

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Sanja R. Marinović

**PRIMENA NOVIH POLIMERNIH
NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA SA
GLINOM U PREČIŠĆAVANJU VODA
KOJE SADRŽE DERIVATE FENOLA**

doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Sanja R. Marinović

**APPLICATION OF NEW POLYMER-CLAY
NANOCOMPOSITE MATERIALS IN
PURIFICATION OF WATER CONTAINING
PHENOL DERIVATIVES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015.

Mentor

Prof. dr Dušan Antonović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije

Prof. dr Melina Kalagasidis Krušić, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Aleksandra Milutinović-Nikolić, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Dr Aleksandra Nastasović, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Dr Zorica Vuković, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena u Institutu za hemiju tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Univerziteta u Beogradu, u okviru projekta III 45001.

Zahvaljujem se mentoru Prof. dr Dušanu Antonoviću, redovnom profesoru na velikoj podršci i pomoći koju mi je pružio tokom izrade ove doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost na velikoj pomoći i podršci dugujem dr Aleksandri Milutinović-Nikolić, naučnom savetniku koja je bila aktivno uključena u sve faze izrade ove disertacije, počev od osmišljavanja teme, u saradnji sa mentorom, do konačnog uobličavanja disertacije.

Zahvaljujem se dr Aleksandri Nastasović, naučnom savetniku na pomoći tokom sinteze uzoraka i korisnim savetima koje mi je dala u toku pisanja disertacije.

Zahvaljujem se dr Zorici Vuković, višem naučnom saradniku koja je u okviru projekta III45001 rukovala delom disertacije, koji se odnosio na teksturalna ispitivanja uzoraka, kao i na korisnim savetima u toku eksperimentalnog rada.

Takođe, se zahvaljujem Prof. dr Melini Kalagasidis Krušić, vanrednom profesoru na korisnim sugestijama koje mi je dala u pogledu završne obrade disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem kolegici dr Mariji Žunić koja mi je pomogla u toku eksperimentalnog rada kao i na podršci i savetima koje mi je dala.

Zahvaljujem se i Danijeli Maksin na pomoći tokom sinteze uzoraka.

Zahvaljujem se kolegici dr Jasmini Dostanić na savetima tokom pisanja disertacije i velikoj moralnoj podršci.

Na kraju se zahvaljujem kolegama iz IHTM-Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo na razumevanju i radnoj atmosferi.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici.

PRIMENA NOVIH POLIMERNIH NANOKOMPOZITNIH MATERIJALA SA GLINOM U PREČIŠĆAVANJU VODA KOJE SADRŽE DERIVATE FENOLA

REZIME

Predmet rada ove doktorske disertacije bio je sinteza i karakterizacija amino-funkcionalizovanog makroporoznog nanokompozita polimera i gline, koji je u laboratorijskim uslovima ispitan kao sorbens za uklanjanje derivata fenola iz vodenih rastvora. Nanokompozit poli(glicidilmetakrilata-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) i kiselo-modifikovanog bentonita dobijen je postupkom suspenzione kopolimerizacije preko slobodnih radikala. Zatim je nanokompozit funkcionalizovan reakcijom sa dietilentriaminom (deta). Funkcionalizacija je od ključnog značaja za sorpcionu sposobnost i selektivnost kompozita.

Ispitivani kompozit je upoređen sa kopolimerom poli(glicidilmetakrilata-*ko*-etilenglikoldimetakrilatom). Urađena je karakterizacija nefunkcionalizovanih i funkcionalizovanih uzoraka (kopolimera i kompozita) hemijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i određivanjem teksturalnih svojstava. TEM analizom potvrđeno je da sintetisani kompozit ima nanokompozitnu strukturu i da se najbolje može opisati kao disperzija interkalisanih i razlistanih agregata u polimernoj matrici.

Pored prisustva funkcionalnih grupa i teksturalna svojstva uzoraka su značajna za sorpcionu efikasnost. Uočeno je da se kod nanokompozita, za razliku od kopolimera, koji je dominantno makroporozan (sa prečnikom pora > 50 nm), javlja i značajan udeo mezopora (sa prečnikom pora od 2 do 50 nm). Prisustvo mezopora uslovljava da nanokompozit ima veću specifičnu površinu i ukupnu zapreminu pora.

Određivanjem sadržaja amino grupa funkcionalizovanih uzoraka dobijena je nešto niža vrednost za kompozit u odnosu na kopolimer što može biti posledica manje dostupnosti epoksidnih grupa kod nanokompozita.

Sorpciona ispitivanja su se sastojala iz dva dela. Prvi deo je obuhvatio poređenje funkcionalizovanog nanokompozita (CP-S_A-deta) sa funkcionalizovanim kopolimerom (CP-deta), pri sorpciji 4-nitrofenola (4NP) iz vode. Urađeni su sorpcioni testovi u kojima je ispitivan uticaj pH, vremena kontakta i početne koncentracije na efikasnost sorpcije 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta. Zaključeno je da je sorpcija 4NP na oba sorbena brza i da se dinamička ravnoteža dostiže posle 30 minuta (CP-S_A-deta), odnosno 60 minuta (CP-deta). Primenom izotermnih modela sorpcije ustanovljeno je da je Langmirov izotermni model primenljiv za sorpciju 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta. Kinetička razmatranja su pokazala da sorpcija 4NP na oba sorbena prati kinetiku pseudo-drugog reda.

Sposobnost sorpcije CP-deta i CP-S_A-deta dovodi se u vezu sa prisustvom funkcionalnih grupa i razvijenom poroznom strukturom. Može se reći da postoje najmanje dva doprinosa sorpcionoj sposobnosti ispitivanih materijala. Jedan potiče od zastupljenosti amino grupa (hemisorpcija), a drugi od razvijenosti porozne strukture (fizisorpcija). Na osnovu teksturalnih svojstava očekuje se daleko veća efikasnost sorpcije CP-S_A-deta u odnosu na CP-deta. S druge strane, kako su ispitivanja pokazala da je proces sorpcije dominantno hemisorpcija, koja je najverovatnije omogućena interakcijom dietilentriamina sa 4NP, manji sadržaj amino grupa kod CP-S_A-deta u odnosu na CP-deta objašnjava činjenicu da je CP-S_A-deta nije u tolikoj meri uspešniji sorbens od CP-deta kako bi se očekivalo na osnovu teksturalnih svojstava.

Drugi deo sorpcionih ispitivanja odnosi se na uticaj sorpcionih uslova kao i vrste derivata fenola na efikasnost CP-S_A-deta kao sorbena. Ispitan je uticaj tipa mešanja, temperature sorpcije i mase sorbena na efikasnost sorpcije 4NP na CP-S_A-deta. Uočeno je da se sorpcija odigrava i u odsustvu mešanja, ali je daleko sporija. Što se tiče uticaja temperature, pokazano je da je sorpcija 4NP na CP-S_A-deta egzoterman proces pri čemu dominira hemisorpcija.

Izvršeno je poređenje efikasnosti sorpcije tri derivata fenola na CP-S_A-deta. Pored 4NP, ispitivani su 2-nitrofenol (2NP) i 2-hlor 4-nitrofenol (2Cl4NP). Ispitan je uticaj pH, vremena kontakta i početne koncentracije na efikasnost sorpcije. Pokazalo se, da za sve ispitivane derivate, sorpcija zavisi od pH, da je brza, da se može veoma dobro opisati Langmirovim modelom i kinetikom pseudo-drugog reda. Uočeno je da je CP-S_A-deta najbolji sorbens za 2Cl4NP, zatim 4NP, a da najslabije sorbuje 2NP.

