom izluživanju ugrađenih vrsta u odnosu na slične materijale u kojima su te vrste unete putem jonske izmene ili impregnacije. Broj, vrsta i distribucija kiselih centara su od velike važnosti za katalitičku primenu smektitnih materijala. Smektiti modificirani polihidroksi katjonima imaju veći broj kako Bronsted (B) tako i Lewis (L) kiselih centara. Ugrađene strukture su glavni izvor L kiselih centara, dok strukturne –OH grupe predstavljaju B kisele centre. U L kisele centre se mogu ubrojati i tetraedarski Al^{3+} u T sloju, kao i Al^{3+} sa nezasićenim vezama na ivicama O sloja. Odnos L/B varira u zavisnosti od tipa korišćenog supstrata i ugrađenih vrsta. AlFe modificirani materijali (AlFeM) imaju manje L i B kiselih centara, ali veći L/B odnos u odnosu na Al modificirane materijale (AlM) [5, 7].

Pored navedenih uobičajenih načina uticaja na osobine modificiranih smektita tokom njihove sinteze, dodatni vidovi modifikacije mogu biti primenjeni u cilju dobijanja materijala sa osobinama koje odgovaraju specifičnoj nameni. Ti vidovi modifikacije mogu biti primenjeni pre interkalacije, u toku modifikacije ili nakon nje. Kisela aktivacija povećava Bronsted kiselost uz povećanje ukupne zapremine pora i srednjeg prečnika pora [13]. Ultrazvučna modifikacija poboljšava termičku i hidrotermičku stabilnost [13]. Korišćenje polimera i surfaktanata za vreme ili nakon modifikacije često se koriste u cilju poboljšanja svojstava pilarenih glina [15]. Njihova uloga je da se podesi poroznost modificiranih materijala prema njegovoj nameni. Oni uglavnom bivaju uklonjeni u procesu žarenja. U literaturi se u tu svrhu pominju primene različitih supstanci među kojima su i: amini, kao što je butilamin [17], nejonski surfaktanti tergitol, Tween-80 itd., polimerni agensi kao npr. triblok kopolimer sastavljen od polietilen oksida (PEO) i polipropilen oksida (PPO), polivinil alkohol (PVA) itd. Žarenje u inertnoj sredini interkaliranog materijala tretiranog PVA (ili toluenom) dovodi do karbonizacije tj. depozicije ugljenika unutar porozne strukture što povećava selektivnost modificiranog smektita kao molekulskog sita [12]. Agensi za *in situ* sintezu struktura kalemljenih u međulamelarnom prostoru za površine lamela smektita, takođe su našli široku primenu. Među njima su i dimetil sulfoksid, tetraetil ortosilikat (TEOS), neutralni amini u kombinaciji sa TEOSom i drugi. Kako bi se priroda međulamelarnog prostora kod AlM

prevela iz hidrofilne u hidrofobnu ovaj materijal je pripremljen u reakciji smektitom bogatog prirodnog materijala sa Al-hlorhidratom i heksadeciltrimetilamonijum bromidom (HDTABr) [15].

Sekundarna jonska modifikacija podrazumeva direktnu jonsku izmenu katjona iz kiselih rastvora, odnosno anjona iz baznih rastvora soli. To se može postići usled amfoterne prirode –OH grupa na ivicama lamela ili na površini ugrađenih stubastih struktura. Pri niskim pH vrednostima ove –OH grupe su u svom protonovanom obliku i služe kao anjonski izmenjivači, dok su pri visokim pH vrednostima o deprotonovanom obliku pa služe kao katjonski izmenjivači [12].

2.3.3. Primena smektita modifikovanih polihidroksi katjonima

Usled svojih osobina smektiti modifikovani polihidroksi katjonima pokazuju široku primenljivost u različitim procesima. Mogućnost kontrolisanja njihovih svojstava putem uticaja na parametre sinteze, kao i naknadnim modifikacijama, čini ove materijale pogodnim za mnoštvo primena. Njihova porozna struktura, koju može odlikovati širok opseg prečnika pora, omogućava njihovu primenu u procesima koji zahtevaju razvijenu površinu i selektivnost po pitanju veličina molekula. U tom smislu ovako modifikovani smektiti su našli primenu kao molekulska sita, membrane za gasnu separaciju, sorbenti i materijali za kontrolisanu desorpciju. U slučaju membranske tehnologije, smektiti modifikovani polihidroksi katjonima se mogu koristiti kao površinski mikroporozan sloj membrane odgovoran za razdvajanje gasova, koji mora odlikovati uniformna poroznost. Smektiti modifikovani polihidroksi katjonima se takođe mogu koristiti i u dobijanju membrana za pervaporaciju. Pored toga što ovi materijali imaju veliku specifičnu površinu i uređenu poroznu strukturu, oni posle modifikacije zadržavaju određeni deo kapaciteta katjonske izmene. To ih čini pogodnim za prečišćavanje rastvora koji sadrže radioaktivne ili teške metala putem jonske izmene. U tu svrhu su Al i Zr modifikovani materijali korišćeni za jonsku izmenu cezijuma (^{137}Cs), stroncijuma (^{90}Sr), kao i Cd, Cu, Pb i Zn [13]. Porozna struktura modifikovanih smektita čini ih prikladnim za adsorpciju i kontrolisano izluživanje herbicida i pesticida [13]. Ipak, ovi materijali su našli najširu primenu u adsorpcionim procesima i različitim katalitičkim procesima. Što se tiče

potencijala modifikovanih smektitnih materijala kao adsorbensa za organska jedinjenja, pokazalo se da veći prečnici pora pozitivno utiču na njihove performanse. U tom cilju se metode kao što je dobijanje delaminiranog modifikovanog smektita (struktura kule od karata), zatim kisel aktivacija i korišćenje surfaktanata koriste kako bi se uticalo na povećanje mezoporoznosti i/ili izmenu prirode njihove površine. Materijali modifikovani polihidroksi katjonima često se primenjuju u adsorpciji hlorfenola – zagađivača čiji molekuli imaju relativno velike dimenzije. Izbeljivanje ulja, kao što je izbeljivanje ulja pamuka ili vezivanje hlorofila iz neprerađenog ulja predstavlja još jednu od primena ovih materijala nakon njihove kisele aktivacije [12, 13]. Katjonska izmena je još jedan način da se utiče na ponašanje smektita modifikovanog polihidroksi katjonima kao adsorbensa promenom njihove hidrofilnosti, kiselosti ili poroznosti. Prisustvo Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i Li^+ jona u interlamelarnom prostoru modifikovanih smektita utiče na njihovu povećanu sorpciju vode, usled povećane hidrofilnosti materijala [14].

Pored pomenutih osobina smektita modifikovanih polihidroksi katjonima, isto kao i kod samih smektita [8], sledeći efekti čine ove materijale dobrim kandidatima za katalizatore u heterogenim katalitičkim reakcijama: a) efekat lokalne koncentracije – adsorpcija reaktanata povećava njihovu lokalnu koncentraciju u odnosu na reaktante koji se slobodno kreću u rastvoru, i b) efekat malih dimenzija – kretanje adsorbovanih reaktanata po površini čestica modifikovanog materijala povećava verovatnoću da se oni nađu unutar kritičnog radijusa za stupanje u reakciju. Udaljenost između slojeva smektita i između ugrađenih oksidnih struktura utiče na selektivnost po pitanju oblika i dimenzija reaktanata što omogućava kontrolu brzine difuzije reaktanata, međuproizvoda i proizvoda reakcije [7]. Ugradnja katalitički aktivnih vrsta u oksidne stubove omogućava njihovu veću dostupnost za reaktante, što za rezultat ima potencijalno veću katalitičku aktivnost. Ugradnja stubastih struktura koje predstavljaju hemijski vezane mostove oksida metala koji povezuju susedne lamele smektita uzrok su termičke stabilnosti ovako modifikovanih materijala, a uniformnost u rasporedu ugrađenih struktura, kao i postojanje struktura od mešovitih oksida metala, ima dodatan pozitivan uticaj na nju [13]. To ove materijale čini pogodnim za procese koji se odigravaju na visokim temperaturama kao što je proces krekovanja nafte.

Uloga smektita modifikovanih polihidroksi katjonima kao katalizatora predstavlja, pored adsorpcije, još jednu njihovu veoma rasprostranjenu i važnu primenu. Kiselost površine ovih materijala njihova je osobina koja ih čini pogodnim za mnoštvo katalitičkih procesa, iako se u literaturi najčešće ne navodi koji tip kiselih centara (L ili B) određuje određenu primenu, već se kao relevantna navodi ukupna kiselost. Ipak, ovaj tip modifikacije dovodi do povećanja kako broja L centara tako i B centara, pa se ukupna kiselost može prihvatiti kao uzrok povećane aktivnosti u kiselo katalisanim procesima. Pored krekovanja nafte, što je proces za koji je postojanje B kiselih centara od presudnog značaja, i krekovanja biljnih ulja, gde dodatan uticaj ima i poroznost katalizatora, u literaturi se može naći još mnogo drugih procesa u kojima kiselost površine smektita modifikovanih polihidroksi katjonima ima važnu ulogu. Među te procese spadaju i procesi sinteze hemikalija za specifične namene [13]. Sledeća tabela predstavlja prikaz takvih procesa.

Proces	Modifikator	Tip kiselih centara	Broj referenci
Proces krekovanja nafte	Al ³⁺	B kiselih centara	22
Proces krekovanja nafte	Fe ³⁺	B kiselih centara	23
Proces krekovanja nafte	Ti ⁴⁺	Favoljska kiselost	24
Proces krekovanja nafte	Ti ⁴⁺	B kiselih centara	25
Proces krekovanja nafte	Mg ²⁺	B i L kiselih centara	26, 27
Proces krekovanja nafte	Cr ³⁺	B i L kiselih centara	28
Proces krekovanja nafte	Fe ³⁺	B i L kiselih centara	29
Proces krekovanja nafte	Al ³⁺	L kiselih centara	30
Proces krekovanja nafte	Al ³⁺	B kiselih centara	31
Proces krekovanja nafte	Al ³⁺	B kiselih centara	32-34
Proces krekovanja nafte	Al ³⁺	B i L kiselih centara	35

Tabela 4. Primena smektitnih materijala modifikovanih polihidroksi katjonima u sintezama jedinjenja za specifične namene [8, 13]

Reakcija	Supstrat/proizvod	Katalizator	Bitna osobina	Ref.
Dehidratacija	glukoza/mravlja (metanska) kiselina, 4-oksopentanoična kiselina	AlM	B kiselost, dimenzije pora 1–3 nm	18,19
	1-feniletanol//3-oks-2,4-difenilpentan	Al (ili Cr ili Fe)M, TiM	Jaki kiseli centri, mikropore većih dimenzija	20
	2-propanol/propen, metanol/ugljovodonici	CrM	B kiselost	21
	pentan-1-ol/penteni	Al/AlM	Sadržaj H ⁺	22
	metanol/ugljovodonici	Fe/CrM	B kiselost	23
	1-butanol/izomeri butena	TiM	Površinska kiselost	24
Hidroksilacija	fenol/dihidroksibenzeni	TiM	B kiselost	25
Disproporcioniranje	propen/eten, 2-buten, 1-buten	Mo/AlM	B i L kiseli centri, Mo aktivni centri	26, 27
	toluen/ksilen, benzen	Cr (ili Al ili Zr)M	Jaki L centri, makroporoznost	28
Nitriranje aromatičnih jedinjenja	hlorbenzen/p-nitrohlorbenzen	Fe (ili Cr ili Mn)M	B kiseli centri, ugrađeni oksidi prelaznih metala	29
Esterifikacija	sirćetna kiselina/2-metoksietanol acetat	AlM	L kiseli centri	30
Alkilacija	bifenil, propen/mono, di, tri i tetraalkil izomeri	AlM	B kiseli centri, veličina čestica, poroznost	31
	toluen, metanol/ksilen, trimetilbenzeni	AlM, GaAlM	B kiseli centri	32–34
	benzen, propen/kumen	Al (ili La/Al)M	B i L kiseli centri	35

Tabela 4. Nastavak.

Reakcija	Supstrat/proizvod	Katalizator	Bitna osobina	Ref.
Izomerizacija	1-buten/izobutan, izobuten	AlM	B kiseli centri	36
	Heptan/izomeri sa jednostrukim i dvostrukim grananjem	Pt/Al (ili Zr)M, Pt/Zr, AlM	Jačina i broj B kiselih centara, vrsta polaznog materijala	37–40
	Heksan/2,2-(ili 2,3) dimetil butan, 2-metilpentan...	Kiselo aktivirani Al (ili Zr)M	Kombinovanje efekata metalnih i kiselih centara	41
Fišer-Tropš sinteza	CO, H ₂ /visoko izomerizovani ugljovodonici	Ru/AlM	B kiseli centri, Ru na ugrađenim strukturama	42
Kataliza faznim prenosom	alkil bromid, NaN ₃ /alkil azid	tetrametilamonijum bromid M	Surfaktant omogućava lakši prilaz reaktantima	43
Reformacija metana	CH ₄ , CO ₂ /sintetski gas	Ni/La/AlM	Baznost, mezoporoznost, veličina Ni čestica	44
Hidrogenacija	benzen, ksilen, mezitilen/cikoheksan, ciklooktan	Pt (ili Pd)/AlM	velike dimenzije pora, veća otpornost na trovanje sumporom	45
	benzen/cikloheksan	La/Ni/AlM, Ni/AlM	Prisustvo Ni, temperatura žarenja, prečnik pora veći od 0.58 nm	46, 47
Dehidrogenacija	cikloheksan/benzen	CrM	Veliko rastojanje između susednih lamela	48
	kumen/ α -metilstiren	CrM, FeCrM	L kiseli centri, Fe/Cr odnos	21, 23
Aromatizacija	C ₃ /benzen, C ₄ /ksilen	ZnAlM	Blaga kiselost	45
Alkilacija	benzopiren	M	L kiseli centri	49
Ciklizacija	Citronelal/menton, izomenton; pulegol, izopulegol	AlFeM	L kiseli centri	50

Prisustvo vrsta sa promenljivom valencom čini smektite modifikovane polihidroksi katjonima potencijalnim katalizatorima u različitim reakcijama oksidoredukcije. Njihova uloga u njima je ispitana u reakcijama fotooksidacije etanola i etra [8], dobijanja epoksida od alil alkohola u prisustvu vodonik peroksida [8] i dobijanje monokarbonilnih jedinjenja od arilmetilena u prisustvu terc-butil peroksida [8]. Pored navedenih procesa, važna primena ovih katalizatora je i redukcija NO_x do N_2 . Relativno niska temperatura na kojoj se ove reakcije odigravaju (623–723 K) obezbeđuje prisustvo B kiselih centara koji su presudni za ovaj proces, a ovaj tip modifikovanih materijala je stabilan u prisustvu SO_2 i H_2O . Uključivanje amonijaka u proces dodatno povećava B kiselost usled toga što se sprečava migracija protona prema oktaedarskom sloju usled zagrevanja. U te svrhe su korišćeni FeTiM materijali [51–64]. Al, Ti i ZrM sa dodatkom VOSO_4 korišćeni su za oksidativnu dehidrogenaciju propana i amoksidaciju m-ksilena [65–69].

Uključivanje katalitički aktivnih komponenti u smektit modifikovan polihidroksi katjonima dovelo je do mnogih specijalizovanih primena ovih materijala. Tako su (Ni-sulfid)AlM i (Cr-sulfid)M korišćeni u hidrodosulfurizaciji (HDS) tiofena [70, 71], a (Ni-Mo)AlM u HDSu gasnog ulja [72]. AlM, TiM i ZrM dopirani sa Cu su korišćeni u hidroksilaciji fenola do katehola i hidrohina [73, 74]. Zbog svojih oksidoredukcionih osobina FeM je našao primenu u Fridel-Krafts alkilaciji aromatičnih ugljovodonika pomoću 2-hlor toluena [75]. AlM i ZrM impregniran Pd(II) solima korišćeni su u hidrogenaciji cikloheksena, pri čemu su sadržaj Pd i manje čestice uticali na aktivnost katalizatora pri čemu je samo mali deo Pd^{2+} ostao u redukovanim oblicima Pd^+ i Pd^0 [76, 77].

Poslednjih godina je potpuna mineralizacija organskih zagađivača u vodi privukla veliku pažnju. Najviše ispitivane metode u ovoj oblasti jesu homogena fotokatalitička oksidacija, homogena katalitička oksidacija u vodenom rastvoru u prisustvu vazduha (engl. WAO) ili vodonik-peroksida (engl. WPO), fotokatalitička heterogena katalitička oksidacija i heterogena katalitička oksidacija u prisustvu vazduha (engl. CWAO) ili vodonik-peroksida – KOP (engl. CWPO). Poslednje tri metode uključuju primenu heterogenih katalizatora. Heterogena kataliza ima više prednosti u prečišćavanju voda u odnosu na homogenu katalizu [78, 79]. Odvajanje homogenih katalizatora od vode

podvrgnute tretmanu prečišćavanja se mora prilagoditi, a najčešće je tehnički neizvodljivo i/ili ekonomski neisplativo. S druge strane, mnogi aktivni homogeni katalizatori su i sami potencijalni zagađivači. Brzina odvijanja heterogenih katalitičkih reakcija je veća usled veće lokalne koncentracije i reaktivnosti reaktanata u adsorbovanom stanju, pa su za odigravanje reakcije potrebni blaži uslovi [78–80]. U slučaju fotokatalize, najveću primenu kao heterogeni katalizator ima TiO_2 dok se kod metoda u prisustvu vazduha i/ili vodonik-peroksida kao interesantni nameću katalizatori kod kojih su kao katalitički aktivne vrste Cu i Fe naneti na čvrst nosač [13]. Porozna struktura i velika specifična površina, kiselost površine, zajedno sa prisustvom katalitički aktivnih vrsta i njihova dostupnost, kao i smanjena mogućnost njihovog izluživanja, čini smektitne materijale modifikovane polihidroksi katjonima pogodnim za ulogu heterogenih katalizatora u procesima katalitičke oksidativne razgradnje u prisustvu vazduha ili vodonik-peroksida. Predmet ovog rada je upotreba smektitom bogatog prirodnog materijala modifikovanog polihidroksi katjonima u KOP organskih zagađivača različitih hemijskih osobina pa će ovde biti posvećena veća pažnja tom procesu.

Katalitička oksidacija u prisustvu vodonik-peroksida je heterogena katalitička reakcija koja se zasniva na homogenoj Fentonovoj reakciji. Sam proces je otkrio Fenton ispitujući oksidaciju vinske kiseline. Prirodu procesa, odnosno ulogu prelaznih metala u stvaranju hidroksi radikala kao aktivnih oksidacionih vrsta i njihov značaj, znatno kasnije su detaljnije objasnili Haber i Vajs [79, 81]. Vrste koje su se pokazale kao aktivne u ovoj reakciji jesu prelazni metali, prevashodno Fe, kao i Cu. Njihova aktivnost u generisanju hidroksi i peroksi radikala u interakciji sa peroksidom posledica je njihove prirode. Naime, oni su jaka jednoelektronska oksidaciona sredstva i/ili predstavljaju prelazne elemente iz najniže 4. periode. Kao takvi, oni favorizuju homolitičko razlaganje peroksida, tj. ekvivalentnu raspodelu elektronskog para kovalentne veze koja se raskida, između novonastalih fragmenata, što rezultuje nastankom hidroksi i peroksi radikala [82, 83]. Za uspešnost homogene Fentonove reakcije, kritično je održavanje pH rastvora u okolini 3,5. Pri toj vrednosti se postižu maksimalne brzine odvijanja reakcije. Više vrednosti izazivaju precipitaciju koloidnog $\text{Fe}(\text{OH})_3$, što se može izbeći kada je Fe inkorporiran u nosač (heterogeni katalizator). Dodatna prednost heterogene nad homogenom Fenton reakcijom jeste i činjenica da se u slučaju Fe i Cu na čvrstom nosaču

kao redukovani oblik stabilizuju Fe^{2+} i Cu^+ koji i sami učestvuju u reakcionom mehanizmu [80]. Sam proces razlaganja peroksida u Fentonovoj reakciji podrazumeva seriju reakcija. Celokupan mehanizam reakcije još uvek nije potpuno poznat, ali se inicijacija lančanih reakcija, u odsustvu svetlosti i kompleksirajućih liganada (osim vode), može uopšteno opisati na sledeći način:



i



nastavak reakcionog lanca podrazumeva naizmenične oksidoredukcije para $M^{(n+1)+} / M^{n+}$ u reakcijama u kojima pored radikala nastaju i protoni, hidroksilni joni, voda i molekularni kiseonik [80].

Radikali koji nastaju u Fentonovom procesu mogu da učestvuju u: a) reakciji adicije u prisustvu nezasićenih alifatičnih i aromatičnih jedinjenja, kada kao proizvod početnog stupnja nastaju organski slobodni radikali, b) otkidanju vodonika kada takođe nastaju slobodni radikali, b) transferu elektrona kada u zavisnosti od vrste radikala i valentnog stanja prelaznog metala M nastaju njegov oksidovani (ili redukovani) oblik a pored njih mogu nastati i H^+ , OH^- , OH_2^- i O_2 , i c) rekombinaciji radikala [84]. Usled velike reaktivnosti slobodnih radikala, kao i niza gore navedenih prednosti u odnosu na homogene procese, heterogeni katalitički procesi po uzoru na prikazanu Fentonovu reakciju našli su veliku primenu u razlaganju organskih zagađivača. Smektiti modifikovani polihidroksi katjonima sa ugrađenim katalitički aktivnim vrstama predstavljaju materijale koji su našli veliku primenu u KOP organskih rastvarača. Primeri do sada ispitivanih KOP reakcija u prisustvu ovih katalizatora dati su u tabeli 5.

Tabela 5. KOP organskih zagađivača na smektitnim materijalima modifikovanim polihidroksi katjonima

Katalizator	Organski zagađivač	Konverzija i/ili TOC uklanjanje [%]	Uslovi	Ref.
AlFeM	4-nitrofenol	90	Katalizator $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^* = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, 5 h, $C_{\text{per}}^* = 10^{-2}$	85
		80	Isto, $C_{\text{per}}^* = 10^{-3}$	
		20	Isto, $C_{\text{per}}^* = 5 \times 10^{-4}$	
		10	Isto, $C_{\text{per}}^* = 10^{-4}$	
AlFe10M		100 (50 TOC)	$C_z^* = 47 \text{ ppm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h, pH 3,7, $C_{\text{per}}^* = 10^{-1}$	86
AlCeFe10M		100 (54 TOC)	Isto, 2 h	
AlCeFe5M		100 (52 TOC)	Isto, 2 h	
AlCeFe1M		100 (55 TOC)	Isto, 4 h	
AlCeM		100 (51 TOC)	Isto, 4 h	
AlCuM 0,39% Cu		60	Katalizator $5,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^* = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 18 h, $C_{\text{per}}^* = \text{višak}$	87
AlCuM 0,16% Cu		20	Isto	
AlFeM	Fenol	70	Katalizator $6,6 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^* = 500 \text{ ppm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 2,5 h, $C_{\text{per}}^* = 3 \times 10^{-1}$	88
		87	Isto, $50 \text{ }^\circ\text{C}$	
		96	Isto, $70 \text{ }^\circ\text{C}$	
		99	Isto, $90 \text{ }^\circ\text{C}$	
		100	Katalizator $6,6 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^* = 100 \text{ ppm}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h, $C_{\text{per}}^* = 3 \times 10^{-1}$	
		40	Isto, $C_z^* = 1000 \text{ ppm}$	
		10	Isto, $C_z^* = 2000 \text{ ppm}$	
		85	Katalizator $3,3 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^* = 500 \text{ ppm}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 2,5 h, $C_{\text{per}}^* = 1,5 \times 10^{-1}$	
		100	Isto, Katalizator $10,0 \text{ g dm}^{-3}$	
		50	Katalizator $6,6 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^* = 500 \text{ ppm}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 h, $C_{\text{per}}^* = 1,5 \times 10^{-1}$	
		95	Isto, $C_{\text{per}}^* = 6 \times 10^{-1}$	
		99	Isto, $C_{\text{per}}^* = 3.75$	

Tabela 5. Nastavak.

Katalizator	Organski zagađivač	Konverzija i/ili TOC uklanjanje [%]	Uslovi	Ref.
	Fenol	100 (78 TOC)	Katalizator $10,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^* = 5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, $C_{\text{per}}^* = \text{stehio}$ (14 ekvival.)	89
		100 (72 TOC)	Isto, Katalizator $5,0 \text{ g dm}^{-3}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h	
		100 (67 TOC)	Isto, Katalizator $10,0 \text{ g dm}^{-3}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h	
		100 (63 TOC)	Isto, Katalizator $5,0 \text{ g dm}^{-3}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h	
AlFeM	Hidroksitirozol	70 TOC	Katalizator $0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 5, 24 h, $C_{\text{per}}^* = 2 \times 10^{-2}$	90
	Tirozol	31 TOC	Isto	
	p-hidroksifenil sirćetna kiselina	32 TOC		
	p- hidroksibenzojeva kiselina	52 TOC		
	Vanilinska kiselina	50 TOC		
	Kofeinska kiselina	86 TOC		
	p-kumarna kiselina	28 TOC		
	Ferulna kiselina	58 TOC		
CuM	p-kumarna kiselina	100		Katalizator $0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 0,5 h, $C_{\text{per}}^* = 11,42$, $V_{\text{per}}^* = 3 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$
FeM		100	Isto	
CuM		83 TOC	Isto, 4 h, $V_{\text{per}}^* = 2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$	
FeM		77 TOC	Isto, 4 h, $V_{\text{per}}^* = 2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$	
CuM	p- hidroksibenzojeva kiselina	100	Katalizator $0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**} = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 0,5 h, $C_{\text{per}}^* = 11,42$, $V_{\text{per}}^* = 3 \times 10^{-4} \text{ dm}^3$	91
FeM		100	Isto	
CuM		81 TOC	Isto, 4 h, $V_{\text{per}}^* = 2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$	
FeM		73 TOC	Isto, 4 h, $V_{\text{per}}^* = 2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$	

Tabela 5. Nastavak.

Katalizator	Organski zagađivač	Konverzija i/ili TOC uklanjanje [%]	Uslovi	Ref.
AlFeM	Fenol	Do 100 (1–40 TOC)	Katalizator $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**}=1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $1,5\text{--}7,0 \text{ h}$, $C_{\text{per}}^*=14 \text{ mol/mol fenola}$	92
	Acid chrome dark-blue azo boja	Do 100	Katalizator $0,8\text{--}2,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**}=1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $1,0\text{--}6,0 \text{ h}$, $C_{\text{per}}^*=6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	
	AlCuM	Fenol	Do 100 (do 50 TOC)	Katalizator $5,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**}=5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,5\text{--}4,0 \text{ h}$, $C_{\text{per}}^*=5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
Do 30 (do 20 TOC)			Katalizator $5,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**}=5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,5\text{--}4,0 \text{ h}$, $C_{\text{per}}^*=5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pH $3,5\text{--}5,0$	
AlFeM	Fenol	Do 100 (do 60 TOC)	Katalizator $5,0\text{--}10,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**}=5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $3,0 \text{ h}$, $C_{\text{per}}^*=2 \times 10^{-4} \text{ mol h}^{-1}$, pH $3,7$	94
AlCeFeM		Do 100 (do 55 TOC)	Katalizator $5,0\text{--}10,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**}=5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $3,0 \text{ h}$, $C_{\text{per}}^*=2 \times 10^{-4} \text{ mol h}^{-1}$, pH $3,7$	86
AlCuM		Do 60 TOC	Katalizator $5,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**}=5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $9,0 \text{ h}$, $C_{\text{per}}^*=5\text{--}25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pH $4,0\text{--}5,0$	87
AlFeM		Do 100 (do 55 TOC)	Katalizator $5,0\text{--}10,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**}=5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $25\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$, $9,0 \text{ h}$, $C_{\text{per}}^*=2 \times 10^{-4} \text{ mol h}^{-1}$, pH $3,5\text{--}4,0$	89

Tabela 5. Nastavak.

Katalizator	Organski zagađivač	Konverzija i/ili TOC uklanjanje [%]	Uslovi	Ref.
AlFeM	Fenol	Do 100	Katalizator $1,5 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**}=20 \text{ mg dm}^{-3}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $1,0 \text{ h}$, $C_{\text{per}}^*=4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, pH 4,0	95
		Do 100 (do 55 TOC)	Katalizator $5,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**}=0,25 \text{ mg dm}^{-3}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $3,0 \text{ h}$, $C_{\text{per}}^*=4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, pH 2,5–7,0	96
			Katalizator $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $C_z^{**}=5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $4,0 \text{ h}$, $C_{\text{per}}^*=0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, pH 3,7	97
Cu dopirani AIM	Toluen, o,m,p-ksilen	Do 25	Mikroreaktor, katalizator 50 mg , $1,6 \text{ ml}$ rastvora, $\omega_{\text{per}}=30 \%$	98
AlCuM	Reaktivne boje	Do 100	$80 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ h}$	99

* C_z – koncentracija zagađivača, C_{per} – koncentracija H_2O_2 [mol dm^{-3}]

Kao što se vidi iz prikazanog literaturnog pregleda smektiti modifikovani polihidroksi katjonima su u slučaju KOP razgradnje organskih zagađivača najviše ispitivane u procesima uklanjanja fenola i njegovih supstituisanih derivata. Zbog toga je u ovom radu jedan deo istraživanja bio posvećen i ovim veoma dobro istraženim reakcijama radi potvrde da AlFeM i AlCuM na bazi domaćeg prirodnog materijala bogatog smektitom može biti primenljiv u prethodno definisanim sistemima. Nasuprot tome, najveća pažnja je bila posvećena razlaganju složenijih organskih jedinjenja putem KOP, prvenstveno azo boja.

U svetu se u upotrebi nalazi preko 100.000 komercijalno dostupnih boja, pri čemu njihova godišnja proizvodnja iznosi više od $7 \cdot 10^8 \text{ kg}$ [100]. Mnoge od ovih boja su visoko toksične (neke su čak i kancerogene) i predstavljaju ozbiljnu opasnost za vodene organizme [101]. Pored toga obojenost, pored estetskog efekta prouzrokuje znatno otežanu apsorpciju sunčeve svetlosti i atmosferskih gasova (CO_2 i O_2). U ovakvim uslovima proces fotosinteze u vodenoj sredini je praktično u potpunosti onemogućen, što

u velikoj meri utiče na biološku aktivnost vodenih organizama. Sa druge strane, sav dostupan kiseonik se troši na proces degradacione oksidacije prisutnih organskih supstanci, pa ovakva sredina vrlo brzo postaje anaerobna. Međutim, postoji ozbiljan problem pronalazjenja odgovarajućeg metoda za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže boje, jer su mnoge boje rezistentne prema aerobnoj digestiji, uticaju svetlosti i toplote, ali i prema oksidujućim agensima [102, 103].

2.4. Boje kao zagađivači

Boje predstavljaju obojena organska jedinjenja koje imaju svojstvo da se lako vezuju za materijal koji boje [104]. Molekuli boje sadrže nezasićene atomske grupe koje imaju svojstvo da selektivno apsorbuju svetlosne zrake vidljivog dela spektra. Te nezasićene grupe u molekulima boje izazivaju pojavu obojenosti i nazvane su *hromoforne grupe* (grčki: hromos – boja, foreo – teret). Obojenost jedinjenja koje ima hromoforne grupe je identična boji reflektovanih zraka, a naziv jedinjenja koje ih sadrži je *hromogen*. Auksohromne grupe su funkcionalne grupe koje, kada su vezane za hromoforu, menjaju intenzitet i talasnu dužinu apsorbovanog zračenja.

Tabela 6. Uobičajene hromoforne i auksohromne grupe tekstilnih boja

Hromoforne grupe		Auksohromne grupe	
- HC = CH	Etilenska	-NH ₂ - NHR ₁ - NR ₁ R ₂	Amino grupa i njeni substituisani oblici
- C = O	Karbonilna		
- NO ₂	Nitro		
- N = O	Nitrozo	- OH	Hidroksilna grupa
- N = N -	Azo	-COOH	Karboksilna grupa
- N = CH -	Azometinska	- SO ₃ H	Sulfonska grupa
	Hinolinska	$\begin{matrix} R_1 \\ \\ -N^+-R_2 \\ \\ R_3 \end{matrix}$	Kvaternerna amonijum grupa

Približno 90 % boja koje se koriste u tekstilnoj industriji čine *azo boje*, a glavni razlog za to je činjenica da ih je lako sintetisati, kao i to da se od azo boja može napraviti ceo dugin

spektar obojenja. Azo boje su boje koje sadrže azo grupe, a prema njihovom broju, mogu biti monoazo, diazo, triazo itd.

Glavni put kojim azo boje dospevaju u životnu sredinu su proizvodne otpadne vode prvenstveno tekstilne industrije, a u manjoj meri industrije kože [105]. Trenutna istraživanja pokazuju da je udeo boja u otpadnim vodama drugih industrija (papira, plastičnih masa, boja i štamparija) vrlo mali u odnosu na količinu i koncentraciju boja, koje potiču iz otpadnih voda tekstilne industrije. Da bi tekstilne boje bile upotrebljive za bojenje tekstila, pored ostalih zahteva, treba da imaju visok stepen hemijske i fotolitičke stabilnosti. Stabilnost boja prema mikrobiološkoj razgradnji takođe je poželjna u tehnološkom smislu, jer je na taj način produžen životni vek proizvoda na koje su ove boje primenjene [102, 103]. I pored velike stabilnosti azo boja, u vodenoj sredini može da dođe do njihove *fotolitičke redukcione degradacije* do hidrazina ili amina [106]. Međutim, ovaj proces je veoma spor (osim u vodama izuzetno bogatim kiseonikom), jer su azo boje vrlo stabilne prema zračenju svetlosti u vidljivoj i UV oblasti. Kisele anjonske boje u površinskim vodama mogu da reaguju sa kalcijumom i magnezijumom, pri čemu nastaju nerastvorne soli boja, pa dolazi do njihovog taloženja. Različiti mikroorganizmi (gljive, bakterije, alge) u stanju su da u određenoj meri *biodegradiraju* azo boje u aerobnoj sredini, a do dalje degradacije metabolita može da dođe i u anaerobnoj sredini [107]. Prvi korak pri biodegradaciji predstavlja reduktivno cepanje azo veze, a nakon toga slede procesi acetilacije i karboksilacije. Priroda supstituenta na azo bojama u velikoj meri utiče na biodegradaciju; npr. jonske azo boje koje sadrže hidroksilne ili amino grupe podložnije su biodegradaciji u odnosu na one boje koje kao supstituente imaju metil, metoksi, sulfo ili nitro grupe. U zavisnosti od fizičko-hemijskih osobina boje, biodegradacioni proces može da traje od nekoliko sati do nekoliko meseci. Povećanje veličine molekula boje smanjuje verovatnoću i nivo mikrobiološke degradacije [107]. Azo boje predstavljaju najtoksičniji tip tekstilnih boja, zbog čega je pažnja mnogih studija bila usmerena ka toksičnom potencijalu ovih jedinjenja.

Akutna toksičnost za većinu azo boja je prilično niska i definisana je kriterijumima Evropske unije za klasifikaciju opasnih supstanci. Informacije o akutnoj oralnoj toksičnosti dostupne su za veliki broj komercijalnih boja u vidu podataka o bezbednosti materijala. Samo nekoliko boja ima LD₅₀ (letalna doza za 50% ispitanika je standardna

mera za izražavanje i poređenje toksičnosti hemikalija) ispod 250 mg/kg telesne težine. Za većinu komercijalnih boja ove vrednosti leže između 250 i 2000 mg/kg [107, 108]. Međutim, u svim komercijalnim bojama prisutne su nečistoće, kao što su aromatični amini iz kojih su boje nastale. Aromatični amini mogu dospeti u komercijalne boje i tokom skladištenja – procesom fotodegradacije azo boja. Poznato je da sunčeva svetlost može prouzrokovati otpuštanje 1-aminonaftalena iz azo boja koje u svojoj strukturi imaju pomenuto jedinjenje [107]. Osim toga, do nastanka aromatičnih amina može doći i metaboličkim putem: azo-reduktaze (enzimi koji katalizuju cepanje azo veze) su prisutne u srcu, jetri, bubrezima, plućima, mozgu, slezini i mišićnoj muskulaturi. Najveću enzimsku aktivnost poseduju azo-reduktaze jetre i bubrega. Nakon redukcije dvostruke azo veze, komponente aromatičnih amina se, u zavisnosti od polarnosti, bioakumuliraju u organizmu, ili se izbacuju iz organizma putem mokraće [107]. Izloženost aromatičnim aminima (anilinske boje) može prouzrokovati *methemoglobinemiju* pošto amini oksiduju gvožđe – Fe (II) u hemoglobinu u Fe (III), koji ne može da interaguje sa kiseonikom.

Većina azo boja, ukoliko su visoko prečišćene i ukoliko ne podležu metaboličkoj aktivnosti, daju negativan rezultat na testove mutagenosti *in vitro*. Međutim, degradabilne azo boje, pod dejstvom enzima *in vivo* daju odgovarajuće aromatične amine, koji pokazuju mutagenu aktivnost u testovima *in vitro* [107]. Mnoge komercijalne boje dostupne na tržištu, zahvaljujući aromatičnim aminima, pokazuju mutagenu aktivnost.

Prvi izveštaji o povezanosti aromatičnih amina i pojavi malignih oboljenja datiraju još iz 1895. godine i odnose se na pojavu kancera bešike, nazvanog "anilinski kancer" kod radnika koji su bili izloženi aromatičnim aminima (2-naftil-amin ili benzidin). Eksperimenti pokazuju da izloženost eksperimentalnih životinja aromatičnim aminima prouzrokuje tumore jetre, creva i bešike. Kod eksperimentalnih pacova došlo je do razvijanja tumora mlečnih žlezda i kože [109, 110]. Kancerogeni potencijal aromatičnih amina varira u zavisnosti od molekulske strukture [107]:

- Aromatični amini koji sadrže dva ili više konjugovanih aromatičnih prstenova imaju visok kancerogeni potencijal. Aromatični amini sa jednim aromatičnim prstenom ili ne-konjugovanim prstenovima mogu takođe biti kancerogeni, ali im je potencijal nizak.

- Supstitucija aril prstena neosporno ima veliki uticaj na kancerogeni potencijal. Aromatični prstenovi supstituisani u para- položaju prema azo grupi generalno su mnogo kancerogeniji nego odgovarajući nesupstituisani prstenovi. Supstitucija metil ili metoksi grupom u para-položaju prema amino grupi često pojačava kancerogeni potencijal, dok sulfonovani derivati ne pokazuju mutagenu ili kancerogenu aktivnost.

Zbog svega navedenog, postepeno se uvode ograničenja i zabrane upotrebe pojedinih azo boja, pre svega u industrijski razvijenim zemljama.

2.5. Metode uklanjanja boja iz otpadnih voda

Postoje brojni načini za uklanjanje boja iz otpadnih voda tekstilne industrije. Tehnologije prečišćavanja mogu biti podeljene u tri kategorije: biološke, hemijske i fizičko-hemijske [111]. U praksi se često koristi kombinacija različitih procesa kako bi se nakon tretmana postigao željeni kvalitet vode, ali na najekonomičniji način.

Biološki tretman je često najekonomičnija alternativa fizičkim i hemijskim procesima. Mnogi mikroorganizmi, kao što su bakterije, kvasci, alge i gljive, degradiraju različite zagađivače iz industrijskih otpadnih voda [112–114]. U ovu svrhu, najčešće se primenjuju biodegradacione metode kao što je dekolorizacija pomoću gljiva i mikroba, ali i bioremediacione tehnike. Biološki tretman zavisi od mnogih faktora: temperature i pH vrednosti efluenta, sunčeve svetlosti, oksidacionih osobina sredine, prisustva nutritivenata, toksina, itd. Međutim, upotreba ovakvih metoda prečišćavanja često je tehnički ograničena potrebom za velikom količinom prostora koju zahteva izvođenje bioremedijacije; sa druge strane, mnogi sintetički organski molekuli neće podleći biodegradaciji usled kompleksne hemijske strukture [113] i ksenobiotičke prirode. Azo boje su u velikoj meri rezistentne prema ovom tipu degradacije, pa usled toga biološke metode nisu dovoljno efikasne u tretmanu otpadnih voda tekstilne industrije.

Hemijske metode u najvećem broju slučajeva podrazumevaju oksidacione metode i elektrohemijske procese. Oksidacione metode su visoko efikasne u uklanjanju zagađivača, a najpoznatije su:

- Oksidacija ozonom, koji je dobro oksidaciono sredstvo; pošto se primenjuje kao gas, ne dolazi do povećavanja zapremine otpadne vode. Međutim, ovakvi tretmani su skupi, pa nisu u široj upotrebi [115].
- Oksidacija Fentonovim reagensom (H_2O_2 – Fe(II)-soli) - upotrebljava se za tretman efluenata rezistentnih prema biodegradaciji ili toksičnih prema mikroorganizmima [116]. Upotrebom ovog reagensa dolazi do produkcije veće količine taloga ili mulja, što predstavlja dodatni problem.
- Foto-hemijska oksidacija: molekul boje se oksiduje pomoću hidroksilnih radikala nastalih dejstvom ultraljubičastog zračenja na H_2O_2 [117]. Međutim, u zavisnosti od polaznog materijala može doći do produkcije neorganskih kiselina ili jona metala.

Prilikom elektrohemijske degradacije nema upotrebe hemikalija [118] i ne dolazi do produkcije mulja, ali je ovakav tretman u ekonomskom smislu neprihvatljiv.

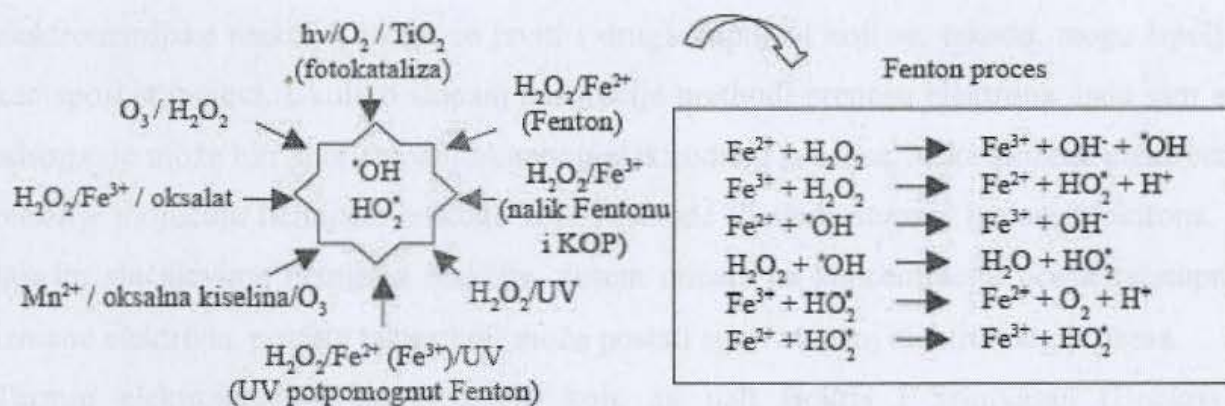
U širokoj su upotrebi različite fizičko-hemijske metode koje uključuju koagulaciju ili flokulaciju kombinovanu sa flotacijom i filtracijom. Pored toga koriste se i precipitacija sa flokulacijom pomoću Fe(II)/Ca(OH)₂, elektroflotacija i elektrokinetička koagulacija [119]. Međutim, najviše su u upotrebi sorpcija i membranska filtracija [117] (nanofiltracija, reversna osmoza, elektrodijaliza, ...).

Membranski procesi su efikasni u tretmanu efluenata – nakon procesa boje su u potpunosti uklonjene, ali zahtevaju visok pritisak i periodičnu zamenu zasićenih membrana, što ih čini ekonomski nedostupnim [119]. Pred toga, ove metode su praktično neupotrebljive kada je potrebno prečistiti velike količine otpadnih voda tekstilne industrije.

U literaturi su veoma zastupljeni radovi koji obrađuju sorpcione metode [119] za prečišćavanje otpadnih industrijskih voda. Ukoliko je adsorpcioni sistem u tehnološkom smislu dobro dizajniran, adsorpcioni procesi omogućavaju visoko kvalitetan tretman efluenata. Ove metode su naročito pogodne ukoliko je sorbent jeftin, lako dostupan i ukoliko ne zahteva dodatan tretman pre upotrebe. Mana tih metoda je što adsorbovani zagadivač zadržava svoj hemijski oblik, pa se postavlja problem potrebe daljeg tretmana u cilju njegove hemijske razgradnje.

Usled navedenih nedostataka prikazanih metoda uklanjanja organskih zagadivača iz otpadnih industrijskih voda, KOP proces se nameće kao efikasan metod koji zahteva

umerena ulaganja, s obzirom da podrazumeva primenu atmosferskog pritiska, niskih do umerenih temperatura, jeftinih reagenasa koji ne predstavljaju potencijalne zagađivače, kao i mogućnost lakog odvajanja heterogenog katalizatora od reakcionog sistema. Smektiti modifikovani polihidroksi katjonima imaju sve osobine koje se mogu zahtevati od ovakvih katalizatora pa su samim tim i predmet izučavanja u ovom radu. Njihova poroznost i prisustvo ugrađenih vrsta koje mogu imati aktivnost u procesima elektrokatalitičke oksidacije čine ih interesantnim i za primenu u vidu elektrodnog materijala. Pored naprednih procesa oksidacije (engl. Advanced Oxidation Processes) prikazanih na slici 14, koji obuhvataju i KOP, [120], elektrokataliza predstavlja još jedan pristup koji odlikuje značajna efikasnost u oksidaciji organskih zagađivača [121–123].



Slika 14. Napredni procesi oksidacije u razlaganju fenola

2.6. Proces elektrokatalitičke oksidacije

Kinetika elektrodnih reakcija obuhvata ispitivanje faktora koji utiču na brzinu elektrodnog procesa, određivanje prirode sporog stupnja i njegovog mehanizma.

Elektrodni proces uključuje više stupnjeva različite prirode [124]. Osnovni stupanj koji sadrži svaki elektrodni proces, je stupanj prenosa naelektrisanja, koji uključuje prelazak elektrona iz metalne faze kroz faznu granicu metal/elektrolit, na molekul (jon) oksidovane vrste, ili obrnuto.

Mera brzine elektrodnog procesa je jačina struje:

$$v = \frac{I}{zF} \quad (6)$$

gde je I – jačina struje

z – valenca jona

F – Faradejeva konstanta koja iznosi 96 485 C/mol.

Brzinu procesa određuje najsporiji stupanj. Ako je spori stupanj prenos naelektrisanja, proces je kontrolisan energijom aktivacije ovog stupnja, pa se ovaj slučaj u elektrohemijskoj kinetici i označava kao aktivaciona polarizacija. Ukoliko je prenos mase spor radi se o difuziono kontrolisanom procesu.

Međutim, osim prenosa elektrona i prenosa mase koji predstavljaju neizbežne stupnjeve elektrohemijske reakcije, mogu se javiti i drugi stupnjevi koji se, takođe, mogu ispoljiti kao spori stupnjevi. Ukoliko stupanj adsorpcije prethodi prenosu elektrona, tada sam akt adsorpcije može biti spor stupanj ukupnog elektrodnog procesa. Neke složene elektrodne reakcije uključuju hemijske reakcije koje prethode ili slede stupanj izmene elektrona. U takvim slučajevima hemijska reakcije, putem uticaja na koncentraciju učesnika stupnja izmene elektrona, postaje faktor koji može postati spori stupanj elektrodnog procesa.

Termin elektrokataliza, po definiciji koju su dali Bokris i Srinivasan (Bockris i Srinivasan) [125], predstavlja ubrzanje ili povećavanje selektivnosti elektrohemijske reakcije supstancom koja nije iskorišćena u sveukupnoj reakciji. Ta supstanca je obično sama elektroda, mada treba uzeti u obzir i katalitički efekat drugih komponenti (na primer rastvarača) [126]. Ista elektrodna reakcija će na različitim elektrodnim materijalima pokazivati različite karakteristike. Jedino se postavlja pitanje parametra na osnovu koga će se vršiti poređenje različitih elektrodnih materijala jer su obično istovremeno različiti i Tafelov nagib i gustina struje izmene. U elektrohemijskoj praksi je uobičajena gustina struje izmene od 1 A/cm² (log $j = 0$), pa je najpogodnije koristiti nadnapon pri ovoj gustini struje kao parametar za poređenje katalitičkih aktivnosti.

Jedan od osnovnih stupnjeva heterogene katalize je adsorpcija reagujućih vrsta pa su stoga vršena ispitivanja zavisnosti toplote adsorpcije i katalitičkog dejstva. Ova zavisnost daje krivu oblika „vulkana“. Postoji optimalna toplota adsorpcije koja omogućava maksimalnu brzinu odigravanja elektrodnog procesa. Slaba adsorpcija nema uticaja na

elektrodni proces, dok prejaka adsorpcija trajno vezuje reaktante pa deluju kao katalitički otrovi.

Vestfal (Westphal) [127] je 1880. godine predložio upotrebu poroznih elektroda kako bi se povećala efikasna površina elektrode po jedinici geometrijske površine. Porast gustine struje i snage upotrebom poroznih elektroda je omogućilo praktičnu primenu gorivnih ćelija. Porozne elektrode su danas u centru interesovanja elektrokatalize, posebno za reakcije izdvajanja/potršnje gasova, baterije i gorivne ćelije. Značajno povećanje površine elektrode dovodi do veće elektrohemijske aktivnosti., Međutim, nisu sve porozne površine jednako aktivne, tako da, na primer, u slučaju dugih i uskih pora, elektrohemijski proces se uopšte ne odvija na dnu pore.

Vagner (Wagner) [128] je dao prvo objašnjenje pojava na poroznim elektrodama. U svakoj pori postoji favorizovan menisk gde su u kontaktu sve tri faze – čvstta, tečna i gasovita, pri čemu je granična difuziona struja na faznoj granici data izrazom:

$$i_L = \frac{DnFC_i}{\delta} \quad (7)$$

Debljina difuzionog sloja $\delta = 10^{-2}$ cm kod neporoznih elektroda, a kod poroznih je $\delta = 10^{-4} - 10^{-7}$ cm. Manja debljina difuzionog sloja ima za posledicu veće granična struje i gustine struje.

Ranije ispitivane elektrode: Pt [129], oksidi metala, kao što su SnO₂ [130], PbO₂, RuO₂ ili IrO₂ naneti u tankom sloju na metalni nosač, pokazale su određene nedostatke kao što su gubitak aktivnosti ili izluživanje jona, na primer Pb²⁺, iz anodnog materijala. Potpuna oksidacija fenola do CO₂ postignuta je pri niskom koncentracijama fenola na dijamantskoj elektrodi dopiranoj borom [131]. Mogućnost primene smektitnih minerala modifikovanih polihidroksi katjonima, kao hemijski stabilnih mikroporoznih materijala razvijene površine, u vidu elektrodnih materijala može biti od velikog značaja.

Usled toga smektitni modifikovani polihidroksi katjonima su u ovom radu ispitani i kao elektrodni materijal u elektrokatalitičkoj oksidativnoj razgradnji fenola i toluena.

2.7. Cilj rada

Katalitička reakcija oksidacije različitih polutanta u prisustvu H_2O_2 je osnovna reakcija koja je ispitivana u ovom radu. Cilj ispitivanja je bio da se:

- iz smektitom bogatog materijala iz domaćeg nalazišta u što većoj meri odstrane nesmektitne faze,
- izvrši modifikacija polaznog uzorka Al i AlFe polihidroksi katjonima da bi se dobio heterogeni katalizator sa katalitičkim dejstvom po uzoru na Fentonov reagens,
- izvrši analogna modifikacija polaznog uzorka AlCu i AlCo polihidroksi katjonima,
- izvrši detaljna karakterizacija dobijenih materijala,
- ispita katalitičko dejstvo dobijenih materijala u oksidativnoj razgradnji monoazo boje tartrazina u prisustvu vodonik-peroksida,
- utvrdi uticaj porasta sadržaja gvožđa kao katalitički aktivne vrste u modifikovanoj smektinnoj strukturi na efikasnost katalizatora u katalitičkoj razgradnji peroksidom (KOP) prehrambene boje tartrazin,
- predloži i ispita kinetički model u odabranoj KOP reakciji,
- ispita uticaj temperature i početne koncentracije boje na efikasnost katalizatora u odabranoj KOP reakciji,
- ispita katalitičko dejstvo dobijenog katalizatora u razlaganju boje Acid Yellow 99 (AY 99) – monoazo boje sa različitim hemijskim i fizičko-hemijskim karakteristikama od tartrazina – kako bi se poređenjem rezultata dobijenih za dve boje dobile kvalitativne informacije o procesu njihove razgradnje, i
- ispita katalitičko dejstvo dobijenih katalizatora u sličnoj reakciji sa aromatičnim jedinjenjima manjih dimenzija, kao što su toluen i fenol, i izvrši upoređivanje istih materijala u različitim katalitičkim sistemima kao što su KOP i elektrokatalitička oksidacija (EO) ovih jedinjenja.

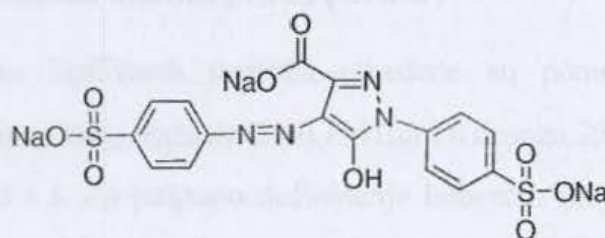
3. Eksperimentalni deo

3.1. Materijali

Smektitom bogata prirodna glina korišćena u ovom radu dobijena je iz rudnika mrkog uglja Bogovina, Srbija. Priprema polaznog materijala sastojala se u drobljenju, mlevenju i prosejavanju. Frakcija $< 2\mu\text{m}$, izdvojena je hidroseparacijom i korišćena za modifikaciju. Tako dobijena frakcija pogodnija je za modifikaciju polihidroksi katjonima pošto je, u odnosu na frakciju $< 75\mu\text{m}$, znatno bogatija smektitnom fazom [132]. Smektit, za razliku od pratećih minerala (kvarc, feldspat, itd.), podleže bubrenju i izmeni katjona pa je samim tim pogodan supstrat za modifikaciju polihidroksi katjonima.

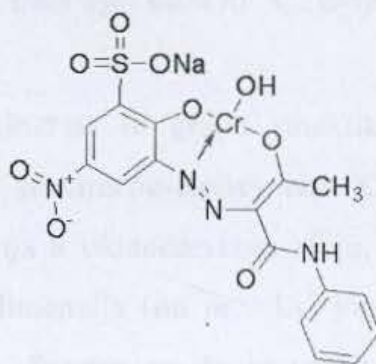
Za proveru adsorpcionih i katalitičkih svojstava modifikovanih smektita korišćene su sledeće boje i aromatična jedinjenja:

- Prehrambena azo boja tartrazin proizvođača Sigma-Aldrich, hemijske čistoće $\geq 85,0\%$ čija je hemijska formula data na slici 15.



Slika 15. Strukturna formula tartrazina

- Tekstilna azo boja – Acid Yellow 99 (AY 99), proizvođača Alfa-Aesar, hemijske čistoće $40,0\%$, čija je strukturna formula data na slici 16.



Slika 16. Strukturna formula boje Acid Yellow 99

- Otpadna voda poreklom iz lokalne fabrike tekstila, koja sadrži tekstilnu boju Everdirect black u nepoznatoj koncentraciji korišćena je za ispitivanje efikasnosti KOP procesa u slučaju realnih sistema.

Pored boja u eksperimentima katalitičke razgradnje i adsorpcije korišćeni su i toluen proizvođača Alfa-Aesar, hemijske čistoće $\geq 99,8\%$ i fenol proizvođača Lach-Ner, hemijske čistoće $99,0\%$.

Reagensi – NaCl, NaOH, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ hemijske čistoće 99% , proizvođača HeMOS, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ p.a. proizvođača Merck, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ p.a. proizvođača Kemika i HNO_3 65% p.a. proizvođača Zorka Pharma korišćeni su pri dobijanju Na-izmenjenog bentonita i u postupku pilarenja.

Pri katalitičkom testu korišćen je 35% rastvor H_2O_2 proizvođača Sigma Aldrich.

3.2. Metode karakterizacije

3.2.1 Rendgeno-difrakciona analiza praha (XRPD)

Strukturne karakteristike ispitivanih uzoraka određene su pomoću Phillips PW 1710 difraktometra, korišćenjem CuK_α zračenja ($\lambda=0,1541\text{nm}$) u opsegu $2\theta=5-60^\circ$, uz korak $0,02^\circ$ i vremensku konstantu od 1 s. Za potpuno definisanje bubrećih minerala iz grupe smektita (montmorijonita i bajdelita) i njihovog razdvajanja od ilita pripremljeni su orijentisani preparati. Orijetisani preparat predstavlja osušenu suspenziju na mikroskopskoj staklenoj pločici. Čestice smektita pri taloženju iz suspenzije se orijentišu bazalnom ravni ka površini stakla. Pripremaju se tri preparata, pri čemu jedan ostaje netretiran, drugi se 24 h zasićuje etilen-glikolom, a treći žari na 450°C . Orijetisani preparati se ispituju u opsegu $2\theta = 3-15^\circ$.

Za tačno određivanje vrste minerala iz grupe smektita i procenu udela pojedinih smektitnih minerala primenjuje se Greene-Kelley test. Ovaj test se bazira na osobini smektita sa viškom naelektrisanja u oktaedarskom sloju, kao što je montmorijonit, da posle zasićenja jonima malih dimenzija (na pr. Li^+ joni), i naknadnog žarenja, gubi svojstvo bubrenja [133, 134]. Smatra se da je uzrok tome migracija Li^+ jona ka

oktaedarskom sloju, pri čemu dolazi do kompenzacije naelektrisanja u njemu. Na taj način dolazi do ireverzibilnog spajanja TOT slojeva. Kod smektitnih minerala kod kojih višak naelektrisanja ne potiče iz oktaedarskih slojeva već je prevashodno koncentrisan u tetraedarskim slojevima (nontronit, saponit i bajdelit) svojstvo bubrenja se ne gubi nakon tretmana Li^+ jonima i naknadnog žarenja. Greene-Kelley test podrazumeva zasićenje uzorka rastvorom LiCl i žarenje na $300\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 12 h. Nakon toga se snima orijentisani preparat zasićen etilen-glikolom. Pomeraj d_{001} pika predstavlja potvrdu zadržavanja svojstva bubrenja. Relativne količine smektitnih minerala određuju se poređenjem odnosa površina ispod dobijenih pikova koji odgovaraju 001 refleksiji smektita.

3.2.2 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Morfologija polaznog smektita i izabranih AlFeM uzoraka određivana je pomoću digitalnog skenirajućeg elektronskog mikroskopa SEM JSM-6460LV JEOL.

3.2.3 Hemijska analiza

Hemijski sastav polaznog i modifikovanih uzoraka na bazi smektita određen je korišćenjem Spectroflame M optičkog emisionog spektrometra nemačke firme Spectro, sa induktivno spregnutom plazmom. Spektrometar je opremljen jednim monohromatorom i četiri polihromatora od kojih je jedan vakuumski, za talasne dužine ispod 200 nm. Kao generator plazme služio je RF generator frekvencije 27.12 MHz sa maksimalnom izlaznom snagom od 2.5 kW. Sadržaj Na^+ i K^+ u uzorcima određen je korišćenjem plamenog fotometra PFP7 firme Jenway.

Infracrveni (IC) spektri su snimani na Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometru u režimu transmisije. Snimanje je vršeno u oblasti $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Ispitivani uzorci su pripremani u obliku KBr tableta, mešanjem 200 mg KBr sa 2 mg uzorka.

Difuzno-refleksioni spektri u UV/Vis oblasti snimani su na Thermo Electron Nicolet Evolution 500 UV-VIS spektrofotometru. Spektri su snimani u opsegu od 250 do 850 nm. Obrada rezultata vršena je priloženim Chroma 2.0 softverom.

3.2.4 Određivanje kapaciteta katjonske izmene

Pomoću amonijum-acetatne metode [135] određen je katjonski kapacitet izmene (CEC). Za frakciju $<2\mu\text{m}$ CEC ima vrednost 76,5 mmol/100g gline, dok je za frakciju $<75\mu\text{m}$ vrednost CEC 63,3 mmol/100 g gline, što jasno ukazuje da se hidroseparacijom uklanjaju ne-smektitne primese iz polaznog materijala.

3.2.5 Mössbauer spektroskopija

U ovom radu je korišćen MS4 Mössbauer spektrometarski sistem koji se sastoji od W302 Rezonantnog Gamma-ray spektrometra sa dualnim višekanalnim skalerima, VT400 transduktora brzine i Kr/CO₂ gasnog proporcionalnog brojača sa Be prozorima. Korišćen je helijumski sistem za hlađenje zatvorenog ciklusa: Janis Research Co. Model CCS-850 kriostat, kompresor i postolje za redukovanje vibracija. Kao kontroler temperature je služio WTC102 *autotuning temperature controller* firme WEB Research Co. Sistem je opremljen i RVP rotacionom pumpom.

3.2.6 Termijske metode (TG i DTA)

Ispitivanja su vršena na aparatu SDT 2090 (TA Instrument), u struji vazduha, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min. Temperaturni interval ispitivanja bio je 25–1000 °C. Uređaj omogućava istovremeno termogravimetrijska merenja i diferencijalnu termijsku analizu.

3.2.7 Piknometarska metoda za određivanje stvarne gustine

Stvarna gustina svih uzoraka je određena standardnom piknometarskom metodom gde je kao piknometarska tečnost korišćen benzen. Dobijeni podaci su korišćeni kao relevantni u metodi 3.2.8.

3.2.8 Adsorpciono-desorpciona metoda

Teksturalna analiza uzoraka urađena je na osnovu snimljenih adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na -196 °C, korišćenjem sorptomata marke Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan. Ova metoda teksturalne analize obuhvata opseg prečnika pora od 0,3 do 100 nm [136]. Pre snimanja izoterma, svi uzorci su degazirani na pritisku od oko 10⁻¹ Pa, tokom 20 h, na temperaturi od 160 °C. Za obradu podataka iz adsorpciono-desorpcionih

izotermi azota korišćen je softver WinADP i određeni su sledeći parametri porozne strukture: specifična površina uzoraka, ukupna zapremina pora, zapremina mikropora i mezopora kao i raspodela zapremine pora po prečnicima pora u mezoporoznoj i mikroporoznoj oblasti.

Za određivanje specifične površine gasno adsorpcionom tehnikom korišćen je model monoslojne adsorpcije na čvrstoj površini. Priroda interakcije adsorbovanog gasa i površine je fizisorpcija. Brunauer, Emmett i Teller (1938) su dali metod za izračunavanje specifične površine iz linearnog dela izoterme tipa II u intervalu $0,05 < p/p_0 < 0,35$ a u nekim slučajevima samo do $p/p_0 = 0,1$.

Ukupna zapremina pora (V_p), određivana je po metodi Gurvitch-a [137, 138] iz adsorpcionih izotermi azota, na osnovu vrednosti zapremine azota na relativnom pritisku $p/p_0 = 0,98$ i gustine tečnog azota na $T = 77K$, koja iznosi $0,88 \text{ g/cm}^3$.

Ukupna zapremina mezopora određivana je iz integralnih krivih raspodele zapremine pora po prečnicima, po metodi Barrett, Joyner i Halenda (BJH metod) [139].

Mikropore ($d < 2\text{nm}$) su analizirane korišćenjem metoda Dubinin-Radushkevich [140] i Horwath-Kawazoe [141].

3.3. Analitičke metode u praćenju hemijskih reakcija

3.3.1 UV/Vis spektrofotometrija

UV – VIS spektrofotometrijskim postupkom određene su koncentracije tekstilnih boja pre i nakon KOP reakcije. Korišćeni aparat je Thermo Electron Nicolet Evolution 500 koji je povezan sa računarom uz upotrebu softvera VisionPro™ 3.00 kojim je omogućeno zadavanje parametara snimanja spektara, kao i neposredno praćenje promene apsorbance sa talasnom dužinom, akvizicija, čuvanje i obrada rezultata merenja. Brzina skena je podešena na 120 nm min^{-1} .

Za praćenje promene koncentracije tartrazina korišćen je njegov karakteristični apsorpcioni pik na $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$. Za ispitivanje obezbojenja rastvora boje Acid Yellow 99 odabran je karakteristični apsorpcioni pik na $\lambda_{\text{max}} = 451 \text{ nm}$. Spektri ispitanih boja prikazane su u poglavljima 4.2.1.1 i 4.2.1.2.

3.3.2 Gasna hromatografija – plamena plazma

Shimadzu GC-9A gasni hromatograf opremljen Supelco SPB-1, 30 m × 0.25 mm kapilarnom kolonom i plameno-jonizacionim detektorom, korišćen je za praćenje promene koncentracije toluena i fenola koji ne pokazuju adsorpciju u opsegu talasnih dužina koje odgovaraju vidljivoj oblasti. Količina jednaka $2 \times 10^{-6} \text{ dm}^{-3}$ supernatanta dobijenog centrifugiranjem materijala uzorkovanih u prethodno utvrđenim intervalima vremena unošena je u injektorski blok gasnog hromatografa. Hromatografska analiza je vršena pri izotermalnim uslovima na 110 °C. Temperatura injektora i detektora je 140 °C. Kao noseći gas je korišćen helijum uz protok od $1,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ uz „split“ 1:100. Pri ovim uslovima retenciono vreme za toluen bilo je 1,87 min, a za fenol 1,98 min. Površina pika je uzeta kao merilo koncentracije odgovarajuće detektovane vrste. Površina pika dobijena snimanjem početnih rastvora toluena ili fenola uzeta je kao referentna i u odnosu na nju se pratilo smanjenje koncentracije tih vrsta tokom KOP reakcije ili adsorpcije.

3.3.3 TOC (Total Organic Carbon) analiza – analiza ukupnog organskog ugljenika

Promena ukupnog sadržaja ugljenika u organskim jedinjenjima (Total Organic Carbon ili skraćeno TOC) praćena je tokom vremena odvijanja reakcija katalitičke razgradnje korišćenjem Shimadzu TOC 5050. Merenja TOC vrednosti vršena su kod svakog uzorkovanja tokom KOP reakcija.

3.3.4 Tečno-masena hromatografija (LC/MS)

LC/MS analize su rađene na masenom spektrometru 6210 Time-of-Flight LC-MS system (Agilent Technologies). Uzorci su u rastvoru u struji mobilne faze (0,2 % mravlja kiselina u vodi-acetonitril=50:50) protoka $0,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ u maseni spektrometar unošeni pomoću Agilent Technologies 1200 Series HPLC instrumenta (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) sa binarnom pumpom, autosemplerom, kolonskim kompartmentom (sa ZDV ćelijom umesto kolone) i DAD detektorom.

Maseni spektri su snimani u pozitivnom modu u sledećim uslovima: napon kapilare 4000 V, temperatura gasa 350 °C, protok gasa za sušenje $12 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, pritisak nebulajzera 45 psig, napon fragmentora 140 V, opseg masa 100–1500 m/z.

Za sakupljanje i obradu podataka korišćen je MassHunter Workstation software.

3.3.5 ICP-OES Indukciono kuplovana plazma

Izluživanje ugrađenih vrsta iz modifikovanih materijala ispitano je na ranije pomenutom spektrometru *Spectroflame M* firme *Spectro*, sa induktivno spregnutom plazmom kao spektrohemijskim izvorom. Analizirani su supernatanti dobijeni centrifugiranjem uzoraka nakon 24h odvijanja KOP reakcija.

3.4. Sinteza

3.4.1. Natrijumska izmena

Na-izmenjen smektitni materijal dobijen je mešanjem uzorka frakcije polaznog materijala sa česticama čije se dimenzije manje od 2 μm (nazvanog polazni uzorak i obeleženog kao PU), sa 1M rastvorom NaCl u toku 24 h [142]. Nakon toga, suspenzija je procedena kroz Bihnerov levak, a filtracioni kolač ispiran destilovanom vodom do negativne reakcije na Cl⁻. Test na hloride je urađen pomoću 0.1 M rastvora AgNO₃. Ovaj uzorak je označen kao NaIz.

3.4.2 Modifikacija polihidroksi katjonima

Modifikacija polihidroksi katjonima je izvršena prema poznatoj proceduri [143] koja je primenjivana za dobijanje ovih materijala. U slučaju modifikacije polihidroksi katjonima koji se dobijaju pripremom rastvora koji pored Al³⁺ sadrže i druge prateće katjone primenjena je odgovarajuća varijanta gore pomenute procedure [15, 82]. Polazni koraci u ovoj proceduri jesu bubrenje i izmena Na⁺ jona u međulamelarnom sloju smektita vrstama kojima se vrši modifikacija (u ovom slučaju Al³⁺ i Meⁿ⁺ polihidroksi katjoni, gde je Meⁿ⁺=Fe³⁺, Cu²⁺ ili Co²⁺). Sastav rastvora za modifikaciju podešen je tako da je molski odnos OH⁻/(Al³⁺+Meⁿ⁺)=2,0. Ta vrednost molskog odnosa OH⁻/Meⁿ⁺ je izabrana zbog toga što je u opsegu njegovih vrednosti od 1,8–2,4 Keggin jon dominantna vrsta u rastvoru za modifikaciju. Iznad najveće vrednosti ovog opsega Keggin jon pokazuje tendenciju aglomeracije, pa čak i polimerizacije [144]. Pored toga, kod vrednosti ovog odnosa od 2,0 međuravansko rastojanje d₀₀₁ dobijenih modifikovanih smektita ima najveće vrednosti [145]. Odnos katjona metala prema NaIz.bio je 10 mmol Meⁿ⁺/g. U

slučaju Fe^{3+} kao vrste koja prati Al^{3+} molski odnos $\text{Fe}^{3+}/(\text{Al}^{3+}+\text{Fe}^{3+})$ izražen u procentima bio je 1, 5, 10, 15 i 20 % a odgovarajući uzorci su istim redom označeni kao AlFe1M, AlFe5M, AlFe10M, AlFe15M i AlFe20M. Formiranje rastvora za modifikaciju podrazumevalo je postepeno ukapavanje rastvora NaOH peristaltičkom pumpom u rastvor Al^{3+} i Me^{n+} jona koji je bio na temperaturi od 60 °C. Nakon što je celokupna količina NaOH ukapana vršeno je neprestano mešanje rastvora za modifikaciju tokom 3 h na 60 °C, a zatim i na sobnoj temperaturi tokom noći. U sledećem koraku rastvor za modifikaciju je dodavan ukapavanjem peristaltičkom pumpom u suspenziju NaIz uz energično mešanje na temperaturi od 80 °C. Nakon što je dodat celokupan rastvor, mešanje je nastavljeno na istoj temperaturi još 3 h, a zatim tokom noći na sobnoj temperaturi. Suspenzija je potom filtrirana kroz filter papir korišćenjem Bihnerovog levka i ispirana destilovanom vodom na 70 °C do potpunog uklanjanja NO_3^- jona (potvrđeno spektrofotometrijskom analizom filtrata). Uzorak je zatim sušen na 110 °C tokom noći. Na uzorcima AlFe10M je ispitan uticaj dve ekstremne temperature žarenja koje se pominju u literaturi [143]. Termička obrada u režimu 1 podrazumevala je zagrevanje od 1°/min do 300 °C, uz zadržavanje na $t=120$ °C u trajanju od 30 min. Uzorak je žaren na najvišoj temperaturi tokom 2 h a zatim postepenog hlađen do sobne temperature. Tako dobijen modifikovani materijal označen je kao AlFe10M-1. Režim 2 je podrazumevao jednaku brzinu zagrevanja kao i režim 1, s tim što je najviša postignuta temperatura bila 500 °C i zadržavanje na njoj 8 h, a dobijeni materijal je označen kao AlFe10M-2.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata XR difrakcije i fizisorpcije azota za ova dva uzorka usvojen je režim 1 koji je primenjen na sve ostale sintetisane uzorke.

Isti postupak modifikacije primenjivan je u sintezi modifikovanih materijala u kojima su kao vrste koje prate Al^{3+} korišćeni Cu^{2+} i Co^{2+} . U svim tim slučajevima $100 \times [\text{Me}^{n+}/(\text{Al}^{3+} + \text{Me}^{n+})]$ je bio 10%. Dobijeni uzorci su označeni kao AlCu10M i AlCo10M.

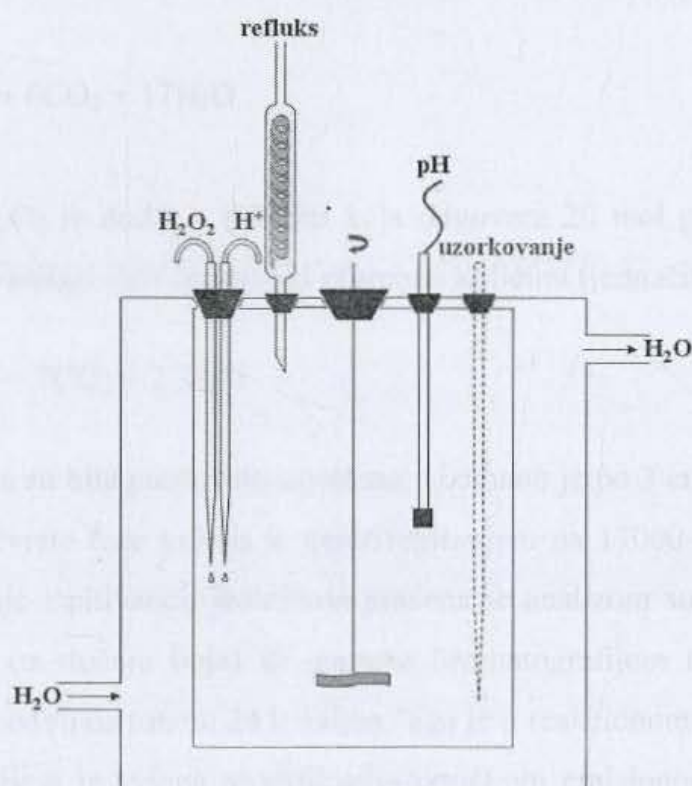
3.4.3. Dobijanje elektroda na bazi materijala bogatog smektitom

Kako bi bili korišćeni kao elektrodni materijali polazni i modifikovani uzorci su prethodno prilagođeni ovoj vrsti primene. Uzorci su homogeno dispergovani u 5% rastvoru Nafiona u izopropil alkoholu u vodi uz dodatak 10% ugljenika (carbon black

Vulcan XC72 od Cabot Corp). Homogenizacija je vršena korišćenjem ultrazvučnog kupatila. Ugljenik je dodavan da bi se poboljšala elektronska provodljivost uzoraka. Ista količina suspenzije (10 μ l) koja sadrži ispitivani modifikovan uzorak je nanošena na površinu rotacione disk elektrode od staklastog ugljenika. Nakon uklanjanja disperzionog sredstva isparavanjem, čestice modifikovanog materijala su bile uniformno raspoređene u obliku tankog sloja na površini staklastog ugljenika. Prikazani način dobijanja elektroda koje sadrže materijale u obliku praha, a primenjuju se u elektrohemijskim istraživanjima, analogan je načinu pripreme objavljenom u literaturi za druge materijale [146].

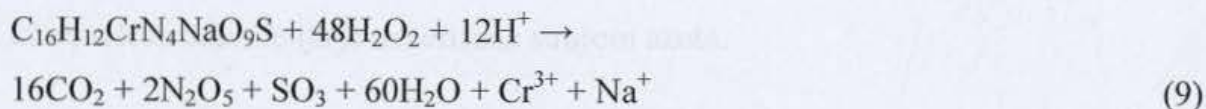
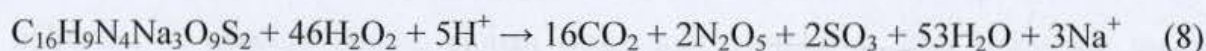
3.5. Katalitički test

Katalitički test je vršen pri konstantnoj temperaturi korišćenjem termostata sa cirkulacijom tečnosti za termostatiranje (Julabo MC 4). Mešanje je ostvareno magnetnom mešalicom. Opšti izgled reakcionog suda prikazan je shematski na slici 17.



Slika 17. Shematski prikaz reaktora korišćenog za KOP reakcije

Zapremina ispitivanih rastvora u svim eksperimentima bila je $v=100 \text{ cm}^3$, masa katalizatora $m_{kat}=500 \text{ mg}$. Početna koncentracija rastvora ispitivanih boja bila je 50 mg dm^{-3} . Za početnu koncentraciju toluena odabrana je vrednost od $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, dok je početna koncentracija fenola bila $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Dodavanje 35% rastvora H_2O_2 u reakcionu sud posmatrano je kao početni momenat KOP reakcije. U slučaju svih organskih zagađivača osim toluena zapremina dodatog H_2O_2 bila je 1 cm^3 što na osnovu stehiometrije prikazane sledećim reakcijama daleko prevazilazi količinu potrebnu za potpunu oksidaciju ovih jedinjenja do H_2O i CO_2 . Reakcija 8 odnosi se na tartrazin, reakcija 9 na Acid Yellow 99, a reakcija 10 na fenol.



U slučaju toluena H_2O_2 je dodat u količini koja odgovara 20 mol peroksida na 1 mol toluena što malo prevazilazi stehiometrijski potrebnu količinu (jednačina 11).



Vremena uzorkovanja su bila prethodno utvrđena. Uzimano je po 3 cm^3 reakcione smeše a odvajanje tečne i čvrste faze vršeno je centrifugiranjem na 17000 rpm tokom 5 min. Promena koncentracije ispitivanog jedinjenja praćena je analizom supernatanta UV/Vis spektrofotometrijom (u slučaju boja) ili gasnom hromatografijom (u slučaju fenola i toluena). Reakcija se odvijala tokom 24 h nakon čega je u reakcionom rastvoru ispitivano prisustvo katjona kojima je vršena modifikacija optičkom emisijom spektrometrijom kako bi se utvrdilo da li dolazi do njihovog izluživanja iz korišćenog katalizatora. Nakon KOP reakcije celokupna količina katalizatora bi bila odvojena i ispirana pri istim uslovima temperature i mešanja odgovarajućom količinom destilovane vode. Na taj način

je na katalizatoru ispitivano eventualno prisustvo molekula organskih zagađivača u adsorbovanom stanju.

Radi ispitivanja doprinosa smanjenju koncentracije organskih zagađivača tokom KOP reakcije pri istim uslovima je vršen i uporedni test razlaganja ispitivanih organskih jedinjenja dejstvom samo H_2O_2 , kao i adsorpcije bez prisustva H_2O_2 .

3.6 Elektrokatalitički test

Za elektrohemijska merenja korišćen je uređaj 757 VA Computrace Metrohm. Korišćena je troelektrodna elektrohemijska ćelija. Kao radna elektroda korišćen je disk od staklastog ugljenika sa nanetim tankim slojem ispitivanih uzoraka na bazi prirodnog materijala bogatog smektitom. Ag/AgCl elektroda je služila kao referentna, a platinska folija kao kontraelektroda. Ćelija je deaerisana strujom azota.



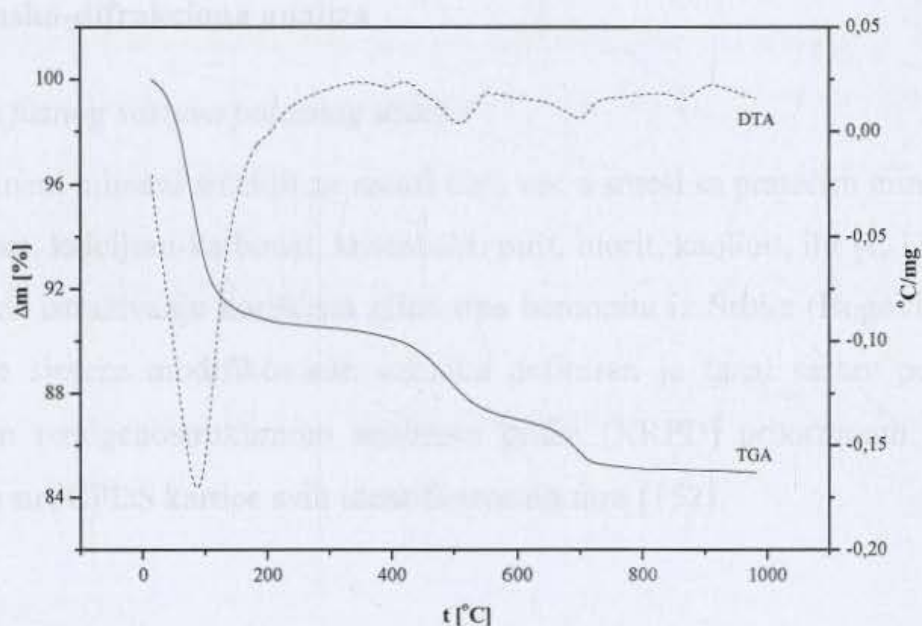
Slika 18. TG i DTA dijagrami uzoraka

4. Rezultati i diskusija

4.1 Karakterizacija uzoraka

4.1.1 Termička svojstva polaznog uzorka

Polazna glina tipa bentonita bogata smektitom sa prečnikom čestica manjim od 75 μm nakon sušenja na vazduhu je u prethodnim istraživanjima [136] ispitana termijskim metodama analize u struji vazduha. Rezultati koji su dobijeni u tim istraživanjima upotrebljeni su u ovom radu kako bi se procenili temperaturski opsezi u kojima se može izvoditi modifikacija smektita u polaznom materijalu a da pri tome ne dođe do termički izazvanih promena u njegovoj strukturi. Na slici 18 dati su TG i DTA dijagrami polaznog uzorka dobijenim pri brzini zagrevanja od $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Slika 18. TG i DTA dijagrami polaznog uzorka

Na TG dijagramu uzorka uočava se višestepeni gubitak mase. U početnoj fazi dolazi do gubitka mase koji potiče od izdvajanja hidratizane vode [8, 147, 148]. TG kriva ima najveći pad na temperaturama od 80-100 $^{\circ}\text{C}$. Pri temperaturama od 140-400 $^{\circ}\text{C}$ kriva ima plato, što ukazuje na termičku postojanost materijala u ovom temperaturnom intervalu. Drugi interval u kome dolazi do značajnijeg gubitka mase potiče od izdvajanja strukturno vezane vode u

intervalu 400–550 °C. Takođe se uočava i manji pad mase u oblasti 650–720 °C koji potiče od razgradnje kalcijum-karbonata i oslobađanja CO₂.

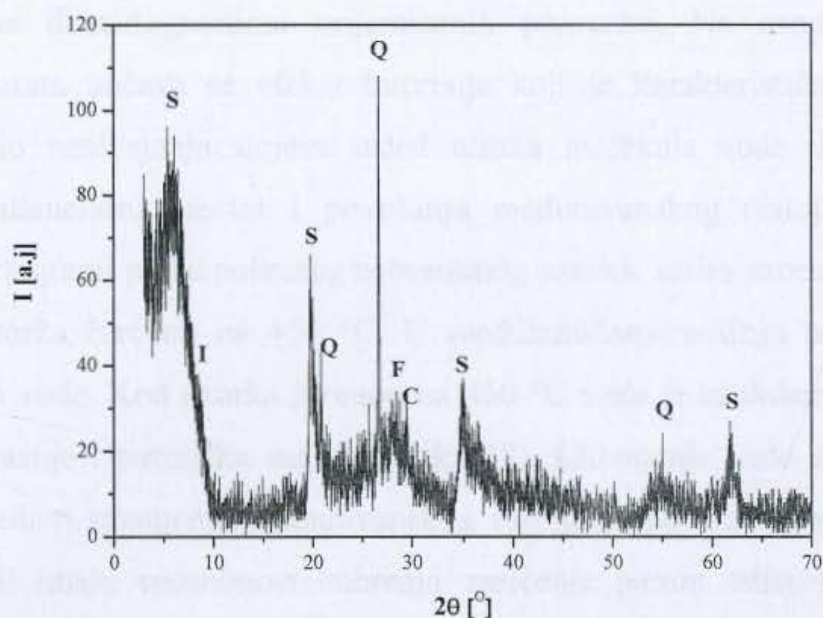
Za sve navedene promene na TG krivoj uočeni su odgovarajući endotermni pikovi u DTA. Promene na DTA krivoj na temperaturama većim od 900 °C objašnjene su rezultatima XRPD analize uzoraka. Kod uzorka koji je termički obrađen na 1000 °C su identifikovane sledeće faze: struktura nalik kristobalitu, kvarc, feldspat i hematit, dok su kod termički netretiranih uzoraka kao i kod onih tretiranih na 550 °C identifikovani smektit, kvarc i ilit. Refleksije koje potiču od smektita i ilita na difraktogramu uzorka koji je termički obrađen na 1000 °C nisu uočene, što znači da je došlo do termičke dekompozicije smektita i njegove transformacije u strukturu nalik kristobalitu [8, 149].

Na osnovu ovih rezultata bilo je moguće definisati režime žarenja za koje se može tvrditi da neće dovesti do narušavanja smektitne strukture.

4.1.2. Rendgensko-difrakciona analiza

4.1.2.1 Analiza faznog sastava polaznog uzorka

U prirodi se glineni mineral smektit ne nalazi čist, već u smeši sa pratećim mineralima kao što je kvarc, feldspat, kalcijum-karbonat, kristobalit, pirit, hlorit, kaolinit, ilit [1, 133, 150, 151]. U ovom radu je za istraživanje korišćena glina tipa bentonita iz Srbije (Bogovina) bogata Ca-smektitom. Pre sinteze modifikovanih uzoraka definisan je fazni sastav polaznog uzorka frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$ rendgenostrukturnom analizom praha (XRPD) prikazanom na slici 19. U prilogu 1. Date su JCPDS kartice svih identifikovanih faza [152].



Slika 19. XRP difraktogram polaznog uzorka, frakcije < 2 μm :

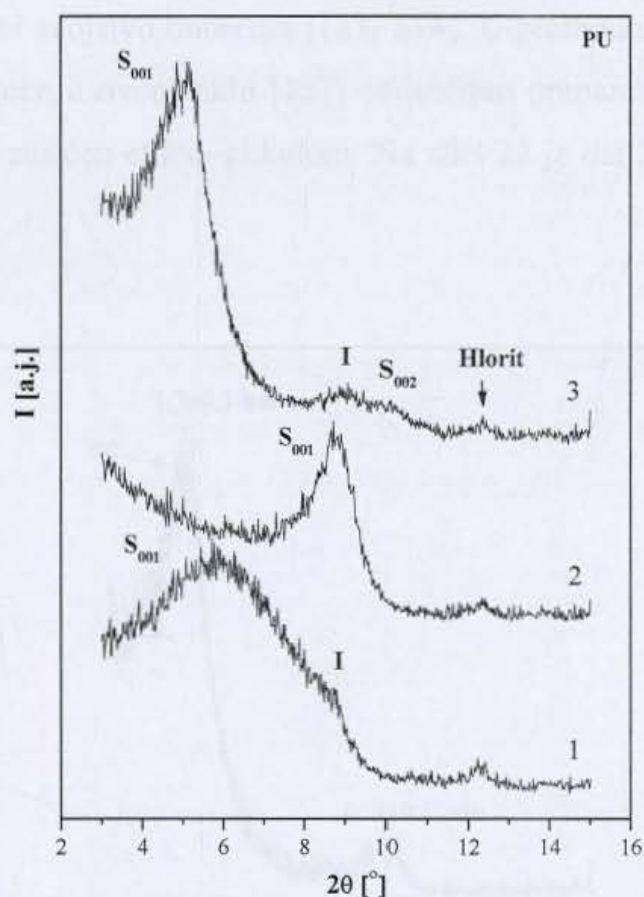
S – smektit, Q – kvarc, F – feldspat i C – kalcit

Prikazan difraktogram ukazuje da se u uzorku nalazi više kristalnih faza različitog stepena kristaliničnosti. Na difraktogramu se mogu uočiti refleksije karakteristične za smektit ($5,9^\circ$ 2θ ; $19,9^\circ$ 2θ i $35,0^\circ$ 2θ) i kvarc ($20,9^\circ$ 2θ i $26,7^\circ$ 2θ), koji nije odstranjen u prethodnoj pripremi uzorka koja je podrazumevala i odvajanje čestica sa prečnikom većim od 2 μm . Uočljivo je prisustvo manjih količina kalcita (CaCO_3) na $29,5^\circ$ 2θ . Uočava se i prisustvo manje izražene refleksije koja odgovara feldspatu (KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ i/ili $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) na $27,9^\circ$ 2θ što je u skladu sa prethodno iznetim činjenicama o sastavu bentonitnih glina [152–155] gde je utvrđeno da ovde uočeni minerali u ovim materijalima prate smektit. Rame na (001) piku smektita koje potiče od ilita jasnije je identifikovano analizom difraktograma orijentisanih preparata (Slika 20).

S obzirom na položaj 060 refleksije smektita na $2\theta=61,76^\circ$, odnosno odgovarajuće međuravansko rastojanje od 0,150 nm, može se zaključiti da je u pitanju dioktaedarski smektit [133]. Razlika između difraktograma dioktaedarskih i trioktaedarskih smektita je upravo u tome što d_{060} za dioktaedarske smektite u rasponu od 0,149 nm do 0,150 nm, dok se za trioktaedarske smektite taj raspon kreće od 0,152 nm do 0,154 nm.

Da bi se potvrdilo prisustvo smektita koji se od drugih glinenih minerala razlikuje po tome što bubri, urađeni su orijentisani preparati polaznog uzorka [133, 156]. Orijetisani preparat predstavlja osušenu suspenziju na mikroskopskoj staklenoj pločici. Minerali sa slojevitom strukturom (Slika 2) u toku pripreme preparata se orijentišu tako da spontano zauzimaju

orijentaciju koja za posledicu ima višestruko pojačavanje refleksija. Zbog toga se ovi minerali bolje uočavaju na difraktogramima orijentisanih preparata. Na osnovu difraktograma orijentisanih preparata uočava se efekat bubrenja koji je karakterističan za smektit. Pri bubrenju dolazi do razdvajanja slojeva usled ulaska molekula vode ili drugih polarnih molekula u međulamelarni prostor i povećanja međuravanskog rastojanja. U tu svrhu snimljeni su difraktogrami praha polaznog netretiranog uzorka, zatim uzorka zasićenog parom etilen-glikola i uzorka žarenog na 450 °C. U međulamelarnom sloju netretiranog uzorka nalaze se molekuli vode. Kod uzorka žarenog na 450 °C voda iz međulamelarnog sloja biva uklonjena što pokazuje i termijska analiza (Slika 18). Uklanjanje vode iz međulamelarnog sloja ima za posledicu smanjenje međuravanskog rastojanja koje odgovara (001) ravnima. Kod minerala koji imaju sposobnost bubrenja zasićenje parom etilen-glikola dovodi do povećanja međuravanskog rastojanja usled toga što veći i polarniji molekuli etilen-glikola u kojima postoje tri -OH grupe zamenjuje molekule vode u međulamelarnom prostoru. Difraktogrami orijentisanih preparata polaznog uzorka prikazani su na slici 20.

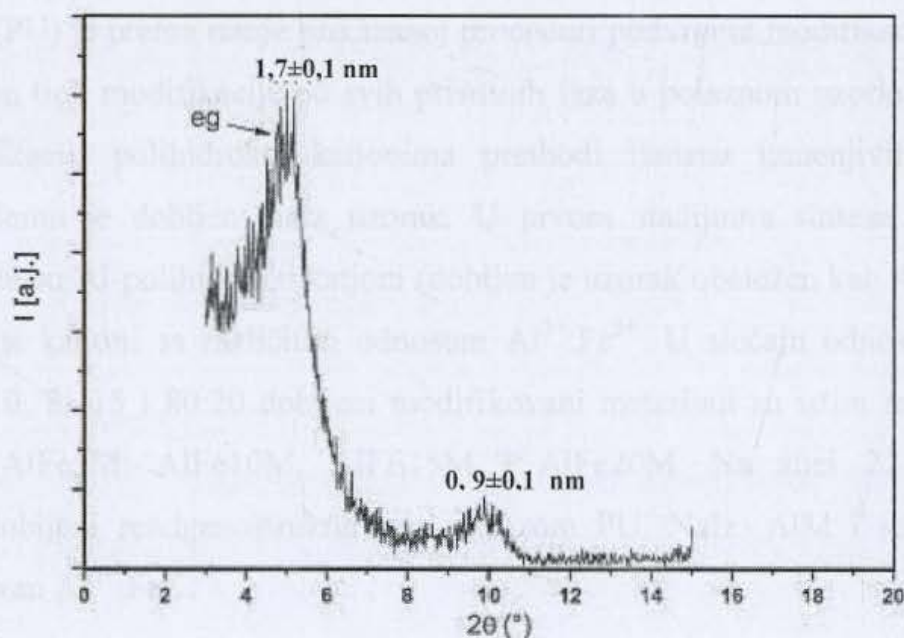


Slika 20. Difraktogrami orijentisanih preparata polaznog uzorka:

1 – netretiran, 2 – zasićen etilen-glikolom i 3 – žaren

Na difraktogramima orijentisanih uzoraka uočava se, pored već identifikovanih faza i diskretna refleksija hlorita opšte formule $(\text{Fe, Mg, Al})_6(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ na oko $12,5^\circ 2\theta$, kao i refleksija slabog intenziteta koja potiče od ilita $((\text{K, H}_3\text{O})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O, OH})_2)$ na $8,9^\circ 2\theta$. Kod netretiranog polaznog uzorka međulamelarni sloj je ispunjen molekulima vode pa međuravansko rastojanje za (001) refleksiju iznosi 1,51 nm. Pri zasićenju polaznog uzorka dolazi do zamene molekula vode većim molekulima etilen-glikola. To dovodi do bubrenja smektita što se manifestuje kao povećanje d_{001} međuravanskog rastojanja koje za ovaj uzorak iznosi 1,73 nm. Kod polaznog uzorka koji je žaren na 450°C dolazi do smanjenja d_{001} međuravanskog rastojanja usled uklanjanja molekula vode iz međulamelarnog prostora. U ovom slučaju dolazi do (001) refleksije vezane za smektit koja odgovara d_{001} vrednosti od 1,01 nm što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [133].