Rezultati laboratorijskih istraživanja u okviru ove disertacije ukazuju na mogućnost korišćenja sintetisanog polimernog nanokompozita na bazi poli(glicidilmetakrilata-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) i kiselo-modifikovanog bentonita, funkcionalizovanog dietilentriaminom, kao sorbensa za uklanjanje derivata fenola iz vode.

Ključne reči: nanokompozit, poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilat), kiselo modifikovan bentonit, poroznost, sorpcija, 4-nitrofenol, 2-nitrofenol, 2-hlor 4-nitrofenol

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK: 66.017-032:628.3+547.56

APPLICATION OF NEW POLYMER-CLAY NANOCOMPOSITE MATERIALS IN PURIFICATION OF WATER CONTAINING PHENOL DERIVATIVES

ABSTRACT

Amino-functionalized macroporous polymer-clay nanocomposite was synthesized and fully characterized. This material was investigated under laboratory conditions as a sorbent for removal of phenol derivatives from water solutions. Nanocomposite of poly(glycidyl methacrylate-*co*-ethylene glycol dimethacrylate) and acid modified bentonite was prepared by radical suspension copolymerization and functionalized with diethylenetriamine (deta). The purpose of functionalization was to enable sorption and selectivity of the composite.

Investigated composite was compared with copolymer poly(glycidyl methacrylate-*co*-ethylene glycol dimethacrylate). Nonfunctionalized and functionalized samples (copolymer and composite) were characterized by chemical analysis, Infrared Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and their textural properties were determined. TEM analysis confirmed that the synthesized composite had nanocomposite structure which can be best described as a dispersion of intercalated and exfoliated aggregates in polymeric matrix. Besides functional groups, textural properties of samples are also important for sorption efficiency. It was observed that besides macropores (pore diameter: > 50 nm) which are characteristics of copolymers, nanocomposite contained a significant amount of mesopores (pore diameter: 2-50 nm). The presence of mesopores led to higher specific surface area and total pore volume of nanocomposite. The content of amino groups in the functionalized composite (CP-S_A-deta) was slightly lower than in the functionalized copolymer (CP-deta). This could be the consequence of the lower accessibility of epoxy groups in CP-S_A-deta.

Sorption experiments were divided in two parts. In the first part CP-deta and CP-S_A-deta were compared as sorbents for 4-nitrophenol (4NP). Sorption experiments were conducted in aqueous solution in order to investigate the influence of pH, contact time

and initial 4NP concentration on sorption efficiency of 4NP on CP-deta and CP-S_A-deta. It was concluded that sorption was very fast on both sorbents, with dynamic equilibrium obtained after 30 minutes (CP-S_A-deta) and 60 minutes (CP-deta). The isotherm data were best fitted with Langmuir model, while the sorption kinetics was well presented by pseudo-second-order kinetic model for both CP-deta and CP-S_A-deta. Sorption ability of CP-deta and CP-S_A-deta was enabled by the presence of functional groups and their porous structure. It can be stated that at least two factors contributed to sorption ability of investigated samples. The first was amino group content (chemisorption) and developed porous structure (physisorption) was the second one. Analyzing textural properties of CP-S_A-deta, much higher sorption efficiency could be expected compared to CP-deta. On the other hand, the investigation confirmed chemisorption as the dominant process that was most likely enabled by diethylene triamine interaction with 4NP. The lower content of amino groups in CP-S_A-deta could be the reason for lower sorption of 4NP on CP-S_A-deta than expected due to its textural properties.

In the second part of sorption experiments, the influence of sorption conditions and different phenol derivatives on sorption efficiency of CP-S_A-deta was investigated. Sorption of 4NP on CP-S_A-deta was investigated with respect to type of mixing, mass of sorbent and temperature in order to obtain optimal sorption conditions for this sorbent. It was observed that sorption goes on even without mixing, but it was much slower. Investigation of the temperature effect on sorption of 4NP on CP-S_A-deta show that sorption is exothermal, with chemisorption as the dominant process.

Besides 4NP, 2-nitrophenol (2NP) and 2-chloro 4-nitrophenol (2Cl4NP) were also investigated in sorption experiments with CP-S_A-deta as a sorbent with respect to pH, initial concentration and contact time. The obtain results show that sorption is pH dependant, very fast and that it can be best fitted with Langmuir model and pseudo-second order kinetics for all phenol derivatives. It is found that the CP-S_A-deta is the best sorbent for 2Cl4NP and that it has the lowest sorption affinity towards 2NP.

The laboratory findings presented in this Doctoral Dissertation show that polymer nanocomposite of poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate) and acid modified bentonite, functionalized with diethylen triamine, can be used as sorbent for removal of phenol derivatives from water.

Key words: nanocomposite, poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate), acid modified bentonite, sorption, 4-nitrophenol, 2-nitrophenol, 2-chloro 4-nitrophenol

Scientific area: Chemistry and Chemical Technology

Specialized scientific field: Environmental engineering

UDC: 66.017-032:628.3+547.56

SADRŽAJ

1.UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1. UMREŽENI MAKROPOROZNI KOPOLIMERI	5
2.1.1. <i>Suspenziona kopolimerizacija kao postupak dobijanja umreženih makroporoznih kopolimera</i>	5
2.1.2. <i>Umreženi makroporozni kopolimeri glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata</i>	8
2.1.3. <i>Funkcionalizacija makroporoznih poli(glicidilmetakrilat-ko-etilenglikoldimetakrilata)</i>	10
2.2. NANOKOMPOZITI POLIMERA I GLINE	12
2.3. BENTONITI	15
2.3.1. <i>Struktura bentonita</i>	15
2.3.2. <i>Kisela modifikacija bentonita</i>	19
2.4. POROZNOST	19
2.4.1. <i>Određivanje teksturalnih svojstava</i>	21
2.4.1.1. Živina porozimetrija	21
2.4.1.2. Niskotemperaturna fizisorpcija azota	22
2.5. UKLANJANJE FENOLA I NJEGOVIH DERIVATA IZ VODENIH RASTVORA	25
2.6. ADSORPCIJA	27
2.6.1. <i>Najčešće korišćeni modeli adsorpcionih izoterma</i>	29
2.6.1.1. Langmirova adsorpciona izoterma	29
2.6.1.2. Frojndliхова adsorpciona izoterma	31
3. EKSPERIMENTALNI DEO	33
3.1. MATERIJALI	33
3.2. SINTEZA MAKROPOROZNOG KOPOLIMERA	35
3.3. MODIFIKACIJA BENTONITA KISELINOM	36

3.4. SINTEZA MAKROPOROZNOG KOMPOZITA.....	37
3.5. FUNKCIONALIZOVANJE KOPOLIMERA I KOMPOZITA REAKCIJOM SA DIETILENTRIAMIOM.....	37
3.6. METODE KARAKTERIZACIJE.....	38
3.6.1. <i>Hemijska analiza</i>	38
3.6.2. <i>Infracrvena spektroskopija</i>	38
3.6.3. <i>Skenirajuća elektronska mikroskopija</i>	39
3.6.4. <i>Transmisiona elektronska mikroskopija</i>	39
3.6.5. <i>Određivanje sadržaja dostupnih amino grupa</i>	39
3.6.6. <i>Određivanje stvarne gustine pomoću piknometra</i>	40
3.6.7. <i>Određivanje teksturalnih svojstava kopolimera i kompozita</i>	40
3.6.7.1. <i>Živina porozimetrija</i>	40
3.6.7.2. <i>Niskotemperaturna fizisorpcija azota</i>	41
3.6.8. <i>Određivanje tačke nultog naelektrisanja</i>	41
3.7. SORPCIONA ISPITIVANJA.....	42
4. REZULTATI I DISKUSIJA	44
4.1. MOGUĆNOST UGRADNJE BENTONITA U UMREŽENI KOPOLIMER.....	44
4.2. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOPOLIMERA I NANO- KOMPOZITA SA KISELO-MODIFIKOVANIM BENTONITOM.....	45
4.2.1. <i>Hemijska analiza nefunkcionalizovanih kopolimera i kompozita</i>	47
4.2.2. <i>Infracrvena spektroskopija</i>	48
4.2.3. <i>Skenirajuća elektronska mikroskopija</i>	50
4.2.4. <i>Transmisiona elektronska mikroskopija</i>	52
4.3. KARAKTERIZACIJA FUNKCIONALIZOVANIH UZORAKA.....	53
4.3.1. <i>Funkcionalizacija kopolimera i nanokompozita dietilentriaminom</i>	53
4.3.2. <i>Elementarna analiza i određivanje sadržaja amino grupa funkcionalizovanih uzoraka</i>	54
4.3.3. <i>Infracrvena spektroskopija</i>	55
4.3.4. <i>Teksturalna svojstva ispitivanih uzoraka</i>	56