Za određivanje vrste minerala iz grupe smektita i procenu udela pojedinih smektitnih minerala primenjuje se Greene-Kelley test koji je ranije opisan u Eksperimentalnom delu. Ovaj test se bazira na osobini smektita kod koga se izomorfna zamena dominantno dešava u oktaedarskom sloju, kao što je montmorijonit, da posle zasićenja jonima malih dimenzija (na pr. Li^+ joni), i naknadnog žarenja, gubi svojstvo bubrenja [133, 134]. U prethodnim ispitivanjima polaznog materijala koji je korišćen u ovom radu [157] orijentisan preparat prethodno tretiran LiCl i žaren na 300°C bio je zasićen etilen-glikolom. Na slici 21 je dat XRP difraktogram dobijen za tako tretiran uzorak.

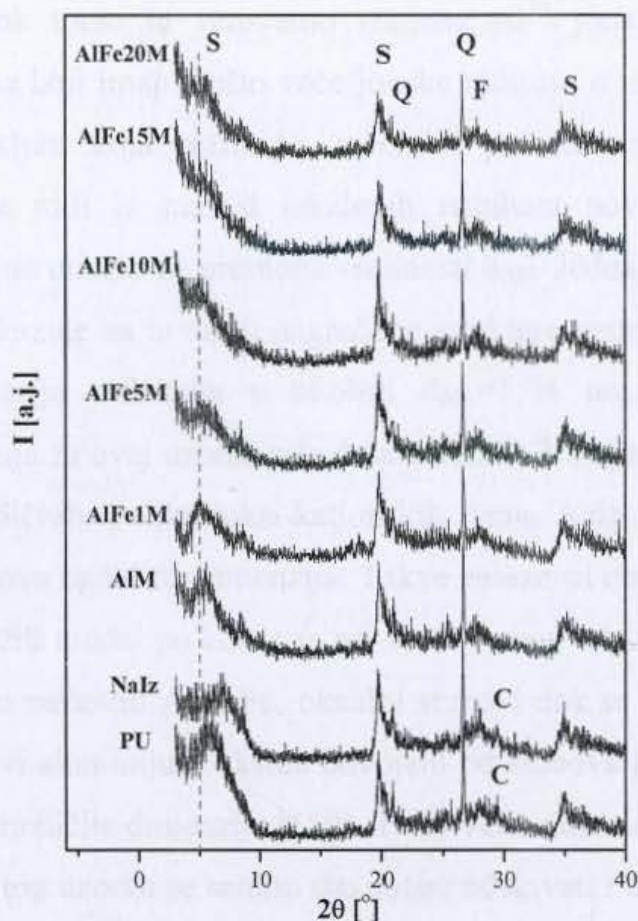


Slika 21. XRP difraktogram polaznog uzorka koji je tretiran LiCl, zagrevan na 300°C , orijentisani i zasićen etilen-glikolom

Na difraktogramu orijentisanog preparata uzorka nakon Greene-Kelley testa i zasićenja etilen-glikolom (Slika 21) uočene su dve refleksije čiji položaji odgovaraju d_{001} vrednostima od približno 1,7 i 0,9 nm. Ovaj podatak ukazuje na to da je primenom Greene-Kelley testa potvrđeno prisustvo dva minerala iz grupe smektita. Prvi pik odgovara mineralu kod koga manjak pozitivnog naelektrisanja koje je potrebno kompenzovati dominantno potiče iz tetraedarskih slojeva (nontronit, saponit i bajdelit). Hemijska analiza uzorka isključuje nontronit koji ima visok sadržaj gvožđa koje je u oktaedarskim slojevima dominantno u odnosu na aluminijum (Tabela 2). Saponit je trioktaedarski smektit i ima visok sadržaj magnezijuma, tako da identifikovana refleksija ne može poticati ni od njega (Tabela 2). Sva ova razmatranja dovode do zaključka da je dominantna smektitna faza u ispitivanom bentonitu bajdelit [1, 8]. Drugi pik odgovara montmorijonitu koji je nakon zasićenja Li^+ jonima i žarenja izgubio svojstvo bubrenja. U ovom slučaju verovatno dolazi do migracije Li^+ jona u oktaedarski sloj i do ireverzibilnog spajanja TOT slojeva [133, 134] usled čega d_{001} međuravansko rastojanje pada na 0,9 nm. Posledica toga je i gubitak svojstva bubrenja. Relativne količine smektitnih minerala su određene odnosom površina dobijenih pikova i dobijeno je da smektitna faza u polaznom materijalu sadrži približno 10% montmorijonita i 90% bajdelita.

4.1.2.2 Rendgeno-strukturna analiza Al i AlFe modifikovanih uzoraka

Polazni uzorak (PU) je prema ranije prikazanoj proceduri podvrgnut modifikaciji polihidroksi katjonima. Ovom tipu modifikacije od svih prisutnih faza u polaznom uzorku podleže samo smektit. Modifikaciji polihidroksi katjonima prethodi izmena izmenjivih katjona Na^+ katjonima pri čemu je dobijen NaIz uzorak. U prvom stadijumu sinteza modifikovanih uzoraka korišćeni su Al-polihidroksi katjoni (dobijen je uzorak obeležen kao AlM) i mešoviti AlFe-polihidroksi katjoni sa različitim odnosom $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$. U slučaju odnosa $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$ od 99:1, 95:5, 90:10, 85:15 i 80:20 dobijeni modifikovani materijali su istim redom obeleženi kao AlFe1M, AlFe5M, AlFe10M, AlFe15M i AlFe20M. Na slici 22 su upoređeni difraktogrami dobijeni rendgenostrukturnom analizom PU, NaIz, AlM i serije AlFeM sa različitim odnosom $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$.



Slika 22. Difraktogrami polaznih materijala i AlFe modifikovanih uzoraka:

(PU – polazni, NaIz – natrijumski izmenjeni, AIM – Al modifikovani i AlFe1–20M – modifikovani uzorci uz $100 \times \text{Fe}^{3+} / \text{Al}^{3+} : \text{Fe}^{3+} = 1-20\%$)

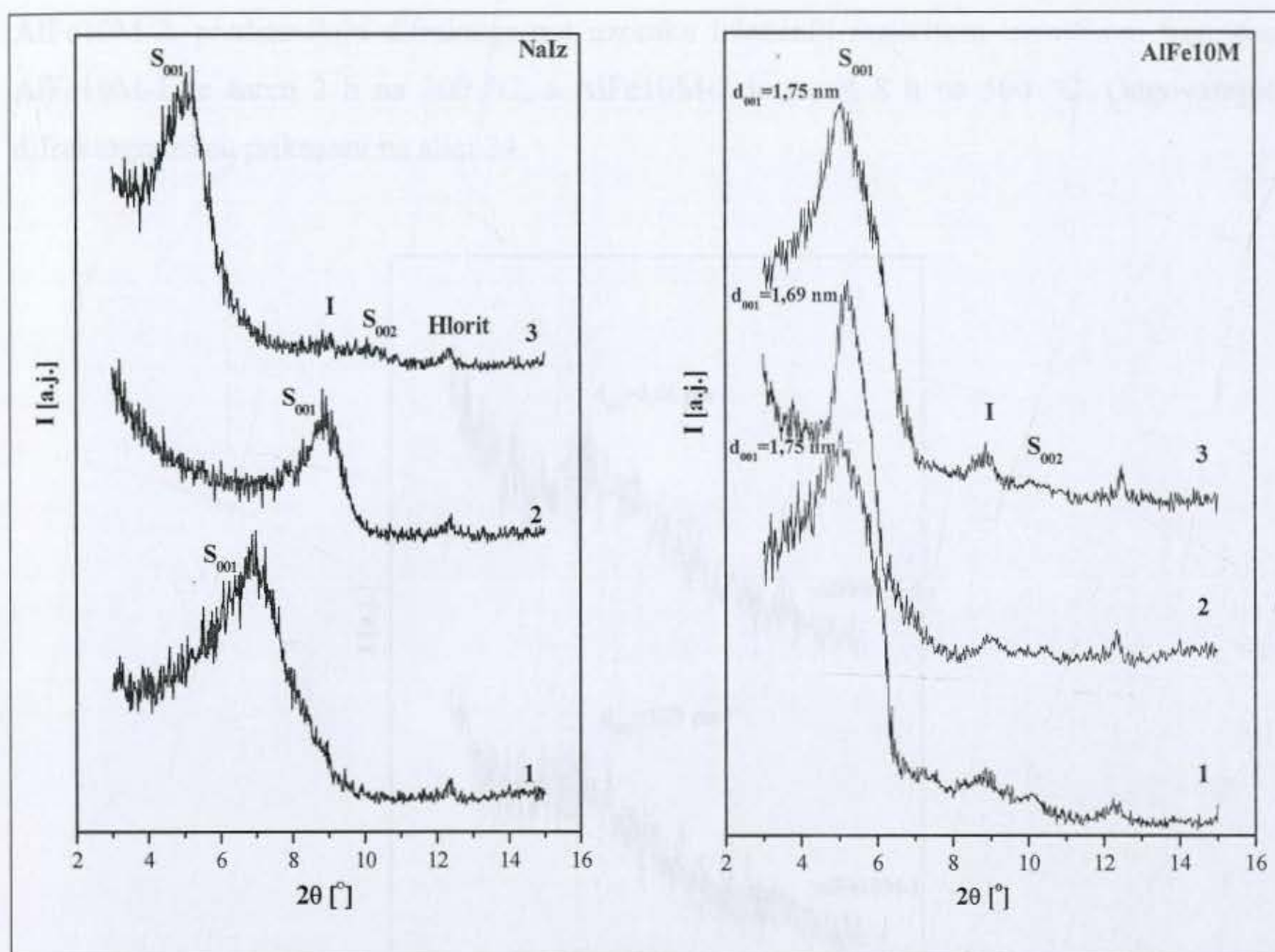
Prikazani difraktogrami pokazuju da modifikacija polaznog uzorka dovodi do promena u strukturi smektita, da kvarc ostaje nepromenjen a da je kod polaznog i natrijumski izmenjenog uzorka, uočljivo prisustvo manjih količina kalcita. Kalcit tokom modifikacije nestaje, pošto ona podrazumeva podešavanje pH rastvora za modifikaciju na 3,8 do 4,0. Pri ovoj pH vrednosti dolazi do njegovog rastvaranja [133, 152, 153–155].

Izračunata d_{001} međuravanska rastojanja pokazuju smanjenje pri natrijumskoj izmeni sa 1,51 nm na 1,28 nm usled zamene Ca^{2+} jona jonima natrijuma, čija je hidrataciona sfera manja. To znači da su Na^+ joni dodati u višku istisnuli Ca^{2+} jone iz međulamelnog sloja smektita.

Modifikacijom se d_{001} međuravansko rastojanje povećava u zavisnosti od polihidroksi katjona kojima je ona vršena, pa ono postaje 1,72 nm nakon modifikacije Al-polihidroksi katjonima. Ovo ukazuje na to da je došlo do zamene Na^+ jona u međulamelnom sloju znatno većim polihidroksi katjonima usled čega dolazi do značajnog povećanja međuravanskog rastojanja. Kod uzoraka AlFe1–AlFe15M koji nastaju uključivanjem Fe^{3+} jona u rastvor korišćen pri

modifikaciji ono dostiže 1,74–1,75 nm (Tabela 7), što predstavlja neznatno povećanje u odnosu na AlM. Uzrok tome je verovatno zamena Al^{3+} jona u nagrađenim oksidnim strukturama Fe^{3+} jonima koji imaju nešto veće jonske radijuse u istom okruženju što dovodi do dilatacije tih struktura koja rezultuje uočenom promenom u d_{001} međuravanskom rastojanju. Kao što se vidi iz napred izloženih rezultata povećanje udela gvožđa pri modifikaciji nije značajno uticalo na promenu vrednosti d_{001} . Jednakost ovih rastojanja unutar serije AlFe1–AlFe15 ukazuje na to da su nagrađene strukture verovatno istog tipa. U slučaju AlFe20M javlja se serija refleksija u okolini $d_{001}=1,74$ nm pa zbog toga vrednost međuravanskog rastojanja za ovaj uzorak nije data u Tabeli 7. Pojava serije refleksija ukazuje na prisustvo više različitih polihidroksi-katjonskih vrsta koje međusobno konkurišu u stvaranju oksidnih stubova različitih dimenzija. Takve nalaze su objavili i Bergaya i saradnici [7, 158]. Oni su predložili model po kome se pri vrednostima odnosa $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}+\text{Al}^{3+}$ manjim od 26 mas. % formiraju mešoviti $\text{Al}_{13-x}\text{Fe}_x$ oksidni stubovi dok se pri većim udelima gvožđa obrazuju zasebni stubovi aluminijum oksida odvojeni od stubova gvožđe oksida koji jedni u odnosu na druge imaju različite dimenzije [159]. To se verovatno dešava i u ovom slučaju kod uzorka AlFe20M. Kod tog uzorka se samim tim mogu očekivati i drugačije osobine u odnosu na ostale ovde dobijene AlFeM materijale.

Gubitak svojstva bubrenja modifikovanog materijala u odnosu na polazni jedan je od dokaza uspešne modifikacije koja podrazumeva fiksiranje susednih TOT slojeva smektita ugrađenim oksidnim strukturama. Usled toga NaIz uzorak zadržava moć bubrenja, dok se kod modifikovanih uzoraka ona gubi. Na slici 23 prikazani su difraktogrami orijentisanih preparata NaIz (a) i AlFe10M uzorka (b). AlFe10M je odabran kao reprezentativan primer za sve modifikovane uzorke.



Slika 23. Difraktogrami orijentisanih preparata uzorka: a) Na-B i b) AlFe10M

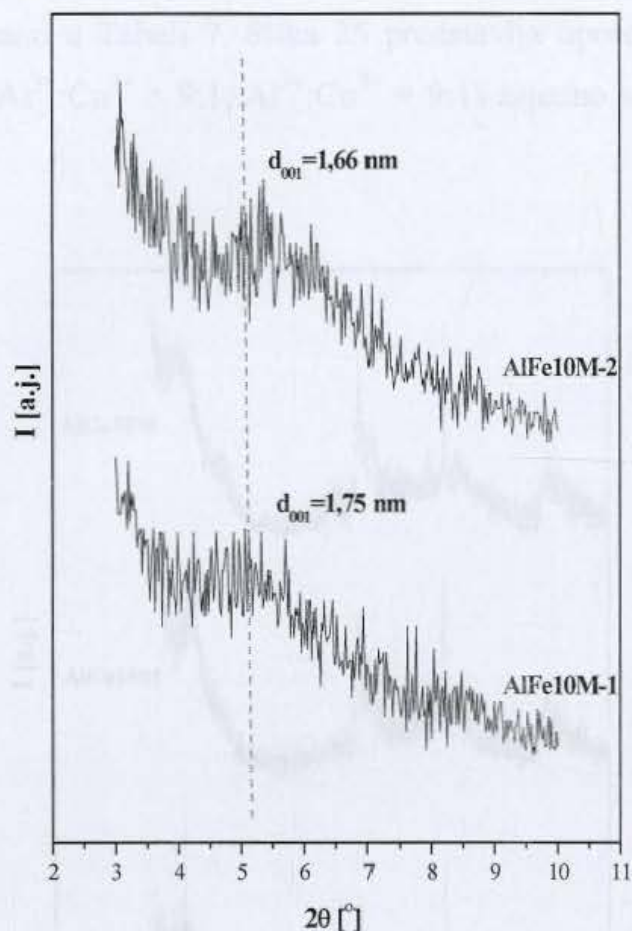
(1 – netretiran, 2 – zasićen etilen-glikolom i 3 – žaren)

Smanjenje međuravanskog rastojanja pri žarenju javlja se u slučaju NaIz uzorka kod koga se d_{001} smanjuje sa 1,28 nm na 1,01 nm. To smanjenje se pripisuje uklanjanju molekula vode iz međulamelarnog sloja. Pri zasićenju parom etilen-glikola d_{001} međuravansko rastojanje se povećava tako da je kod NaIz, kao i kod polaznog uzorka, ono jednako 1,73 nm, što je posledica prisustva molekula etilen-glikola, koji su većih dimenzija u odnosu na molekule vode, u prostoru između TOT slojeva smektita.

U slučaju AlFe10M nije uočena promena d_{001} međuravanskog rastojanja nakon njegovog izlaganja pari etilen-glikola, što ukazuje na to da su kod AlFe modifikovanih uzoraka TOT slojevi smektita međusobno povezani i fiksirani inkorporiranim oksidnim stubovima, pa smektit usled toga gubi sposobnost bubrenja. Nešto manja vrednost d_{001} međuravanskog rastojanja nakon žarenja na 450 °C posledica je dehidroksilacije i stabilizacije ugrađenih oksidnih stubova.

Na primeru AlFe10M ispitan je uticaj različitih režima žarenja kako je to ranije opisano u Eksperimentalnom delu. Difraktogrami dobijenih uzoraka označenih kao AlFe10M-1 i

AlFe10M-2, predstavljaju difraktogramе uzoraka izloženih različitom termičkom tretmanu. AlFe10M-1 je žaren 2 h na 300 °C, a AlFe10M-2 je žaren 8 h na 500 °C. Odgovarajući difraktogrami su prikazani na slici 24.

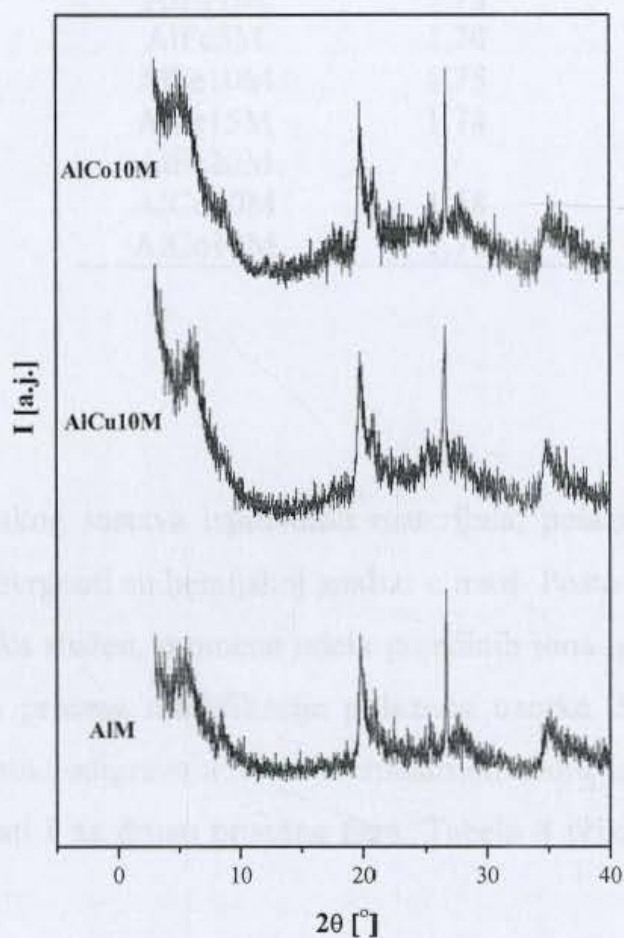


Slika 24. Difraktogrami AlFe10M – uticaj uslova žarenja: AlFe10M-1 žaren 2 h na 300 °C, i AlFe10M-2 žaren 8 h na 500 °C

Uočava se da AlFeM-2 pokazuje nešto bolje definisan pik koji odgovara 001 refleksiji, i koji je pomeren prema većoj vrednosti 2θ , odnosno manjem međuravanskom rastojanju od 1,66 nm. Takav efekat režima žarenja je već uočen i može se naći u literaturi i posledica je gubitka strukturno vezane vode i stabilizacije kristalne strukture ugrađenih oksidnih mostova. Trend promene vrednosti za d_{001} usled različitih uslova termičke obrade u skladu su sa literaturnim podacima za smektitne materijale modifikovane polihidroksi katjonima [15], a same vrednosti međuravanskih rastojanja za AlFeM žarenih na 300 °C i 500 °C poklapaju se sa prijavljenim vrednostima [160] gde su redom za ove dve temperature dobijena međuravanska rastojanja od 1,78 i 1,65 nm.

4.1.2.3 Rendgeno-strukturna analiza Al, AlCu i AlCo modificiranih uzoraka

Pored Al-polihidroksi i mešoviti AlFe-polihidroksi katjona za modifikaciju PU korišćeni su i rastvori koji su pored Al^{3+} sadržali i Cu^{2+} ili Co^{2+} jone. U oba slučaja odnos Al^{3+} i dodatnog jona bio je 9:1. Kod modifikacije ovim katjonima dobijeni uzorci imaju različita d_{001} rastojanja, što je prikazano u Tabeli 7. Slika 25 predstavlja uporedni prikaz difraktograma AlCu10M i AlCo10M ($\text{Al}^{3+}:\text{Cu}^{2+} = 9:1$, $\text{Al}^{3+}:\text{Co}^{2+} = 9:1$) zajedno sa AlM koji je ponovo dat radi poređenja.



Slika 25. Difraktogrami AlM, AlCu10M i AlCo10M

Međuravanska rastojanja dobijena za AlCu10 su približno jednaka međuravanskim rastojanjima koja su za slične materijale prijavljena u literaturi [15, 161, 162] gde su njihove vrednosti bile u opsegu od 1,45–1,80 nm u zavisnosti od smektitnog materijala koji je korišćen za modifikaciju. Što se tiče AlCo10M uzorka dobijeno međuravansko rastojanje je približno vrednostima dobijenim za AlFe1–15M uzorke. Ipak, na osnovu ovoga se ne može pretpostaviti u kakvim strukturama se nalazi kobalt pošto je njegova ugradnja najmanja u odnosu na sve katjone korišćene za modifikaciju PU, što će se videti u daljem tekstu u rezultatima hemijske analize sintetisanih uzoraka.

Tabela 7 daje sumarni prikaz d_{001} međuravanskih rastojanja izračunatih za sve modifikovane materijale izuzev AlFe20M kod koga se javlja serija refleksija koja odgovara (001) smektitnim ravnima.

Tabela 7. Vrednosti d_{001} za seriju ispitivanih uzoraka

Uzorak	d_{001} [nm]
PU	1,51
NaIz	1,28
AlM	1,72
AlFe1M	1,75
AlFe5M	1,74
AlFe10M	1,75
AlFe15M	1,74
AlFe20M	/
AlCu10M	1,58
AlCo10M	1,76

4.1.3 Hemijska analiza

Radi utvrđivanja hemijskog sastava ispitivanih materijala, polazni, natrijumski izmenjen i modifikovani uzorci podvrgnuti su hemijskoj analizi u masi. Pošto je XRPD analiza pokazala da je fazni sastav uzoraka složen, promene udela pojedinih jona u njima ukazuju na procese koji se dešavaju tokom procesa modifikacije polaznog uzorka. Modifikacija podrazumeva procese koji se dominantno odigravaju u međulamelarnom sloju smektita. Pored toga, uslovi modifikacije mogu uticati i na druge prisutne faze. Tabela 8 prikazuje hemijski sastav svih ispitivanih materijala.

Tabela 8. Hemijski sastav polaznih i modifikovanih uzoraka

Uzorak	mmol/100 g uzorka									
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Ti	Cu	Co
PU	914,9	481,5	107,3	47,5	74,1	80,9	52,7	15,3	-	-
NaIz	910,3	474,3	107,3	10,0	70,0	452,2	46,0	15,3	-	-
AlM	916,5	859,3	110,9	0,8	68,7	43,5	51,2	12,1	-	-
AlFe1M	912,4	740,7	132,4	0,5	57,6	44,3	56,3	12,8	-	-
AlFe5M	921,3	715,7	178,9	0,8	57,6	55,9	44,5	10,7	-	-
AlFe10M	911,6	656,4	214,7	0,8	53,5	41,7	51,2	11,3	-	-
AlFe15M	925,5	637,0	304,1	0,5	49,4	57,2	56,3	12,1	-	-
AlFe20M	908,7	629,6	357,8	0,8	49,4	33,0	50,1	10,7	-	-
AlCu10M	923,3	851,9	107,3	0,8	65,3	43,5	51,2	14,2	19,7	-
AlCo10M	922,3	851,9	100,2	0,5	63,5	60,9	48,1	16,4	-	2,9

Polazna glina iz rudnika mrkog uglja i bentonita „Bogovina“ je bentonitska glina kalcijumskog tipa, što znači da je kalcijum dominantni izmenjivi katjon u međulamelarnom sloju smektita. Bentonit iz „Bogovine“ ima relativno visok sadržaj gvožđa, koje se verovatno nalazi na oktaedarskim položajima gde je izomorfno izmenio aluminijum. Sadržaj Si i Al dobijen hemijskom analizom potkrepljuju rezultate dobijene XRPD analizom da je smektit dominantan mineral u polaznom uzorku, a da su od pratećih minerala zastupljeni kvarc, ilit i feldspat. Sadržaj kalcijuma u polaznom uzorku je manji od sadržaja kalcijuma koji je dobijen za uzorke $< 75 \mu\text{m}$ [157, 163]. U ovom radu sva ispitivanja su vršena na frakciji izdvojenoj hidroseparacijom u kojoj se nalaze čestice prečnika manjeg od $2 \mu\text{m}$. Poznato je da su čestice gline čestice prečnika manjih od $2 \mu\text{m}$ [133], tako da izdvajanje ove frakcije predstavlja ujedno i postupak prečišćavanja uzoraka i smanjenja sadržaja kvarca. Odvajanjem frakcija sa prečnikom čestica većim od $2 \mu\text{m}$ uklanja se i veći deo kalcijum karbonata, tako da se sadržaj kalcijuma u polaznom uzorku korišćenom u ovom radu na taj način smanjuje. Kalcijum i natrijum su prisutni u polaznom smektitu i kao izmenjivi katjoni, a to mogu biti u manjoj meri i kalijum i magnezijum. Magnezijum je uobičajena vrsta u smektitima i najvećim delom se nalazi u oktaedarskom sloju umesto izomorfno supstituisanih jona aluminijuma, a na istim mestima se može naći i Ti^{4+} u tragovima [8]. Kalijum može poticati i od feldspata koji može sadržati i natrijum.

Višestruko povećanje sadržaja natrijuma i uporedno smanjenje sadržaja kalcijuma u Na izmenjenom uzorku ukazuje na uspešno izvršenu izmenu izmenjivih katjona iz međulamelarnog sloja smektita natrijumom. Manje smanjenje prisustva magnezijuma može se takođe pripisati izmeni u međulamelarnom prostoru, pošto je i Mg^{2+} vrsta koja, uz K^+ , Na^+ i Ca^{2+} , može kompenzovati naelektrisanje koje potiče iz TOT slojeva smektita [8]. Vrednost dobijena za natrijum u NaIz uzorku prevazilazi vrednost koja proističe iz stehiometrije jonske izmene dvovalentnog kalcijuma i magnezijuma, jednovalentnim natrijumom. To je verovatno usled prisustva natrijuma izvan međulamelarnog prostora zaostalog usled nedovoljnog ispiranja NaIz nakon završetka jonske izmene. Sadržaj ostalih vrsta se usled Na izmene nije značajno promenio. To je potvrda da u tom procesu ne dolazi do hemijskih promena kako u TOT slojevima smektita, tako ni u ostalim fazama koje prate ovaj mineral, a koje ne sadrže izmenljive katjone.

U svim modifikovanim uzorcima se može uočiti dalje smanjenje sadržaja kalcijuma. Uzrok tome je kisela sredina u kojoj se vrši modifikacija (pH 3,8) koja dovodi do rastvaranja kalcita

(CaCO₃). Ovi rezultati su u skladu sa rezultatom rendgenostrukturalne analize koja je pokazala nestanak refleksije koja odgovara kalcitu u difraktogramima modifikovanih uzoraka.

U Al modifikovanom uzorku uočava se očekivani skok sadržaja aluminijuma u odnosu na NaIz. Sadržaj ostalih elemenata osim kalcijuma je ostao nepromenjen što pokazuje da primenjena modifikacija nije uticala na promene u TOT slojevima smektita niti u pratećim mineralima. Nije lako na osnovu ovih rezultata proceniti koliki je stepen izmene natrijuma u međulamelarnom sloju usled Al modifikacije. Kao što se može videti u Teorijskom delu Al se pri primenjenim pH vrednostima može u rastvoru nalaziti u više oblika i to kao monomerni, dimerni i oligomerni polihidroksi katjon. Dominantna struktura u kojoj aluminijum u tim uslovima postoji jeste Keggin jon koji sadrži 13 atoma aluminijuma. Efektivno naelektrisanje Keggin jona je između +3 i +4. Pored toga u procesu modifikacije PU dolazi i do dodatnog ispiranja materijala, tako da su Na⁺ joni koji su se zadržali izvan međulamelarnog sloja verovatno dodatno uklonjeni.

U uzorcima u kojima je pored aluminijuma prisutno i gvožđe kao prateća vrsta pri modifikaciji uočava se porast sadržaja gvožđa, i to redom kojim se povećavao i udeo gvožđa u pilarnom rastvoru. Uporedo sa povećanjem prisustva gvožđa smanjuje se prisustvo aluminijuma. Najveće smanjenje ugradnje aluminijuma primećuje se kod uzorka AlFe1M u odnosu na AlM, što može značiti da prisustvo gvožđa u rastvoru korišćenom pri modifikaciji utiče na ravnotežu između vrsta koje sadrže aluminijum. Neznatno smanjenje prisustva magnezijuma sa porastom udela gvožđa može značiti da gvožđe delimično izmenjuje magnezijum i u oktaedarskom sloju, verovatno na ivicama lamela. Sadržaj ostalih vrsta prisutnih u PU ostaje i pri AlFe modifikaciji nepromenjen, što znači da TOT strukture smektita i prateći minerali u PU tokom primenjene procedure ne podležu promenama.

U slučaju uzoraka u kojima katjon koji je pratio aluminijum pri modifikaciji nije bilo gvožđe primetno je povećanje sadržaja ovih katjona u odnosu na AlM, ali znatno manje izraženo u odnosu na gvožđe. Nivo ugradnje bakra u skladu je sa nalazima drugih autora [93] gde se u AlCuM sadržaj bakra povećao sa 0 na 0,67 mas.% u odnosu na polazni materijal. Uzrok manje ugradnje ovih katjona u odnosu na Fe³⁺ mogli bi da budu koordinacija u oksidnim strukturama, koja je za Cu(II) monoklinična uz koordinaciju 4 u planarnom rasporedu, zatim jonski radijusi koji su u ovoj strukturi znatno veći kod ova dva jona u odnosu na Al³⁺, kao i njihova valenca koja nedovoljno kompenzuje zamenu aluminijuma u jonima Keggin tipa, pa je samim tim takva struktura manje stabilna. S druge strane ovi polihidroksi katjoni pri jonskoj izmeni natrijuma zbog svoje veličine i naelektrisanja imaju prioritet u odnosu na kobalt i bakar, kao zasebne vrste, pa je njihovo prodiranje u međulamelarni sloj smanjeno.

Hemijska analiza i XRPD ispitivanih materijala dale su osnovne informacije o njihovom faznom i hemijskom sastavu, kao i o promenama koje se dešavaju pri modifikaciji polaznog uzorka. U PU je utvrđeno prisustvo smektita kao dominantnog minerala i kvarca, feldspata, kalcita, ilita i hlorita u manjoj količini ili u tragovima, što je potvrđeno i utvrđenim prisustvom hemijskih elemenata koji odgovaraju ovim mineralima. Natrijumska izmena, prvi korak procedure modifikacije, jeste proces koji se odražava isključivo na sastav izmenjivih katjona u međulamelarnom sloju smektita, dok ne utiče na ostale minerale koji su prisutni u PU. Smanjenje sadržaja Ca^{2+} , i u manjoj meri Mg^{2+} , ukazuje na to koji katjoni kompenzuju naelektrisanje koje potiče iz TOT slojeva ispitivanog smektita. Smanjenje d_{001} međuravanskih rastojanja smektita potvrđuju da je Na^+ , kao manje hidratisan katjon, zamenio dvovalentne katjone u međulamelarnom prostoru smektita. Natrijumska izmena ne utiče na sastav samih TOT slojeva smektita, kao ni na ostale minerale u PU. Modifikacija PU Al polihidroksi katjonima dovodi do zamene Na^+ u međulamelarnom prostoru. Kegin jonima koji nakon žarenja usled dehidroksilacije i dehidratacije prelaze u rigidne oksidne oligo-strukture koje uspostavljaju hemijske veze sa susednim TOT slojevima na taj način ih povezujući. To se manifestuje kao odsustvo sposobnosti bubrenja dobijenih modifikovanih materijala koje PU i NaIz imaju. Modifikacija AlFe polihidroksi katjonima najverovatnije dovodi do delimične zamene Al^{3+} jona Fe^{3+} jonima u ugrađenim oksidnim oligo-strukturama, što se odražava kao neznatno povećanje međuravanskog rastojanja AlFeM materijala u odnosu na AlM, koje je u seriji AlFe1–AlFe15M jednako. Serija refleksija koja odgovara (001) smektitnim ravnima dobijena za AlFe20M pokazuje da u tom materijalu najverovatnije dolazi do formiranja odvojenih Al, Fe i AlFe oksidnih oligo-struktura koje za posledicu imaju različita međuravanska rastojanja unutar smektita, što je pretpostavka koju korišćenim metodama nije bilo moguće dokazati. Bakar i kobalt kao joni koji prate aluminijum u procesu modifikacije nije bilo moguće ugraditi u istoj meri kao i gvožđe, i nije poznato na koji način su oni ugrađeni. Modifikacija polihidroksi katjonima imala je uticaj na kalcit kao prateći mineral u PU. Kiselost rastvora za modifikaciju dovela je do rastvaranja ovog minerala što je potvrđeno gubitkom odgovarajuće refleksije u XRP difraktogramima modifikovanih uzoraka, kao i drastičnim smanjenjem prisustva kalcijuma u njima.

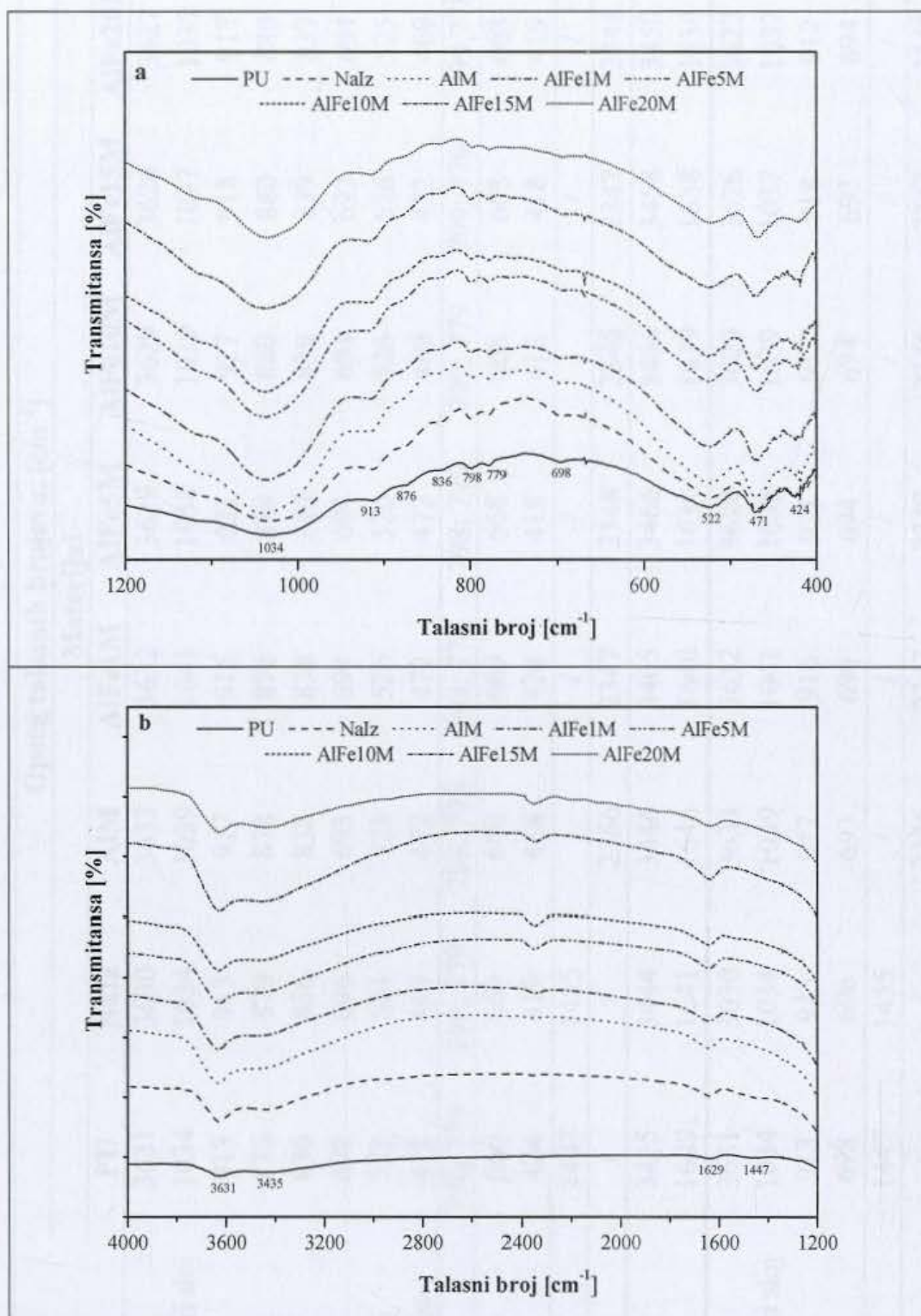
Kako su glavna ispitivanja u ovom radu vršena na Al i AlFeM uzorcima, sledeće metode analize su usmerene na bolje razumevanje strukture ovih materijala.

4.1.4 Infracrvena analiza sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je metoda koja ima široku primenu u analizi glinenih minerala i komplementarna je XRPD analizi. Najčešće primenjivana metoda infracrvene spektroskopije u analizi glinenih minerala jeste metoda KBr pastile koja je korišćena i u ovom radu. Transmisioni spektre ovih minerala odlikuje složenost i prisustvo mnoštva traka koje daju informacije o uređenosti strukture, prirodi vrsta koje izomorfno izmenjuju vrste koje čine osnovnu građu ovih minerala, pružaju mogućnost razlikovanja strukturnih hidroksi grupa i adsorbovane vode, kao i utvrđivanja prisustva kristalnih i amorfni nečistoća [164].

Analiza smektitom bogatih materijala IR spektroskopijom dala je informacije o smektitima i pratećim mineralima iz različitih nalazišta, prečišćenim kao i neprečišćenim. Analize smektita iz različitih izvora [165] kao što su Vajoming, Arizona, Teksas ili Madija Pradeš u Indiji pokazale su prisustvo osnovnih traka specifičnih za smektitni materijal koje mogu biti u određenoj meri pomerene u spektru u zavisnosti od izvora snimanog materijala. Pored toga, svaki od ovih prirodnih materijala pored smektita sadrži različite prateće minerale, a najčešći su kvarc, feldspat, kalcit, ilit i kaolin. Znatno više ispitivanja smektita tipa montmorijonit modifikovanog polihidroksi katjonima se može naći u literaturi u odnosu na slične bajdelitne materijale, a pokazano je da FTIR spektri modifikovanih materijala na bazi ova dva minerala pokazuju značajne razlike [166].

Na slici 26 dat je uporedni prikaz infracrvenih spektara polaznog i Na-izmenjenog uzorka, kao i dobijenih Al i AlFe modifikovanih materijala, a u tabeli 9 je dat sumarni prikaz uočenih IR traka i traka koje trpe promene usled primenjenog tretmana.



Slika 26. Infracrveni spektri polaznih materijala i AlFe modifikovanih uzorku sa različitim odnosom $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$: a) 400–1200 cm^{-1} ; b) 1200–4000 cm^{-1}

Tabela 9. Sumarni prikaz svih uočenih IR traka (gore) i traka u kojima se javljaju promene (dole)

Faza/vrsta	Tip vibracije	Opseg talasnih brojeva, [cm ⁻¹]							
		Materijal							
		PU	NaIz	AlM	AlFe1M	AlFe5M	AlFe10M	AlFe15M	AlFe20M
Smektit	3615 $\nu(\text{OH}) \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	3631	3630	3633	3632	3629	3629	3626	3627
	1040-1050 $\nu(\text{Si-O-Si})$ tetraedarski sloj	1034	1034	1039	1041	1038	1039	1037	1037
	920 $\delta(\text{OH}) \text{Al-O-Al}$	913	913	917	916	921	917	918	917
	860 $\delta(\text{OH}) \text{Al-O-Mg}$	876	879	878	876	879	880	880	880
	820 $\delta(\text{OH}) \text{Al-O-Fe}$	836	836	838	838	840	839	839	837
	680-695 $\delta(\text{SiO})$	698	696	693	694	694	694	693	694
	520 $\delta(\text{Al-O-Si})$ oktaedarski sloj	522	524	523	526	526	526	526	525
	460-470 $\delta(\text{Si-O-Si})$ amorfna faza	471	469	472	472	472	469	472	469
Kvarc	779 i 797 (dublet)	798; 779	798; 779	798; 779	799; 778	798; 779	799; 779	799; 779	799; 778
Feldspat	676	666	669	668	669	668	668	668	668
	428 $\delta(\text{SiO})$	424	419	418	424	418	418	418	419
Kalcit	1430 (CaCO_3)	1447	1455	/	/	/	/	/	/
CO ₂	2350 $\nu_3(\text{CO})$	/	/	2356	2347	2348	2346	2347	2348
H ₂ O	3420 $\nu(\text{HOH})$	3435	3444	3446	3465	3466	3464	3458	3450
	1620 $\delta(\text{HOH})$	1629	1641	1646	1640	1639	1639	1638	1638
Smektit	3615 $\nu(\text{OH}) \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	3631	3630	3633	3632	3629	3629	3626	3627
	1040-1050 $\nu(\text{Si-O-Si})$ tetraedarski sloj	1034	1034	1039	1041	1038	1039	1037	1037
	920 $\delta(\text{OH}) \text{Al-O-Al}$	913	913	917	916	921	917	918	917
	680-695 $\delta(\text{SiO})$	698	696	693	694	694	694	693	694
Kalcit	1430 (CaCO_3)	1447	1455	/	/	/	/	/	/
CO ₂	2350 $\nu_3(\text{CO})$	/	/	2356	2347	2348	2346	2347	2348
H ₂ O	3420 $\nu(\text{HOH})$	3435	3444	3446	3465	3466	3464	3458	3450
	1620 $\delta(\text{HOH})$	1629	1641	1646	1640	1639	1639	1638	1638

Niz vibracionih traka karakterističnih za smektitnu fazu može se uočiti u svim dobijenim IR spektrima, što potvrđuje njeno prisustvo u svim uzorcima i u skladu je sa rezultatima hemijske i rendgenostrukturne analize. Oštar dublet na 799 cm^{-1} i 777 cm^{-1} potvrđuje da kvarc nije odstranjen iz polaznog uzorka prilikom odvajanja frakcije sa dimenzijama čestica manjim od $2\text{ }\mu\text{m}$ i da on ostaje prisutan u svim analiziranim materijalima [157]. Trake manjeg intenziteta uočene na oko 670 i 420 cm^{-1} verovatno se mogu pripisati feldspatu. Na IR spektrima Na-izmenjenog i polaznog bentonita prisutna je i traka karakteristična za kalcit, što potvrđuju prethodno dobijeni rezultati rendgeno-strukturne i hemijske analize. Ta traka se ne može uočiti na spektrima modifikovanih uzoraka čija se sinteza, kao što je u ranijem tekstu opisano, odvija u kiseljoj sredini. Traka na oko 2350 cm^{-1} javlja se samo kod modifikovanih uzoraka. U radovima drugih autora je pokazano da se afinitet AlM za adsorpciju CO_2 povećava prisustvom drugih pilarnih vrsta. U radu A. Melnitchenko sa saradnicima [167] uočeno je da prisustvo Fe^{3+} jona u Fe^{3+} -izmenjenoj kaolinskoj glini dovodi do povećanja adsorpcije CO_2 , dok to nije slučaj kod njenog redukovnog oblika (Fe^{2+}). Ti rezultati se mogu dovesti u vezu sa prisustvom trake na oko 2350 cm^{-1} koja odgovara CO_2 [168], a koja se može uočiti u manjoj meri u IR spektru Al modifikovanog materijala, a u većoj u spektrima AlFe modifikovanih uzoraka. Prisustvo CO_2 bi takođe moglo značiti da se ugrađeno gvožđe dominantno nalazi u 3+ valentnom stanju, što bi bilo i očekivano.

Jedna od glavnih promena na IR spektrima modifikovanih uzoraka u odnosu na polazni koja se može uočiti jeste povećanje energije istežućih $\nu(\text{Si-O-Si})$ i povezano smanjenje energije deformacionih $\delta(\text{SiO})$ vibracija što je posledica stabilizacije tetraedarskog sloja usled žarenja, koje je deo primenjene procedure modifikacije, kao i usled ugradnje oksidnih struktura koje povezuju tetraedarske slojeve susednih lamela smektita. Odgovarajuća $\delta(\text{Si-O-Si})$ vibracija vezana za amorfnu fazu ne trpi nikakve promene nakon modifikacije, što ukazuje na to da ta faza nije izmenjena pri modifikaciji. Široka traka na približno 3600 cm^{-1} odgovara istežućim vibracijama $-\text{OH}$ grupe u različitim okruženjima (AlAlOH , AlMgOH , AlFeOH , FeMgOH and FeFeOH) [157]. Niže vrednosti talasnih brojeva odgovaraju vibracijama $-\text{OH}$ grupe uz AlFe, FeMg i FeFe katjonske parove dok više vrednosti vezuju se za AlAl and AlMg katjonske parove. Blag porast vrednosti talasnog broja ove vibracije posle modifikacije polaznog uzorka aluminijumom, i njen postepeni pad sa dodavanjem gvožđa može ukazivati na ugradnju ovih vrsta. Položaj ove trake i trake na oko 3400 cm^{-1} odgovara njihovom položaju u bajdelitu modifikovanom Kegin jonima koje se u radu S. Acemana sa saradnicima [166] za materijale žarene na $350\text{ }^\circ\text{C}$ nalaze na 3628 i 3444 cm^{-1} . U istom radu uzorak bogat

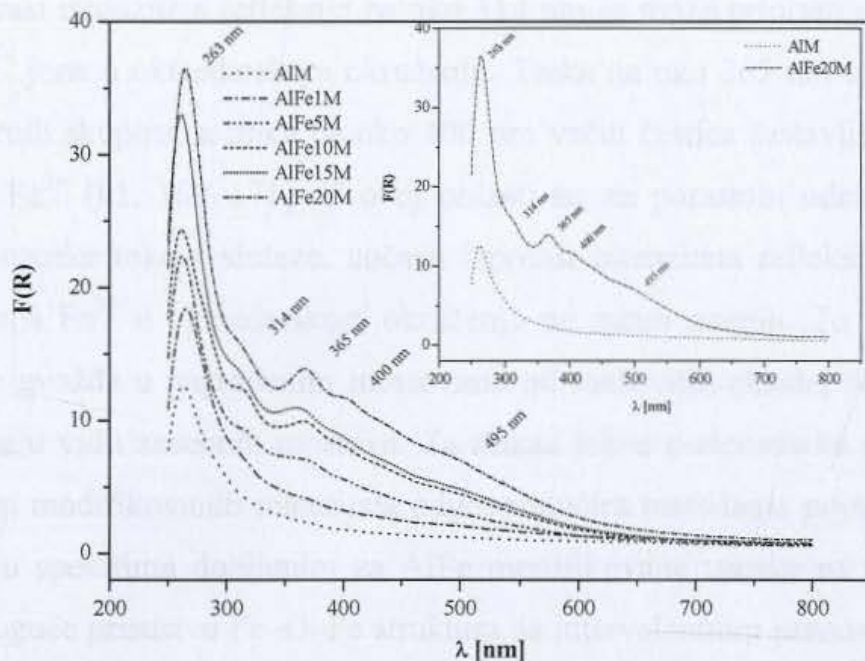
montmorijonitom podvrgnut istom tipu modifikacije ima odgovarajuće trake na nešto drugačijim položajima. Ovo je još jedna potvrda da je polazni materijal bogat smektitom dominantno bajdelitnog tipa.

Povećano prisustvo Fe^{3+} koji je elektronegativniji od Al^{3+} slabi vezu između kiseonika i ugljenika jačim privlačenjem elektrona. Ova pojava može biti uzrok smanjenja energije $\nu_3(\text{CO})$ vibracija poreklom od adsorbovanog CO_2 kod uzoraka koji sadrže gvožđe u odnosu na Al modifikovani uzorak. Smanjenje energije deformacionih i povećanje energije istežućih vibracija vezanih za vodu može biti posledica adsorpcije vode u više slojeva, što stabilizuje vezu između kiseonika i vodonika, na uzorcima koji sadrže gvožđe, ali i neuniformnosti pri sušenju uzoraka. Kao što se i očekuje, na trakama koje odgovaraju kvarcu i feldspatu se ne uočavaju promene posle modifikacije, što je potvrda da ona ne izaziva promene u ovim fazama.

Infracrvena analiza je potvrdila fazni sastav polaznog uzorka utvrđen XRPD i hemijskom analizom. Ona je pokazala da usled modifikacije dolazi do stabilizacije tetraedarskog sloja smektita usled žarenja i ugradnje oksidnih stubova između susednih TOT lamela. FTIR analiza je pružila direktne i indirektne dokaze da dolazi do povećanja prisustva gvožđa u materijalima kod kojih je pri modifikaciji korišćen veći udeo ovog jona u odnosu na aluminijum. Pored toga pokazalo se da se to gvožđe može nalaziti u Al ili Fe okruženju što je indicija da se ono ugrađuje ili u mešovite AlFe ili u Fe oksidne strukture. Ova metoda je dala dodatnu potvrdu da je modifikovani smektitni mineral u PU tipa bajdelita.

4.1.5 Difuzno-refleksioni spektri u UV-Vis oblasti

Još jedna metoda koja može dati detaljnije informacije o strukturama u kojima se može naći ugrađeno gvožđe jeste difuzno refleksiona UV-Vis spektrofotometrija (DRUV-Vis). Na slici 27 su prikazani DRUV-Vis spektri odabranih uzoraka. Radi utvrđivanja struktura u kojima se u AlFe modifikovanim uzorcima nalazi gvožđe vršeno je poređenje spektra dobijenog za AlM sa spektrima dobijenim za analogne materijale u kojima je pri modifikaciji pored aluminijuma korišćeno i gvožđe. Da bi se istakla promena u spektrima materijala sa ugrađenim gvoždem u odnosu na Al modifikovani uzorak, unutar grafika na slici 27 je odvojeno prikazan i UV-Vis spektar dobijen za uzorak modifikovan uz korišćenje najveće koncentracije Fe^{3+} jona uporedo sa spektrom uzorka bez dodatog gvožđa.



Slika 27. DR UV-Vis spektri AlFe modifikovanih uzoraka sa različitim odnosom $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$

Jedina traka koja se uočava na UV-Vis spektru AIM jeste traka sa maksimumom na približno 263 nm. To je pik koji odgovara izolovanim Fe^{3+} katjonima u oktaedarskom okruženju [92]. Pojavljivanje ove trake u spektru AIM verovatno je povezano sa Fe^{3+} jonima koji su izomorfno zamenili Al^{3+} u oktaedarskom delu TOT sloja uzorka. Iz hemijske analize uzorka AIM se vidi da je u njemu prisutno gvožđe koje potiče od polaznog uzorka. Al modifikacija nije dovela do značajne promene sadržaja gvožđa u dobijenom materijalu da bi se mogla pripisati primenjenom tretmanu samog PU. Spektar dobijen za AIM ne pokazuje prisustvo drugih vrsta koje se mogu detektovati ovom metodom. Porast intenziteta trake na oko 263 nm kod AlFe1M uzorka ukazuje na porast prisustva izolovanih oktaedarski koordinisanih Fe^{3+} jona. Povećanje intenziteta ove trake povezano je sa prisustvom Fe^{3+} u rastvoru korišćenom za modifikaciju. Na osnovu toga se može zaključiti da je sa povećanjem tog udela povećana ugradnja gvožđa u strukture u kojima se Fe^{3+} verovatno nalazi u oktaedarskoj strukturi u kojoj delimično zamenjuje Al^{3+} jone baš kao što je to slučaj i sa oktaedarskim slojem smektita. Baš kao i u slučaju AIM, u spektru AlFe1M se ne uočava prisustvo drugih vrsta u kojima se nalazi gvožđe. Poređenjem spektra dobijenog za AIM sa spektrima AlFe5–20M materijala primetan je porast trake na oko 263 nm koja. Povećanje intenziteta ove trake povezano je sa povećanjem udela Fe^{3+} u odnosu na Al^{3+} u rastvoru korišćenom za modifikaciju. Kod ovih uzoraka je utvrđeno prisustvo novih traka u odnosu na spektar AIM. U oblasti spektra od 300–

500 nm vidi se da se sa dodatkom Fe^{3+} jona kao prateće vrste pri sintezi AlFeM pojavljuju nove vrste. Porast intenziteta refleksije na oko 314 nm se može pripisati malim oligomernim skupinama Fe^{3+} jona u oktaedarskom okruženju. Traka na oko 365 nm ukazuje na prisustvo većih oligomernih skupina, a traka na oko 400 nm većih čestica sastavljenih od oktaedarski koordinisanog Fe^{3+} [91, 169–171]. U ovoj oblasti se, sa porastom udela gvožđa unetog u modifikovane uzorke tokom sinteze, uočava i porast intenziteta refleksija koje odgovaraju većim skupinama Fe^{3+} u oktaedarskom okruženju na račun manjih. To može značiti da se povećava udeo gvožđa u nagrađenim mostovima od mešoviti oksida, do pojave odvojenih Fe_xO_y struktura u vidu zasebnih mostova. Za dokaz takve pretpostavke potrebno je izvršiti dodatnu analizu modifikovanih materijala odgovarajućim metodama poput HRTEMa. Slabo uočljivi talasi u spektrima dobijenim za AlFe modifikovane uzorke na oko 440 i 495 nm ukazuju na moguće prisustvo Fe–O–Fe struktura sa intervalentnim prenosom naelektrisanja i na agregate Fe_2O_3 čestica u tragovima [91]. Prikazani rezultati DRUV-Vis spektrofotometrijske analize ne isključuju mogućnost pojave vrsta koje sadrže gvožđe izvan međulamelnog prostora smektita kod materijala u čijoj sintezi su korišćene veće količine gvožđa.

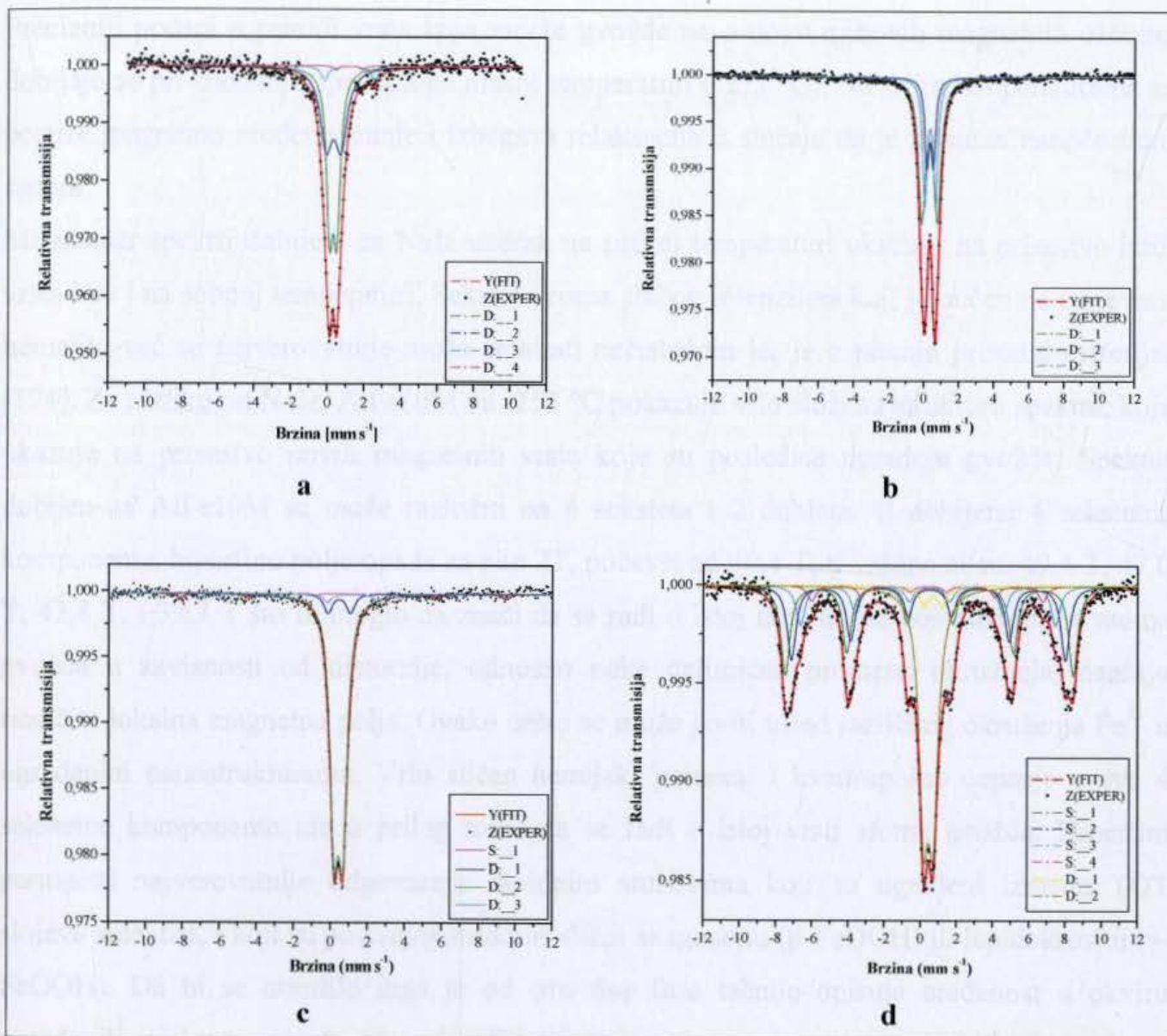
DRUV-Vis spektrofotometrija je potvrdila nalaze hemijske analize za AlM i seriju AlFeM uzoraka, koji su pokazali da materijal dobijen Al modifikacijom PU sadrži gvožđe koje potiče od smektitnog minerala u njemu. Ona je pokazala da je u pitanju trovalentno gvožđe, baš kao što je zaključeno i iz rezultata FTIR spektroskopije. Na osnovu DRUV-Vis spektara je utvrđeno da se sa uključivanjem gvožđa u rastvor za modifikaciju ono prvo ugrađuje u oktaedarske strukture u kojima se nalazi u izolovanim položajima, da bi sa povećanjem njegovog udela došlo do formiranja drugačijih vrsta u kojima se ono nalazi, a koje uključuju i manje i veće oligomerne skupine oktaedarski koordinisanog Fe^{3+} , kao i čestica u kojima se Fe^{3+} nalazi u toj koordinaciji. Da bi se utvrdilo kakve su ove strukture od koristi su tehnike koje se zasnivaju na njihovim magnetnim osobinama.

4.1.5 Mössbauer spektri

Mössbauer spektroskopija je metoda koja na osnovu magnetnih osobina materijala daje preciznije informacije o njihovoj strukturi. Zasnovana je na Mössbauer efektu, tj. bezuzmačnoj emisiji gama zračenja i njegovoj apsorpciji od strane ispitivanog jezgra. Energija gama zračenja izvora varira se primenom Doplerovog efekta. Dobijeni spektar

predstavlja prikaz intenziteta propuštenog gama zračenja u funkciji brzine kretanja izvora. Pri brzinama koje utiču na to da jezgra uzorka rezonantno apsorbiraju zračenje dolazi do pada intenziteta propuštenog zračenja, što se registruje kao minimum u spektru. Broj i položaj ovih minimuma u spektru daju informaciju o hemijskom okruženju ispitivanih jezgara i što se može upotrebiti u cilju karakterizacije uzorka. Dubleti (obeleženi sa D) indikacija su nepostojanja magnetnog uređenja dok seksteti (obeleženi sa S) posledica su magnetno uređenog stanja uzorka. Snimanjem spektara se dobijaju serije tačaka iz kojih se dekonvolucijom pomoću priloženog programskog paketa izdvajaju krive koje se mogu odnositi na različite strukture unutar uzorka. Ipak, različite krive koje odlikuje sličan položaj u spektru ne moraju ukazivati na različite strukture već mogu biti posledica istih struktura u neznatno izmenjenim okruženjima. Na osnovu svih krivih dobija se fitovana kriva za određenu strukturu.

U ovom radu je ova metoda korišćena u ispitivanju AlFeM uzoraka za koje je prethodnim metodama potvrđeno da sadrže ugrađene Fe^{3+} katjone u oktaedarskom oksidnom okruženju. Mössbauer spektri snimani su na različitim temperaturama. U slučaju materijala koji na sobnoj temperaturi pokazuju paramagnetne osobine snimanje na temperaturama ispod Neelove temperature karakteristične za svaki paramagnetni materijal omogućuje postizanje antiferomagnetnog uređenja. Na ovaj način se o ispitivanom materijalu mogu dobiti komplementarne informacije. Na sobnoj temperaturi su snimljeni Mössbauer spektri sledećih uzoraka NaIz koji je služio za poređenje i AlFe1, AlFe5, AlFe10 i AlFe15M. Pošto je snimanje na veoma niskim temperaturama dugotrajno i kompleksno ono je izvedeno samo na uzorcima NaIz i AlFe10M koji su izabrani kao reprezentativni. Uporedni prikaz spektara dobijenih za ova dva uzorka na sobnoj temperaturi i na $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ prikazani su u Slici 28.



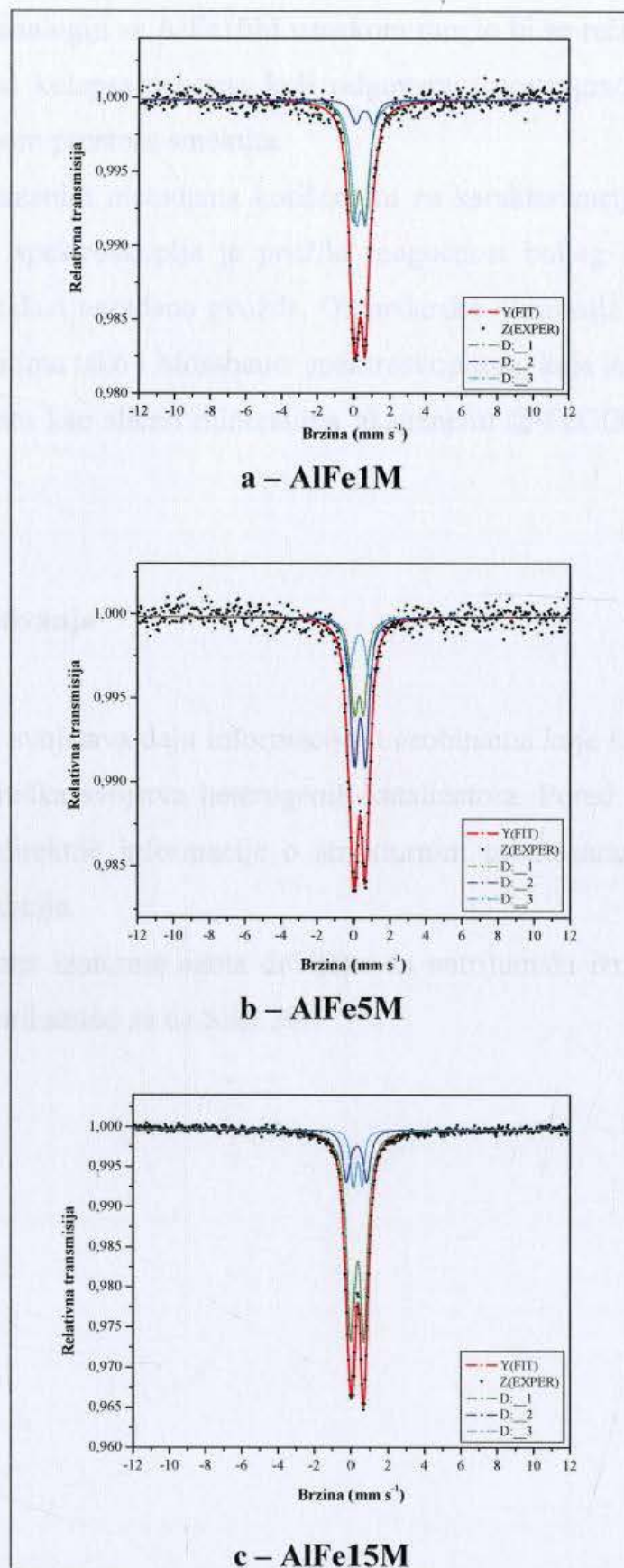
Slika 28. Mössbauer spektri odabranih uzoraka: a) NaIz, 22 °C; b) AlFe10M, 22 °C; c) NaIz, -253 °C i d) AlFe10M, -253 °C.

Na sobnoj temperaturi snimljeni Mössbauer spektri sadrže po 2 dubleta koji potiču od Fe^{3+} jona u oktaedarskom okruženju. Kod spektra dobijenog za NaIz uzorak uočava se i prisustvo 2 dubleta malih intenziteta koji potiču od Fe^{2+} komponente u oktaedarskom okruženju koja je prisutna u veoma malom procentu [172]. Odsustvo dubleta vezanih za Fe^{2+} kod modifikovanih uzoraka može se pripisati oksidaciji Fe^{2+} jona do koje dolazi u procesu termičke obrade u prisustvu vazduha, koja je deo postupka sinteze modifikovanih uzoraka. Na spektrima modifikovanih uzoraka uočava se prisustvo trećeg dubleta koji takođe potiče od Fe^{3+} . Kako razlaganje spektara snimljenih na sobnoj temperaturi ne daje sekstete, može se odbaciti prisustvo elementarnog gvožđa ($\alpha\text{-Fe}$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), minijuma (Fe_3O_4) i getita ($\alpha\text{-FeOOH}$) [173]. Rezultati drugih autora su po pitanju AlFeM materijala nešto drugačiji. Naime, u mnogim slučajevima se među prisutnim strukturama

detektuju i različite količine hematita [174], što kod ovde dobijenog materijala nije slučaj. Precizniji podaci o prirodi vrsta koje sadrže gvožđe na osnovu njihovih magnetnih osobina dobijaju se pri snimanju spektara na niskoj temperaturi (-253 °C). Na ovim temperaturama se postiže magnetno uređeno stanje i izbegava relaksacija u slučaju da je prisutan nanočestični sistem.

Mössbauer spektri dobijeni za NaIz uzorak na niskoj temperaturi ukazuju na prisustvo istih vrsta kao i na sobnoj temperaturi. Sekstet veoma slabog intenziteta koji je uočen ne odgovara hematitu već se najverovatnije može smatrati nečistoćom jer je u pitanju prirodni materijal [174]. Za razliku od NaIz, AlFe10M na -253 °C pokazuje vrlo složenu strukturu spektra, koja ukazuje na prisustvo novih magnetnih vrsta koje su posledica ugradnje gvožđa. Spektar dobijen za AlFe10M se može razložiti na 4 seksteta i 2 dubleta. U dobijene 4 sekstetne komponente, hiperfino polje opada za oko 2T, počevši od 49,4 T, tj vrednosti su: 49,4 T, 47,0 T, 43,8 T, i 39,7 T što bi moglo da znači da se radi o istoj fazi, ali da pojedine grupe atoma gvožđa u zavisnosti od distorzije, odnosno neke delimične promene okruženja, osećaju različita lokalna magnetna polja. Ovako nešto se može javiti usled različitog okruženja Fe³⁺ u ugrađenim nanostrukturama. Vrlo sličan hemijski pomeraj i kvadrupolno cepanje u sve 4 sekstetne komponente ide u prilog tome da se radi o istoj vrsti atoma gvožđa. Hiperfini parametri najverovatnije odgovaraju oksidnim stubovima koji su ugrađeni između TOT slojeva smektita, i koji su po svojoj strukturi slični akageneitu (β -FeOOH) ili lepidokrositu (γ -FeOOH). Da bi se utvrdilo koja je od ove dve faze tačnije opisuje uređenost u okviru ugrađenih struktura moralo bi se izvršiti snimanje na temperaturi iznad -238 °C jer je to temperatura magnetnog prelaza γ -FeOOH dok se taj prelaz u slučaju β -FeOOH odigrava između -223 i -198 °C [175, 176]. Upoređujući spektar za AlFe10M na -253 °C i na +22 °C može se pretpostaviti da su 4 seksteta kolabirala u 3. dublet, odnosno da je došlo do relaksacije magnetnih momenata nanočestica (superparamagnetna relaksacija) [173].

Snimanje na sobnoj temperaturi izvršeno je i za ostale modifikovane uzorke kako bi se oni uporedili sa spektrom dobijenim za AlFe10M. Ovi spektri su prikazani na Slici 29.



Slika 29. Mössbauer spektri ispitivanih uzoraka, snimani na 22 °C

Spektri svih modifikovanih materijala na sobnoj temperaturi pokazuju prisustvo istih vrsta i to u obliku tri dubleta koji odgovaraju Fe³⁺ vrstama u oktaedarskom okruženju. U njima nije utvrđeno prisustvo dvovalentnog gvožđa, kao ni seksteta koji bi ukazali na prisustvo

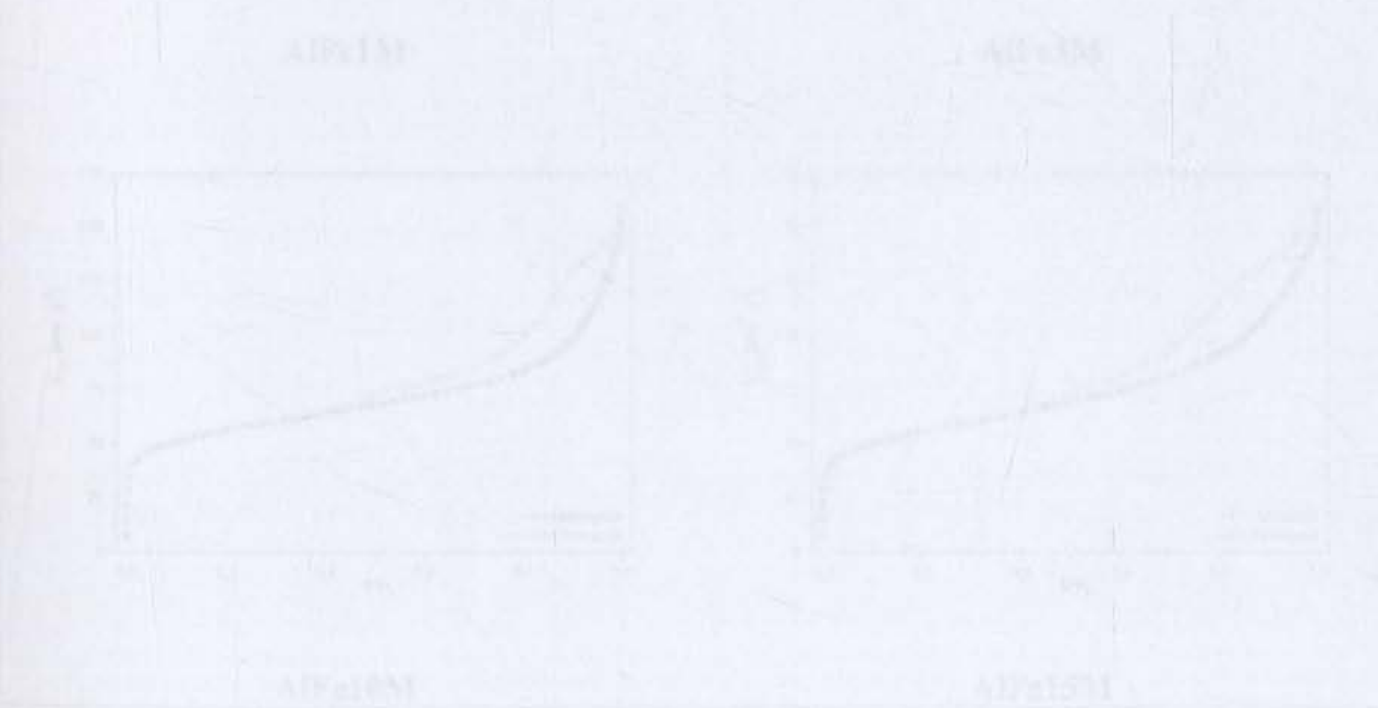
elementarnog gvožđa (α -Fe), hematita (α -Fe₂O₃), magemita (γ -Fe₂O₃), minijuma (Fe₃O₄) i getita (α -FeOOH). Po analogiji sa AlFe10M uzorkom moglo bi se reći da treći dublet u ovim spektrima nastaje usled kolapsa šesteta koji odgovaraju novougrađenim vrstama koje se nalaze u međulamelarnom prostoru smektita.

Zajedno sa ranije prikazanim metodama korišćenim za karakterizaciju AlFe modifikovanih materijala, Mössbauer spektroskopija je pružila mogućnost boljeg shvatanja i definisanja struktura u kojima se nalazi ugrađeno gvožđe. Oktaedarsko okruženje Fe³⁺ je dokazano kako ranije izloženim rezultatima tako i Mössbauer spektroskopijom, koja je otišla dalje i definisala strukturu ugrađenih vrsta kao sličnu mineralima akageneitu (β -FeOOH) ili lepidokrositu (γ -FeOOH).

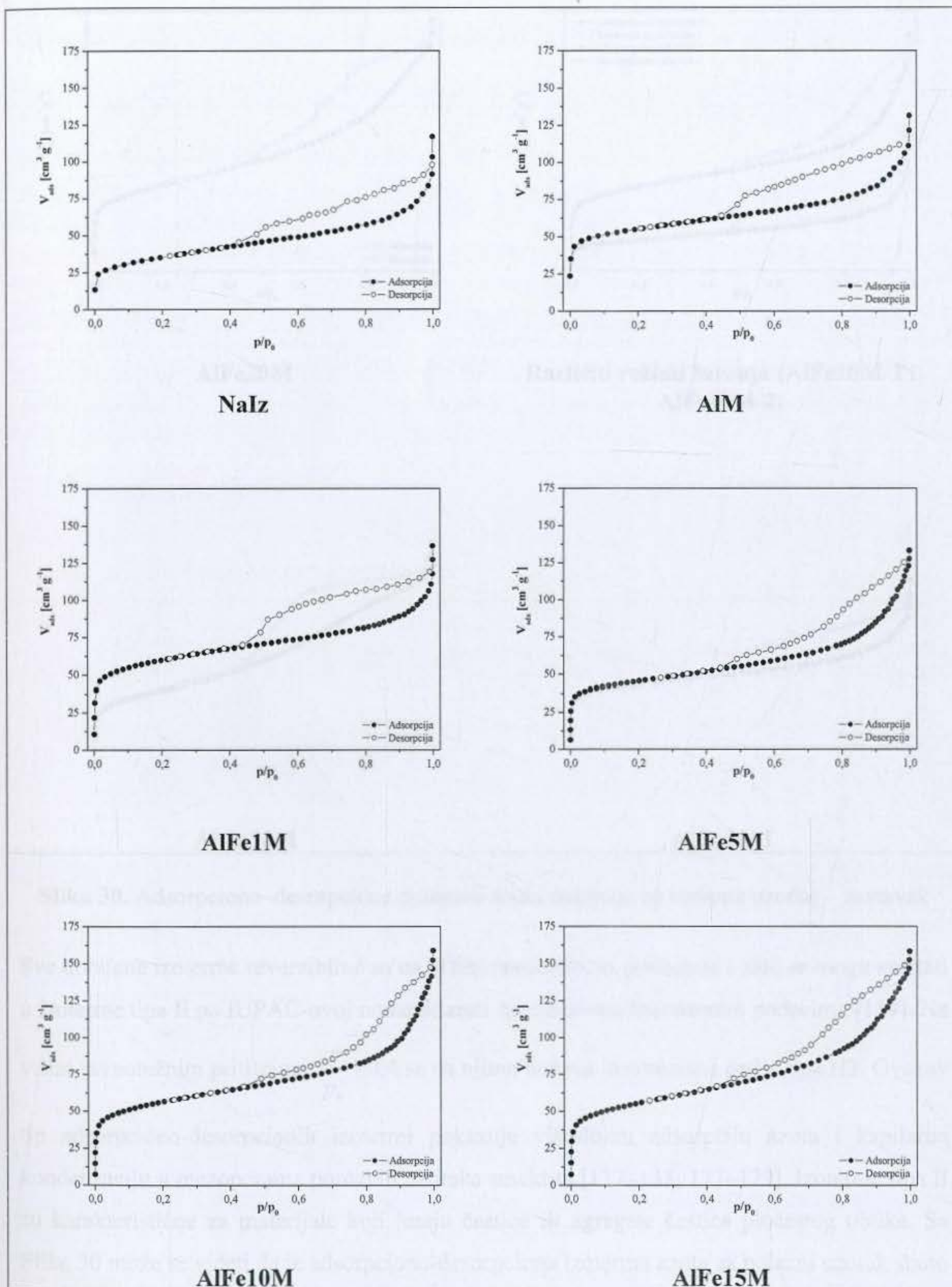
4.1.6 Teksturalna ispitivanja

Ispitivanje teksturalnih svojstava daju informacije o osobinama koje su značajne i relevantne za adsorpciona i katalitička svojstva heterogenih katalizatora. Pored toga one mogu pružiti direktne dokaze ili indirektne informacije o strukturnim promenama koje se dešavaju u nekom procesu modifikacije.

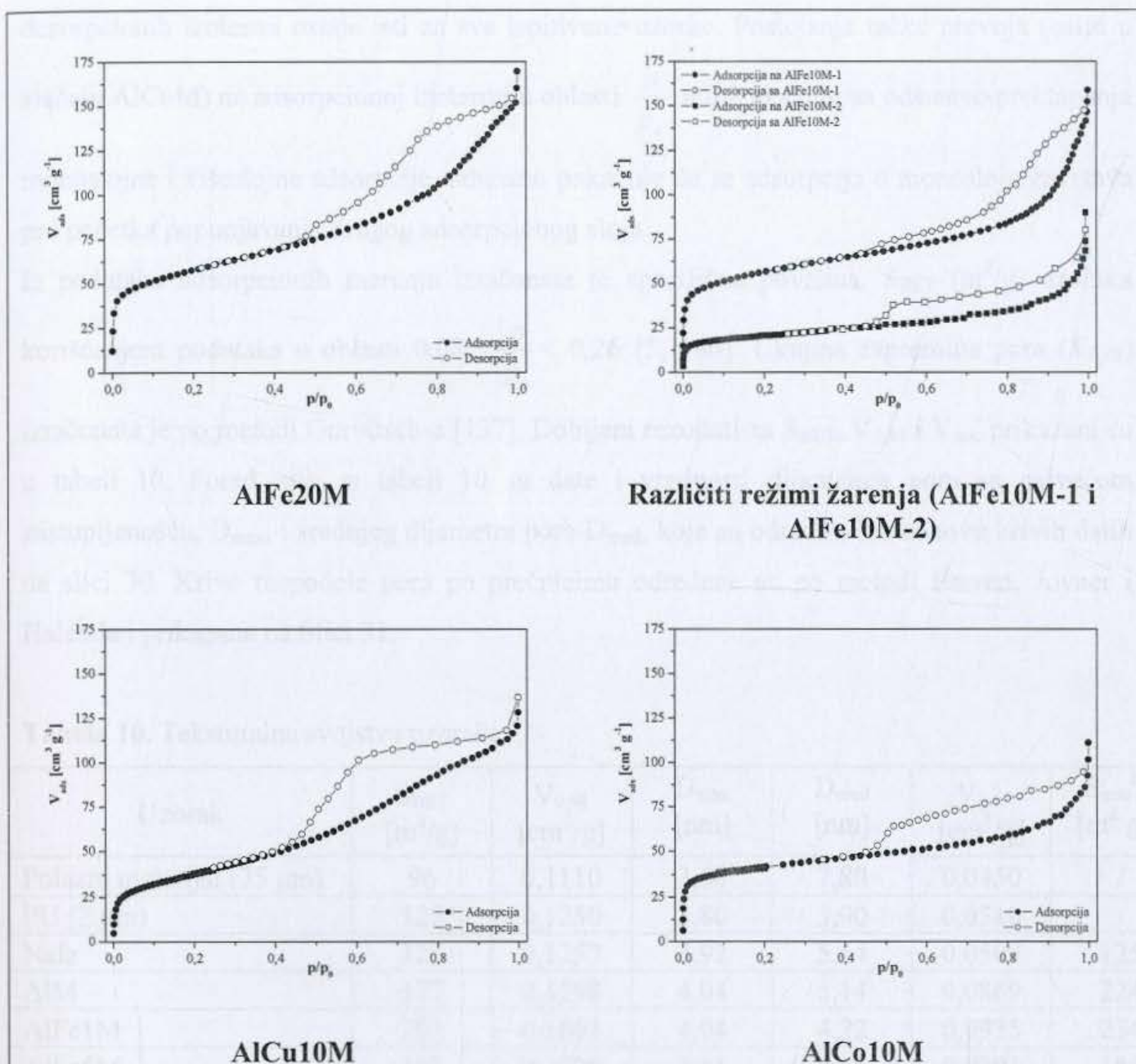
Adsorpciono–desorpcione izoterme azota dobijene za natrijumski izmenjeni uzorak i seriju sintetisanih materijala prikazane su na Slici 30.



Slika 30. Adsorpciono–desorpcione izoterme azota dobijene za natrijumski izmenjeni uzorak i seriju sintetisanih materijala prikazane su na Slici 30.



Slika 30. Adsorpciono–desorpcione izoterme azota dobijene za ispitane uzorke



Slika 30. Adsorpciono–desorpcione izoterme azota dobijene za ispitane uzorke – nastavak

Sve dobijene izoterme reverzibilne su na nižim ravnotežnim pritiscima i zato se mogu svrstati u izoterme tipa II po IUPAC-ovoj nomenklaturi što odgovara literaturnim podacima [159]. Na

višim ravnotežnim pritiscima $\frac{P}{P_0} \geq 0,4$ se na njima uočava histerezisna petlja tipa H3. Ovakav

tip adsorpciono-desorpcionih izotermi pokazuje višeslojnu adsorpciju azota i kapilarnu kondenzaciju u mezoporama poroznih uzoraka smektita [137, 138, 177–179]. Izoterme tipa II su karakteristične za materijale koji imaju čestice ili agregate čestica pločastog oblika. Sa Slike 30 može se videti da je adsorpciono-desorpciona izoterma azota za polazni uzorak skoro paralelna x-osi, dok za modifikovane uzorke adsorpciono-desorpcione izoterme postaju strmije i pomeraju se ka većim zapreminama adsorbovanog azota. Opšti izgled adsorpciono–

desorpcionih izoterma ostaje isti za sve ispitivane uzorke. Postojanje tačke prevoja (osim u slučaju AlCoM) na adsorpcionoj izoterma u oblasti $\frac{P}{P_0} \approx 0,2$ ukazuje na odsustvo preklapanja

monoslojne i višeslojne adsorpcije, odnosno pokazuje da se adsorpcija u monosloju završava pre početka popunjavanja drugog adsorpcionog sloja.

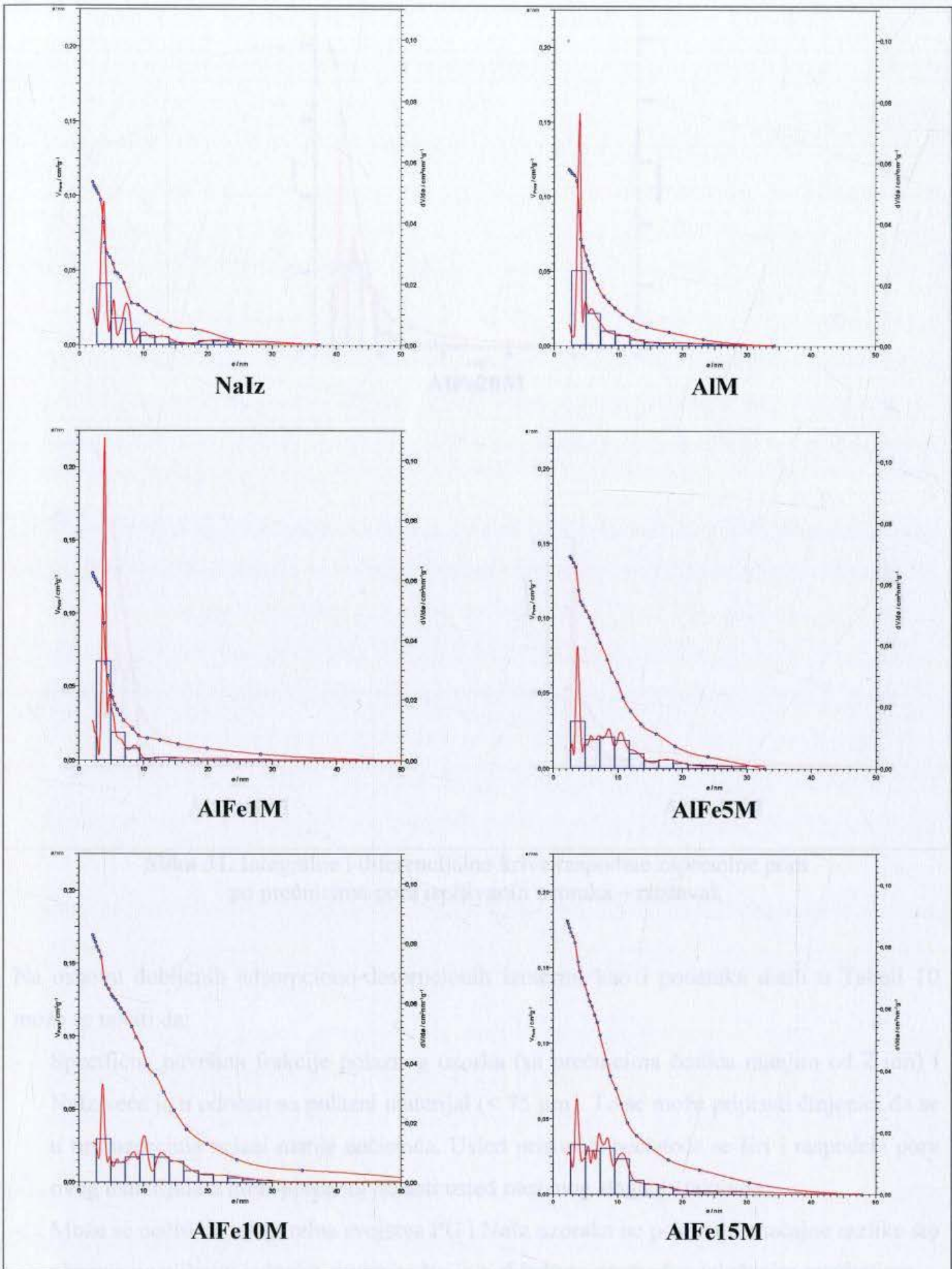
Iz podataka adsorpcionih merenja izračunata je specifična površina, S_{BET} (m^2/g) uzoraka korišćenjem podataka u oblasti $0,08 < \frac{P}{P_0} < 0,26$ [5, 180]. Ukupna zapremina pora ($V_{0,98}$)

izračunata je po metodi Gurvitsch-a [137]. Dobijeni rezultati za S_{BET} , $V_{0,98}$ i V_{mic} prikazani su u tabeli 10. Pored njih, u tabeli 10 su date i vrednosti dijametara pora sa najvećom zastupljenošću, D_{max} , i srednjeg dijametara pora D_{med} , koje su određene na osnovu krivih datih na slici 30. Krive raspodele pora po prečnicima određene su po metodi Barrett, Joyner i Halenda i prikazane na Slici 31.

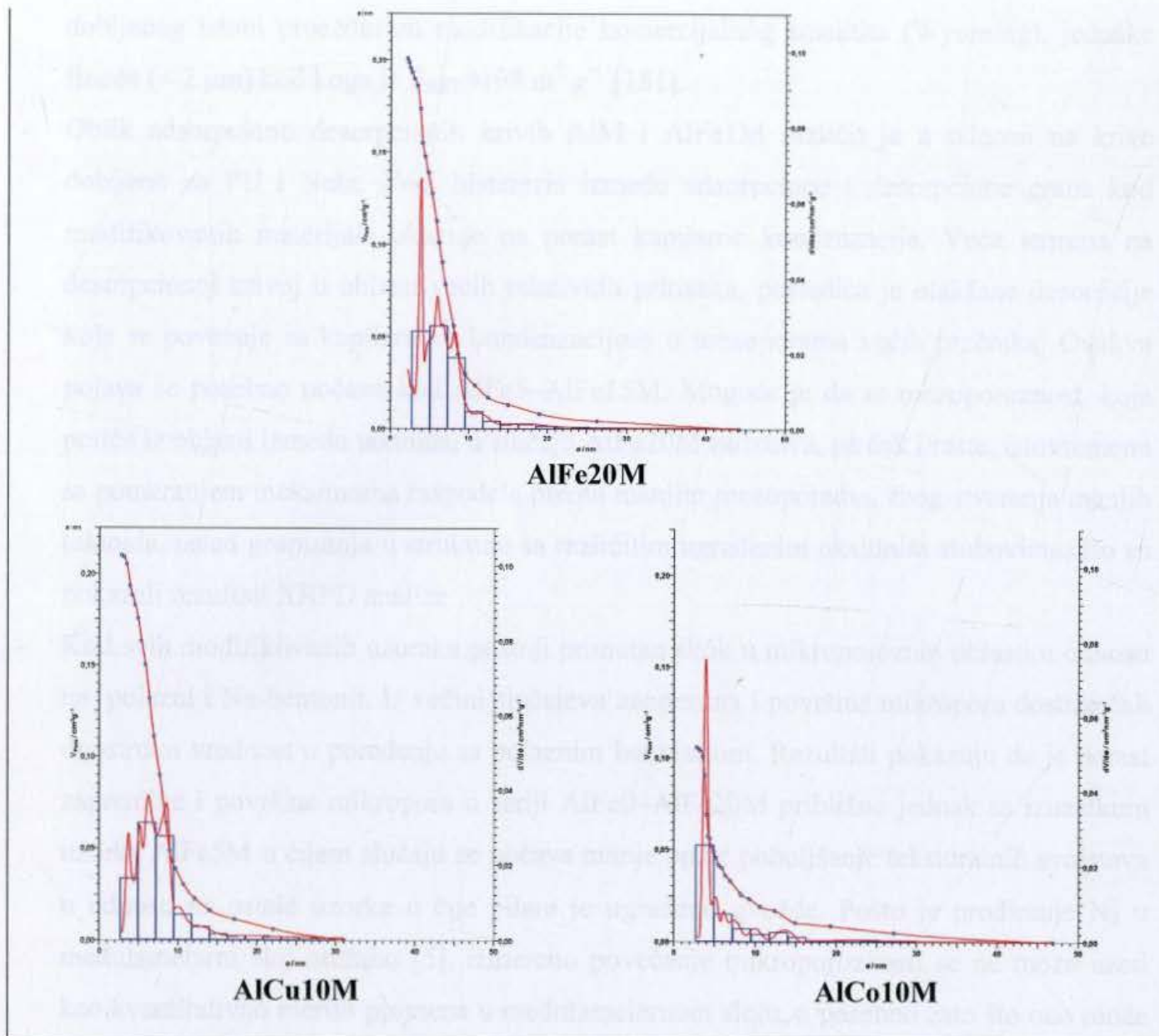
Tabela 10. Teksturalna svojstva uzoraka

Uzorak	S_{BET} [m^2/g]	$V_{0,98}$ [cm^3/g]	D_{max} [nm]	D_{med} [nm]	V_{mic} [cm^3/g]	S_{mic}^{HK} [$m^2 g^{-1}$]
Polazni materijal (75 μm)	96	0,1110	3,60	7,80	0,0450	/
PU (2 μm)	125	0,1250	3,80	3,90	0,0510	/
NaIz	123	0,1257	3,92	5,64	0,0509	125
AlM	177	0,1598	4,04	5,14	0,0869	224
AlFe1M	203	0,1601	4,04	4,22	0,0935	234
AlFe5M	151	0,1726	3,81	8,53	0,0701	186
AlFe10M	190	0,2050	3,76	10,20	0,0902	221
AlFe15M	187	0,2160	3,72	8,40	0,0865	217
AlFe20M	197	0,2286	3,95	6,36	0,0856	218
AlCu10M	135	0,2222	6,26	7,29	0,0680	/
AlCo10M	137	0,1275	3,98	4,63	0,0640	/
AlFe10M-2	91	0,2170	3,70	10,00	0,0392	/

Gde su: S_{BET} – specifična površina; $V_{0,98}$ – ukupna zapremina pora; V_{mic} zapremina mikropora (Dubinin–Radushkevich); D_{max} prečnik pora sa najvećom zastupljenošću; D_{med} – srednji prečnik pora i S_{mic}^{HK} – specifična površina mikropora (Horwath–Kavazoe)



Slika 31. Integralne i diferencijalne krive raspodele zapremine pora po prečnicima pora ispitivanih uzoraka



Slika 31. Integralne i diferencijalne krive raspodele zapremine pora po prečnicima pora ispitivanih uzoraka – nastavak

Na osnovu dobijenih adsorpciono-desorpcionih izoterma kao i podataka datih u Tabeli 10 može se uočiti da:

- Specifična površina frakcije polaznog uzorka (sa prečnicima čestica manjim od 2 μm) i NaIz veća je u odnosu na polazni materijal (< 75 μm). To se može pripisati činjenici da se u tim uzorcima nalazi manje nečistoća. Usled prisustva nečistoća se širi i raspodela pora ovog materijala u mezoporoznoj oblasti usled otežanog slaganja taktoida.
- Može se uočiti da teksturalna svojstva PU i NaIz uzoraka ne pokazuju značajne razlike što ukazuje na njihovu jednaku strukturu što je u skladu sa prethodno izloženim rezultatima.
- Specifične površine uzoraka dobijene modifikacijom prirodnog smektitnog materijala iz Bogovine ($S_{BET}(AlM)=177 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) neznatno su manje od specifične površine materijala

dobijenog istom procedurom modifikacije komercijalnog smektita (Wyoming), jednake finoće ($< 2 \mu\text{m}$) kod koga je $S_{\text{BET}}=198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [181].