4.3.4.1. Porozimetrija	56
4.3.4.2. Niskotemperaturna fisisorpcija azota	60
4.4. SORPCIONA ISPITIVANJA	63
<i>4.4.1. Poređenje funkcionalizovanog kopolimera i funkcionalizovanog kompozita kao sorbensa za sorpciju 4-nitrofenola</i>	<i>64</i>
4.4.1.1. Određivanje tačke nultog naelektrisanja.....	64
4.4.1.2. Uticaj pH na sorpciju 4-nitrofenola na funkcionalizovanom kopolimeru i funkcionalizovanom kompozitu	65
4.4.1.3. Uticaj vremena kontakta i početne koncentracije na sorpciju 4-nitrofenola.....	67
4.4.1.4. Modeli izotermi	69
4.4.1.5. Kinetički modeli sorpcije	71
<i>4.4.2. Ispitivanje sorpcionih svojstava funkcionalizovanog kompozita kao sorbensa derivata fenola</i>	<i>76</i>
4.4.2.1. Uticaj tipa mešanja na sorpciju 4-nitrofenola na funkcionalizovanom kompozitu	76
4.4.2.2. Uticaj mase sorbensa na sorpciju 4-nitrofenola na funkcionalizovanom kompozitu	77
4.4.2.3. Uticaj temperature na sorpciju 4-nitrofenola na funkcionalizovanom kompozitu	78
4.4.2.4. Ispitivanje sorpcije 2-nitrofenola i 2-hlor 4-nitrofenola na funkcionalizovanom kompozitu	82
4.4.2.5. Poređenje sorpcije sva tri derivata fenola na funkcionalizovanom kompozitu	87
5. ZAKLJUČAK	91
LITERATURA.....	94
BIOGRAFIJA.....	104

1. UVOD

Zaštita životne sredine je goruća tema koja širom sveta dobija sve veći značaj. Ovo naročito postaje izraženo poslednjih nekoliko decenija, otkako se povećala svest i briga društva o javnom zdravlju i neophodnosti očuvanja prirodnih resursa. Poseban akcenat stavlja se na tretman otpadnih voda. Voda je neophodna za život svih živih bića i igra vitalnu ulogu u normalnom funkcionisanju Zemljinog ekosistema. Čista voda je dragocen resurs koji je neophodno zaštititi i očuvati. Zagađenje vode se odražava na sva živa bića. Ono u najvećoj meri potiče od otpadnih voda iz različitih fabričkih postrojenja. Organska jedinjenja čine veliku grupu zagađivača prisutnih u otpadnim vodama. Čak i njihove male koncentracije u otpadnim vodama imaju veoma štetan efekat na životnu sredinu, ako se te vode bez tretmana ispuštaju u vodotokove [1]. Postupak uklanjanja većine zagađivača je često veoma komplikovan i skup. Postrojenja za tretman otpadnih voda su projektovana za uklanjanje patogena, čestica otpada, nutritivnih materija, ali se druge štetne materije na taj način ne uklanjaju [2].

Derivati fenola predstavljaju značajnu grupu zagađujućih supstanci zbog izuzetne toksičnosti i mogućnosti akumulacije u životnoj sredini [3]. Upravo zbog visoke toksičnosti i teškoća vezanih za biološku degradaciju jedinjenja fenola, postavljene su veoma stroge granice dozvoljenih koncentracija ovih jedinjenja u otpadnim i pijaćim vodama. Svetska zdravstvena organizacija je odredila da je maksimalna koncentracija jedinjenja fenola u pijaćoj vodi $0,001 \text{ mg dm}^{-3}$ [4]. Prema važećim zakonima Republike Srbije maksimalna dozvoljena koncentracija fenola i njegovih derivata u vodi za piće je takođe $0,001 \text{ mg dm}^{-3}$ [5]. Pošto se derivati fenola često nalaze u otpadnim vodama industrijskih postrojenja, jer predstavljaju intermedijere u industriji boja, pesticida, insekticida, rafinerijama nafte, i slično, potrebno je prečistiti ove otpadne vode pre njihovog ispuštanja u vodotokove. Različite metode se koriste u tretiranju otpadnih voda. Tehnologije prečišćavanja mogu se podeliti u tri kategorije: biološke (biološka oksidacija, prečišćavanje aktivnim muljem, postupci sa imobilisanim slojem), hemijske (oksidacija ozonom i Fentonovim reagensom, elektrohemijaska degradacija i dr.) i fizičko-hemijske (membranska filtracija, elektrokinetička koagulacija) [6]. Mana postojećih metoda je pre svega, nedovoljna efikasnost za kvantitativno uklanjanje zagađivača. Većina metoda zahteva

dugotrajan tretman i efikasna je pri niskim koncentracijama zagađivača. Usled visoke cene i složenosti procesa, mnoge od ovih metoda za tretman otpadnih voda nisu u širokoj upotrebi. U praksi se obično kombinuju različiti procesi da bi se dobio željeni kvalitet vode na najekonomičniji način.

Pored navedenih fizičko-hemijskih metoda treba posebno istaći adsorpciju. Adsorpcija je najčešće korišćena metoda zbog jednostavnosti procesa, niske cene postupka, lake manipulacije i relativno jednostavne regeneracije adsorbensa [7]. Adsorpcija se često koristi za uklanjanje fenola i njegovih derivata iz vodenih rastvora, pri čemu se kao adsorbensi koriste porozni materijali. Aktivni ugalj je najčešće korišćeni adsorbens za uklanjanje fenolnih jedinjenja iz otpadnih voda [8, 9]. Međutim, upotreba komercijalnih aktivnih ugljeva, za čije dobijanje se koriste relativno skupi polazni materijali kao što su drvo i ugalj, ograničava njihovu primenu u oblasti zaštite životne sredine. Pored aktivnog uglja korišćeni su i drugi adsorbensi kao što su: zeoliti [10], bentoniti [11], organo-modifikovani bentoniti [12], sintetičke smole i različiti polimerni materijali [13].

Makroporozni kopolimeri glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata, poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilat), su već uspešno korišćeni za uklanjanje različitih organskih zagađivača, teških i plemenitih metala i tekstilnih boja iz vodenih rastvora [14, 15]. Ovi kopolimeri su veoma atraktivni zbog toga što poseduju epoksidnu grupu, koja je podložna reakcijama otvaranja prstena sa nukleofilnim i elektrofilnim reagensima, pri čemu se relativno lako prevodi u hidroksilnu, keto, karboksilnu, amino ili neku drugu funkcionalnu grupu, čime se svojstva ovih kopolimera mogu prilagođavati različitim oblastima primene [16]. Prethodna istraživanja su pokazala da funkcionalizacija poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) aminima omogućava primenu ovih kopolimera kao sorbenasa za različite zagađivače [14, 16]. Prednost funkcionalizacije poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) aminima je u tome što su funkcionalizovani kopolimeri selektivni i pokazuju znatno veći kapacitet sorpcije u odnosu na nefunkcionalizovane kopolimere.