- Oblik adsorpciono desorpcionih krivih AlM i AlFe1M različit je u odnosu na krive dobijene za PU i NaIz. Veći histerezis između adsorpcione i desorpcione grane kod modificovanih materijala ukazuje na porast kapilarne kondenzacije. Veća strmina na desorpcionoj krivoj u oblasti većih relativnih pritisaka, posledica je olakšane desorpcije koja se povezuje sa kapilarnom kondenzacijom u mezoporama većih prečnika. Ovakva pojava se posebno uočava kod AlFe5–AlFe15M. Moguće je da se mezoporoznost, koja potiče iz oblasti između taktoida, u slučaju AlFe20M zadržava, pa čak i raste, istovremeno sa pomeranjem maksimuma raspodele prema manjim mezoporama, zbog stvaranja manjih taktoida, usled grupisanja u strukture sa različitim ugrađenim oksidnim stubovima, što su pokazali rezultati XRPD analize.
- Kod svih modificovanih uzoraka postoji primetan skok u mikroporoznoj oblasti u odnosu na polazni i Na-bentonit. U većini slučajeva zapremina i površina mikropora dostiže čak dvostruku vrednost u poređenju sa polaznim bentonitom. Rezultati pokazuju da je porast zapremine i površine mikropora u seriji AlFe0–AlFe20M približno jednak sa izuzetkom uzorka AlFe5M u čijem slučaju se uočava manje opšte poboljšanje teksturalnih svojstava u odnosu na ostale uzorke u čije pilare je ugrađeno gvožđe. Pošto je prodiranje N_2 u međulamelarni sloj otežano [5], izmereno povećanje mikroporoznosti se ne može uzeti kao kvantitativno merilo promena u međulamelarnom sloju, a posebno zato što ono može poticati i od defekata koji se mogu javiti pri ovom tipu modifikacije, kao i postojanjem domena sa različitom zastupljenošću ugrađenih vrsta [182]. Porast mikroporoznosti kod AlCu i AlCo materijala je znatno manji, što je možda povezano sa manjom ugradnjom ovih vrsta u međulamelarni prostor.
- U mezoporoznoj oblasti se uočava da modifikacija aluminijumom dovodi do skoro monomodalne raspodele, ali se dodatkom gvožđa povećava prisustvo frakcija sa većim prečnicima. Uzrok ove promene u mezoporoznoj oblasti mogu biti slaganje taktoida pri sušenju i žarenju kao i pojava manjih agregata čestica koje sadrže gvožđe između taktoida koji je uočen kod uzoraka sa većim $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ odnosom [182]. Promene u mezoporoznoj oblasti su takođe izražene i kod AlCu10M uzorka i u manjoj meri kod AlCo10M uzorka.
- Specifična površina svih modificovanih uzoraka pokazuje skok što je u skladu sa literaturnim podacima [8] i to u većoj meri kod uzoraka koji pored aluminijuma sadrže i gvožđe. Povećanje specifične površine S_{BET} se svakako može povezati sa povećanjem

mezoporoznosti. Specifična površina mikropora nije obuhvaćena ovom veličinom. Uočljivo je da do njenog porasta dolazi pri AlFe modifikaciji.

- Pri modifikaciji ukupna zapremina pora ima trend rasta sa porastom udela gvožđa. Povećanje ukupne zapremine se može pripisati povećanju zapremine mezopora i slaganju i veličini taktoida pri sušenju i žarenju.
- Poređenje AlFeM uzoraka izloženim različitim režimima termičke obrade pokazuje da je duži tretman žarenja na višoj temperaturi (500 °C tokom 8 h) koji je primenjen na AlFe10M-2 imao za posledicu blokiranje pora, najviše izraženo kod pora sa manjim prečnicima. Shodno tome zapremina mikropora je smanjena usled kolapsa strukture i sinterovanja koje se javlja [183] a verovatno i zbog difuzije u čvrstom stanju koja je pospešena produženim izlaganjem visokoj temperaturi. U slučaju niže temperature žarenja i vremena izlaganja uzorka toj temperaturi od 2 h, postignuto je značajno poboljšanje teksturalnih svojstava u odnosu na polazni bentonit. Usled toga je za dalje istraživanje izabran režim sa blažim uslovima žarenja i svi ostali uzorci su pripremljeni koristeći njega.

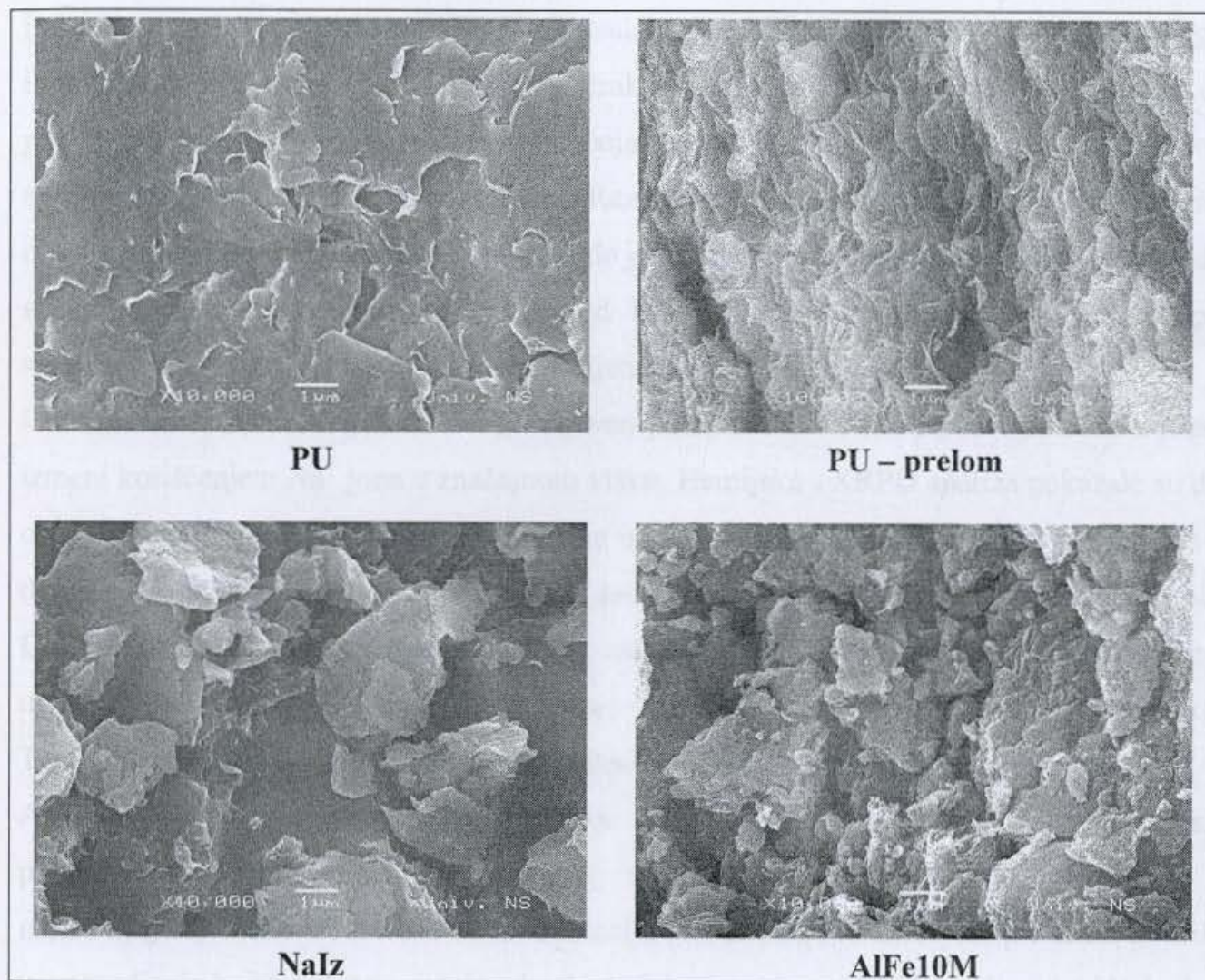


Slika 12. SEM mikrofotografije ispitanih uzoraka

Na priloženim slikama se može uočiti da postoji naglaskomije kod ispitanih uzoraka sa više udela gvožđa. Na ispitnom uzorku AlFe10M-2, što je vidljivo na sliki, struktura uzorka je izrazito poroznija u odnosu na uzorke sa manjim udelom gvožđa.

4.1.7 Ispitivanja elektronskom mikroskopijom

Na slici 32 su dati izabrani SEM snimci uzoraka bentonita (frakcija $< 2 \mu\text{m}$) (a), Na-bentonita (b) i AlFe10 PILCa (c) snimljeni sa istim uvećanjem ($\times 10.000$). AlFe10 PILC je izabran kao primer izgleda površine pilarenih glina pošto su snimci pilarenih glina sa različitim sadržajem gvožđa slični.



Slika 32. SEM mikrofotografije ispitanih uzoraka

Sa prikazanih slika se može zaključiti da stepen aglomeracije kod ispitivanih uzoraka opada sledećim redom: bentonit > Na-bentonit > AlFe10 PILC. Slojevita struktura tipična za filosilikate je zadržana kod svih uzoraka.

4.1.8 Uporedni prikaz rezultata karakterizacije

Detaljna karakterizacija i povezivanje komplementarnih informacija dobijenih iz različitih primenjenih metoda je omogućila bolje shvatanje promena koje su nastale u polaznom materijalu usled primenjene modifikacije. Potvrđena je priroda procesa koji prate svaki od stupnjeva obrade i modifikacije polaznog prirodnog materijala bogatog smektitom.

Polazni materijal je pored smektita od minerala sadržao i kvarc, feldspat i kalcit kao i tragove ilita i hlorita. Prvi korak obrade, odvajanje frakcije sa prečnikom čestica prečnika manjih od 2 μm hidroseparacijom, doveo je do smanjenja prisustva kvarca i kalcita što je pokazano u ranijim radovima na istom materijalu. Rezultati adsorpciono-desorpcione analize su u izvesnoj meri potkrepili takve nalaze. Takođe je utvrđeno primenom Greene-Kelley testa da je smektitna faza sastavljena dominantno od bajdelita koji predstavlja oko 90% ukupnog smektita, dok preostalih 10% čini montmorijonit.

U sledećem koraku dobijeni materijal nazvan polazni uzorak (PU) podvrgnut je katjonskoj izmeni korišćenjem Na^+ jona u značajnom višku. Hemijska i XRPD analiza pokazale su da je ovaj postupak isključivo uticao na promene u međulamelarnom sloju smektita koji je u PU dominantno kao izmenljive katjonske vrste sadržao Ca^{2+} jone, koji su zamenjeni Na^+ jonima. Dokaz za to su i promene međuravanskog rastojanja (001) ravni smektita koje se smanjilo usled unošenja manje hidratiranih Na^+ jona. Na-izmena nije uticala na kristalnu strukturu TOT slojeva smektita, kao ni na ostale prisutne minerale.

Al modifikacija je podrazumevala jonsku izmenu Na^+ jona iz međulamelarnog sloja polihidroksi katjonima Keggin tipa koji su, pri podesnim uslovima, nagrađeni kao najzastupljenija vrsta u rastvoru za modifikaciju. To je praćeno žarenjem pri čemu dolazi do uspostavljanja hemijskih veza s tetraedarskim slojem smektita, dehidracije i dehidroksilacije koje su verovatno praćene migracijom H^+ jona prema oktaedarskom sloju smektita. Rezultat toga je stvaranje rigidnih oksidnih stubastih struktura koje povezuju susedne smektitne TOT slojeve. To je u ovom radu potvrđeno XRPD analizom u vidu povećanja međuravanskog rastojanja koje odgovara (001) ravnima smektita, kao i izostankom sposobnosti bubrenja koje potvrđuje da je rastojanje između susednih TOT slojeva fiksirano. Hemijska analiza je pokazala povećanje sadržaja aluminijuma u AlM uzorku na račun natrijuma, uočen je porast mezoporoznosti, dok je porast mikroporoznosti poslužio kao indikacija da su pore sa tim opsegom prečnika stvorene ugrađivanjem oksidnih stubova u međulamelarni prostor. Utvrđen

je i porast specifične površine uzorka što je, kao deo opšteg poboljšanja teksturalnih svojstava, svojstveno za materijale dobijene obim tipom modifikacije. Hemijska, FTIR i XRPD analiza nisu pokazale prisustvo kalcita u AlM usled njegovog rastvaranja u kiseloj sredini koja se postiže u procesu modifikacije.

Slični rezultati su dobijeni i za ostale modifikovane uzorke. Povećanje sadržaja gvožđa u AlFe modifikovanim uzorcima je bilo posebno uočljivo, i ono je pratilo povećanje udela gvožđa korišćenog na račun aluminijuma u rastvoru za modifikaciju. Ovo povećanje je bilo praćeno smanjenjem sadržaja aluminijuma. U uzorcima AlFe1–AlFe15M je utvrđeno neznatno povećanje d_{001} međuravanskog rastojanja koje može ukazivati na izomorfno izmenjivanje Al^{3+} jona Fe^{3+} jonima u nagrađenim oksidnim strukturama stubastog tipa. FTIR analiza je dala potvrde ugrađivanja gvožđa u vidu karakterističnih pomeraja određenih traka i pojave adsorpcije CO_2 , kao i dokaz da je u pitanju njegov trovalentni oblik. Sa porastom udela gvožđa DRUV-Vis spektrofotometrija je pokazala prvo povećanje prisustva izolovanog oktaedarski koordinisanog Fe^{3+} , što može biti indikacija zamene aluminijuma gvoždem u strukturama nastalim iz Keggin jona, do pojava manjih i većih oligostruktura, kao i čestica koje sadrže Fe^{3+} u oktaedarskom okruženju. Najveće povećanje sa većom ugradnjom gvožđa uočeno je za izolovani oktaedarski Fe^{3+} što ukazuje na to da ta struktura ostaje dominantna. Nije dobijena nedvosmislena potvrda da li se celokupna količina gvožđa ugrađuje u međulamelarni prostor smektita. Nagrađene Fe strukture su analizirane Mossbauer spektroskopijom i utvrđeno je da one nisu nalik strukturama elementarnog gvožđa (α -Fe), hematita (α - Fe_2O_3), magemita (γ - Fe_2O_3), minijuma (Fe_3O_4) ili getita (α - $FeOOH$). Dobijena je potvrda da su ove strukture nalik strukturama minerala akageneita (β - $FeOOH$) ili lepidokrosita (γ - $FeOOH$). Kod ovih materijala je uočeno opšte poboljšanje teksturalnih svojstava, uz širenje raspodele mezopora ka većim prečnicima što se možda može povezati sa nagradnjom Fe struktura i izvan smektitnih taktoida, za šta ne postoji pouzdan dokaz. Kod AlFe20M su utvrđene slične osobine kao kod serije AlFe1–AlFe15M, osim što je dobijena serija refleksija u XRPD difraktogramu koje odgovaraju (001) ravnima smektita. To se može objasniti prisustvom različitih vrsta ugrađenih oksidnih struktura koje rezultuju pojavom serija d_{001} međuravanskih rastojanja, što se može povezati sa rezultatima DRUV-Vis spektrofotometrije za ovaj uzorak. Sumarni prikaz osnovnih promena koje su utvrđene za PU i sintetisane materijale tokom modifikacije dat je u Tabeli 11.

U ovom radu su sintetisani materijali na bazi prirodnog materijala bogatog smektitom. Sinteza je podrazumevala modifikaciju Al, AlFe, AlCu i AlCo polihidroksi katjonima. Smektitna faza

ovog materijala je dominantno bajdelitnog tipa. Takvi materijali su u literaturi znatno manje izučavani u poređenju sa bentonitnim materijalima u kojim je smektitna faza dominantno u obliku montmorijonita. Polazni materijal je dobijen iz rudnika Bogovina i do sada nije ispitivana njegova modifikacija polihidroksi katjonima. Karakterizacija dobijenih materijala, koja je u odnosu na literaturu dosta sveobuhvatna, potvrdila je da je primenjena modifikacija uspešno izvršena. Određeni rezultati su pokazali odstupanje od rezultata dobijenih za montmorijonitske materijale i poslužili su kao potvrda nalaza da je korišćeni smektit bajdelitnog tipa. U većini rezultata koji se za AlFeM materijale mogu naći u literaturi pokazano je da se ugrađeno gvožđe delimično može naći i u strukturama sličnim hematitu u kojim su oktaedri i tetraedri oko centralnih jona gvožđa međusobno spojeni. Za materijal sintetisan u ovom radu dobijeno je više potvrda da se hematitne strukture u njemu ne nalaze, što je značajna razlika u odnosu na slična istraživanja čiji su rezultati do sada objavljeni. Ovaj rad je otišao i korak dalje u upoznavanju ugrađenih Fe struktura. Naime, dokazano je da se ono u svima njima nalazi u Fe^{3+} obliku u oktaedarskom okruženju, i da se nalazi u različitim strukturama nalik strukturi minerala akageneita (β -FeOOH) ili lepidokrosita (γ -FeOOH), a da je okruženje u kojima se u tim strukturama oktaedri sa Fe^{3+} centralnim jonom nalaze može razlikovati. Najverovatnije razlike se ogledaju u udelu okružujućih Al^{3+} i Fe^{3+} oktaedara, kao i udelu površinskih Fe^{3+} vrsta ili onih u unutrašnjosti materijala.

S obzirom da je nedvosmisleno utvrđeno da je do ugrađivanja gvožđa došlo, dobijeni materijali su mogli biti ispitivani u reakcijama katalitičke oksidacije Fentonovog tipa.

Tabela 11. Uporedni prikaz rezultata karakterizacije ispitivanih uzoraka

	PU	NaIz	AIM	AlFe1-15M	AlFe20M	AlCuM/AlCoM
XRD	Smektit, kvarc, feldspat, kalcit, ilit, hlorit	Isto	Isto, nema kalcita	Isto, nema kalcita	Isto, nema kalcita	Isto, nema kalcita
	S _{d001} =1,51 nm; bubrenje	S _{d001} =1,28 nm; bubrenje	S _{d001} =1,72 nm; bez bubrenja	S _{d001} =1,74-1,75 nm; bez bubrenja	S _{d001} -plato; bez bubrenja	S _{d001} =1,58/1,76 nm
Hemijska analiza	Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Ka Ti	⇒↗Na, ↘Ca	⇒↗Al ↘Ca	⇒↘Al, ↘Ca, ↗Fe, ↘Mg		↗Al, ↗Cu/Co
FTIR	Smektit, kvarc, feldspat, kalcit	⇒Isto	Stabilizacija Si-O-Si, veći udeo AlAlOH strukture, adsorpcija CO ₂ i H ₂ O, gubitak kalcita	Stabilizacija Si-O-Si, veći udeo AlFeOH i FeFeOH strukture, adsorpcija CO ₂ i H ₂ O, gubitak kalcita		/
DR UV-Vis	/	/	Izolovani Fe ³⁺ u oktaedarskom okruženju	↗Fe ³⁺ u oktaedarskom okruženju, pojava i ↗malih i većih oligomernih Fe ³⁺ u oktaedarskom okruženju i većih čestica Fe ³⁺ u oktaedarskom okruženju		/
Mössbauer spektroskopija	/	Fe ³⁺ u oktaedarskom okruženju	/	Pojava novih magnetnih vrsta (β-FeOOH ili γ-FeOOH)		/
Teksturalna analiza		⇒Isto	⇒↗S _{BET} , ↗mikroporoznosti, ↗mezoporoznosti	⇒↗S _{BET} , ↗mikroporoznosti, ↗mezoporoznosti, ↗širenja distribucije prečnika pora u mezoporoznoj oblasti		Manji ↗S _{BET} , ↗mikroporoznosti, ↗mezoporoznosti

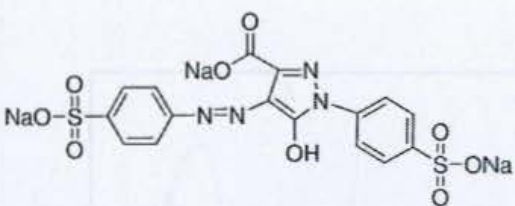
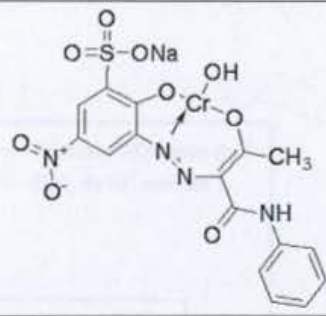
Gde ⇒ označava promenu u odnosu na prethodno polje, ↗ označava porast, ↘ označava opadanje

4.2 Katalitička oksidacija vodonik-peroksidom

4.2.1 Katalitička oksidacija organskih boja u prisustvu H₂O₂

Katalitička reakcija oksidacije različitih polutanta u prisustvu H₂O₂ – (KOP) je osnovna reakcija koja je ispitivana u ovom radu. Kao što je bilo izloženo u teorijskom delu KOP je proces koji se ispituje usled brojnih prednosti u odnosu na druge procese koji se koriste u cilju razgradnje organskih zagađivača voda, u prvom redu to su mogućnost odvajanja heterogenog katalizatora od tretiranog medijuma, čime se izbegava problem sekundarnog zagađenja, i mogućnost postizanja veće efikasnosti prečišćavanja usled većih lokalnih koncentracija reaktanata u adsorbovanom stanju. Svet se u današnje vreme suočava sa sve većim zagađenjem životne sredine, pa samim tim i potrebom pronalaženja efikasnijih načina uklanjanja polutanata. Među posebno štetnim po životnu sredinu jesu i organska aromatična jedinjenja koja se mogu naći u prirodnim vodama usled njihove prisutnosti u procesima koji se odnose na industriju prerade nafte, industriju kozmetike, tekstilnu industriju, pa čak i prehrambenu industriju. Ova jedinjenja često imaju kancerogena i mutagena svojstva, a mogu imati i negativan uticaj na metaboličke procese vodene flore i faune [106, 107, 109, 110]. Među najčešćim zagađivačima ovog tipa jesu i fenol, toluen i tekstilne i prehrambene boje. U ovom radu su za izučavanje procesa KOP na sintetisanim materijalima kao katalizatorima odabrani toluen i fenol, kao mali, monociklični aromatični zagađivači različitih fizičko-hemijskih osobina. Fenol je jedinjenje koje je najviše izučavano u literaturi u ovim procesima, dok je malo radova posvećeno KOP toluena. Isto tako, KOP boja se tek sporadično pominje u ispitivanju katalitičke aktivnosti smektitnih materijala modifikovanih polihidroksi katjonima. Usled toga kao model reakcija koja pokazuje kakvo je ponašanje dobijenih modifikovanih smektitnih materijala kao katalizatora u KOP procesu, ovde će biti prikazano katalitičko razlaganje tartrazina, monoazo boje koja se često koristi u prehrambenoj industriji, a za poređenje izabran Acid Yellow 99 (AY99). Obe ove boje su anjonske boje tako da se ne očekuje da učestvuju u izmeni izmenljivih katjona u međulamelarnom sloju. Adsorpcija molekula boja je omogućena koordinisanjem prisutnih jona metala [184]. Uporedni prikaz njihove strukture dat je u Tabeli 12.

Tabela 12. Strukturne formule i talasne dužine maksimuma apsorpcije u vidljivoj oblasti

	Tartrazin	Acid Yellow 99
Strukturna formula		
λ_{\max} [nm]	426	451

Pored tartrazina i Acid Yellow 99 ispitano je i obezbojenje realne otpadne vode koja sadrži tekstilnu boju Everdirect Blue za koju nisu nađeni podaci vezani za hemijsku strukturu i osobine.

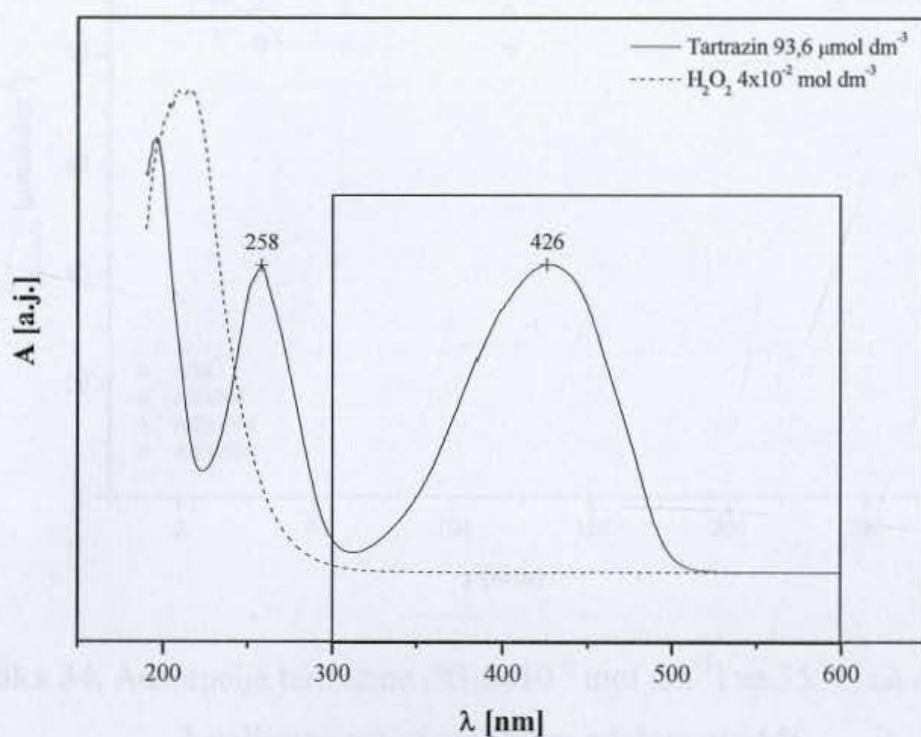
4.2.1.1 Katalitička oksidacija tartrazina vodonik-peroksidom

Iako tartrazin kao prehrambena boja do skora nije smatran toksičnim postoje novija istraživanja koja ukazuju na moguće posledice njegovog unošenja po zdravlje [185, 186]. Pored toga, izbacivanje obojenih supstanci u vode u prirodi ima štetan efekat na ekosistem [187]. One smanjuju propustljivost vode za sunčevu svetlost, povećavaju potrebu za kiseonikom koji se troši na njihovu razgradnju, pa samim tim i smanjuju brzinu reoksigenacije vode što sve ima negativan uticaj na floru i faunu voda u prirodi [188].

Za ispitivanje su korišćene relativno visoke početne koncentracije boje ($93,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$), pri čemu je H_2O_2 dodavan u velikom višku ($4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) u odnosu na stehiometrijsku količinu potrebnu za potpunu oksidaciju (Jednačina 8). Količina katalizatora u odnosu na tečnu fazu u svim eksperimentima je bila $0,5 \text{ g/100 cm}^3$.

Praćenje smanjenja koncentracije tartrazina vršeno je spektrofotometrijski. UV-Vis spektar tartrazina prikazan je na slici 33. Na istoj slici je prikazan i spektar vodonik-peroksida kako bi se videli opsezi preklapanja spektara dve komponente koje se nalaze u rastvoru. Na osnovu preklapanja spektara za dalja ispitivanja katalitičke reakcije odabran je opseg talasnih dužina od 300–600 nm (obeležen na slici) u kom

vodonik-peroksid ne pokazuje apsorpciju, kao i karakterističan apsorpcioni pik tartrazina u vidljivoj oblasti ($\lambda_{\max}=426$ nm).



Slika 33. UV-Vis spektri tartrazina i vodonik-peroksida

Kalibracija je izvršena snimanjem apsorpcionih spektara u opsegu od 300–500 nm za seriju rastvora sledećih koncentracija: 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0 i 50,0 mg dm⁻³.

Kalibracioni dijagram je dobijen korišćenjem vrednosti apsorbanca na $\lambda_{\max}=426$ nm.

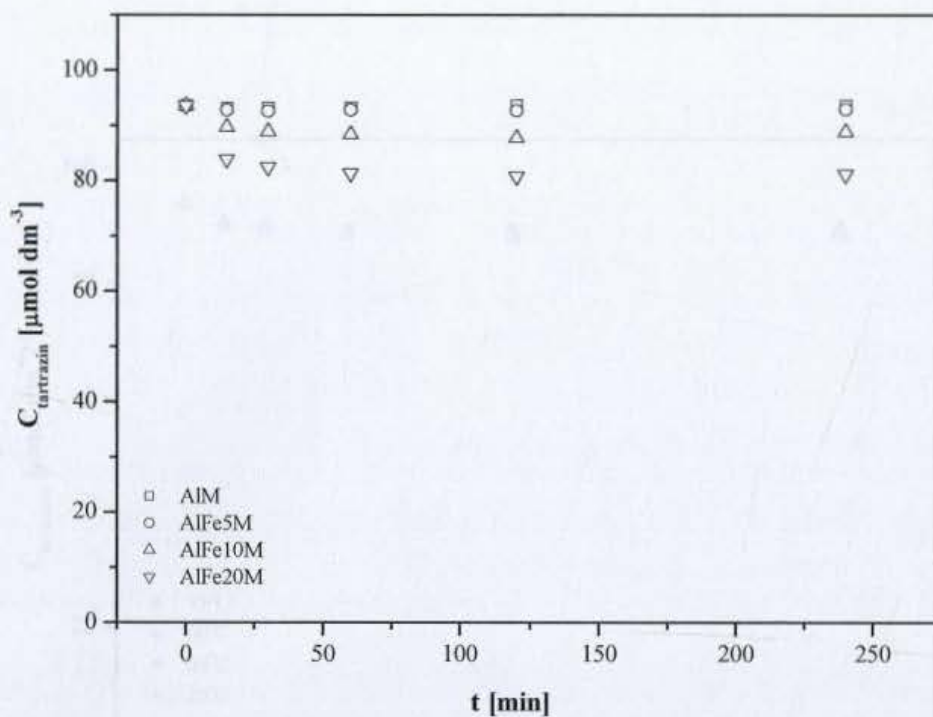
Na osnovu kalibracione krive i dobijene linearne zavisnosti

$$C_{\text{tartrazin}} = \frac{A}{0,0238} \mu\text{mol dm}^{-3}$$

sa koeficijentom korelacije $R^2=0,9998$ u daljem radu je

procenjivana promena koncentracije tartrazina.

Da bi se utvrdio doprinos adsorpcije na stepen uklanjanja ispitivane boje iz njenog vodenog rastvora, prikazani su rezultati dobijeni za adsorpciju tartrazina početne koncentracije $93,6 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³. Na slici 34 prikazana je adsorpcija na 35 °C na seriji AlFe modifikovanih uzoraka, dok je njegova adsorpcija na odabranom katalizatoru (AlFe10M) na različitim temperaturama prikazana na slici 35.

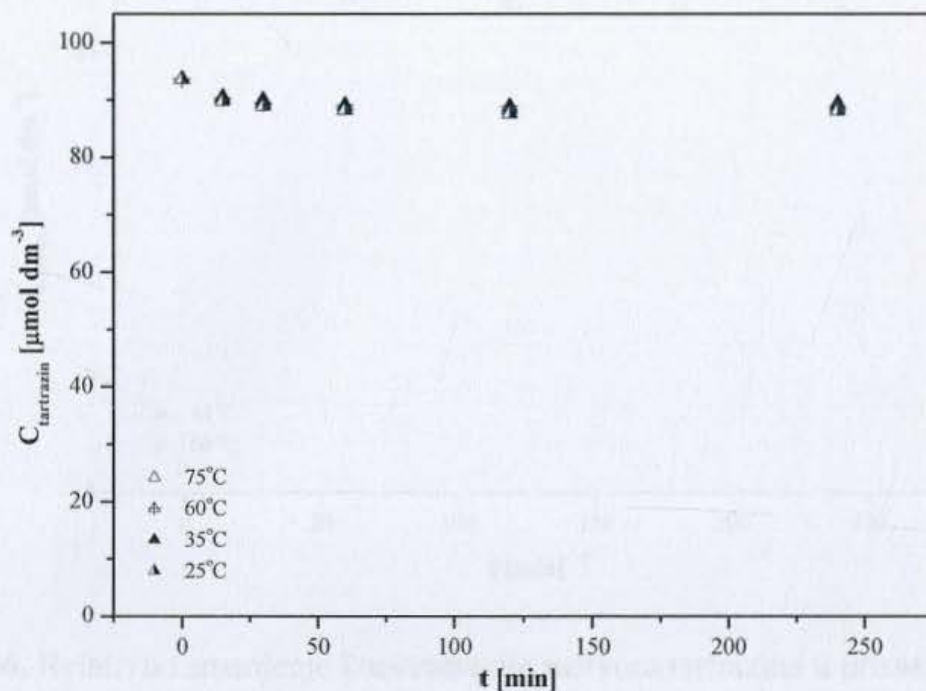


Slika 34. Adsorpcija tartrazina ($93,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) na 35°C na AlFeM katalizatorima sa različitim udelom gvožđa

Rezultati adsorpcije ukazuju na to da tartrazin ne pokazuje veliki afinitet za adsorpciju na AlFe modifikovanim uzorcima. Može se uočiti da se maksimum adsorpcije uočava već u toku prvih 120 minuta, a da sa produžavanjem vremena adsorpcije može doći i do manje desorpcije. Interesantno je zapaziti da adsorpcija raste sa povećanjem udela gvožđa u modifikovanim uzorcima i dostiže približno 13% nakon 4 h adsorpcije za AlFe20M. Jedno od mogućih objašnjenja ove pojava može se naći u razlici u afinitetu prema elektronskom paru Al^{3+} i Fe^{3+} . Imajući u vidu da je Fe^{3+} jača Lewis-ova kiselina u odnosu na Al^{3+} [189], što je posledica nešto veće elektronegativnosti gvožđa, ova analogija se može proširiti i na ispitani sistem. Kao jača Lewis-ova kiselina Fe^{3+} više privlači slobodne elektronske parove iz boje. Kao što je pokazano u literaturi adsorpcija monoazo boja objašnjava se koordinativnim vezivanjem azota iz monoazo mosta za Fe na površini ugrađenih AlFe oksidnih stubova, dok se takva veza može stabilizovati uspostavljanjem dodatnih koordinativnih veza sa pogodno raspoređenim atomima kiseonika unutar molekula boje [92].

Posmatrajući izmerene vrednosti za specifične površine (S_{BET}) modifikovanih uzoraka (Tabela 10) može se konstatovati da ne postoji korelacija između vrednosti S_{BET} , koja se dobija iz podataka za oblast mezopora, i povećanje adsorpcije boje. Ova činjenica

dodatno potkrepljuje zaključak da adsorpciju boje pospešuje prisustvo ugrađenog gvožđa.

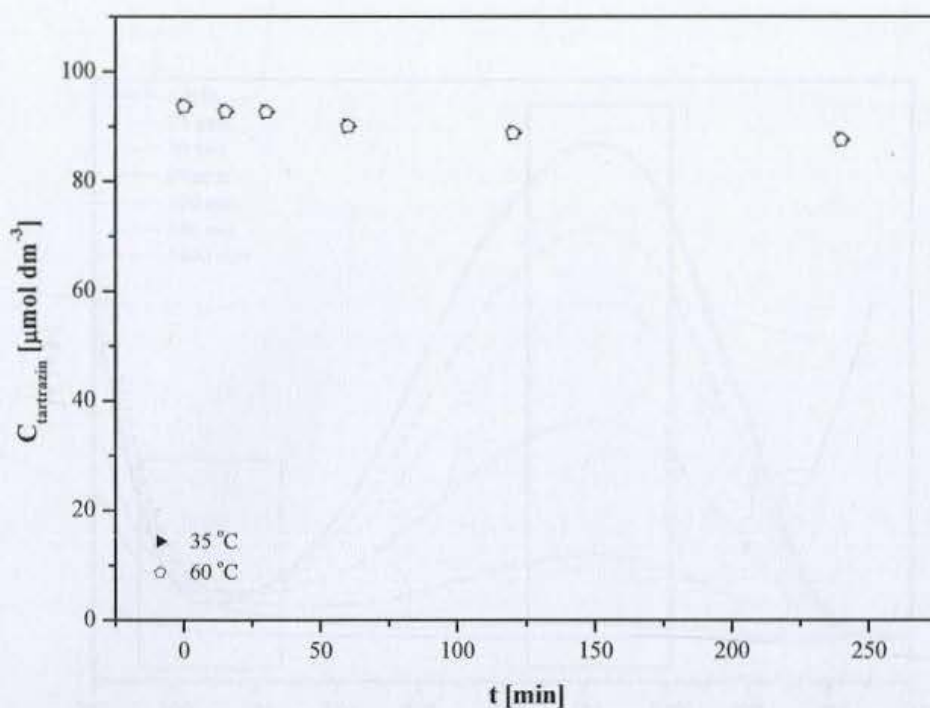


Slika 35. Adsorpcija tartrazina ($93,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) na AlFe10M na različitim temperaturama

Ispitivanje adsorpcije tartrazina na različitim temperatura pokazuje da je u ispitanom opsegu temperatura uticaj temperature zanemarljiv.

Dobijeni rezultati za adsorpciju boje na AlM i seriji AlFeM nagoveštavaju da adsorpcija neće imati presudni udeo u ukupnom uklanjanju boje iz katalitičkog sistema.

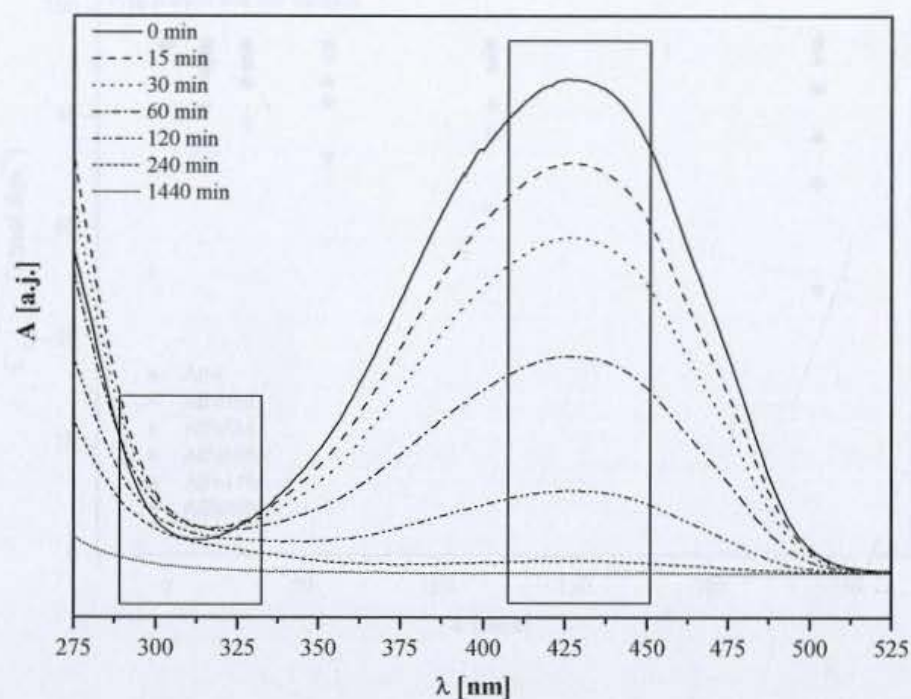
Da bi se rezultati katalitičke reakcije pravilno pripisali njoj samoj ispitan je i mogući uticaj obezbojenja rastvora dejstvom vodonik-peroksida bez prisustva katalizatora. Ovi eksperimenti su izvedeni u istim uslovima kao i katalitička reakcija na dve temperature: 35 i 60 °C korišćenjem $93,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ rastvora tartrazina. Rezultati ovih ispitivanja su prikazani na slici 36.



Slika 36. Relativno smanjenje koncentracije rastvora tartrazina u prisustvu H₂O₂ na različitim temperaturama

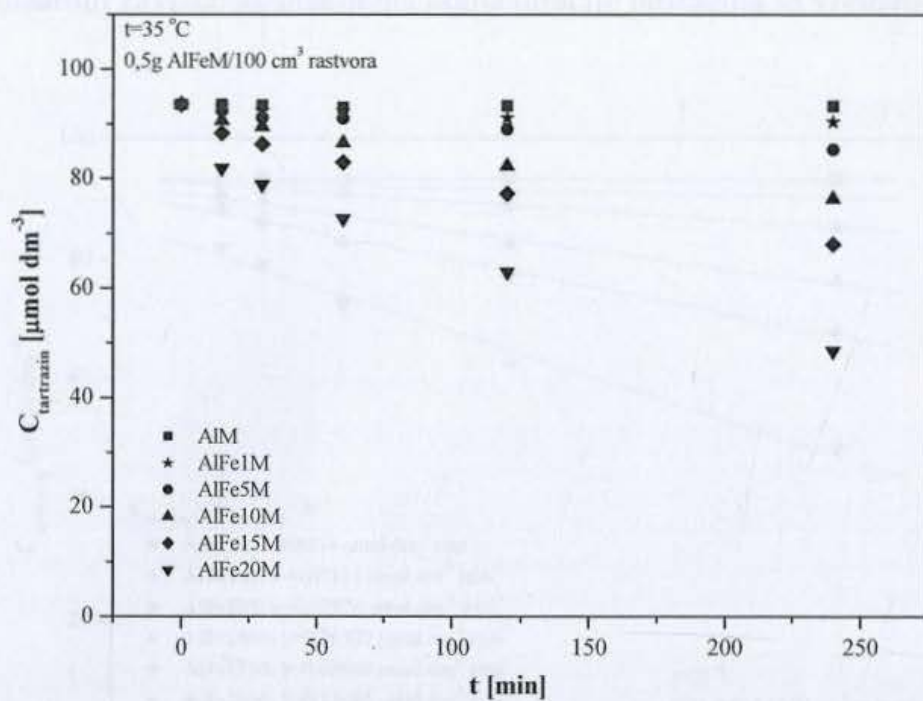
Iz ovih rezultata je očigledno da obezbojenje vodenog rastvora tartrazina dejstvom vodonik-peroksida nije izraženo, pa se samim tim može zanemariti u daljem istraživanju.

Reakcija katalitičke razgradnje tartrazina u prisustvu peroksida ispitivana je na AIM uzorku i na seriji katalizatora AlFe1–AlFe20M koji imaju različit sadržaj gvožđa. Praćen je uticaj povećanja udela gvožđa kao komponente odgovorne za razlaganje peroksida na radikale. Ispitivan je uticaj udela gvožđa u katalizatoru, temperature odvijanja reakcije i početne koncentracije tartrazina. Iz dobijenih podataka dobijeni su kinetički parametri za ispitivani proces i dat uprošćen model njegovog mehanizma. Na slici 37 je prikazan tipičan izgled serije UV-Vis spektara dobijenih za razgranju tartrazina, u ovom slučaju na AlFe20M pri $t=75$ °C. Unutar slike su istaknute oblasti u kojima dolazi do promena u spektru. Intenzitet apsorpcionog pika tartrazina na 426 nm opada tokom vremena odigravanja reakcije, što pokazuje da dolazi do obezbojenja rastvora usled hemijskih promena koje su posledica dejstva peroksi radikala. U oblasti u okolini 315 nm dolazi do postepenog porasta praćenog kasnijim smanjenjem apsorpcije. Uzrok tome bi mogao biti nastanak i naknadni nestanak proizvoda ispitivane reakcije, čemu će kasnije biti posvećeno više pažnje.



Slika 37. UV-Vis spektri tartrazina tokom KOP na AlFe20M pri $t=75\text{ }^{\circ}\text{C}$

Prvi korak u ispitivanju KOP tartrazina je bilo poređenje uticaja katalitičke aktivnosti ugrađenog gvožđa ispitivanjem katalizatora sa različitim sadržajem gvožđa pri istim eksperimentalnim uslovima. Reakcije su se odvijale na relativno niskoj temperaturi od $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ kako bi se proverila efikasnost ove metode u blagim temperaturnim uslovima. Početna koncentracija tartrazina je bila $93,6 \times 10^{-6}\text{ mol dm}^{-3}$, a vodonik-peroksida $4 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$. Kiselost rastvora nije podešavana sa ciljem dodatnog uprošćavanja reakcionog sistema, a samim tim i smanjenja mogućih troškova. Na slici 38 je dat uporedni prikaz zavisnosti smanjenja koncentracije tartrazina u funkciji vremena odvijanja reakcije na pomenutoj seriji katalizatora.