Do istraživanja obavljenih u okviru ove disertacije u literaturi nisu bili opisani amino-funkcionalizovani nanokompoziti kopolimera glicidilmetakrilata i gline koji su makroporozni. Makroporoznost materijala je ostvarena postupkom suspenzione

kopolimerizacije preko slobodnih radikala u prisustvu inertne komponente. Ovaj postupak sinteze, primenjen je u ovoj disertaciji, za sintezu nanokompozitnog materijala sa glinom.

Cilj ove disertacije bio je da se sintetisani nanokompozit kopolimera poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) i bentonita, funkcionalizovan dietilentriaminom (deta) ispita kao sorbens za derivate fenola. Mogućnost primene nanokompozita kao sorbensa, ispitivana je u laboratorijskim uslovima na model zagađivačima, derivatima fenola i to: 4-nitrofenolu (4NP), 2-nitrofenolu (2NP) i 2-hlor 4-nitrofenolu (2Cl4NP). Funkcionalizacija je bila neophodna pošto su preliminarna istraživanja pokazala da nefunkcionalizovani kopolimer i nanokompozit imaju znatno manje izraženu sposobnost sorpcije derivata fenola.

Ako se uzme u obzir i činjenica da je jedna od komponenti za dobijanje ovog kompozita, glina, dobijena iz nalazišta u našoj zemlji (Bogovina), a koja nije u dovoljnoj meri iskorišćena, korišćenje ove gline je opravdano.

Ova doktorska disertacija sastoji se iz pet delova.

Prvi deo predstavlja uvod i u njemu su date teorijske osnove prečišćavanja voda koje sadrže derivate fenola kao i ciljevi doktorske disertacije.

Drugi deo predstavlja teorijski deo i u njemu su data teorijska razmatranja vezana za makroporozne kopolimere, nanokompozite ovih kopolimera i gline, bentonite i derivate fenola, kao zagađivače voda.

Treći deo je eksperimentalni deo u kom su detaljno opisani svi eksperimentalni postupci sinteze i karakterisanja uzoraka. Pored toga u eksperimentalnom delu su opisani uslovi pod kojima su se izvodili sorpcioni eksperimenti.

U četvrtom delu su predstavljeni dobijeni rezultati i diskusija tih rezultata. Prvo, su dati rezultati karakterizacije kopolimera i nanokompozita kao i funkcionalizovanih uzoraka, nakon čega su usledili sorpcioni eksperimenti sa 4NP na funkcionalizovanom kopolimeru i nanokompozitu. Sorpcioni eksperimenti su obuhvatili ispitivanje uticaja pH, vremena kontakta i početne koncentracije na efikasnost sorpcije i doneti su odgovarajući zaključci. Nakon toga je ispitivana sorpcija samo na funkcionalizovanom nanokompozitu, pri čemu je ispitan uticaj tipa mešanja, mase sorbensa i temperature na efikasnost sorpcije 4NP. Pored toga proučavana je i efikasnost funkcionalizovanog nanokompozita za sorpciju 2NP i 2Cl4NP pri različitim vrednostima pH rastvora,

početne koncentracije i vremena kontakta. Na kraju su urađena poređenja efikasnosti sorpcije sva tri derivata na ispitivanom nanokompozitu, definisani maksimalni kapaciteti sorpcije i predloženo objašnjenje za ovakvo sorpciono ponašanje.

Peti deo disertacije predstavlja najvažnije zaključke koji su doneti na osnovu rezultata eksperimentalnih ispitivanja.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. UMREŽENI MAKROPOROZNI KOPOLIMERI

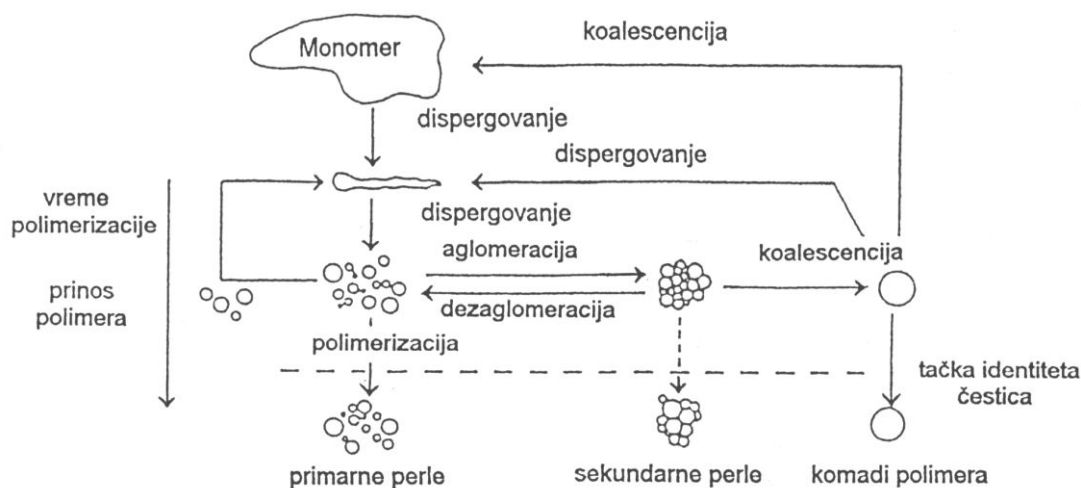
2.1.1. Suspenzionna kopolimerizacija kao postupak dobijanja umreženih makroporoznih kopolimera

Suspenzionna polimerizacija spada u heterogene polimerizacije i najčešće se odigrava po mehanizmu slobodnih radikala [17]. Sinteza započinje suspendovanjem monomera (diskontinualna faza) u vidu kapi u vodi (kontinualna faza). Dispergovanje monomera u vodi se ostvaruje mešanjem. Da bi se sprečila koalescencija (slepljivanje kapi monomera, povezivanjem u krupnije agregate i veće kapi) dodaju se stabilizatori suspenzije koji mogu biti disperganti ili površinski aktivne supstance. Koriste se dva tipa stabilizatora: vodorastvorni polimeri (polivinilalkohol PVA, hidroksipropil celuloza, natrijum polistiren sulfonat...) i neorganski prahovi nerastvorni u vodi (barijum sulfat, kaolin, magnezijum karbonat...). Udeo stabilizatora je obično manji od 0,1 mas% vodene faze. Vodenu fazu čine voda i stabilizator rastvoran u vodi. Monomernu fazu, pored monomera, čini i inicijator koji je rastvoran u monomeru. Kada se pri suspenzionoj kopolimerizaciji koriste stabilizatori nerastvorni u vodi reakciona smeša se sastoji iz tri faze: voda, monomer i čvrsta supstanca. Odnos vodene i monomerne faze u većini reakcija polimerizacije kreće se u opsegu od 1:1 do 4:1. U svakoj monomernoj kapi se odigrava reakcija polimerizacije, koja po kinetici i mehanizmu odgovara polimerizaciji u masi [17]. Nastali polimer može biti rastvoran ili nerastvoran u monomeru. U slučaju da se polimer rastvara u monomeru dobijaju se transparentne kuglice-perle, dok u slučaju da je polimer nerastvoran u monomeru, dolazi do taloženja unutar kapi i nastaju neprozirne čestice polimera nepravilnog oblika [14, 18].

Suspenzionna kopolimerizacija preko slobodnih radikala predstavlja najčešći postupak sinteze umreženih makroporoznih kopolimera. Pored toga moguće je i dobijanje makroporoznih kopolimera u kalupu u obliku diska, ploče, monolita i slično.

Suspenzionna kopolimerizacija se obično izvodi diskontinualno u reaktoru sa mešalicom. U reaktor, u kome se nalazi vodena faza sa stabilizatorom, unosi se monomer sa inicijatorom rastvornim samo u monomeru. Pod dejstvom mešanja,

monomer se disperguje u vodenoj fazi, u kapi dimenzija 0,05 do 3 mm. Kapi monomera dobijaju sferni oblik usled uticaja površinskog napona. Posle kratkog vremena mešanja dobija se ravnotežna disperzija sfernih kapi monomera u vodi pri čemu veličina i raspodela veličina kapi zavisi od brzine mešanja, temperature, vrste i koncentracije stabilizatora, viskoznosti tečnih faza kao i oblika reaktora i mešalice. Zagrevanjem reakcione smeše na željenu temperaturu, u svakoj kapi monomera započinje reakcija kopolimerizacije, razlaganjem inicijatora na slobodne radikale. Proces koji se odigravaju pri emulgovanju i kopolimerizaciji, a koji imaju odlučujući uticaj na veličinu i raspodelu veličina nastalih perli, šematski su prikazani na slici 1 [14, 19].



Slika 1. Šematski prikaz nastajanja perli kopolimera pri suspenzionoj kopolimerizaciji [19]

Na početku kopolimerizacije nije moguće izbeći pojavu koalescencije, pa se usled stalnog sudara kapi, formiraju parovi i grozdovi kapi koji koalesciraju u velike kapi. Ako je količina stabilizatora odgovarajuća, a brzina mešanja dovoljno velika, nastale velike kapi će ponovo biti dispergovane. Veličina kapi je određena dinamičkom ravnotežom između aglomeracije i koalescencije, sa jedne strane, i dezaglomeracije i dispergovanja sa druge strane.

U toku kopolimerizacije, u slučaju kada je kopolimer rastvoran u monomeru, viskoznost smeše kopolimer/monomer raste za nekoliko redova veličine sa povećanjem konverzije monomera u kopolimer. Usled povećane viskoznosti dispergovanje kapi je

ponovo otežano, pa sa porastom stepena konverzije dolazi do porasta veličine kapi. Pri određenom stepenu konverzije, koji se naziva tačka identiteta dolazi do prestanka, kako spajanja, tako i dispergovanja kapi. Tačka identiteta zavisi od eksperimentalnih uslova. Nakon dostizanja tačke identiteta, broj kapi i njihova veličina ostaju konstantni tokom reakcije [14, 19].

Umreženi kopolimeri nastaju u reakciji kopolimerizacije preko slobodnih radikala, reagovanjem dva ili više monomera od kojih makar jedan ima više od jedne dvostruke veze [20].

Čestice kopolimera koje nastaju suspenzionom kopolimerizacijom su pravilne, sfernog su oblika i najčešće se primenjuju kao jonoizmenjivačke smole, inertni nosači za neke tipove hromatografije, adsorbensi, membrane, nosači katalizatora ili enzima.

Kod umreženih kopolimera formirane trodimenzionalne makroskopske mreže su posledica hemijskog umrežavanja i ne mogu se prevesti u rastvor, ali mogu da menjaju svoju zapreminu i svojstva pod dejstvom rastvarača, tj. mogu da bubre [21]. Poroznost koja se javlja samo u nabubrelom stanju naziva se prividna ili skrivena poroznost [14]. Umreženi makroporozni kopolimeri imaju permanentnu poroznost tj. poroznost u čvrstom, nenabubrelom stanju. Uslov za nastanak permanentne poroznosti je prisustvo inertne komponente, usled čega dolazi do razdvajanja faza, što je preduslov za nastajanje porozne strukture. Inertna komponenta se posle kopolimerizacije može ekstrahovati i na mestima na kojima se nalazila formiraju se pore [22]. Bez inertne komponente, i pri malom udelu umreživača, dobijaju se providni i staklasti proizvodi sa prividnom poroznošću [14, 21]. Stvaranje makroporozne strukture u prvom redu zavisi od vrste i količine inertne komponente i umreživača u monomernoj fazi [23, 24], a samo delimično od naknadne obrade nastalog kopolimera. Inertnu komponentu mogu činiti rastvarač, nerastvarač, ili njihova binarna smeša kao i linearni polimer, pri čemu se dobijaju kopolimeri sa različitom raspodelom veličina pora [14].

2.1.2. Umreženi makroporozni kopolimeri glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata

Glicidilmetakrilat (GMA) je vinilni monomer koji ima malu toksičnost, nižu cenu u poređenju sa drugim akrilatnim monomerima i dve funkcionalne grupe (epoksidnu i akrilatnu). Zbog toga je GMA veoma atraktivan monomer za dobijanje velikog broja jedinjenja sa različitim funkcionalnim grupama [25-27].

Švec i saradnici su prvi sintetisali umreženi makroporozni kopolimer glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata (EGDMA), poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilat) 1975. godine [28]. Makroporozni poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilat) je sintetisan suspenzionom kopolimerizacijom u prisustvu inertne komponente koju je činila smeša cikloheksanola i dodekanola. Prema Švecu, na parametre porozne strukture umreženog makroporoznog poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata), najviše utiču udeo umreživača u smeši monomera, udeo inertne komponenta u organskoj fazi i udeo dodekanola u inertnoj komponenti [14, 28]. Od 1975. godine do danas je publikovan veći broj radova koji su razmatrali sintezu, svojstva, funkcionalizaciju i primenu kopolimera na bazi GMA [27, 29-31]. Makroporozni kopolimeri glicidilmetakrilata i etilenglikoldimetakrilata su uspešno korišćeni za uklanjanje organskih zagađivača [32, 33], teških i plemenitih metala [29, 30] i tekstilnih boja [15] iz vodenih rastvora, zahvaljujući njihovoj hemijskoj otpornosti, regenerabilnosti i dobrim sorpcionim svojstvima [34].

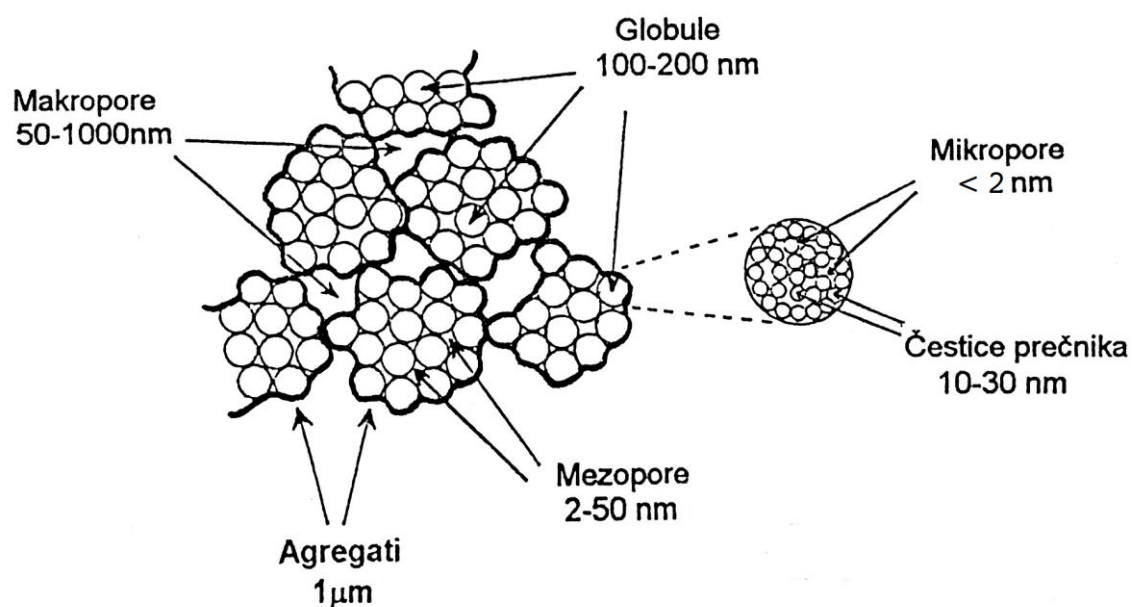
Mehanizam nastajanja porozne strukture makroporoznih kopolimera su Kun i Kunin (Kuhn i Kunin) podelili u tri faze [35]:

- stvaranje globula,
- povezivanje globula u agregate i
- povezivanje agregata u čestice.