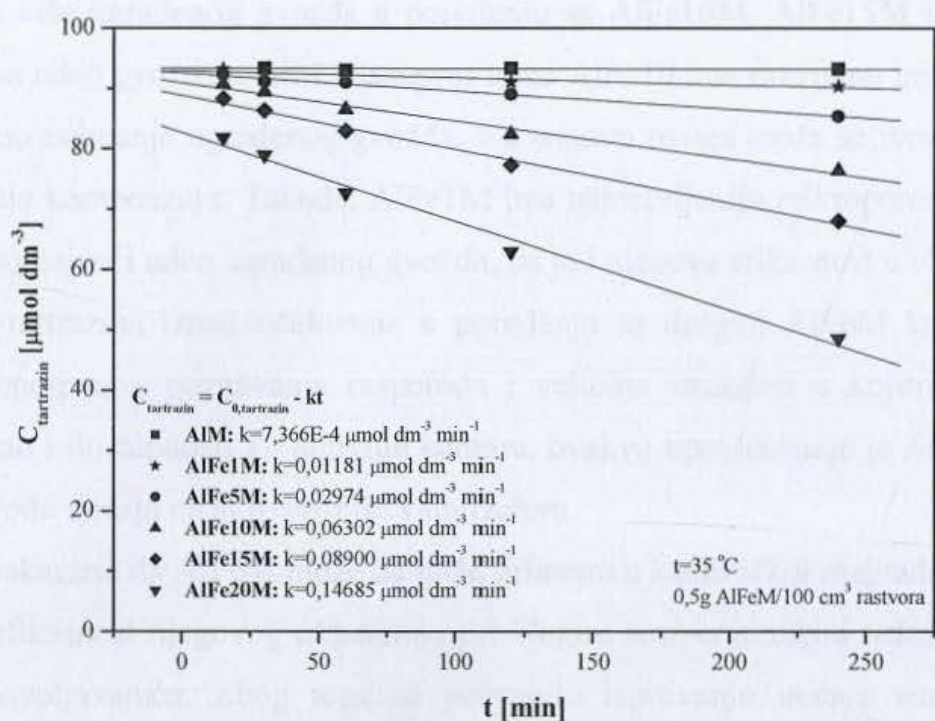


Slika 38. KOP tartrazina na 35 °C na seriji AlFeM katalizatora sa različitim udelom gvožđa

Prikazani dijagram pokazuje da sa porastom prisustva gvožđa u sintetisanim uzorcima raste i njihova aktivnost u razgradnji tartrazina koja rezultuje obezbojavanjem njegovog rastvora. Smanjenje početne koncentracije boje nakon 4 h reakcije raste sa oko 0,4% u slučaju AIM na približno 48,1% u slučaju AlFe20M. Poređenjem sa rezultatima dobijenim za adsorpciju primećuje se da je stepen uklanjanja tartrazina katalitičkim putem znatno veći. Kao što je pokazano u radovima drugih autora, najverovatnije mesto na kom može doći do razaranja veza azo boja jeste $-N=N-$ veza [92, 184, 190]. Razlaganju prethodi koordinativno vezivanje azota iz $-N=N-$ veze za Fe koji se nalazi u ugrađenim strukturama [92]. Pokazano je da porast sadržaja Fe u korišćenim modifikovanim materijalima kao katalizatorima pospešuje adsorpciju molekula tartrazina, dok je poznato da porast njegove koncentracije pospešuje homolitičko razlaganje vodonik-peroksida [83], pa se porast obezbojenja rastvora ove boje može pripisati kombinaciji ovih efekata.

Analizom dobijenih kinetičkih krivih može se uočiti da se u početnih 15 minuta reakcija odigrava brže, dok nakon toga trend smanjenja koncentracije tartrazina uzima pravolinijski tok, što se vidi na sledećem dijagramu gde su prikazane eksperimentalne

tačke od 15. do 240. minuta reakcije (Slika 39). Na grafiku su dati i matematički prikazi linearnih zavisnosti smanjenja koncentracije tartrazina sa vremenom.

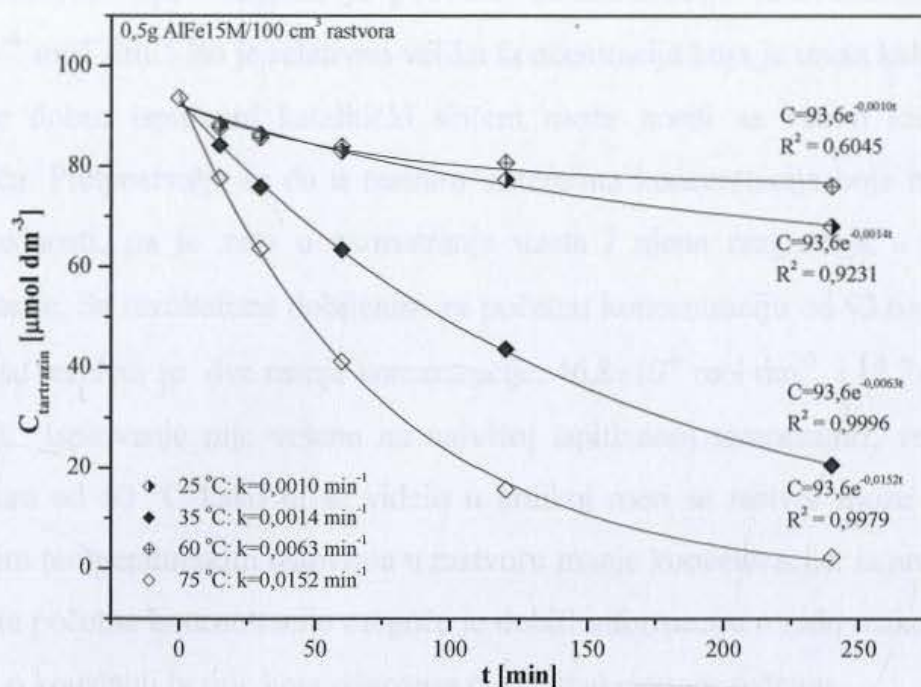


Slika 39. KOP tartrazina na seriji AlFeM katalizatora sa različitim udelom gvožđa na 35 °C (linearni fit)

Slaganje eksperimentalnih rezultata za eksperimentalne tačke dobijene za vremena od 15. minuta do kraja praćenja reakcije pokazuje da je u početku reakcije njena brzina veća (red reakcije >0) dok u daljem toku reakcije zavisnost smanjenja koncentracije tartrazina od vremena poprima linearni trend, što ukazuje da je u pitanju reakcija nultog reda. Reakcije nultog reda su svojstvene heterogenim katalitičkim sistemima. Kod njih je u početku reakcije dostupni broj aktivnih centara na heterogenom katalizatoru najveći. Brzina reakcije tada postupno opada dok se ne uspostavi ravnoteža između brzine adsorpcije reaktanata i desorpcije proizvoda reakcije. Nakon toga koncentracija reaktanta u rastvoru više ne utiče na brzinu odvijanja reakcije. Konstante brzina reakcije, izražene iz grafika kao nagibi dobijenih pravih, očigledno zavise od udela gvožđa u katalizatoru. Sa porastom količine ugrađenog gvožđa raste i vrednost konstanti brzina reakcije. To je zbog toga što je u same konstante uključen i doprinos broja aktivnih centara koji je za jedan katalizator konstanta, a raste sa porastom udela ugrađenog gvožđa. Poroznost dobijenih materijala, prevashodno mikroporoznost, najverovatnije takođe ima uticaj na efikasnost katalizatora u KOP

reakciji. To se može zaključiti na osnovu toga što je odnos brzina obezbojenja rastvora tartrazina na AlFe5M i AlFe10M u skladu sa unetom količinom gvožđa. Ako se uzme u obzir da AlFe5M ima najmanje razvijenu ukupnu i mikroporoznost, ali relativno više ugrađenog gvožđa u poređenju sa AlFe10M, AlFe15M i AlFe20M u odnosu na udeo gvožđa u AlM. Nasuprot tome AlFe10 ima razvijenu mikroporoznost a relativno najmanje ugrađenog gvožđa. Na osnovu ovoga može se tvrditi da se ova dva uticaja kompenzuju. Takođe, AlFe1M ima najrazvijeniju mikroporoznu strukturu i relativno najveći udeo ugrađenog gvožđa, pa je i njegova efikasnost u obezbojavanju rastvora tartrazina iznad očekivane u poređenju sa drugim AlFeM katalizatorima. Usled nepotpunog poznavanja rasporeda i veličina struktura u kojima se gvožđe nalazi, kao i dostupnosti Fe aktivnih centara, ovakvo uprošćavanje je samo približna slika prirode uticaja na aktivnost tih katalizatora.

Iako je pokazano da AlFeM može da nađe primenu u katalitičkoj razgradnji tartrazina, uočena efikasnost njegovog uklanjanja pri blagim temperaturnim uslovima (35 °C) nije zadovoljavajuća. Zbog toga se pristupilo ispitivanju uticaja temperature na uklanjanje ove boje iz njenog vodenog rastvora. Slika 40 predstavlja uporedni prikaz rezultata razgradnje tartrazina početne koncentracije $93,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ putem katalitičke oksidacije u prisustvu vodonik-peroksida na više različitih temperatura. Ostali uslovi su bili isti kao u prethodnim ispitivanjima. Poređenje je vršeno korišćenjem AlFe15M kao katalizatora.

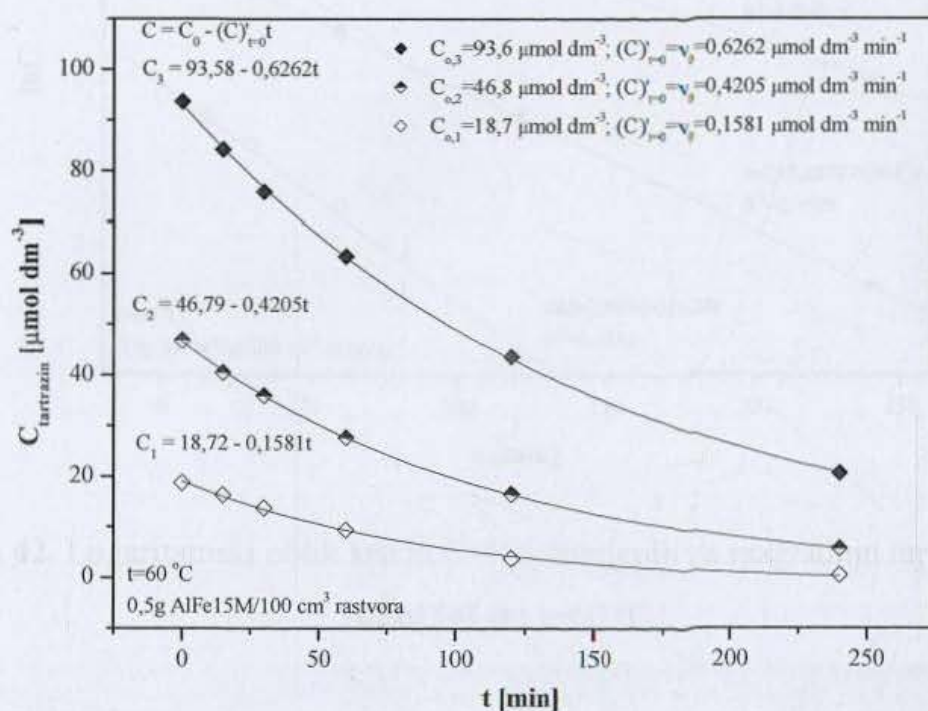


Slika 40. KOP tartrazina na AlFe15M na različitim temperaturama i fit dobijenih rezultata

Sa gore prikazanog dijagrama se vidi da temperatura ima veliki uticaj na razgradnju tartrazina. Povećanje temperature za rezultat ima povećanje njegovog razlaganja. Pri relativno umerenoj temperaturi od 60 °C prisustvo tartrazina u rastvoru pada na približno 22%, dok na 75 °C ona dostiže samo oko 2,5% od početne koncentracije u rastvoru. Poslednja vrednost odgovara koncentraciji od 1,25 mg dm⁻³ ili $2,34 \times 10^{-6}$ mol dm⁻³ tartrazina. Može se zaključiti da je efikasnost razgradnje tartrazina na povišenim temperaturama veoma dobra. U svom radu su Fragoso et al. pokazali da je promena entalpije oksidativne razgradnje tartrazina pozitivna, odnosno da je proces endoterman [184]. Usled endoternosti procesa porast temperature pozitivno utiče na njegovu efikasnost što je i ovde pokazano.

Trend krivih $C=f(t)$ pokazuje da se sa povećanjem temperature na kojoj se odigrava reakcija red reakcije menja i prelazi u reakciju prvog reda kojoj odgovara eksponencijalni tok, što dokazuje veliki stepen slaganja eksperimentalnih rezultata sa matematičkim modelom kod krivih dobijenih za više temperature. Uzrok tome može biti promena u mehanizmu reakcije, verovatno usled toga što određeni stupanj sa većom energijom aktivacije počinje da se odvija kao dominantan. Iz dobijenih rezultata za konstante brzine pri različitim temperaturama izračunata je energija aktivacije datog procesa kao $E_a = 53 \pm 1$ kJ mol⁻¹.

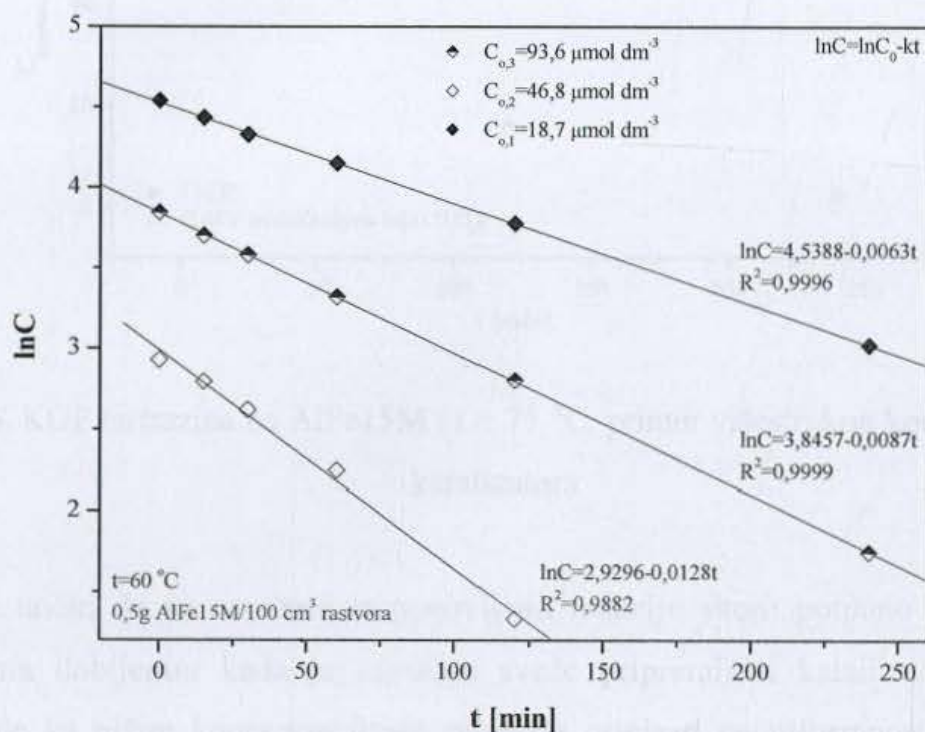
U dosadašnjim ispitivanjima je početna koncentracija rastvora tartrazina bila $93,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ što je relativno velika koncentracija koja je uzeta kako bi se videlo koliko se dobro ispitivani katalitički sistem može nositi sa većim koncentracijama zagadivača. Pretpostvalja se da u realnim sistemima koncentracija boje ne bi dostizala tolike vrednosti, pa je zato u razmatranje uzeta i njena razgradnja u rastvoru niže koncentracije. Sa rezultatima dobijenim za početnu koncentraciju od $93,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ poređeni su rezultati za dve manje koncentracije: $46,8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ i $18,7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ (slika 41). Ispitivanje nije vršeno na najvišoj ispitivanoj temperaturi, već je izabrana temperatura od $60 \text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se videlo uolikoj meri se rastvor može obezbojiti pri umerenijim temperaturskim uslovima u rastvoru manje koncentracije. Iz analize rezultata za različite početne koncentracije moguće je dobiti informaciju o redu reakcije na njenom početku i o konstanti brzine koja odgovara ovom reakcionom sistemu.



Slika 41. KOP rastvora tartrazina različitih polaznih koncentracija, na AlFe15M na $60 \text{ }^\circ\text{C}$

Sa prikazanog dijagrama se uočava da je smanjenjem početne koncentracije tartrazina procenat razgrađene boje rastao. U slučaju rastvora početne koncentracije 10 ppm on je dostigao nakon 4 h reakcije čak 98% . Koncentracija preostale boje u rastvoru tada je bila $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$, odnosno $3,74 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. Kao što se vidi, koncentracije preostale boje su izuzetno niske.

Iz početnih brzina prikazanih reakcija bilo je moguće izračunati red reakcije u početku njenog toka iz linearne zavisnosti $\ln v_0 = f(\ln C_0)$ čiji je nagib jednak redu, n , ove reakcije. Iz podataka prikazanih na slici 41 dobijeno je da je $n = 0,9 \pm 0,1$ što znači da je u početku ispitivana reakcija reakcija prvog reda. U slučaju da je red ukupnog procesa jednak 1, logaritamski oblik ovih krivih predstavlja pravu $\ln C = f(t)$ (Slika 42) iz koje se može izračunati konstanta brzine procesa, gde je ona jednaka nagibu dobijenih pravih.

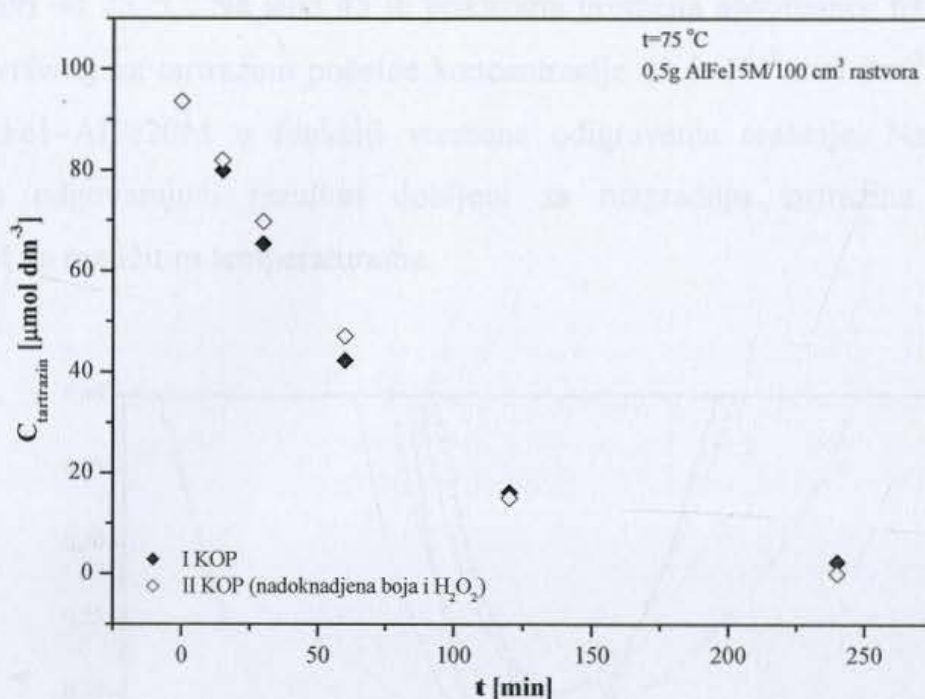


Slika 42. Logaritamski oblik krivih $C=f(t)$ dobijenih za razgradnju tartrazina na AlFe15M pri $t=60\text{ }^\circ\text{C}$

Dobro slaganje eksperimentalnih podataka sa linearnom zavisnošću $\ln C = f(t)$ pokazuje da je red reakcije razlaganja tartrazina na $t=60\text{ }^\circ\text{C}$ jednak 1 ($0,9 \pm 0,1$). Razlika u konstantama brzine dobijenim za procese pri različitim početnim koncentracijama boje znak je da je u pitanju složeniji proces i da konstante brzine zavise od koncentracije boje kao jednog od reaktanata, te da je u tom slučaju to proces pseudoprvo reda.

Da bi se proverila aktivnost katalizatora u ponovljenim reakcijama kod odabranih reakcija je nakon 4 h sistem vraćen na početne uslove koncentracije vodonik-peroksida, boje i samog korišćenog katalizatora. Tada je reakcija ponavljena i iznova

je praćeno smanjenje koncentracije tartrazina. Ovde je prikazana reakcija vršena pri ekstremnoj temperaturi (75 °C) kao primer ponašanja katalizatora (Slika 43).

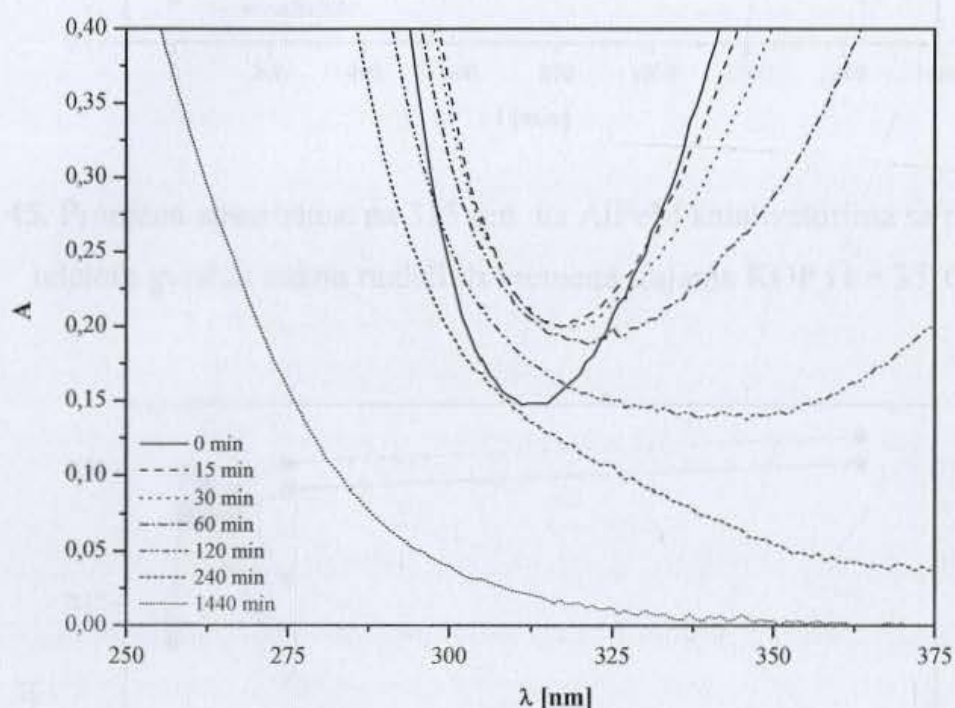


Slika 43. KOP tartrazina na AlFe15M i $t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, primer višestrukog korišćenja istog katalizatora

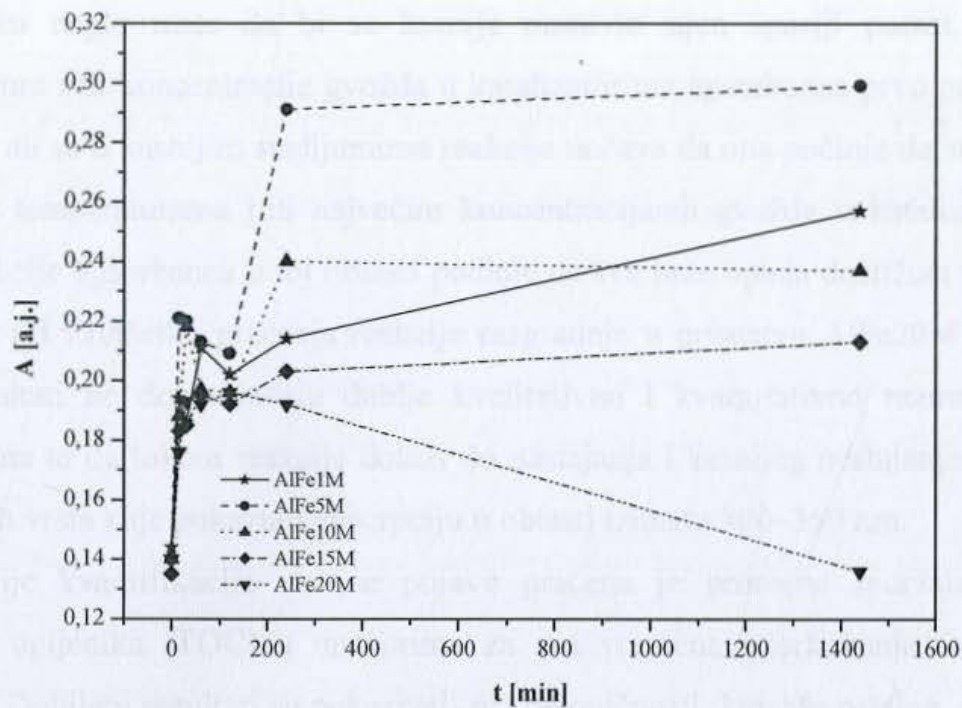
Može se uočiti da se rezultati za ponovljenu reakciju skoro potpuno poklapaju sa rezultatima dobijenim kada je korišćen sveže pripremljeni katalizator. Neznatno odstupanje ka nižim koncentracijama se može pripisati neuniformnosti uslova pod kojima se odvija reakcija, kao što je, na primer, brzina mešanja suspenzije, pre nego povećanoj aktivnosti korišćenog katalizatora.

Pored obezbojenja rastvora važno je i to do kog stepena se razgradnja zagađivača odigrava. U idealnom slučaju celokupna količina ugljenika i vodonika organskog porekla prevodi se u CO₂ i H₂O. U literaturi [184] se može videti da se u procesu oksidacije tartrazina vodonik-peroksidom najpre prekida azo veza, pri čemu kao fragmenti najverovatnije nastaju 4-aminobenzosulfonat, benzosulfonat i 3-karboksi-5-hidroksi-1,2-diazol, dok sledeći stupnjevi vode u potpunu mineralizaciju boje. UV-Vis spektri dobijeni u ovom radu snimanjem serija uzoraka uzimanih tokom reakcija najčešće ukazuju na pojavljivanje novih vrsta u rastvoru, čija je apsorpcija u opsegu 300–350 nm, ali i na njihovo naknadno nestajanje u reakcijama u kojima se koriste ili katalizatori sa većim sadržajem gvožđa, ili se primenjuju više temperature. To se

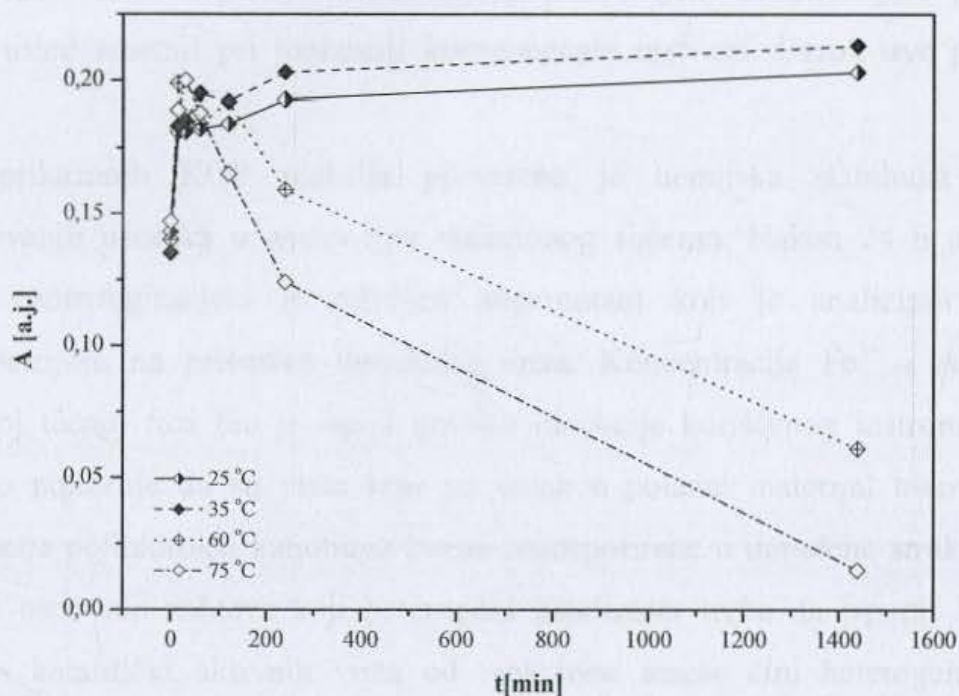
može videti na slici 44 na kojoj su, primera radi, prikazani UV-Vis spektri u oblasti talasnih dužina od 250–375 nm, dobijeni za reakciju u kojoj je ta pojava najizraženija, a to je KOP tartrazina početne koncentracije $93,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ na AlFe20M i na temperaturi od $75 \text{ }^\circ\text{C}$. Na slici 45 je prikazana promena apsorbance na $\lambda=315 \text{ nm}$ u reakciji vršenoj na tartrazinu početne koncentracije $93,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ na $35 \text{ }^\circ\text{C}$ na seriji AlFe1–AlFe20M u funkciji vremena odigravanja reakcije. Na slici 46 su prikazani odgovarajući rezultati dobijeni za razgradnju tartrazina korišćenjem AlFe15M na različitim temperaturama.



Slika 44. UV-Vis spektri tartrazina nakon različitih vremena trajanja KOP na AlFe15M i $t = 75^\circ\text{C}$ u okolini $\lambda=300 \text{ nm}$



Slika 45. Promena apsorbanse na 315 nm na AlFeM katalizatorima sa različitim udelom gvožđa nakon različitih vremena trajanja KOP i $t = 35^{\circ}\text{C}$



Slika 46. Promena apsorbanse na 315 nm na AlFe15M nakon različitih vremena trajanja za KOP na različitim temperaturama

Prikazani dijagrami pokazuju da se kod reakcija koje su se odvijale u blažim uslovima, odnosno pri nižim temperaturama ili korišćenjem katalizatora sa manjim prisustvom katalitički aktivne komponente, apsorbanca u ovoj oblasti talasnih dužina

u početku naglo raste da bi se kasnije nastavio njen sporiji porast. Porastom temperature i/ili koncentracije gvožđa u katalizatorima apsorbanca prvo počinje brže da raste, ali se u kasnijim stadijumima reakcije uočava da ona počinje da stagnira. Pri najvišim temperaturama i/ili najvećim koncentracijama gvožđa u katalizatorima, u toku reakcije apsorbanca u toj oblasti počinje da sve brže opada dostižući minimalnu vrednost pri završetku praćenja reakcije razgradnje u prisustvu AlFe20M na $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ovi rezultati ne dozvoljavaju dublje kvalitativno i kvantitativno razmatranje, ali ukazuju na to da tokom reakcije dolazi do nastajanja i kasnijeg nestajanja određenih hemijskih vrsta koje pokazuju apsorpciju u oblasti između 300–350 nm.

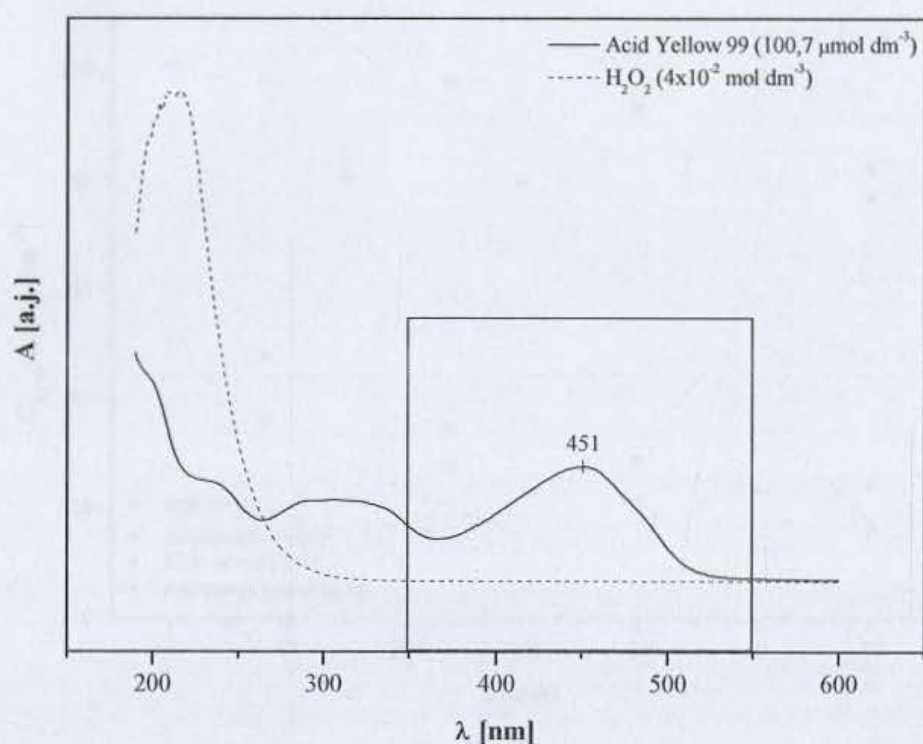
Radi bolje kvantifikacije uočene pojave praćena je promena sadržaja organski vezanog ugljenika (TOC) u rastvorima za sva vremena uzorkovanja tokom KOP reakcije. Dobijeni rezultati su pokazivali niz nelogičnosti. Između ostalog, dobijale su se vrednosti TOC nakon reakcije koje su bile veće od TOC za polazni uzorak. Pretpostavlja se da prisustvo H_2O_2 u reakcionom rastvoru može biti uzrok greške, jer sama TOC analiza sadrži stupanj oksidacije uz pomoć peroksida.

Tečno-masena hromatografija takođe nije pružila željene informacije o produktima reakcije usled smetnji pri jonizaciji komponenata rastvora. Uzrok ove pojave nije poznat.

Nakon prikazanih KOP reakcija proverena je hemijska stabilnost dobijenih modifikovanih uzoraka u ovom tipu reakcionog sistema. Nakon 24 h odigravanja reakcije centrifugiranjem je odvojen supernatant koji je analiziran ICP-OES spektrometrijom na prisustvo ugrađenih vrsta. Koncentracija Fe^{3+} i Al^{3+} jona u ispitivanoj tečnoj fazi bio je ispod granice detekcije korišćenog instrumenta (0,02 ppm). To pokazuje da su vrste koje su unete u polazni materijal tokom njegove modifikacije polihidroksi katjonima čvrsto inkorporirane u ugrađene strukture. To je jedan od osnovnih zahteva koji heterogeni katalizator treba da ispuni. Mogućnost odvajanja katalitički aktivnih vrsta od reakcione smeše čini heterogenu katalizu povoljnijom metodom u prečišćavanju voda od homogene katalize. Nedostatak izluživanja je takođe i potvrda da u utvrđenom obezbojavanju rastvora homogena kataliza nema udela.

4.2.1.2 Katalitička oksidacija Acid Yellow 99 u prisustvu vodonik-peroksida

Posle detaljnog ispitivanja ponašanja azo boje Tartrazin u KOP na AlFeM katalizatorima, izvršena su ispitivanja manjeg obima na tekstilnoj monoazo boji Acid Yellow 99 (AY 99). Cilj ovih ispitivanja bio je da se dovedu u vezu strukturne razlike datih boja i efikasnost njihovog uklanjanja u katalitičkoj reakciji koja je predmet ovog rada, a sve u cilju boljeg razumevanja procesa koji se odigravaju tokom nje. Praćenje smanjenja koncentracije AY 99 vršeno je spektrofotometrijski. UV-Vis spektar AY 99 ($100,7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) prikazan je na slici 47 uporedo sa spektrom dobijenim za vodonik-peroksid ($4 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$).



Slika 47. UV-Vis spektri tekstilne boje Acid Yellow 99 i vodonik-peroksida

Za praćenje toka KOP reakcije izabran je karakteristični apsorpcioni pik u vidljivoj oblasti ($\lambda_{\text{max}}=451 \text{ nm}$), kao najoštiji. Pored toga, na toj talasnoj dužini vodonik-peroksid, kao druga komponenta u reakcinom sistemu, ne pokazuje apsorpciju što omogućava dobijanje relevantnih informacija o smanjenju intenziteta obijenosti rastvora usled razgradnje boje u KOP reakciji.

Kalibracija je izvršena snimanjem apsorpcionih spektara u opsegu od 350-550 nm za seriju rastvora sledećih koncentracija 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 70,0 i 100 mg dm⁻³, a odgovarajuća kalibraciona kriva dobijena korišćenjem vrednosti apsorbance na $\lambda_{\max}=451$ nm. Na osnovu kalibracione krive i dobijene linearne zavisnosti

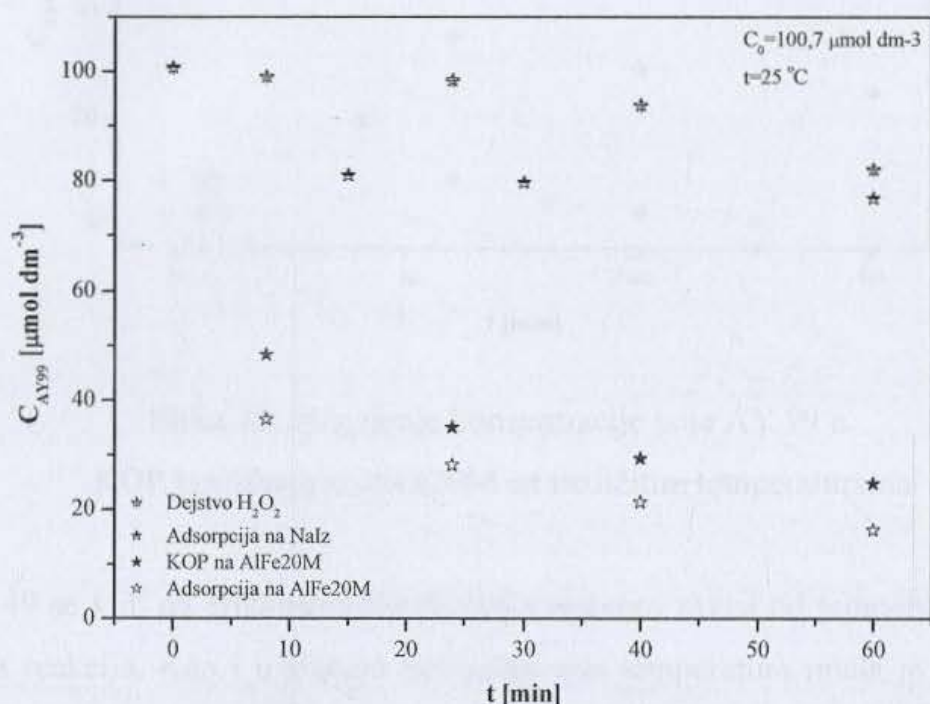
$$C_{AY99} = \frac{A}{0,0080} \mu\text{mol dm}^{-3}$$

sa koeficijentom korelacije $R^2=0,9999$ u daljem radu je

procenjivana promena koncentracije boje AY 99.

U ovom slučaju je odabran katalizator sa većom koncentracijom aktivne vrste (AlFe20M) dok je temperatura ispitivanja bila niža (25 °C). Poređeni su rezultati za razgradnju ove boje samo u prisustvu vodonik-peroksida, zatim njena adsorpcija na katalizatoru, kao i katalitička razgradnja u KOP reakciji [191].

Rezultati su prikazani na slici 48.

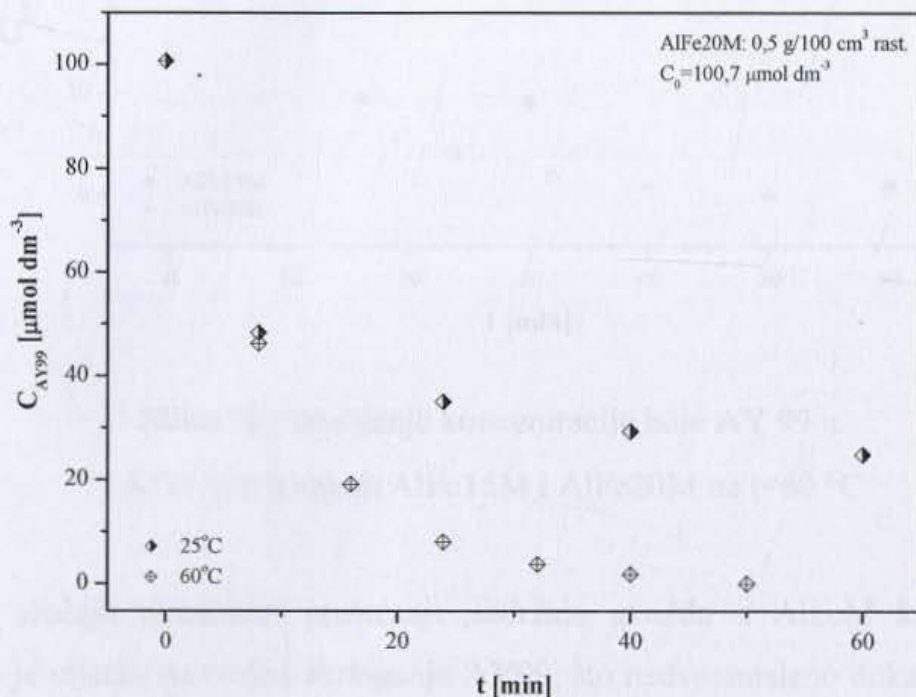


Slika 48. Smanjenje koncentracije boje AY 99 dejstvom H₂O₂, adsorpcijom na NaB i AlFe20M i KOP korišćenjem AlFe20M pri t=25 °C

Može se videti da smanjenje koncentracije AY99 dejstvom vodonik-peroksida na ispitivanoj temperaturi nije veliko, ali za 1 h dostiže skoro 18%. Sa druge strane, pokazano je da ova boja ima veliki afinitet za adsorpciju na AlFe modifikovanom materijalu, pa je nakon 1 h oko 84 % boje bilo uklonjeno. Uklanjanje AY99 u katalitičkoj reakciji se pokazalo neznatno manje efikasnim od adsorpcije, pa je nakon

1 h iz rastvora uklonjeno oko 75 % boje. Ipak, ispiranjem korišćenog katalizatora posle reakcije nije utvrđeno prisustvo boje u rastvoru, što nije bio slučaj kod ispiranja katalizatora nakon adsorpcije.

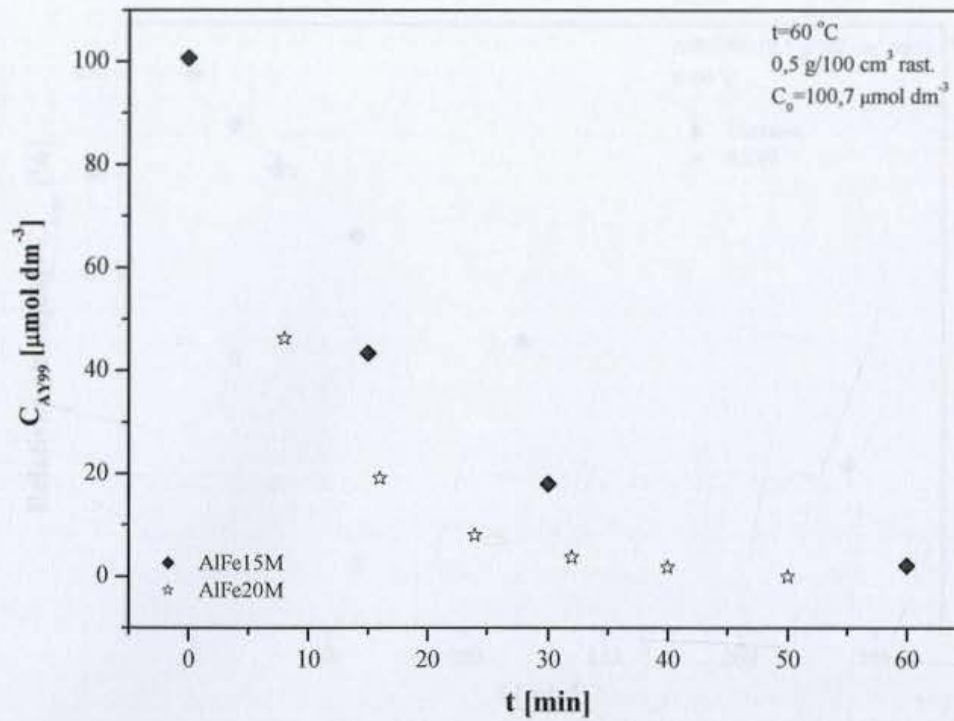
Kako se obezbojenje rastvora u ovom slučaju pokazalo kao prilično efikasno ista reakcija je izvršena na umereno visokoj temperaturi od 60 °C. Uporedni rezultati za dve ispitivane temperature prikazani su na slici 49.



Slika 49. Smanjenje koncentracije boje AY 99 u KOP korišćenjem AIFe20M na različitim temperaturama

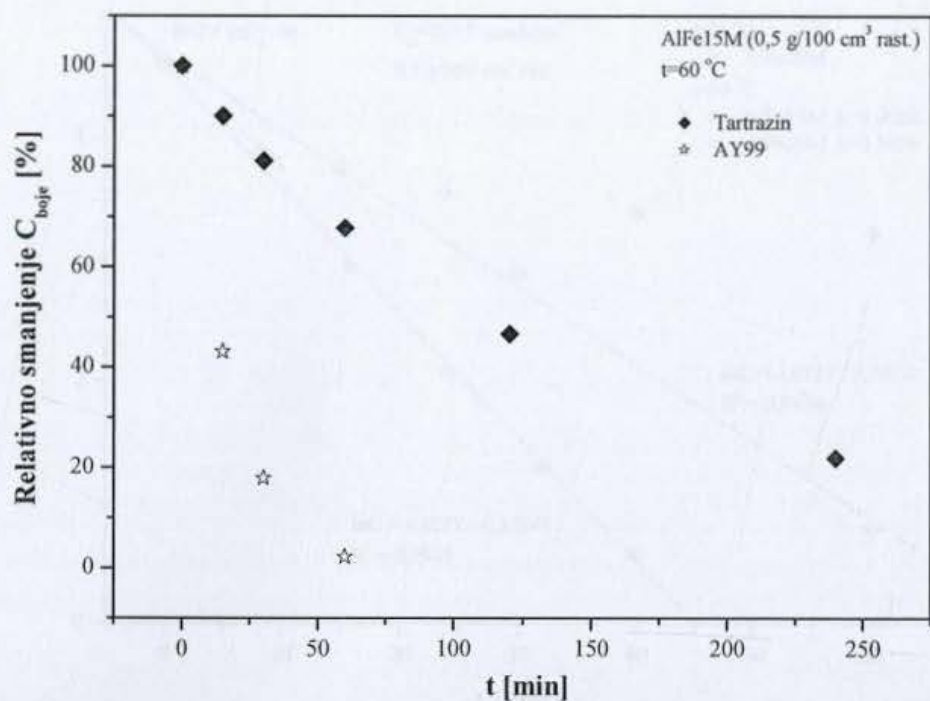
Na slici 49 se vidi da efikasnost obezbojenja rastvora zavisi od temperature na kojoj se odvija reakcija. Kao i u slučaju tartrazina viša temperatura imala je za posledicu veću brzinu razlaganja AY99, koncentracija ove boje je na 60 °C već za 50 min pala na nulu, pa se efikasnost ovde dobijenog katalizatora u njenom uklanjanju može smatrati visokom.