Pod uticajem temperature dolazi do razlaganja inicijatora na slobodne radikale koji zatim otpočinju reakciju kopolimerizacije. Zbog prisustva divinilnog monomera (umreživača) i inertne komponente, koja je loš rastvarač za kopolimer, lanci kopolimera bubre sve manje i postaju sve više isprepletani. Nastali kopolimer, nerastvoran u monomeru, izdvaja se u obliku nove faze. Trenutak u kome dolazi do razdvajanja faza zavisi od temperature, koncentracije umreživača, sastava inertne komponente i njenog udela u monomernoj fazi [36].

Od primarno nastalih jezgara kopolimera tokom dalje kopolimerizacije nastaju globule. Globule su osnovne morfološke jedinice makroporoznog kopolimera. One rastu i povezuju se u agregate. Agregati ostaju dispergovani unutar tečne faze koja je bogata inertnom komponentom i dalje se povećavaju. U završnoj fazi kopolimerizacije, agregati se međusobno povezuju u čestice, pri čemu nastaje makroporozna struktura kopolimera. Udeo pora u makroporoznom kopolimeru je na kraju kopolimerizacije približno jednak zapreminskom udelu inertne komponente u početnoj reakcionoj smeši, uz pretpostavku da se inertna komponenta ne ugrađuje u kopolimer [14].

Gijo (Guyot) je predložio kompleksni strukturni model kojim se objašnjava složena morfologija makroporoznih kopolimera (slika 2) [37, 38].



Slika 2. Model strukture makroporoznih kopolimera [14, 37]

Prema ovom modelu, svaka čestica makroporoznog kopolimera sastoji se iz međusobno povezanih globula. Morfologija takvog kopolimera se zbog toga naziva globularnom. Raspodela veličina pora u poroznom kopolimeru obuhvata širok opseg pora od nekoliko nanometara do nekoliko stotina nanometara. Prema tome, iako se

nazivaju makroporozni kopolimeri, ovi materijali pored makropora imaju zastupljene i mikropore i mezopore ali u manjoj meri [39].

2.1.3. Funkcionalizacija makroporoznih poli(glicidimetakrilat-ko-etilenglikoldimetakrilata)

Makroporozni kopolimeri koji se koriste za selektivnu sorpciju specifičnih jedinjenja treba da imaju funkcionalne grupe. Uvođenje određene funkcionalne grupe u kopolimer ostvaruje se kopolimerizacijom monomera koji sadrže željene funkcionalne grupe ili naknadnom funkcionalizacijom pogodnog kopolimera [14]. Pod funkcionalizacijom se podrazumeva hemijska reakcija kopolimera, kojom se, u već sintetisan kopolimer, uvode željene funkcionalne grupe i tako dobija reaktivan kopolimer [40]. Način uvođenja funkcionalne grupe u kopolimer se bira u zavisnosti od svojstava kopolimera i njegove namene.

Kod makroporoznih kopolimera, reakcije na funkcionalnim grupama odvijaju se na velikoj unutrašnjoj površini i obično ne zavise od stepena bubrenja kopolimera u rastvaraču u kome se reakcija izvodi. To ih čini pogodnijim za reakcije funkcionalizacije, u odnosu na homogeno umrežene polimere, čije reaktivne grupe su dostupne za reakciju modifikacije tek nakon što polimer dovoljno nabubri u rastvaraču [14].

Mehanizam i kinetika reakcija na funkcionalnim grupama umreženih makroporoznih kopolimera zavise od [14, 41]:

- strukturnih svojstava kopolimera na kojima se reakcija odvija (gustina umreženja, parametri porozne strukture, veličina čestica),
- dimenzija molekula reaktanta,
- lokalne koncentracije molekula reaktanta oko funkcionalnih grupa u kopolimeru,
- brzine difuzije molekula rastvarača, reaktanta i reakcionih proizvoda kroz umreženi kopolimer,
- prirode rastvarača u kome se reakcija odvija,
- eksperimentalnih uslova (temperatura, koncentracija i vreme trajanja reakcije) itd.

U slučaju kopolimera poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata), vrlo reaktivna epoksidna grupa je ta koja učestvuje u reakciji funkcionalizacije. Prisustvo ove grupe u molekulu GMA omogućava relativno lako uvođenje amino, keto, karboksilne, hidroksilne i drugih grupa u kopolimere sa GMA. U literaturi se pominju različite reakcije funkcionalizacije poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) sa: amonijakom, n-butilaminom, n-oktilaminom, diaminima, [14, 16] fenolom [42], perjodnom kiselinom [43], derivatima iminodisirćetne kiseline [44] i nekim cikličnim jedinjenjima [45]. Reakcija epoksidne grupe sa aminima spada u reakcije nukleofilne adicije, pri čemu atom azota napada najmanje zaštićeni C-atom epoksidne grupe u neutralnoj ili baznoj sredini [16].

Švec i saradnici su se bavili proučavanjem različitih uticaja na tok reakcije funkcionalizacije makroporoznih kopolimera na bazi GMA sa amonijakom, primarnim i sekundarnim aminima i hidroksilaminima [16]. Ispitali su uticaj koncentracije i vrste supstituenta, temperature i vrste rastvarača. Uočeno je da brzina reakcije alifatskih amina sa epoksidnom grupom opada sa povećanjem dužine alkil grupe, što je verovatno posledica sternih smetnji. Pored toga, uočeno je da, ukoliko se reakcija sa primarnim i sekundarnim aminima odvija u odsustvu rastvarača, dostiže se veći stepen konverzije, čime se dobija proizvod sa većim sadržajem amino grupa. Takođe je zapaženo da konverzija reakcije poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) sa amino jedinjenjima više zavisi od vrste amina nego od porozne strukture kopolimera [16].

Pored Šveca i drugi autori su se bavili razmatranjem uticaja različitih amina na svojstva dobijenih funkcionalizovanih makroporoznih poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata). A. Nastasović je u svojoj doktorskoj disertaciji ispitala sorpciju metala na makroporoznom poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilatu) funkcionalizovanom etilendiaminom [14]. Lj. Malović i saradnici su proučavali uticaj funkcionalizacije poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) različitim aminima na sorpciju teških metala [46]. Grupa autora iz Australije je ispitala adsorpcioni kapacitet poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) funkcionalizovanih različitim amino grupama iz uree, 2-hlor-N,N-dietiletil amin hidrohlorida i amonijaka, pri sorpciji plazmida DNK [47].

2.2. NANOKOMPOZITI POLIMERA I GLINE

Kompozitni materijali su dvofazni ili višefazni sistemi koji nastaju kombinovanjem dva ili više materijala, obično vrlo različitih svojstava. Dobijeni kompozit ima poboljšana svojstva u odnosu na polazne materijale i jedinstvena svojstva, koja nijedan od polaznih materijala nije imao [48]. Nanokompoziti su kompoziti u kojima barem jedna faza ima makar jednu dimenziju manju od 100 nm [48]. Nanokompoziti sa polimerima postaju atraktivni u poslednjim decenijama XX veka. Ovi nanokompoziti prevazilaze ograničenja mikrokompozita i monolita i s pravom se mogu nazvati materijalima XXI veka [48]. Polimerni nanokompoziti se obično sastoje iz polimerne ili kopolimerne matrice i punilaca ili pojačavača, koji su nanometarskih dimenzija [49]. Nanokompoziti polimera i gline pokazuju značajna poboljšanja mnogih fizičkih i inženjerskih svojstava materijala i pri malom udelu punioca u polimernoj matrici [50]. Od glinenih punilaca, u polimernim nanokompozitima, najčešće su korišćeni filosilikati (slojeviti silikati) i to uglavnom bentoniti.

Nanokompoziti polimer-glina se prvi put pominju krajem 1980-tih i početkom 1990-tih godina u istraživanjima japanskog koncerna Toyota, kada je napravljen prvi razlistani nanokompozit najlona-6 i gline [51-53]. Ovaj nanokompozit je pokazao značajno poboljšanje inženjerskih svojstava usled ojačanja polimera glinom na nanometarskom nivou [54, 55]. Od tada su otpočela ozbiljna istraživanja u ovoj oblasti. U narednim godinama japanska korporacija Unitika je razvila nanokompozit najlona 6 koji je iskorišćen za Mitsubishi motore. General Motors i Basell polyolefins su 2001. godine primenili polimerni nanokompozit (PNK) na bazi poliolefina, kod automobila koje proizvodi General Motor Company i Chevrolet Astro [49, 56, 57]. U današnje vreme razvoj nanokompozita proširen je na skoro sve inženjerske polimere uključujući polipropilen [58], polietilen [59], polistiren [60], polivinilhlorid [61], polimetilmetakrilat [62], itd.

Na osnovu načina na koji se filosilikati ugrađuju u strukturu polimerne matrice nastaju tri različita tipa morfologije PNK (interkalisani, interkalisano-flokulirani i razlistani nanokompoziti) koji su šematski prikazani na slici 3 [57].



Slika 3. Tipovi morfologije nanokompozita polimera i filosilikata

Interkalisani nanokompoziti su nanokompoziti kod kojih se polimerni lanci uvode u međulamelarni prostor filozilikata. Ovi PNK imaju kristalnu strukturu filozilikata sa definisanim međuravanskim rastojanjem od nekoliko nanometara. Kod ovog tipa PNK odnos polimera i gline ne utiče na vrednost međuravanskog rastojanja.

Interkalisano-flokulirani nanokompoziti su nanokompoziti u kojima interkalisani alumosilikatni slojevi u izvesnoj meri flokuliraju usled interakcija između alumosilikatnih slojeva.

Razlistani nanokompoziti su nanokompoziti u kojima su pojedinačni alumosilikatni slojevi (lamelle) razdvojeni i dispergovani u polimernoj matrici. Narušena je kristalna struktura filozilikata i srednje rastojanje između dve lamelle zavisi od udela gline u PNK [57, 63].

Za sintezu nanokompozita polimer-glina razvijeno je nekoliko metoda. Tri metode, koje su se koristile još u ranoj fazi proučavanja ovih materijala, su i danas najviše korišćene. To su: *in situ* polimerizacija, interkalacija indukovana u rastvoru [64] i dobijanje nanokompozita u rastopu [50, 65].

In situ polimerizacija obuhvata uvođenje polimernog prekursora između slojeva gline, nakon čega usled polimerizacije, dolazi do širenja i dispergovanja slojeva gline u polimernu matricu. Ovaj postupak dobijanja nanokompozita polimer-glina koristila je prvo Toyota za dobijanje nanokompozita najlon-6/glina [51-55]. Ovaj način je pogodan za sintezu razlistanih nanokompozita i primenjuje se za širok spektar polimernih sistema.

Metod interkalacije indukovane u rastvoru koristi rastvarače koji bubre i tako disperguju glinu unutar polimernog rastvora. Nedostatak ovog postupka u komercijalnoj

proizvodnji većine inženjerskih polimera je visoka cena rastvarača i postupka naknadnog uklanjanja rastvarača iz sintetisanih proizvoda. Takođe, postoje zdravstveni i bezbednosni problemi koji se odnose na ovu tehnologiju proizvodnje. Međutim, u slučaju vodorastvornih polimera, ova metoda je pogodna zbog niske cene vode, kao rastvarača i bezbednosti po zdravlje i okolinu.

Postupak dobijanja nanokompozita iz rastopa obuhvata interkalaciju gline i polimera tokom topljenja. Efikasnost interkalacije ovim postupkom manja je nego u slučaju *in situ* polimerizacije, a dobijeni kompoziti često sadrže delimično razlistanu strukturu. Međutim, ova tehnika je dobra za primenu u industrijskoj proizvodnji jer se može primeniti kod postupaka proizvodnje koji uključuju ekstruziju i injekciono brizganje.

Pored ova tri najčešća postupka, razvile su se i druge metode za dobijanje nanokompozita polimer-glina koje uključuju interkalaciju u čvrstom stanju [66], vulkanizaciju [67] i sol-gel metodu [68]. Neke od ovih metoda su još uvek u razvoju i nisu dobile značajniju primenu.

Nanokompoziti poli(glicidilmetakrilata) sa glinom su razmatrani u više radova [69-71]. Prvi porozni nanokompoziti poli(glicidilmetakrilata) sa glinom sintetisani su u okviru doktorske disertacije kolegice Z. Vuković [39], a na ta istraživanja i istraživanja grupe istraživača iz Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju i Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu [14, 23, 29] se nadovezuje i ova disertacija.

Jedan od načina dobijanja nanokompozita polimer-glina, tipa poli(glicidilmetakrilat)/montmorijonit, je sinteza polimerizacijom transferom atoma (ATRP-atom transfer radical polymerization) [69]. Kako je glina hidrofilna i time nekompatibilna sa većinom polimera koji su hidrofobni, pre sinteze nanokompozita potrebno je izvršiti modifikaciju gline koja bi je učinila kompatibilnom sa polimerom. Najčešći metod modifikacije gline podrazumeva jonsku izmenu, pri čemu se metalni katjoni u međulamelarnim slojevima gline zamenjuju organskim katjonima površinski aktivnih supstanci. Kao površinski aktivne supstance se uglavnom koriste kvaternerna alkilamonijum jedinjenja sa dugim alkil lancima. Gline modifikovane na ovaj način nazivaju se organogline [69].

Someja (Someya) i saradnici [70] su sintetisali nanokompozit sa nemodifikovanim i organomodifikovanim montmorijonitom polazeći od kopolimera glicidilmetakrilata i metilmetakrilata. Za sintezu je korišćen postupak izlivanja iz rastvora uz naknadno umrežavanje na 200 °C u prisustvu umreživača cikloheksandikarboksil anhidrida.

Čelik (Çelik) i saradnici [71] su suspenzionim postupkom sintetisali neporozne nanokompozite poli(glicidilmetakrilata) i Na-montmorijonita sa različitim sadržajem gline. Oni su pokazali da ovi kompoziti imaju značajno bolja termička svojstva u odnosu na čist polimer.

U ovoj disertaciji su razmatrani amino-funkcionalizovani makroporozni nanokompoziti poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) i bentonita koji su sintetisani suspenzionom kopolimerizacijom preko slobodnih radikala.