Slika 50 pokazuje uticaj sadržaja gvožđa u korišćenom katalizatoru na efikasnost obezbojenja rastvora AY99.



Slika 50. Smanjenje koncentracije boje AY 99 u KOP korišćenjem AlFe15M i AlFe20M na $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$

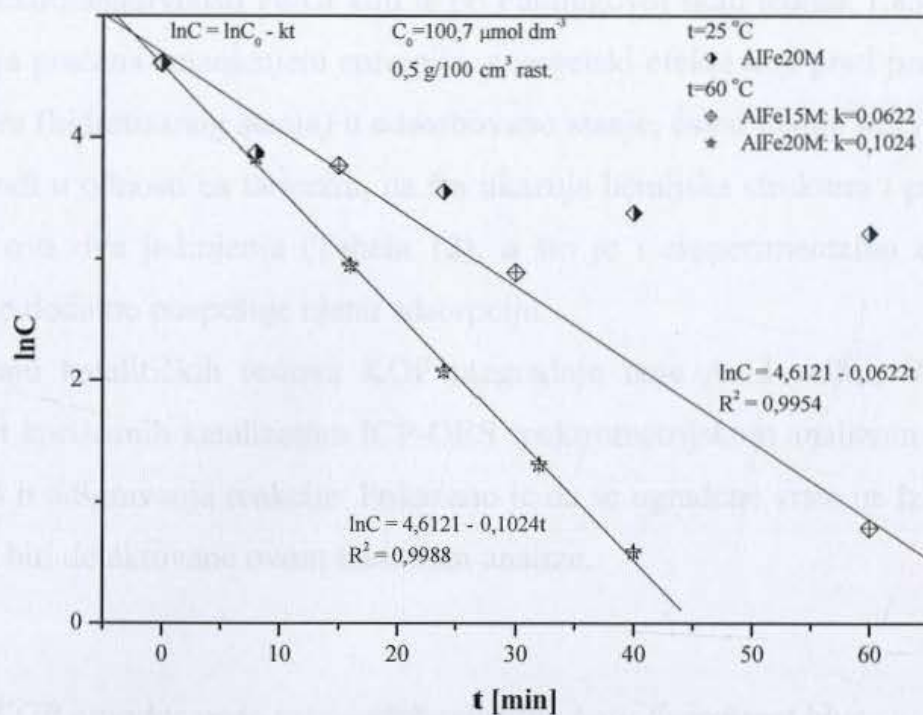
Kao i u slučaju tartrazina, povećanje sadržaja gvožđa u AlFeM katalizatorima, pozitivno je uticalo na brzinu razlaganja AY99, što nedvosmisleno dokazuje da je i u ovom procesu gvožđe aktivna komponenta. AlFeM se pokazao kao znatno efikasniji u razgradnji AY99 u odnosu na tartrazin. Rezultati razgradnje ove dve boje pri istim uslovima dati su na slici 51.



Slika 51. Poređenje ponašanja tartrazina i AY99 u reakciji KOP

Očigledno je, na osnovu prikazani eksperimentalni rezultata, da je brzina razlaganja AY99 znatno veća u poređenju sa razlaganjem tartrazina pri istim uslovima. Uzrok tome je najverovatnije razlika u osobinama ove dve boje. O tome će u narednom izlaganju biti više reči.

Iz prethodno izloženih rezultata moguće je utvrditi koji je red reakcije KOP boje AY99. U tom cilju su rezultati dobijeni za KOP AY99 na AlFe15M i AlFe20M pri t=60 °C, kao i AlFe20M na 25°C, prikazani u logaritamskom obliku. Linearnost dobijenih krivih ukazivala bi na reakciju prvog reda.



Slika 52. Logaritamski oblik krivih $C=f(t)$ dobijenih za razgradnju AY99 na AlFe15M i AlFe20M pri $t=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ i na AlFe20M pri $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Kao i u slučaju tartrazina, razlaganje boje AY99 na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ukazuje na proces prvog reda, dok se za nižu temperaturu dobija odstupanje eksperimentalnih tačaka na grafiku od pravolinijskog trenda. Ipak, $\ln C$ vrednosti za $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, dobijeni za period od 8. do 60. minuta reakcije, pokazuju da prate pravolinijski trend. To pokazuje da se ubrzo nakon početka reakcije uspostavlja mehanizam koji opisuje kinetika prvog reda.

Uočene razlike u ponašanju dve monoazo boje – AY99 i tartrazina – ukazuju na uticaj njihovih specifičnih osobina na proces njihove razgradnje putem KOP. Znatno bolji adsorpcija i katalitičko razlaganje AY99 na AlFeM u odnosu na tartrazin može se objasniti položajem donora elektronskih parova u molekulima ovih boja. U slučaju AY 99 njihov položaj je takav da omogućava stabilizaciju strukture koordinativnim vezivanjem hroma. Nasuprot tome, u molekulu tartrazina, bez obzira na zauzetu konformaciju, elektron-donori se u aromatičnom prstenu nalaze u para položaju u odnosu na azo grupu, pa samim tim istovremeno koordinisanje preko N atoma iz azo grupe i 2 okolna O atoma nije moguće (Tabela 12). Samim tim AY99 će se lakše adsorbovati na površinskim Fe centrima, dok će i raskidanje azo veze dejstvom peroksi-radikala biti olakšano. Da bi se AY99 adsorbovao na Fe centrima, Fe^{3+} verovatno istiskuje Cr^{3+} iz molekula boje i on prelazi u rastvor. To je moguće usled

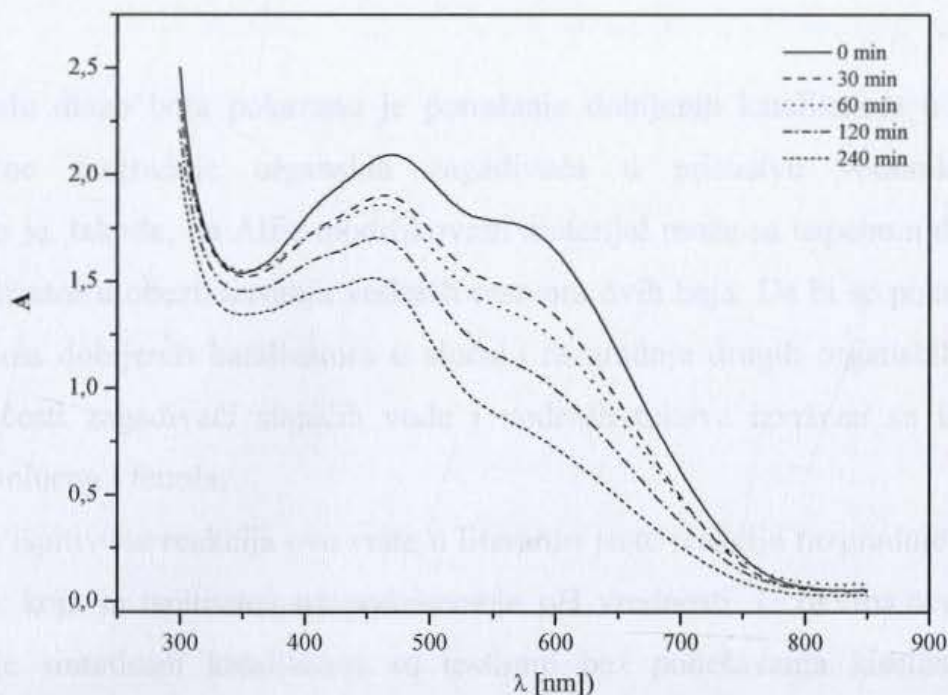
većeg privlačenja elektronskih parova od strane Fe u odnosu na Cr, što potvrđuje odnos elektronegativnosti Fe/Cr koji je po Paulingovoj skali jednak 1,83/1,66. Iako je adsorpcija praćena smanjenjem entropije, energetski efekat koji prati prelazak AY 99 iz rastvora (hidratisanog stanja) u adsorbovano stanje, usled manje rastvorljivosti ove boje u vodi u odnosu na tartrazin, na šta ukazuje hemijska struktura i priroda bočnih grupa u ova dva jedinjenja (Tabela 12), a što je i eksperimentalno evidentovano, verovatno dodatno pospešuje njenu adsorpciju.

I u slučaju katalitičkih testova KOP razgradnje boje Acid yellow 99 ispitana je stabilnost korišćenih katalizatora ICP-OES spektrometrijskom analizom rastvora boje nakon 24 h odigravanja reakcije. Pokazano je da se ugrađene vrste ne izlužuju u meri da mogu biti detektovane ovom metodom analize.

4.2.1.3 KOP otpadne vode koja sadrži tekstilnu boju Everdirect blue

Kao što je ranije rečeno, radi ispitivanja mogućnosti primene AlFeM u realnom sistemu, nabavljena je otpadna voda prikupljena posle procesa industrijskog bojenja čarapa. Voda je sadržala čvrste materije pa je prethodno izvršeno njihovo izdvajanje centrifugiranjem tokom 30 min na 6000 rpm. Odvojeni rastvor je 3× razblažen da bi spektrofotometrijska merenja bila merodavna. Pošto je u ovom slučaju sistem kompleksniji nije bilo moguće izvršiti kvantifikaciju promene koncentracije boje na osnovu UV-Vis rezultata. Stoga su na slici 53 dati spektri snimljeni za uzorke koji su uzimani tokom reakcije kao prikaz dejstva katalizatora u realnom sistemu. U reakciji je korišćen AlFe10M a ona se odigrala na 35 °C.

4.2.3.1 Kvalitativna razgradnja boje i taloženje



Slika 53. UV-Vis spektri rastvora otpadne vode u zavisnosti od dužine trajanja KOP reakcije

UV-Vis spektri pokazuju da ispitivani rastvor u vidljivoj oblasti spektra pokazuje apsorpcione maksimume na oko 470 i 570 nm. Na osnovu njihovog smanjenja tokom reakcije moglo bi se reći da one ne pripadaju ili istoj hromofori unutar molekula boje, ili istoj komponenti u rastvoru, pošto se apsorpcija na tim talasnim dužinama ne smanjuje istom brzinom. Ipak, ono što se vidi je da se pri ispitivanim uslovima dešava vidno obezbojavanje rastvora tekstilne boje Everdirect blue. Ovim se pokazuje da ispitivani materijal može biti korišćen za prečišćavanje vode koja sadrži organske zagađivače ne samo u laboratorijskim uslovima već i u relanim sistemima.

4.2.2 Oksidativna razgradnja fenola i toluena

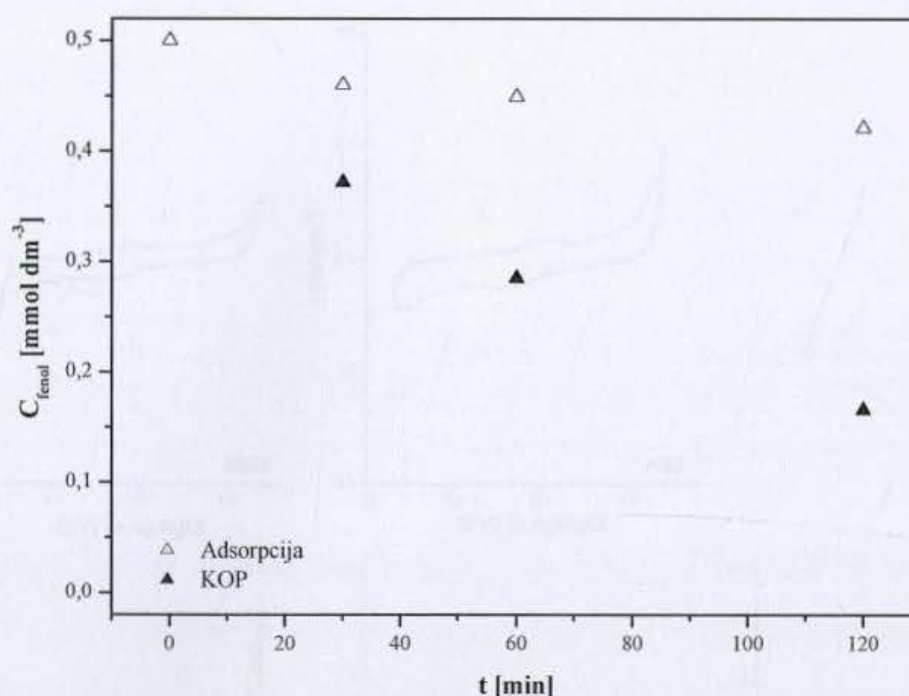
Na modelu diazo boja pokazano je ponašanje dobijenih katalizatora u reakcijama oksidativne razgradnje organskih zagađivača u prisustvu vodonik-peroksida. Pokazano je, takođe, da AlFe modifikovani materijal može sa uspehom da se koristi kao katalizator u obezbojavanju vodenih rastvora ovih boja. Da bi se pokazalo kakva je aktivnost dobijenih katalizatora u slučaju razgradnje drugih organskih jedinjenja koja su česti zagađivači stajaćih voda i vodenih tokova izvršena su ispitivanja i rastvora toluena i fenola.

Najčešće ispitivana reakcija ove vrste u literaturi jeste reakcija razgradnje fenola [87, 93, 161], koja je ispitivana uz podešavanje pH vrednosti. U okviru ove doktorske disertacije sintetisani katalizatori su testirani bez podešavanja kiselosti rastvora. Takođe, sve reakcije su se odvijale na 35 °C. Pored fenola ispitivan je i toluen kao srodno jedinjenje koje je za razliku od fenola nepolarno. Za razgradnju ovih jedinjenja u literaturi se pominje elektrooksidacija korišćenjem mikroporoznih materijala kao poroznih elektroda. Pošto modifikovani materijali dobijeni u ovom radu pored stalne mikroporoznosti poseduju i ugrađene vrste koje mogu imati aktivnost u elektrokatalitičkoj oksidaciji bilo je interesantno ispitati modifikovane materijale u dve katalitičke reakcije: KOP i elektokatalitičkoj oksidaciji (EO).

4.2.2.1 Oksidativna razgradnja fenola

Efikasnost katalitičke razgradnje korišćenjem AlFe10M ispitana je i kod u literaturi najviše ispitivane reakcije oksidacije fenola. Reakcija je ispitana bez podešavanja kiselosti rastvora na sintetisanom AlFe10M. Početna koncentracija rastvora fenola je $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Razgradnja fenola je praćena metodom gasne hromatografije. Površina pika koji odgovara retencionom vremenu za fenol (1,98 min) korišćena je za određivanje koncentracije. Na osnovu površina pika prvo je konstruisana kalibraciona kriva i dobijene linearne zavisnosti $C_{\text{fenol}} = \frac{P_{GC}}{3,48 \cdot 10^6} \text{ mol dm}^{-3}$ sa koeficijentom korelacije $R^2=0,9989$ je u daljem radu je procenjivana promena koncentracije fenola.

Slika 54 predstavlja uporedni prikaz rezultata dobijenih za adsorpciju i KOP fenola na sintetisanom AlFe10M [192].

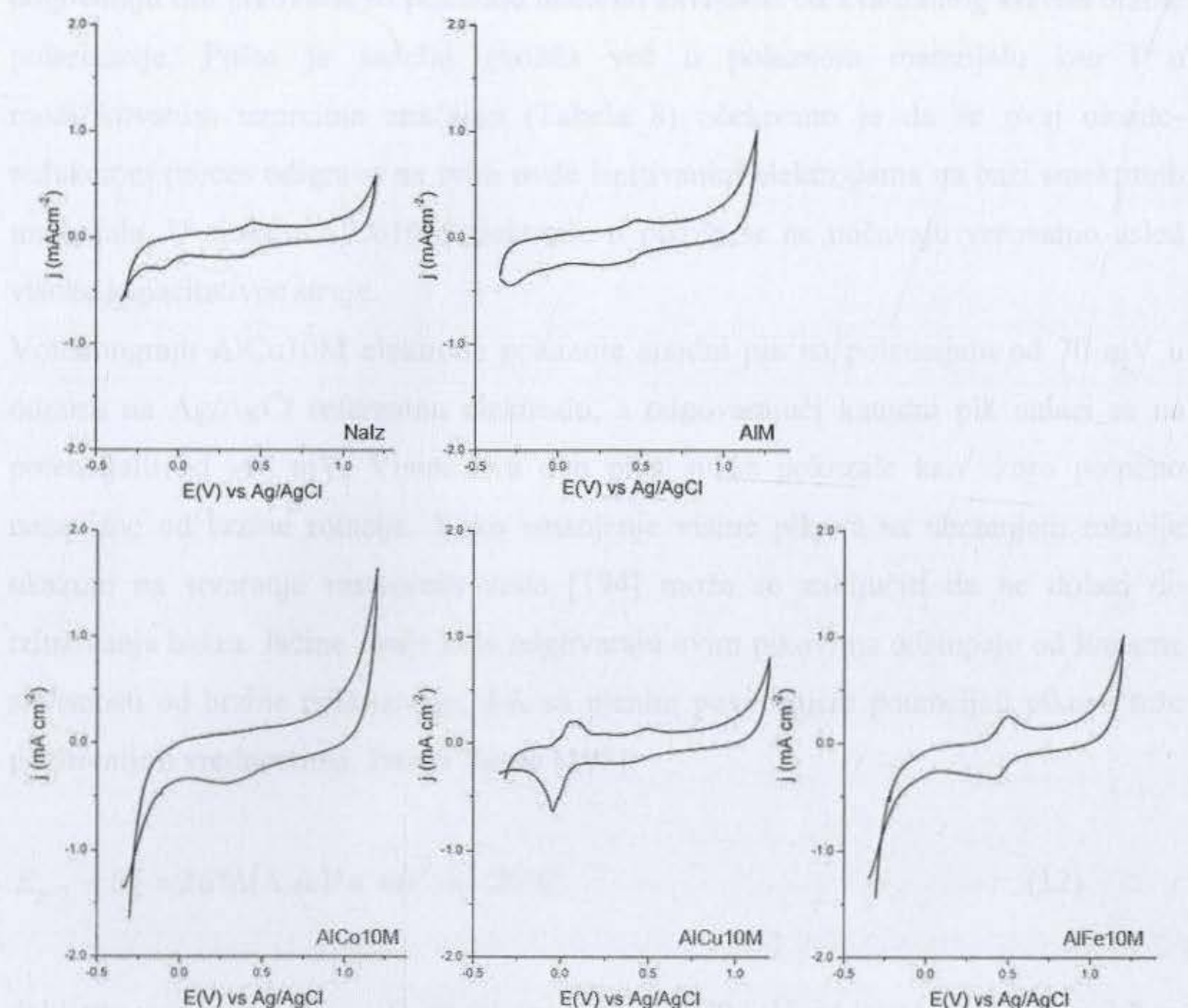


Slika 54. Adsorpcija i KOP 5×10^{-4} mol dm⁻³ fenola na 35 °C, korišćenjem AlFe10M

Prikazani rezultati pokazuju da se smanjenje koncentracije fenola postiže i bez podešavanja pH vrednosti reakcione suspenzije. Poređenje sa literaturnim podacima (Tabela 5) ukazuje na to da je postignuto uklanjanje fenola iz rastvora u okviru ranijih nalaza. U datim radovima se vidi da podešavanje pH vrednosti i povećanje temperature pospešuju konverziju fenola. Ipak, ovim primerom je pokazano da ovde dobijen katalizator poseduje aktivnost u oksidativnoj razgradnji fenola.

Pored KOP fenola ispitana je i njegova oksidacija u elektrokatalitičkom sistemu. Kao radna elektroda korišćena je elektroda od staklastog ugljenika prekrivena tankim slojem prethodno opisane homogene smeše koja je sadržala po jedan od dobijenih modifikovanih materijala – AlM, AlCu10M, AlFe10M i AlCoM – ili NaIz [193]. Referentna elektroda je bila Ag/AgCl u 1M KCl, a platinska folija je služila kao kontra-elektroda. Razgradnja fenola je ispitivana na sobnoj temperaturi korišćenjem rastvora početne koncentracije 10^{-2} mol dm⁻³ u rastvoru H₂SO₄ koncentracije 10^{-1} mol dm⁻³. Rastvori fenol/elektrolit su deaerisani strujom azota. Polarizacione krive su snimane u opsegu napona koji je dovoljno širok da se uoči elektroliza vode.

Stacionarni voltamogrami elektroda na bazi NaIz i modificovanih materijala u osnovnom elektrolitu dobijeni su nakon 20–30 ciklusa i snimani su brzinom od 10^{-2} V s⁻¹. Oni su prikazani na slici 55.



Slika 55. Ciklični voltamogrami ispitivanih elektroda u 10^{-1} mol dm⁻³ H₂SO₄ snimljeni brzinom polarizacije od 10^{-2} V s⁻¹

Na slici 55 se vidi da u osnovnom elektrolitu (sumporna kiselina) sve elektrode pokazuju izdvajanje vodonika na potencijalu od -0,3 V, a izdvajanje kiseonika na potencijalima iznad 1,1 V. Vertikalna udaljenost između krivih koje odgovaraju različitim smerovima polarizacije veoma je izražena i proporcionalna je brzini polarizacije. Takvo ponašanje je svojstveno elektrodama sa visoko razvijenom unutrašnjom površinom baš kao što su i elektrode na bazi modificovanih materijala dobijenih u ovom radu. Zato su manje brzine polarizacije korišćene u ispitivanjima kako bi se intenzitet kapacitativne struje sveo na minimum.

Osim reakcija izdvajanja vodonika i kiseonika koje se uočavaju kod svih elektroda, stacionarni dijagrami ispitivanih elektroda u osnovnom elektrolitu se razlikuju.

AlCo10M elektroda pokazuje samo kapacitativnu struju, dok se na dijagramima NaIz AlM, AlCu10M i AlFe10M uočavaju određeni talasi. Svi oni pokazuju talase na oko 0,5 V koji odgovaraju Fe^{3+}/Fe^{2+} oksidaciono-redukcionom procesu. Jačine struja koje odgovaraju tim pikovima su pokazale linearnu zavisnost od kvadratnog korena brzine polarizacije. Pošto je sadržaj gvožđa već u polaznom materijalu kao i u modifikovanim uzorcima značajan (Tabela 8) očekivano je da se ovaj oksido-redukciono proces odigrava na svim ovde ispitivanim elektrodama na bazi smektitnih materijala. U slučaju AlCo10M elektrode ti pikovi se ne uočavaju verovatno usled visoke kapacitativne struje.

Voltamogram AlCu10M elektrode pokazuje anodni pik na potencijalu od 70 mV u odnosu na Ag/AgCl referentnu elektrodu, a odgovarajući katodni pik nalazi se na potencijalu od -40 mV. Visine ova dva pika su se pokazale kao skoro potpuno nezavisne od brzine rotacije. Kako smanjenje visine pikova sa ubrzanjem rotacije ukazuje na stvaranje rastvornih vrsta [194] može se zaključiti da ne dolazi do izluživanja bakra. Jačine struje koje odgovaraju ovim pikovima odstupaju od linearne zavisnosti od brzine polarizacije, dok sa njenim povećanjem potencijali pikova teže pozitivnijim vrednostima. Prema Bardu [195]:

$$E_{p/2} - E_p = 26 * \Delta(\Lambda, \alpha) / n \text{ mV na } 25^\circ\text{C} \quad (12)$$

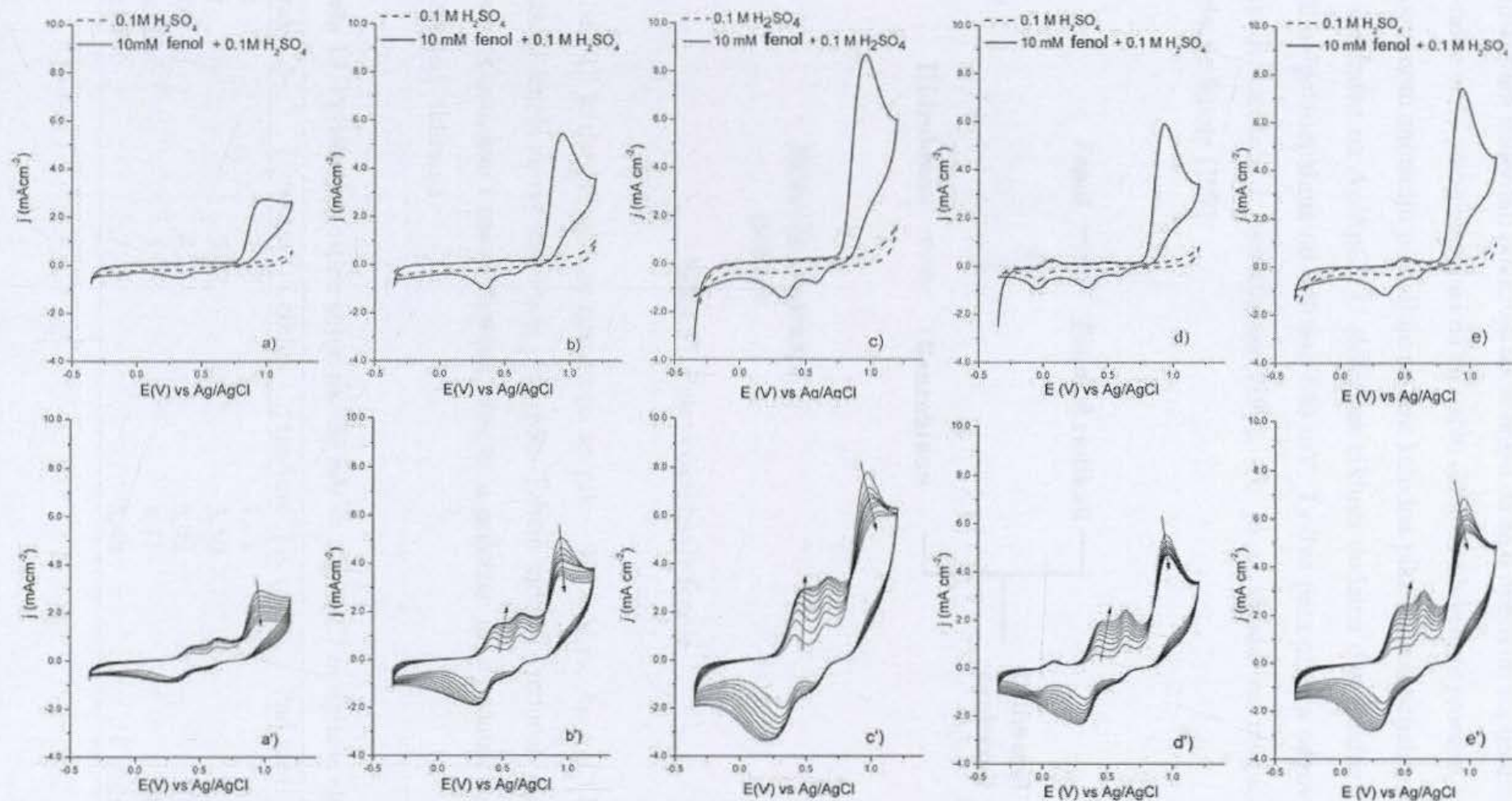
dobijeno razdvajanje $E_{p/2} - E_p$ za taj par pikova je 70 mV, pa je stoga $\Delta(\Lambda, \alpha) = 2.7$ za $n=1$. Za $\alpha = 0.5$ – najčešću vrednost tog parametra – Matsuda parametar Λ jednak je jedinici što je unutar opsega vrednosti tog parametra karakterističnog za kvazi-reverzibilne procese. Odatle, taj par pikova verovatno odgovara Cu^{2+}/Cu^+ oksidaciono-redukcionom procesu. Rezultati dobijeni cikliranjem u ispitivanom opsegu potencijala ne ukazuju na to da se bakar izlužuje pošto nije uočena deaktivacija elektrode.

Kada je dostignuto stacionarno stanje dodat je fenol osnovnom elektrolitu i nastavljeno je cikliranje sa istom brzinom polarizacije. Kada je u kiselom rastvoru koji je sadržao fenol kao referentna elektroda bila korišćena platinska disk elektroda, u ciklovoltamogramima na potencijalu oksidacije fenola nije primećena pojava pika, ali su postignute manje jačine struje izdvajanja kiseonika i vodonika u poređenju sa

rezultatima dobijenim za rastvor koji nije sadržao fenol. To je ukazalo na deaktivaciju platinske elektrode usled formiranja polimernih proizvoda reakcije.

Na slici 56 je prikazano ponašanje elektroda na bazi smektitnih materijala u rastvoru koji sadrži fenol. Stacionarni voltamogram dobijen za osnovni elektrolit prikazan je, poredenja radi, zajedno sa prvim ciklusom dobijenim kada je u rastvoru bio prisutan fenol (slike 56a–e)). Naredni ciklusi, počev od drugog, za svaku od navedenih elektroda prikazani su na odgovarajućim slikama (56a'–e').

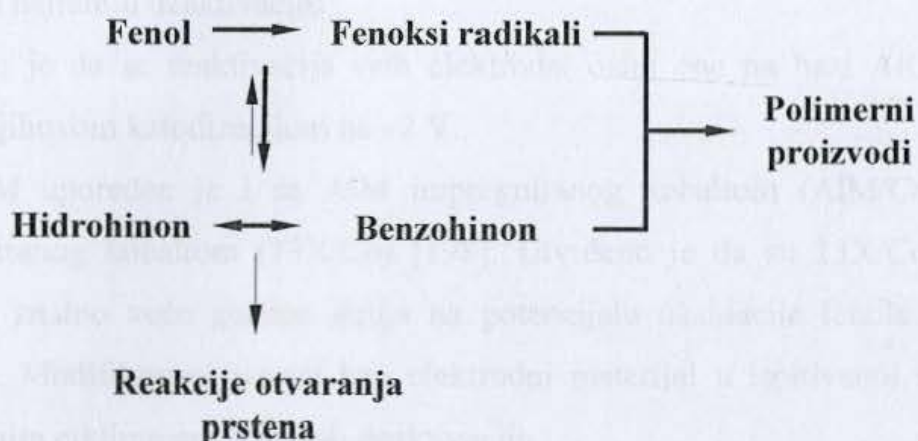




Slika 56. Ciklični voltamogrami za različite elektrode u 10^{-1} mol dm^{-3} H_2SO_4 (isprekidana linija) i prvi ciklus u 10^{-2} mol dm^{-3} fenolu + 10^{-1} mol dm^{-3} H_2SO_4 (puna linija)- a) NaIz, b) AIM c) AlFe10M, d) AlCu10M, e) AlCo10M i naredni ciklusi za iste elektrode u 10^{-2} mol dm^{-3} fenolu + 10^{-1} mol dm^{-3} H_2SO_4 pri brzini polarizacije od 10^{-2} V s^{-1} a') NaIz, b') AIM, c') AlFeM, d') AlCuM, e') AlCoM.

Dobro definisan talas vezan za proces oksidacije oko 950 mV u odnosu na Ag/AgCl uočava se kod svih ispitivanih elektroda na bazi smektita (slika 56). To pokazuje da modifikovani materijali pokazuju sposobnost da se u njihovim šupljinama koncentrišu reakcione vrste omogućavajući na taj način oksido-redukcione procese.

U povratnom snimanju pojavljuju se dva katodna pika na potencijalima od 600 i 300 mV u odnosu na Ag/AgCl. U sledećem ciklusu dodatna dva anodna pika se mogu uočiti na potencijalima od 440 and 640 mV. Ta dva para pikova odgovaraju oksido-redukciji katehola i hidrohina [196]. To je u skladu sa mogućim putevima oksidacije fenola [197]:



Slika 57. Putevi oksidacije fenola

U tabeli 13 je dat pregled gustina struje za pik ~ 950 mV vs. Ag/AgCl koji odgovara oksidaciji fenola za sve ispitivane elektrode. Tabela sadrži i vrednosti gustina struje u prvom ciklusu, kao i nakon desetog ciklusa, a prikazan je i podatak o padu gustine struje usled cikliranja.

Tabela 13. Ponašanje gustine struje na 950 mV vs. Ag/AgCl za ispitane elektrode

Uzorak	j (mAcm ⁻²) I ciklus	j (mAcm ⁻²) X ciklus	Pad gustine struje (%)
Nalz	2,73	1,71	37,36
AlM	5,42	3,50	35,43
AlCo10M	8,71	6,02	30,89
AlCu10M	5,95	4,71	20,84
AlFe10M	7,45	5,48	26,44

Jačina struje za AlM je dva puta veća od jačine struje dobijene za polazni materijal. Dodavanje još jednog metala dovodi do daljeg porasta, i naizraženiji je kod AlCo10M.

Za svaki materijal je snimljeno 10 ciklusa. Pri cikliranju dolazi do pada aktivnosti za oksidaciju fenola. Pri oksidaciji fenola dolazi do formiranja polimera koji dovodi do inhibicije elektrode. Osim toga, vezivanje fenola na površinska aktivna mesta dovodi do povećanja hidrofobnosti, što dodatno inhibira elektrodu. Nakon deset ciklusa aktivnost je najviše opala za polazni materijal, dok je najmanji pad aktivnosti usled stvaranja polimera pokazala AlCu10M elektroda (Tabela 13). Najveća gustina struje dobijena je za oksidaciju fenola na AlCo10M elektrodi. S druge strane, ona je pokazala najraniju deaktivaciju.

Utvrđeno je da se reaktivacija svih elektroda, osim one na bazi AlCo10M, može postići njihovom katodizacijom na -2 V.

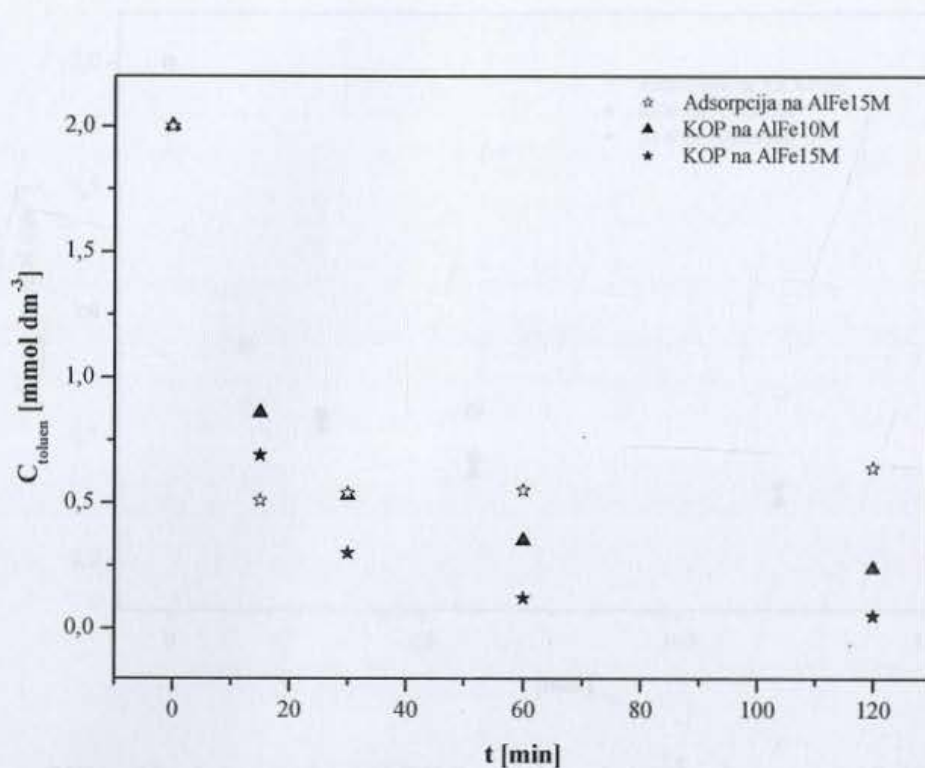
AlCo10M upoređen je i sa AlM impregniranog kobaltom (AlM/Co) i zeolitom impregniranog kobaltom (13X/Co) [198]. Utvrđeno je da su 13X/Co i AlCo10M pokazali znatno veće gustine struja na potencijalu oksidacije fenola u odnosu na AlM/Co. Modifikovani uzorci kao elektrodni materijal u ispitivanoj reakciji su sa produženim cikliranjem pokazali deaktivaciju.

4.2.2.2 Oksidativna razgradnja toluena

Razgradnja toluena je testirana metodom gasne hromatografije. Površina pika koji odgovara retencionom vremenu za toluen (1,87 min) korišćena je za određivanje koncentracije. Na osnovu površina pika prvo je konstruisana kalibraciona kriva i dobijene linearne zavisnosti $C_{toluen} = \frac{P_{GC}}{5,48 \cdot 10^6} \text{ mol dm}^{-3}$ sa koeficijentom korelacije $R^2=0,9988$ je u daljem radu je procenjivana promena koncentracije toluena.

Kao katalizatori su testirani AlFe10M i AlFe15M [199]. Početna koncentracija toluena je bila $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ što je 2,5 puta manje od njegove rastvorljivosti u vodi na sobnoj temperaturi [200]. Korišćena količina vodonik-peroksida je bila 20 mola po 1 mol toluena, što za malo prevazilazi stehiometrijski potrebnu količinu za potpunu oksidaciju toluena do CO_2 od 18 mola (Jednačina 3.19). Dobijeni rezultati smanjenja

koncentracije toluena u rastvoru tokom vremena prikazani su na slici 58. Radi poređenja su dati i rezultati dobijeni za adsorpciju toluena na AlFe15M, dok su rezultati za adsorpciju na AlFe10M bili veoma slični, pa su stoga izostavljeni sa ovog grafika.

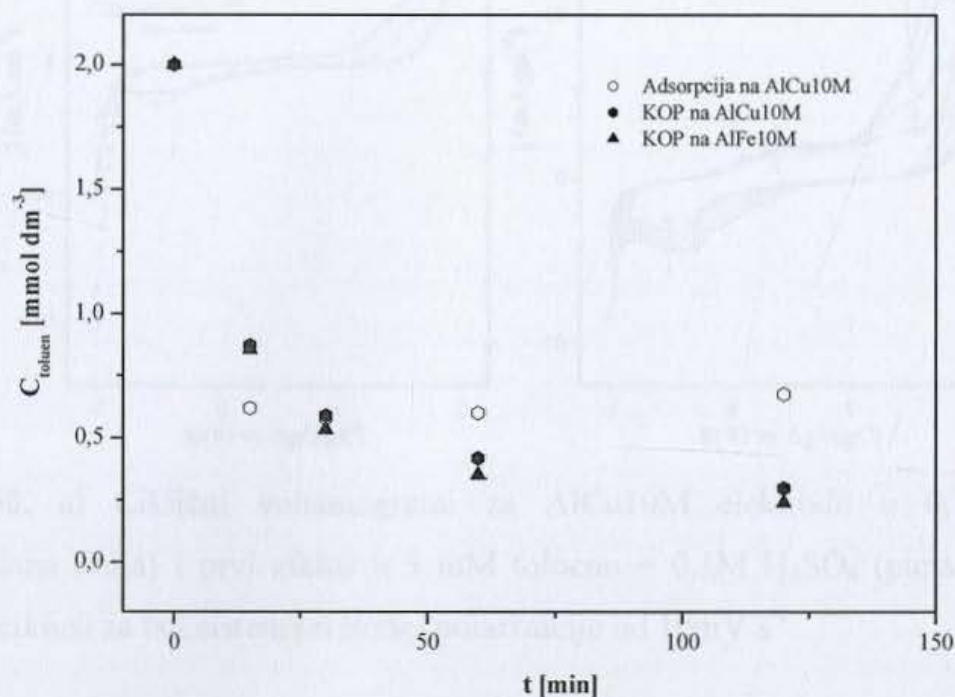


Slika 58. Adsorpcija i KOP 2×10^{-3} mol dm⁻³ toluena na 35 °C, korišćenjem AlFe10M i AlFe15M kao katalizatora

Iz prikazanih rezultata se vidi da je uklanjanje toluena efikasno, kako adsorpcijom, tako i katalitičkom oksidacijom. Različiti trendovi krivih dobijenih za adsorpciju i za katalizu ukazuju na različiti mehanizam procesa [201]. Kod adsorpcije u početku se uočava nagli pad koncentracije toluena, praćen kasnijim postepenim porastom, što se može pripisati postepenoj desorpciji. U slučaju katalitičke reakcije pad koncentracije prati eksponencijalni trend. I u slučaju toluena se može uočiti da je uzorak sa većim sadržajem gvožđa pokazuje veću efikasnost u KOP reakciji, čime se dokazuje katalitička aktivnost gvožđa u ovom sistemu. Koncentracija toluena u reakciji na AlFe15M tako već za dva sata pada na oko 4×10^{-5} mol dm⁻³, što je 2% u odnosu na početnu koncentraciju.

Iako je pokazano da AlCu10M poseduje lošija teksturalna svojstva, kao i da je u njemu manji stepen ugradnje bakra kao vrste koja pri modifikaciji prati aluminijum, odlučeno je da se i taj materijal ispita u katalitičkoj oksidaciji toluena [82]. Dobijeni

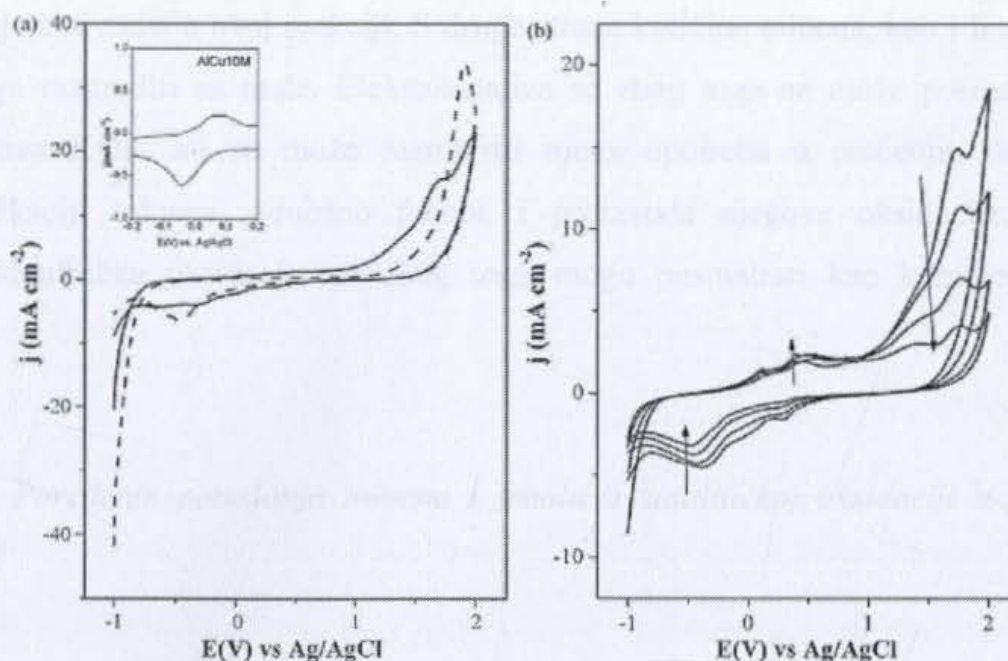
rezultati za adsorpciju toluena početne koncentracije 2×10^{-3} mol dm⁻³ na 35°C i njegovu oksidaciju u prisustvu vodonik-peroksida prikazani su na slici 59. Na istoj slici je radi poređenja ponovo dat i rezultat za KOP na AlFe10M.



Slika 59. Adsorpcija i KOP 2×10^{-3} mol dm⁻³ toluena na 35 °C, korišćenjem AlCu10M kao katalizatora i poređenje sa AlFe10M

Ovaj dijagram pokazuje da su trendovi krivih kod adsorpcije i katalize isti kao u slučaju AlFe10M, što ukazuje na sličnu prirodu procesa. Primećuje se i da su vrednosti promene koncentracije toluena tokom vremena u oba procesa slične. Rezultati dobijeni za katalitičku reakciju na AlCu10M u odnosu na AlFe10M su samo neznatno lošiji. Uzevši u obzir da je ugrađena količina bakra znatno manja i da su teksturalna svojstva tog uzorka lošija, ovi rezultati mogu nagovestiti da bakar prisutan u AlCu modifikovanom materijalu može imati veću aktivnost od gvožđa u oksidaciji toluena. Ti rezultati zahtevaju dalja detaljnija ispitivanja.

S obzirom da se pokazao kao uspešan katalizator u KOP toluena, AlCu10M je ispitan i kao elektrodni materijal za oksidaciju toluena [82]. Ciklični voltamogram dobijen korišćenjem AlCu10M kao elektrodnog materijala u osnovnom elektrolitu i prvi ciklus koji se javlja u radnom elektrolitu (3 mM toluenu + 0,1M H₂SO₄) dati su na slici 60a, dok je promena intenziteta elektrodnih talasa pri cikliranju prikazana na slici 60b.



Slika 60. a) Ciklični voltamogrami za AlCu10M elektrodu u 0,1M H₂SO₄ (isprekidana linija) i prvi ciklus u 3 mM toluenu + 0,1M H₂SO₄ (puna linija) i b) naredni ciklusi za isti sistem pri brzini polarizacije od 10mV s⁻¹.

Prikazani rezultati pokazuju da se u prisustvu toluena u prvom ciklusu na potencijalu od oko 1,7 V pojavljuje novi pik koji se može pripisati oksidaciji toluena. U sledećim ciklusima se javlja novi par anodnih i katodnih pikova koji tokom cikliranja rastu te se mogu pripisati nagrađenim proizvodima oksidacije. U produženom cikliranju i u ovom slučaju dolazi do deaktivacije elektrode koja je veoma brza i već u petom ciklusu elektroda postaje skoro potpuno neaktivna.

U daljem radu je ispitivan i uticaj koncentracije toluena na gustinu struje koja odgovara procesu njegove oksidacije na AlCu10M elektrodi u kiselom rastvoru. Pokazano je da između njih vlada linearna zavisnost što dodatno potvrđuje poreklo pika na 1,7 V. Dobijena linearna zavisnost izgleda ovako:

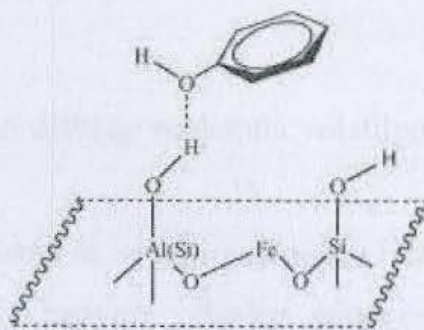
$$j = 8,972 + 1,391 \cdot C_{toluen} \quad (13)$$

Gde je j gustina struje, izražena u mA cm⁻¹, na potencijalu 1,7 V umanjena za gustinu struje na istom potencijalu dobijenu za rastvor u kome toluen nije prisutan, a C_{toluen} predstavlja koncentraciju toluena u mmol dm⁻³. Odgovarajući koeficijent korelacije je R=0,9960.

Elektrokatalitička oksidacija toluena pokazuje da AlCu10M kao elektrodni materijal pokazuje aktivnost u ovoj reakciji. S druge strane količine toluena, kao i fenola, koje se mogu razgraditi su male. Elektrokataliza se zbog toga ne može posmatrati kao alternativa KOP, ali se može razmotriti njena upotreba u praćenju, detekciji i kvantifikaciji toluena, odnosno fenola, i proizvoda njegove oksidacije. KOP i elektrokatalitička oksidacija se zbog toga mogu posmatrati kao komplementarne metode.

4.2.2.3 Poređenje ponašanja toluena i fenola u katalitičkoj oksidaciji u prisustvu H_2O_2

Različiti trendovi krivih dobijenih za adsorpciju fenola i toluena mogu ukazivati na različiti mehanizam ovih procesa. Fenol je u vodenom rastvoru disosovan samo iznad pH 9,9, što znači da se on u ispitivanom sistemu nalazi u protonovanom obliku, pa njegova adsorpcija od strane modifikovane gline najverovatnije zavisi od interakcije –OH grupe fenola i H atoma iz površinskih –OH grupa modifikovanog smektita [202] kao što je pokazano na slici 61.



Slika 61. Adsorpcija fenola na površini smektita

Iako nepolaran, toluen takođe može biti adsorbovan od strane smektita uspostavljanjem C–H veza sa njegovom površinom kao što je to pokazano u literaturi [203]. Ipak, očekivano je da se fenol adsorpcijom efikasnije uklanja iz rastvora u odnosu na toluen, što ovde nije slučaj. Uzrok tome može biti proces koji se odvija paralelno sa adsorpcijom.

Smanjenje koncentracije toluena i fenola ne može se pripisati isključivo katalitičkoj razgradnji ili adsorpciji, već i volatilizaciji. Stepem volatilizacije isparljivih organskih jedinjenja iz vodenih rastvora zavisi od osobina samih rastvorenih jedinjenja (napona pare, rastvorljivosti i molekulske mase) kao i od uslova u kojima se njihov vodeni rastvor nalazi (mešanje, zagrevanje, veličina dodirne površine između faza i visine sloja tečne faze). Smanjenje koncentracije organskog jedinjenja može se prikazati sledećom jednačinom izvedenom za model dvostrukog sloja [204] zasnovanom na Fikovom zakonu difuzije, a koja daje koncentraciju C isparljivog organskog jedinjenja u nekom trenutku t :

$$C = C_0 e^{-k_v t} = C_0 e^{-K_L \frac{t}{Z}} \quad (14)$$

Gde je C_0 koncentracija isparljivog organskog jedinjenja u trenutku $t=0$, k_v konstanta brzine volatilizacije, Z srednja visina sloja tečnosti i K_L koeficijent prenosa mase iz tečne faze u gasovitu. K_L je povezan sa Henrijevom konstantom raspodele, H preko sledeće jednačine koju su postavili Mackay i Leinonen [205]:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{\delta}{D_l} + \frac{RT\delta}{HD_g} \quad (15)$$

gde su D_l i D_g koeficijenti difuzije molekula volatilnog jedinjenja kroz granični film debljine δ .

Iz ovoga se vidi da jedinjenja sa većom vrednošću Henrijevog koeficijenta raspodele, koji je u slučaju vodenih rastvora određen naponom pare jedinjenja i njegovom rastvorljivošću u vodi, lakše volatilizuju. Vrednosti ovog koeficijenta za fenol i toluen u vodenom rastvoru se razlikuju za tri reda veličine [204]. Za toluen one su u opsegu od 10^{-3} – 10^{-2} atm m³ mol⁻¹ (10^6 – 10^7 Pa dm³ mol⁻¹), dok su za fenol između 10 i 100 atm m³ mol (10^9 i 10^{10} Pa dm³ mol⁻¹). Samim tim se može očekivati da gubici toluena putem volatilizacije budu znatno veći u odnosu na fenol. Usled toga se ne može tvrditi da je KOP toluena u vodi pomoću ispitivanih modifikovanih materijala efikasnija u poređenju sa istom reakcijom primenjenom na fenol. Isto važi i za adsorpciju.

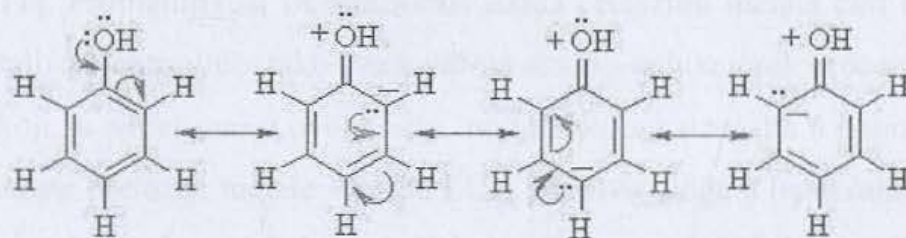
Volatilizacija je dodatno pospešena i usled mešanja. Pri turbulentnom kretanju tečnosti koeficijent k_v , a samim tim i koeficijent K_L zavise od gradijenta brzine unutar tečnosti G na sledeći način [206]:

$$k_v \propto K_L \propto \alpha \sqrt{\frac{D_l}{\delta}} \frac{G^{1/3}}{Z} \frac{1 + \exp\left(-2\alpha \sqrt{\frac{\delta}{D_l}} G^{1/3}\right)}{1 - \exp\left(-2\alpha \sqrt{\frac{\delta}{D_l}} G^{1/3}\right)} \quad (16)$$

gde je α koeficijent koji malo zavisi od gradijenta pa se može usvojiti da ima konstantnu vrednost.

Iz ovoga se može videti da povećanje gradijenta brzine, usled npr. povećane brzine mešanja, povećava volatilizaciju VOC iz vodenog rastvora. Ipak, kako su geometrija reaktora, brzina mešanja kao i temperatura održavane konstantnim pri ispitivanja sprovedenim u ovoj disertaciji, može se reći da efekat mešanja u istoj meri doprinosi volatilizaciji ispitivanih organskih zagađivača. Usled toga se može tvrditi da se razlika u smanjenju koncentracije toluena u KOP u prisustvu AlFe10M i AlFe15M zaista može pripisati upravo različitom sadržaju gvožđa u dva ispitana katalizatora.

Na osnovu poznavanja elektronske strukture fenola i toluena, i dosadašnjih istraživanja njihove oksidacije u sličnim sistemima, mogu se predvideti tokovi i njihovo ponašanje u KOP u prisustvu AlFeM. Benzenov prsten u molekulu fenola dodatno je stabilizovan prisustvom elektronskog para na O iz -OH grupe koji produžava konjugaciju kao što je prikazano na slici 62 za slučaj protonovanog oblika fenola. Kod toluena to nije slučaj, pa bi se moglo očekivati da on bude podložniji oksidativnoj razgradnji.



Slika 62. Rezonantne strukture fenola

Pri oksidaciji fenola mogu da nastanu hidrohion, katehol i benzohion, kao i produkti koji nastaju otvaranjem benzenovog prstena: mukonska, maleinska, fumarna,

sukcinska, oksalna i mravlja kiselina [207, 208]. Oksidacija toluena radikalskim mehanizmom može se odvijati putem oksidacije bočne metil grupe na prstenu i putem oksidacije C–H na nekom od C atoma u prstenu. Tako s jedne strane nastaju benzil-alkohol, benzaldehid i benzojeva kiselina, a sa druge o-, m- i p-krezol [209].

U dobijenim hromatogramima pri analizi sastava rastvora nakon uzorkovanja iz reakcione smeše nisu bili prisutni novi pikovi koji bi mogli ukazivati na prisustvo pomenutih proizvoda razgradnje toluena i fenola.

I u slučaju KOP fenola i toluena je pokazano da izluživanje ugrađenih katjona nakon 24 h reakcije nije bilo moguće potvrditi ICP-OES analizom.

4.2.2.4 Poređenje uloge dobijenih modifikovanih materijala u katalitičkoj i elektrokatalitičkoj oksidaciji

Kao što je poznato elektrokatalizatori predstavljaju specifičan oblik katalizatora koji deluju na površini elektroda. Elektroadni proces uključuje više stupnjeva različite prirode [124]. Osnovni stupanj koji sadrži svaki elektroadni proces, jeste stupanj prenosa naelektrisanja, koji uključuje prelazak elektrona iz metalne faze kroz faznu granicu metal/elektrolit, na molekul (jon) oksidovane vrste, ili obrnuto. Elektrokatalizatori olakšavaju transfer elektrona između elektrode i reaktanata i/ili stabilišu prelazna stanja tokom reakcije, a elektroadni potencijal na kom dolazi do neke reakcije može se podešavati primenom podesno izabrane aktivne vrste [210]. Analogna je uloga i katalizatora u procesima oksido-redukcije, i ona podrazumeva olakšan prenos elektrona, stabilizaciju prelaznih stanja i uticaj na energiju aktivacije procesa [211]. Promenljivost oksidacionih stanja prelaznih metala čini ih pogodnim kako za katalizu elektrodnih, tako i za katalizu oksido-redukcionih procesa.

Materijali koji su sintetisani u ovom radu modifikacijom smektita u polaznom uzorku sadrže ugrađene prelazne metale: Fe, Cu i Co. Njihova uloga u ispitivanim procesima KOP i elektrokatalize je analogna. Usled prisustva prelaznih metala sintetisani materijali stiču katalitičku aktivnost u oba procesa.

Gvožđe i bakar u svojim najvišim valentnim stanjima su jaka jednoelektronska oksidaciona sredstva koja favorizuju homolitičko razlaganje peroksida, tj.

ekvivalentnu raspodelu elektronskog para kovalentne veze koja se raskida, između novonastalih fragmenata, što rezultuje nastankom hidroksi i peroksi radikala [82, 83]. Ova reakcija je upravo oksido-redukciona reakcija prikazana jednačinom 5 koja se može razložiti na sledeće stupnjeve opisane na primeru gvožđa:



U slučaju ispitivanih procesa elektrokatalitičke oksidacije fenola i toluena, pokazano je da prisustvo ugrađenih prelaznih metala, čak i u malim količinama, značajno povećavaju gustine struje na potencijalima koji odgovaraju oksidaciji ovih jedinjenja, čime je potvrđena njihova uloga u transferu elektrona između elektrode i reaktanata. Prisustvo trovalentnog gvožđa u oktaedarskim položajima polaznog smektitita uticalo je na to da u elektrooksidaciji fenola i NaIz uzorak pokaže izvesnu aktivnost, ipak manju u odnosu na modifikovane materijale.

Prikazani rezultati su pokazali da su modifikacijom PU dobijeni materijali sa povećanom mikro i mezoporoznošću, u koje su čvrsto ugrađene vrste korišćene pri sintezi. Pored aluminijuma, sintezom su u modifikovane uzorke uneti i Fe, Cu i Co. Pokazano je da su ovi prelazni metali aktivni kako u katalitičkoj oksidaciji organskih zagađivača, kao što su azo boje, fenol i toluen (Fe i Cu) tako i u elektrokatalitičkoj oksidaciji fenola i toluena (Fe, Cu i Co). Porast prisustva ovih vrsta u modifikovanim uzorcima uticala je na porast aktivnosti dobijenih materijala u ispitivanim procesima. Poroznost dobijenih materijala, prevashodno mikroporoznost, najverovatnije takođe ima uticaj na efikasnost kao katalizatora u KOP reakciji. Hemijska postojanost u ispitanim eksperimentalnim uslovima, a samim tim i očuvana aktivnost u ponovljenim procesima predstavljaju njihov dodatni kvalitet.

5. Zaključak

Ova doktorska disertacija se bavila sintezom materijala na bazi smektita iz prirodnih izvora sa katalitičkom aktivnošću u procesima katalitičke oksidacije organskih zagađivača voda u prisustvu vodonik-peroksida ili njihovoj elektrooksidaciji na poroznim elektrodama. Dobijeni materijali su podvrgnuti detaljnoj karakterizaciji i testirani u različitim reakcionim sistemima i pri različitim uslovima.

Iz smektitom bogatog materijala iz domaćeg nalazišta izdvojena je frakcija $< 2 \mu\text{m}$ sa smanjenim sadržajem nesmektitnih faza (kvarca, feldspata i kalcita) i povišenim sadržajem smektita.

Izvršena je modifikacija smektita u polaznom uzorku i dobijen je modifikovan materijal sa projektovanim svojstvima. Izvršeno je ugrađivanje Al oligonuklearnih oksidnih mostova u međulamelarnom sloju smektita modifikacijom polaznog uzorka Al polihidroksi katjonima. Sintetisane su i serije mešoviti AlFe modifikovanih materijala sa različitim odnosom $\text{Al}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$ u opsegu 99:1 do 4:1. Takođe su sintetisani i mešoviti Al modifikovani materijali koji umesto gvožđa sadrže druge katjone. Modifikovani su materijali sa odnosom $\text{Al}^{3+}:\text{M}^{n+} = 9:1$, gde je $\text{M}^{n+} = \text{Cu}^{2+}$ i Co^{2+} .

Izvršena je karakterizacija polaznog i modifikovanih uzoraka hemijskom analizom, rendensko difrakcionom metodom, dok su metodom fizisorpcije azota određena teksturalna svojstva sintetisanih materijala. U prirodnom polaznom materijalu utvrđeno je prisustvo su sledećih faza: smektit (bajdelit:montmorijonit=9:1) i kvarc. Uočeno je i prisustvo manjih količina kalcita, feldspata i ilita. Hemijskom analizom je utvrđeno je da ugradnja aluminijuma i gvožđa u skladu sa hemijskim sastavom rastvora kojim je modifikacija vršena. Porast sadržaja ugrađenog gvožđa se povećavao u skladu sa povećanjem udela gvožđa u rastvoru. U slučaju uzoraka koji kao prateći katjon imaju neku drugu vrstu umesto gvožđa, utvrđeno je da je stepen njihove ugradnje u smektitnu strukturu znatno manji. Kod svih sintetisanih uzoraka je potvrđeno da je modifikacija polaznog uzorka bila uspešna. Rendgenskom difrakcionom analizom potvrđeno je da je

primenjena modifikacija dovela do ugradnje oksidnih mostova što je za rezultat imalo fiksiranja međuravanskog rastojanja smektita koje odgovara 001 ravnima. Svi modifikovani uzorci pokazali su povećanje specifične površine u odnosu na polazni uzorak i povećanje zapremine mikropora. Utvrđeno je da umereniji režim termičke obrade (300 °C tokom 2 h) dovodi do značajnog poboljšanja teksturalnih svojstava u odnosu na polazni uzorak dok visoke temperature i duže vreme termičkog tretmana (500 °C tokom 8 h) imaju za posledicu smanjenje specifične površine i mikroporoznosti.

Pored navedenih metoda karakterizacije, serija mešoviti AlFe modifikovanih uzoraka ispitivana je metodama infracrvene spektroskopije, Mösbauer spektroskopije, difuzno-refleksione UV-spektroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije. Na osnovu svih primenjenih spektroskopskih metoda potvrđeno je da se gvožđe u ugrađenim strukturama nalazi u trovalentnom obliku, da je oktaedarki koordinisano kao i da se ne nalazi u obliku α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ i α -FeOOH. Ugrađene AlFe oksidne vrste najslabije su kristalnim strukturama γ -FeOOH ili β -FeOOH. SEM je potvrdio da je slojevita struktura tipična za filosilikate zadržana kod svih uzoraka.

Modifikovani materijali su ispitani kao heterogeni katalizatori, sa katalitičkim dejstvom po uzoru na Fentonov reagens, u katalitičkoj reakciji oksidacije različitih polutanta u prisustvu H₂O₂ – (KOP). Kao polutanti ispitani su organski zagađivači (prehrambene i tekstilne boje, fenol i toluen). Kao model reakcija ispitana je KOP tartrazina koji pretstavlja prehrambenu monoazo boju. Utvrđeno je da sa porastom prisustva gvožđa, kao katalitički aktivne vrste, u AlFe modifikovanim materijalima raste i njihova aktivnost u razgradnji tartrazina. Obezbojavanje najverovatnije započinje razaranjem azo veza u molekulu boje. S obzirom da razlaganju prethodi koordinativno vezivanje azota iz –N=N– veze za Fe koji se nalazi u AlFe modifikovanim uzorcima, porast sadržaja Fe u korišćenim katalizatorima pospešuje adsorpciju molekula tartrazina. To olakšava razgradnju azo veze dejstvom peroksi radikala koji nastaju na obližnjim Fe centrima na račun vodonik-peroksida. Red reakcije u odnosu na boju na nižim temperaturama (35 °C) bio je 0 što potvrđuje da je u pitanju heterogeni katalitički proces čija brzina zavisi od količine molekula reaktanata adsorbovanih na aktivnim centrima katalizatora, a ne od koncentracije reaktanta u rastvoru. Konstante brzine reakcija nultog reda na seriji AlFe1–

AlFe₂₀M rastu sa porastom udela gvožđa što govori da je u njih uključen i uticaj broja aktivnih centara na dobijenim katalizatorima. Red reakcije se sa porastom temperature menja i reakcija postaje reakcija prvog reda, što ukazuje na to da se menja njen mehanizam, odnosno da se stižu uslovi da neki od stupnjeva tog mehanizma postane dominantan. Iz eksperimentalnih podataka je bilo moguće izračunati energiju aktivacije procesa za koju je dobijena vrednost od 53 kJ mol⁻¹. Potvrđeno je da višestruko korišćenje katalizatora ne smanjuje njegovu aktivnost.

Utvrđeno je da tokom katalitičke reakcije ne dolazi do izluživanja bilo kog od katjona u sastavu ugrađenih oksidnih stubova, što pokazuje da su dobijeni katalizatori u datim uslovima hemijski stabilni i da su oksidne strukture čvrsto inkorporirane u smektitnu strukturu.

Radi boljeg razumevanja procesa AlFe modifikovana glina je ispitana i u KOP tekstilne boje Acid Yellow 99. Adsorpcija i KOP ove boje na ispitivanom katalizatoru se pokazala kao znatno efikasnija u poređenju sa tartrazinom. Ovo se može objasniti povoljnijim rasporedom elektron donorskih grupa koje se nalaze u blizini azo grupe u molekulu AY 99, koji omogućava bolju stabilizaciju molekula u adsorbovanom stanju koordinativnim vezivanjem za Fe na površini ugrađenih oksidnih struktura. To povećava mogućnost raskidanja azo veze dejstvom peroksi radikala.

Ispitivani katalizatori su pokazali zadovoljavajuću efikasnost i u katalitičkoj razgradnji manjih aromatičnih molekula kao što su fenol i toluen. U toj reakciji je pored AlFe modifikovane gline i AlCu modifikovana glina pokazala aktivnost. Utvrđeno je da su mehanizmi adsorpcije i razgradnje fenola i toluena na modifikovanim materijalima različiti. Potvrđeno je da udeo gvožđa u AlFeM utiče na efikasnost razgradnje toluena. Poređenje rezultata razgradnje fenola i toluena nije bilo moguće usled volatilizacije ovih jedinjenja koja prati ispitivani proces, a koje je posebno izražena u slučaju toluena. Fenol i toluen su podvrgnuti oksidaciji u elektrokatalitičkom procesu u kom su dobijeni modifikovani materijali zbog svojih pogodnih osobina korišćeni za dobijanje poroznih elektroda. Uticaj prisustva vrsta koje prate Al u AlMe modifikovanim uzorcima (Me=Fe, Cu, Co) kao elektrodnim materijalima, na razgradnju fenola u njegovoj elektrokatalitičkoj

oksidaciji u kiseloj sredini, pokazala je da ovi metali i različitoj meri povećavaju efikasnost razgradnje u odnosu na efikasnost dobijenu za Al modifikovan materijal. Optimalne rezultate u ovom procesu pokazala je AlFe modifikovana glina.

Modifikacija glina mešovitim oksidima pokazala se kao metoda za dobijanje materijala perspektivnih u prečišćavanju otpadnih industrijskih voda od organskih zagađivača, bilo kao zaseban proces ili kao proces koji prethodi drugim procesima razgradnje, kao što je biorazgradnja.

- 5) H. van Duijn, T. M. Flanigan, P. C. Lichten, *Studies in Surface Science and Catalysis* 58 - *Applications in Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1997)
- 6) S. Chong, *Coal Technol* 47 (1994) 363
- 7) Klopogge, *J Power Sour* 2 (1998) 3
- 8) F. Bergaya, D. K. Q. Zhang, G. Laguer, *Handbook of Clay Minerals, Characterization in Clay Science*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam (2006)
- 9) A. Vassan, *Appl Clay Sci* 14 (1999) 163
- 10) C. N. Rhodes, D. R. Brack, *Coal Technol* 24 (1994) 285
- 11) R. M. Barrett, D. M. Laird, *Appl Clay Sci* 2 (1988) 109
- 12) F. Coal, G. E. Vianco, *Molecular Sieves* 198 - J. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1981)
- 13) Z. Ding, L. T. Klopogge, R. E. Hunt, Q. Q. Lu, H. Y. Zhu, *J Power Sour* 6 (2001) 233
- 14) N. Eng-Poh, S. Mawani, *J Power Sour* 14 (2000) 3
- 15) X. Gu, L. J. Guo, M. A. Vianco, *Coal Technol - Int Eng* 12 (2002) 143
- 16) H. Y. Zhu, Q. Ma, Q. Q. Lu, *J Power Sour* 6 (1999) 115
- 17) N. Mout, C. Hebert, E. Chal, R. F. Vianco, *Appl Clay Sci* 12 (1997) 41
- 18) K. Leary, G. C. Rafter, *J New Zealand Geol* 69 (1997) 35
- 19) K. Ducey, D. L. Hunt, *Appl Clay Sci* 1 (1986) 147

6. Literatura

- 1) Jiri Konta, *Appl Clay Sci* 10 (1995) 275
- 2) G. Brown, *Philos T Roy Soc A* 311 (1984) 221
- 3) A. Vaccari, *Catal Today* 41 (1998) 53
- 4) F. Wypych, K. G. Satyanarayana, *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications* Elsevier, Amsterdam (2004)
- 5) H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, *Studies in Surface Science and Catalysis 58 – Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1991)
- 6) S. Cheng, *Catal Today* 49 (1999) 303
- 7) Kloprogge, *J Porous Mat* 5 (1998) 5
- 8) F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol. 1*, Elsevier, Amsterdam (2006)
- 9) A. Vaccari, *Appl Clay Sci* 14 (1999) 161
- 10) C. N. Rhodes, D. R. Brown, *Catal Lett* 24 (1994) 285
- 11) R. M. Barrer, D. M. McLeod, *Trans Faraday Soc* 51 (1955) 1290
- 12) P. Cool, E. F. Vansant, *Molecular Sieves Vol. 1*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1998)
- 13) Z. Ding, J. T. Kloprogge, R. L. Frost, G. Q. Lu, H. Y. Zhu, *J Porous Mat* 8 (2001) 273
- 14) N. Eng-Poh, S. Mintova, *Micropor Mesopor Mat* 114 (2008) 1
- 15) A. Gil, L. M. Gandia, M. A. Vicente, *Catal Rev – Sci Eng* 42 (2000) 145
- 16) H. Y. Zhu, Q. Ma, G. Q. Lu, *J Porous Mat* 6 (1999) 135
- 17) N. Maes, I. Heylen, P. Cool, E. F. Vansant, *Appl Clay Sci* 12 (1997) 43
- 18) K. Lourvanij, G. L. Rorrer, *J Chem Technol Biot* 69 (1997) 35
- 19) K. Lourvanij, G. L. Rorrer, *Appl Catal A-Gen* 109 (1994) 147

- 20) A. Gil, H. L. Del Castillo, J. Masson, J. Court, P. Grange, *J Mol Catal A-Chem* 107 (1996) 185
- 21) T. Mishra, K. Parida, *Appl Catal A-Gen* 166 (1998) 123
- 22) J. R. Jones, J.H. Purnell, *Catal Lett* 28 (1994) 283
- 23) T. Mishra, K. Parida, *Appl Catal A-Gen* 174 (1998) 91
- 24) H. L. Del Castillo, P. Grange, *Appl Catal A-Gen* 103 (1993) 23
- 25) H. L. Del Castillo, A. Gil, P. Grange, *Clay Clay Miner* 44 (1996) 706
- 26) A. Gil, M. Montes, *Ind Eng Chem Res*, 36 (1997) 1431
- 27) A. Gil, M. Montes, *React Kinet Catal L* 56 (1995) 47
- 28) H. Auer, H. Hofmann, *Appl Catal A-Gen* 97 (1993) 23
- 29) T. Mishra, K.M. Parida, *J Mol Catal A-Chem* 121 (1997) 91
- 30) Y. Wang, W. Li, *React Kinet Catal L* 69 (2000) 169
- 31) J. R. Butruille, T. J. Pinnavaia, *Catal Today* 14 (1992) 141
- 32) I. Benito, A. D. Riego, M. Martinez, C. Blanco, C. Pesquera, F. Gonzalez, *Appl Catal A-Gen* 180 (1999) 175
- 33) K. Suzuki, T. Mori, K. Kawase, H. Sakami, S. Lida, *J Chem Soc Chem Comm* 2 (1988) 122
- 34) K. Suzuki, T. Mori, *Appl Catal* 63 (1990) 181
- 35) A. Geatti, M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, M. Perissinotto, *J Mol Catal A-Chem* 121 (1997) 111
- 36) M. Trombetta, G. Busca, M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, L. Piovesan, A. J. Lopez, M. A. Rodriguez, E. R. Castellon, *Appl Catal A-Gen* 193 (2000) 55
- 37) S. Moreno, R. S. Kou, G. Poncelet, *J Catal* 162 (1996) 198
- 38) S. Moreno, R.S. Kou, G. Poncelet, *J Phys Chem B* 101 (1997) 1569
- 39) S. Moreno, E. Gutierrez, A. Alvarez, N. G. Papayannakos, G. Poncelet, *Appl Catal A-Gen* 165 (1997) 103

- 40) S. Moreno, R. S. Kou, R. Molina, G. Poncelet, *J Catal* 182 (1999) 174
- 41) R. Issaadi, F. Garin, C. E. Chitour, G. Maire, *Appl Catal A-Gen* 207 (2001) 323
- 42) T. J. Pinnavaia, M. Rameswaran, E. D. Dimotakis, E. P. Giannelis, E. G. Rightor, *Faraday Discuss* 87 (1989) 227
- 43) R.S. Varma, K. P. Naicker, *Tetrahedron Lett* 39 (1998) 2915
- 44) S. Wang, H. Y. Zhu, G. Q. Lu, *J Colloid Interf Sci* 204 (1998) 128
- 45) W. Q. Liu, L. Zhao, G. D. Sun, E. Z. Min, *Catal Today* 51 (1999) 135
- 46) A. Louloudi, N. Papayannakos, *Appl Catal A-Gen* 175 (1998) 21
- 47) A. Louloudi, N. Papayannakos, *Appl Catal A-Gen* 204 (2000) 167
- 48) M. S. Tzou, T. J. Pinnavaia, *Catal Today* 2 (1988) 243
- 49) T. A. Roy, G. R. Blackburn, C. R. Mackerer, *Polycycl Aromat Comp* 14 (1999) 241
- 50) M. R. Cramarossa, L. Forti, U. M. Pagnoni, M. Vidali, *Synthesis-Stuttgart* 1 (2001) 52
- 51) R. T. Yang, J. P. Chen, E. S. Kikkinides, L. S. Cheng, J. E. Cichanowicz, *Ind Eng Chem Res* 31 (1992) 1440
- 52) L. S. Cheng, R. T. Yang, N. Chen, *J Catal* 164 (1996) 70
- 53) R. T. Yang, N. Tharappiwattananon, R. Q. Long, *Appl Catal B-Environ* 19 (1998) 289
- 54) R. Q. Long, R. T. Yang, *J Catal* 186 (1999) 254
- 55) R. Q. Long, R. T. Yang, *Appl Catal B-Environ* 24 (2000) 13
- 56) R. Q. Long, R. T. Yang, K. D. Zammit, *Japca J Air Waste Ma* 50 (2000) 436
- 57) D. T. B. Tennakoon, W. Jones, J. M. Thomas, *J Chem Soc Faraday T* 82 (1986) 3081
- 58) R. Q. Long, R. T. Yang, *Catal Lett* 59 (1999) 39
- 59) S. Perathoner, A. Vaccari, *Clay Miner* 32 (1997) 123
- 60) R. T. Yang, W. B. Li, *J Catal* 155 (1995) 414

- 61) W. Li, M. Sirilumpen, R. T. Yang, *Appl Catal B-Environ* 11 (1997) 347
- 62) M. Sirilumpen, R. T. Yang, N. Tharappiwattananon, *J Mol Catal A-Chem* 137 (1999) 273
- 63) C. Philippopoulos, N. Gangas, N. Papayannakos, *J Mater Sci Lett* 15 (1996) 1940
- 64) S. Morfis, C. Philippopoulos, N. Papayannakos, *Appl Clay Sci* 13 (1998) 203
- 65) K. Bahranowski, E. M. Serwicka, *Geol Carpath-Clays* 44 (1993) 17
- 66) K. Bahranowski, E. M. Serwicka, *Colloid Surface A* 72 (1993) 153
- 67) K. Bahranowski, R. Dula, J. Komorek, T. Romotowski, E. M. Serwicka, *Stud Surf Sci Catal* 91 (1995) 747
- 68) K. Bahranowski, M. Labanowska, E. M. Serwicka, *Appl Magn Reson* 10 (1996) 477
- 69) K. Bahranowski, J. Janas, T. Machej, E. M. Serwicka, L. A. Vartikian, *Clay Miner* 32 (1997) 665
- 70) J. T. Kloprogge, W. J. J. Welters, E. Booy, V. H. J. de Beer, R. A. van Santen, J. W. Geus, J. B. H. Jansen, *Appl Catal A-Gen* 97 (1993) 77
- 71) M. Sychev, V. H. J. de Beer, A. Kodentsov, E. M. van Oers, R. A. van Santen, *J Catal* 168 (1997) 245
- 72) C. E. Ramos-Galvan, G. Sandoval-Robles, A. Castillo-Mares, J. M. Dominguez, *Appl Catal A-Gen* 150 (1997) 37
- 73) K. Bahranowski, R. Dula, M. Labanowska, E. M. Serwicka, *Appl Spectrosc* 50 (1996) 1439
- 74) K. Bahranowski, M. Gasiór, A. Kielski, J. Podobinski, E. M. Serwicka, L. A. Vartikian, K. Wodnicka, *Clay Clay Miner* 46 (1998) 98
- 75) B. M. Choudary, M. L. Kantam, M. Sateesh, K. K. Rao, P. L. Santhi, *Appl Catal A-Gen* 149 (1997) 257
- 76) A. Szücs, Z. Király, F. Berger, I. Dékány, *Colloid Surface A* 139 (1998) 109
- 77) V. Luca, R. K. Kukkadapu, L. Kevan, *J Chem Soc Faraday T* 87 (1991) 3083
- 78) K. Pirkanniemi, M. Sillanpää, *Chemosphere* 48 (2002) 1047

- 79) I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Appl Catal A-Gen* 212 (2001) 175
- 80) S. Perathoner, G. Centi, *Topics in catalysis*, 33 (2005) 207
- 81) E. Neyens, J. Baeyens, *J Hazard Mater* 98 (2003) 33
- 82) Z. Mojović, P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, J. Dostanić, N. Jović-Jovičić, D. Jovanović, *Chem Eng J* 154 (2010) 149
- 83) R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, H. E. B. Lempers, *Catal Today* 41 (1998) 387
- 84) S. B. Mortazavi, A. Sabzali, A. Rezaee, *Iran J Environ Healt Sci Eng* 2 (2005) 62
- 85) L. Chirchi, A. Ghorbel, *Appl Clay Sci* 21 (2002) 271
- 86) J. G. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J. M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Water Res* 39 (2005) 3891
- 87) J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Frini-Srasra, M. Trabelsi, F. Bergaya, *Appl Catal B-Environ* 15 (1998) 269
- 88) J. Guo, M. Al-Dahhan, *Ind Eng Chem Res* 42 (2003) 2450
- 89) J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, A. Majesté, J. M. Tatibouët, A. Louloudi, N. Papayannakos, N. H. Gangas, *Appl Catal B-Environ* 27 (2000) L225
- 90) S. Azabou, W. Najjar, A. Gargoubi, A. Ghorbel, S. Sayadi, *Appl Catal B-Environ* 77 (2007) 166
- 91) S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, *Appl Catal B-Environ* 70 (2007) 437
- 92) M. N. Timofeeva, S. T. Khankhasaeva, Y. A. Chesalov, S. V. Tsybulya, V. N. Panchenko, E. T. Dashinamzhilova, *Appl Catal B-Environ* 88 (2009) 127
- 93) J. Barrault, J.-M. Tetibouët, N. Papayannakos, *CR Acad Sci II C* 3 (2000) 777
- 94) E. Guélou, J. Barrault, J. Fournier, J.-M. Tetibouët, *Appl Catal B-Environ* 44 (2003) 1
- 95) M. Luo, D. Bowden, P. Brimblecombe, *Appl Catal B-Environ* 85 (2009) 201
- 96) C. Catrinescu, C. Teodosiu, M. Macoveanu, J. Míche-Brendlé, R. Le Dred, *Water Res* 37 (2003) 1154
- 97) N. Sanabria, A. Álvarez, R. Molina, S. Moreno, *Catal Today* 133–135 (2008) 530

- 98) K. Bahranowski, M. Gasiior, A. Kielski, J. Podobinski, E. M. Serwicka, L. A. Vartikian, K. Wodnicka, *Clay Miner* 34 (1999) 79
- 99) S.-C. Kim, D.-K. Lee, *Catal Today* 97 (2004) 153
- 100) C. I. Pearce, J. R. Lioyd, J. T. Guthrie, *Dyes Pigments* 58 (2003) 179
- 101) C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Lourenco, N. D. Pinheiro, H.M. Delée, J. Chem. Technol. Biotechnol. 74 (1999) 1009
- 102) Q. Sun, L. Yung, *Water Res* 37 (2003) 1535
- 103) R. Kumar, *React Funct Polym* 46 (2000) 1
- 104) M. Krajčinović, *Tehnologija bojenja i analiza boja*, Nakladni zavod, Zagreb (1947)
- 105) I. M. Banat, P. Singh, D. Marchant, *Bioresource Technol* 58 (1996) 217
- 106) C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, *J Photoch Photobio A* 130 (2000) 35
- 107) H. Øllgaard, L. Frost, J. Galster, O. C. Hansen, *Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects*, Danish Environmental Protection Agency, København (1998)
- 108) R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith, *Mutat Res-Rev Genet* 98 (1982) 101
- 109) S. Vanhulle, M. Trovaslet, E. Enaud, M. Lucas, M. Sonveaux, C. Decock, R. Onderwater, Y. J. Schneider, A. M. Corbisier, *World J Microb Biot* 24 (2008) 337
- 110) S. C. Chen, C. H. Chen, C. L. Chern, L. S. Hsu, Y. C. Huang, K. T. Chung, S. M. Chye, *Toxicol In Vitro* 20 (2006) 801
- 111) T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigar, *Bioresource Technol* 77 (2001) 247
- 112) A. Alinsafi, M. Da Motta, S. Le Bonté, M. N. Pons, A. Benhammou, *Dyes Pigments* 69 (2006) 31
- 113) C. V. Nachiyar, G. S. Rajkumar, *World J Microb Biot* 19 (2003) 609
- 114) G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, I. M. Banat, R. Marchant, W. F. Smyth, *Appl Microbiol Biot* 56 (2001) 81
- 115) Y. Fu, T. Viraraghavan, *Water Qual Res J Can* 35 (2000) 95

- 116) H. Selcuk, *Dyes Pigments* 64 (2005) 217
- 117) F. Nerud, P. Baldrian, J. Gabriel, D. Ogbeifun, *Chemosphere* 44 (2001) 957
- 118) I. Poullos, I. Aetopoulou, *Environ Technol* 20 (1999) 479
- 119) G. Crini, *Bioresource Technol* 97 (2006) 1061
- 120) J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J. M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Catal Today* 107–108 (2005) 126
- 121) C. Comninellis, *Electrochim Acta* 39 (1994) 1857
- 122) G. H. Chen, *Sep Purif Technol* 38 (2004) 11
- 123) M. A. Maluleke, V. M. Linkov, *Sep Purif Technol* 32 (2003) 377
- 124) S. Mentus, *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd (1999)
- 125) J. O'M. Bockris, S. Srinivasan, *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, New York (1969)
- 126) G. Horanyi, *Catal Today* 19 (1994) 285
- 127) A. Westphal, German Patent 22393, 1880
- 128) J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York (1993)
- 129) A. B. Boscoletto, F. Gottardi, A. De Battisti, G. Battaglin, *J Appl Electrochem* 24 (1994) 1052
- 130) X. Y. Li, Y. H. Cui, Y. J. Feng, Z. M. Xie, J. D. Gu, *Water Res* 39 (2005) 1972
- 131) J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, C. Comninellis, *Electrochim Acta* 46 (2001) 3573
- 132) A. Milutinović-Nikolić, Z. Vuković, A. Abu Rabi, Z. Mojović, D. Jovanović, A. Rosić, *IWON 2005 Proceedings* (2005) 201
- 133) D. M. Moore, C. Reynolds Jr., *X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals 2nd ed.*, Oxford University Press, Oxford, (1997)
- 134) D. Guillaume, A. Neaman, M. Cathelineau, R. Mosser-Ruck, C. Peiffert, M. Abdelmoula, J. Dubessy, F. Villiéras, N. Micheau, *Clay Miner* 39 (2004) 17

- 135) US Environmental Protection Agency, Method 9080 - Cation exchange capacity of soils (ammonium acetate), USEPA, Washington, DC (1986)
- 136) Z. Vuković, *Doktorska disertacija*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd (2010)
- 137) S. H. Gregg, K. S. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York (1967)
- 138) G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal Today*, 41 (1998) 207
- 139) E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J Am Chem Soc* 73 (1951) 373
- 140) M. M. Dubinin, *J Colloid Interf Sci* 46 (1974) 351
- 141) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London (1999)
- 142) P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, *J Hazard Mater* 128 (2006) 138
- 143) V. Kaloidas, C.A. Koufopoulos, N. H. Gangas, N. G. Papayannakos, *Microporous Mater* 5 (1995) 97
- 144) S. Aceman, N. Lahav, S. Yariv, *Appl Clay Sci* 17 (2000) 99
- 145) M. Altunlu, S. Yaper, *Colloid Surface A* 306 (2007) 88
- 146) D. Jugović, N. Cvjetičanin, V. Kusigerski, S. Mentus, *J Optoelectron Adv M* 5 (2003) 343
- 147) Paul D. Garn, *Thermoanalytical methods of investigation*, Academic press, New York, London (1965)
- 148) J. W. Stucki, D. L. Bish, F. A. Mumpton, *Thermal Analysis in Clay Science*, Clay Mineral Society, Colorado (1990)
- 149) J. Temuujin, T. Jadambaa, G. Burmaa, S. Erdenechimeg, J. Amarasanaa, K. J. D. MacKenzie, *Ceram Int* 30 (2004) 251
- 150) F. R. Valenzuela Diaz, P. de Souza Santos, *Quim Nova* 24 (2001) 345
- 151) S. Kaufhold, R. Dohrmann, K. Ufer, F. M. Meyer, *Appl Clay Sci* 22 (2002) 145
- 152) R. Jenkins, M. Holomany, *Powder Diffraction*, 2 (1987) 215.

- 153) International Center for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Swarthmore, USA (1990)
- 154) D. M. C. MacEwan, M. J. Wilson u *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* (Urednici G. W. Brindley i G. Brown), Mineralogical Society, London (1980)
- 155) G. J. Ross, H. Kodama, *Clay Clay Miner* 22 (1974) 205
- 156) S. Đurić, *Metode istraživanja u kristalografiji*, Tehnički fakultet u Čačku i Institut tehničkih nauka SANU, Čačak, Beograd (2002)
- 157) Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, Lj. Rožić, A. Rosić, Z. Nedić, D. Jovanović, *Clay Clay Miner* 54 (2006) 697
- 158) F. Bergaya, N. Hassoun, J. Barrault, L. Gataineau, *Clay Miner* 28 (1993) 109
- 159) P. Cañizares, J. L. Valverde, M. R. Sun Kou, C. B. Molina, *Micropor Mesopor Mat* 29 (1999) 267
- 160) R. P. Marinković-Nedučin, E. E. Kiss, T. Z. Čukić, D. Z. Obradović, *J Therm Anal Calorim* 78 (2004) 307
- 161) J. G. Carriazo, E. Guelou, J. Barrault, J. M. Tatibouët, S. Moreno, *Appl Clay Sci* 22 (2003) 303
- 162) N. Frini, M. Crespin, M. Trabelsi, D. Messad, H. Van Damme, F. Bergaya, *Appl Clay Sci* 12 (1997) 281
- 163) Z. Vuković, Magistarska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd (2007)
- 164) J. Madejova, P. Komadel, *Clay Clay Miner* 49 (2001) 410
- 165) P. S. Nayak, B. K. Singh, *B Mater Sci* 30 (2007) 235
- 166) S. Aceman, N. Lahav, S. Yariv, *Thermochim Acta* 340–341 (1999) 349
- 167) A. Melnitchenko, J. G. Thompson, C. Volzone, J. Ortiga, *Appl Clay Sci* 17 (2000) 35
- 168) J. J. Fripiat, M. I. Cruz, B. F. Bohor, J. Thomas Jr., *Clay Clay Miner* 22 (1974) 23
- 169) M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, *J Catal* 227 (2004) 384
- 170) L. Chmielarz, P. Kustrowski, R. Dziembaj, P. Cool, E. F. Vansant, *Appl Catal B-Environ* 62 (2006) 369

- 171) T. Grygar, D. Hradil, P. Bezdička, B. Doušová, L. Čapek, O. Schneeweiss, *Clay Clay Miner* 55 (2007) 165
- 172) D. M. Sherman, N. Vergo, *Am Mineral* 73 (1988) 1346
- 173) E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vertes, *Pure Appl Chem* 75 (2003) 801
- 174) J. G. Carriazo, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, *Appl Catal A-Gen* 317 (2007) 120
- 175) A. Jagminas, K. Mažeika, E. Juška, J. Reklaitis, D. Baltrunas, *Appl Surf Sci* 256 (2010) 3993
- 176) K. M. Parida, T. Mishra, D. Das, S. N. Chintalpudi, *Appl Clay Sci* 15 (1999) 463
- 177) K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Perolti, J. Rouguerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl Chem* 57 (1985) 603
- 178) A. Obut, I. Girgin, *Yerbilimleri* 25 (2002) 1
- 179) Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, J. Krstić, A. Abu-Rabi, T. Novaković, D. Jovanović, *Mater Sci Forum* 494 (2005) 339
- 180) G. E. Christidis, P. W. Scott, A. C. Dunham, *Appl Clay Sci* 12 (1997) 329
- 181) Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, S. Mentus, D. Jovanović, *J Solid State Electr* 14 (2010) 1621
- 182) C. Clinard, T. Mandalia, D. Tchoubar, F. Bergaya, *Clay Clay Miner* 51 (2003) 421
- 183) N. D. Hutson, M. J. Hoekstra, R. T. Yang, *Micropor Mesopor Mat* 28 (1999) 447
- 184) C. T. Fragoso, R. Battisti, C. Miranda, P. C. de Jesus, *J Mol Catal A-Chem* 301 (2009) 93
- 185) R. M. Patterson, J. S. Butler, *Food Chem Toxicol* 20 (1982) 461
- 186) T. Tanaka, O. Takahashi, S. Oishi, A. Ogata, *Reprod Toxicol* 26 (2008) 156
- 187) N. Modirshahla, M. A. Behnajady, S. Kooshaiian, *Dyes Pigments* 74 (2007) 249
- 188) X.-R. Xu, H.-B. Li, W.-H. Wang, J.-D. Gu, *Chemosphere* 59 (2005) 893
- 189) G. Song, B. Wang, H. Luo, L. Yang, *Catal Commun* 8 (2007) 673

- 190) D. Mijin, *Hemijska Industrija* 59 (2005) 332
- 191) M. Žunić, A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, P. Banković, Z. Mojović, D. Manojlović, D. Jovanović, *Hemijska Industrija*, 64 (2010) 193
- 192) P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, J. Dostanić, Ž. Čupić, D. Lončarević, D. Jovanović, *Acta Phys Pol A* 115 (2009) 811
- 193) P. Banković, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, S. Marinović, D. Jovanović, *Appl Clay Sci* 49 (2010) 84
- 194) A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Prouds, *Electrochim Acta* 40 (1995) 2657
- 195) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York (2001)
- 196) A. Safavi, N. Maleki, F. Tajabadi, *Analyst* 132 (2007) 54
- 197) M. Gattrell, D. W. Kirk, *J Electrochem Soc* 140 (1993) 1534
- 198) Z. Mojović, P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, B. Nedić, D. Jovanović, *Appl Clay Sci* 48 (2010) 179
- 199) P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, A. Rosić, N. Jović-Jovičić, D. Jovanović, *Russ J Phys Chem A*, 83 (2009) 1485
- 200) P. Putanov, *Rastvarači*, Tehnička knjiga, Beograd (1967)
- 201) P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, A. Rosić, Ž. Čupić, D. Lončarević, D. Jovanović, *Chinese J Catal* 30 (2009) 14
- 202) M. N. Timofeeva, M. E. Malyshev, V. N. Panchenko, A. N. Shmakov, A. G. Potapov, M. S. Mel'gunov, *Appl Catal B-Environ* 95 (2010) 110
- 203) Y. Li, G. Gupta, *Chemosphere* 28 (1994) 627
- 204) W. J. Lyman, W. F. Reehl, D. H. Rosenblatt, *Handbook of chemical property estimation methods – Environmental behavior of organic compounds*, American Chemical Society, Washington DC (1990)
- 205) D. Mackay, P. J. Leinonen, *Environ Sci Technol* 9 (1975) 1178
- 206) J. Peng, J. K. Bewtra, N. Biswas, *Water Environ Res* 67 (1995) 101
- 207) J. Guo, M. Al-Dahhan, *Ind Eng Chem Res* 42 (2003) 2450

- 208) I. Sanchez, X. Bernat, F. Stüber, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, C. Bengoa, *Proceedings of 10th international conference on environmental science and technology Kos Island Greece 5 – 7 September (2007)* B747
- 209) K. Nomiya, K. Hashino, Y. Nemoto, M. Watanabe, *J Mol Catal A-Chem* 176 (2001) 79
- 210) K.-C. Cheung, W.-L. Wong, D.-L. Ma, T.-S. Lai, K.-Y. Wong, *Coordin Chem Rev* 251 (2007) 2367
- 211) B. R. Jagirdar, *Resonance* 4 (1999) 63



Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Банковић Предраг Т.

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Каталитичка оксидација водоник пероксидом на чврстим катализаторима са нанетим или уграђеним прелазним металима

- 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 кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 06.03.2014.



Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

Каталитичка оксидација водоник пероксидом на чврстим катализаторима са нанетим или уграђеним прелазним металима

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/ла.

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

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис

У Београду, _____ 06.03.2014. _____



1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.