2.3. BENTONITI

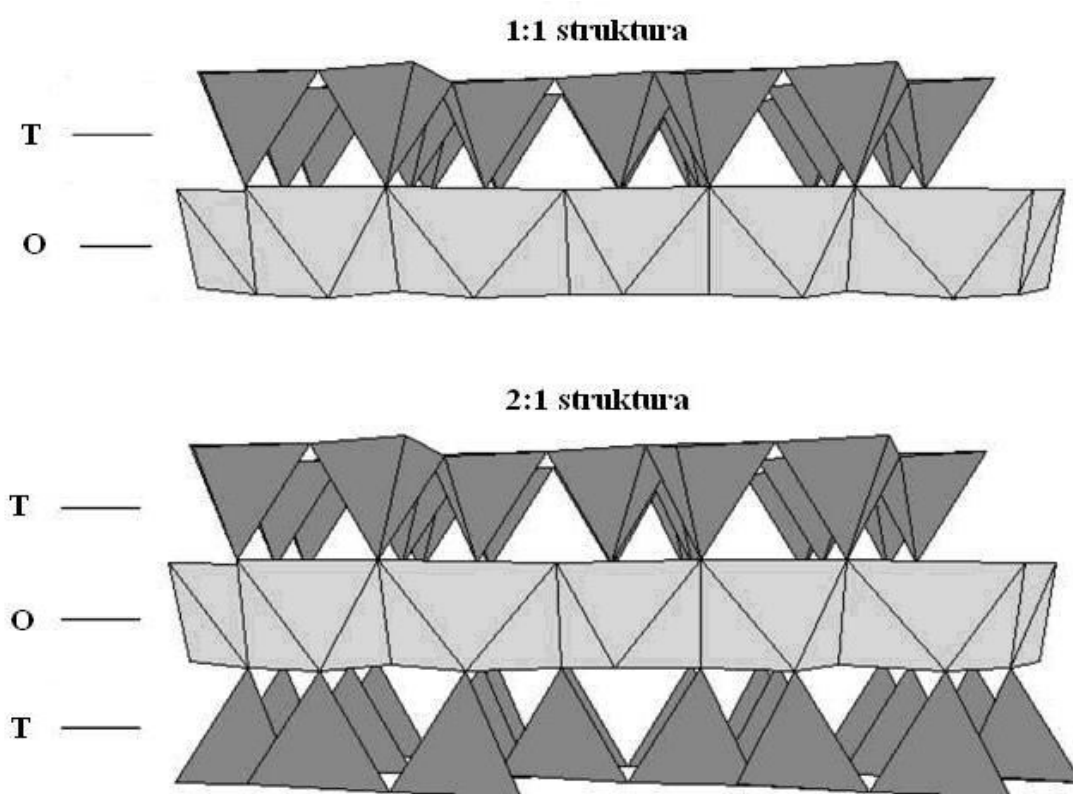
2.3.1. Struktura bentonita

Glina predstavlja smešu glinenih i neglinenih minerala. Iako veličina čestica predstavlja ključni parametar za definisanje glina, ne postoji generalno usvojeno pravilo koja je gornja granica čestica da bi se neki materijal nazvao glinom. U različitim disciplinama i profesijama postoje konvencionalno usvojene vrednosti za maksimalnu veličinu čestica. Viver (Weaver) [72] je predložio da se pojam „glina” koristi samo u teksturalnom smislu za označavanje materijala čije su čestice manje od 4 μm.

Najzastupljeniji minerali u glini spadaju u klasu filosilikata (slojevitih silikata) [73]. Filosilikati se nazivaju slojevitim silikatima zbog toga što su joni (ili atomi) u njihovoj strukturi organizovani u čvrsto vezane paralelne ravni koje grade slojeve. Struktura filosilikata se sastoji od tetraedara i oktaedara. U središtu tetraedara se nalaze joni Si^{4+} , a u rogljevima kiseonik. Dvodimenzionalni tetraedarski sloj čine $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedri koji su međusobno povezani preko tri kiseonikova atoma u osnovi tetraedara (bazalni kiseonik) i grade šestougaoone prstenove u jednoj ravni. Oktaedri sadrže Al^{3+} ili Mg^{2+} jone u centru oktaedra, i hidroksilne grupe i kiseonik u rogljevima [74, 75]. Tetraedarski slojevi su povezani preko kiseonika sa OH^- grupama koje se nalaze u rogljevima oktaedarskih slojeva $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$. Uobičajeno je da se slojevi koje

formiraju tetraedri obeležavaju sa T, a oni koje formiraju oktaedri sa O. Kod 1:1 tipa filossilikata se kombinuje jedan sloj tetraedara sa jednim slojem oktaedara. Kod 2:1 tipa se sloj oktaedara nalazi između dva sloja tetraedara [76].

Šematski prikaz 1:1 i 2:1 strukture filossilikata dat je na slici 4, a klasifikacija planarnih filossilikata data je u tabeli 1 [77]. Pored planarnih filossilikata, postoje i neplanarni filossilikati [77], koji nisu detaljnije razmatrani u ovom poglavlju, jer nisu od interesa za razumevanje materijala koji su ispitivani u ovoj disertaciji.



Slika 4. Struktura 1:1 i 2:1 filossilikata

Tabela1. Klasifikacija planarnih filosilikata [77]

Sadržaj u međulamelarnom prostoru, ξ	Grupa	Vrsta oktaedarskog sloja	Primer odgavarajućeg minerala
1:1 filosilikati			
nema ili H ₂ O, $\xi \approx 0$	serpentin-kaolinit	trioktaedarski	lizardit
		dioktaedarski	kaolinit
2:1 filosilikati			
nema, $\xi \approx 0$	talk-pirofilit	trioktaedarski	talk
		dioktaedarski	pirofilit
Hidratisani izmenljivi katjoni, $\xi \approx 0,2-0,6$	smektit	trioktaedarski	saponit
		dioktaedarski	montmorijonit
Hidratisani izmenljivi katjoni, $\xi \approx 0,6-0,9$	vermikulit	trioktaedarski	trioktaedarski vermikulit
		dioktaedarski	dioktaedarski vermikulit
Nehidratisani jednovalentni katjoni, $\xi \approx 0,6-1,0$	pravi liskun	trioktaedarski	biotit
		dioktaedarski	ilit
Nehidratisani dvovalentni katjoni, $\xi \approx 1,8-2,0$	krti liskun	trioktaedarski	klintonit
		dioktaedarski	margarit
Sloj hidroksida, ξ - promenljivo	hlorit	trioktaedarski	klinohlor
		dioktaedarski	donbasit

ξ - ukupno naelektrisanje sloja po jediničnoj ćeliji, stepen izomorfne supstitucije

Smektitni su 2:1 filosilikati kod kojih se oktaedarski sloj nalazi u sendviču dva tetraedarska sloja, takozvana T:O:T kristalna struktura koja čini jednu lamelu. Od drugih 2:1 filosilikata smektitni se razlikuju po stepenu izomorfne supstitucije i sposobnosti bubrenja.

Katjoni iz tetraedarskog i oktaedarskog sloja mogu biti izomorfno supstituisani katjonima niže valence. Katjon Si^{4+} , iz tetraedarskog sloja, se najčešće supstituiše katjonom Al^{3+} , a katjon Al^{3+} , iz oktaedarskog sloja, se najčešće zamenjuje katjonima Mg^{2+} ili Fe^{2+} . Na ovaj način se u slojevitoj strukturi permanentno stvara negativno naelektrisanje. U slučaju supstitucije katjona u oktaedarskom sloju katjonom niže valence javlja se delokalizovano negativno naelektrisanje, a kod supstitucije u tetraedarskom sloju taj disbalans naelektrisanja je lokalizovan. Ovaj, nastali deficit naelektrisanja se kompenzuje pomoću izmenljivih katjona koji se nalaze između dva TOT sloja i na ivicama TOT slojeva [73, 78]. Ovi katjoni su slabo vezani i lako podležu reakciji jonske izmene, koja se odigrava dejstvom vodenog rastvora određenog katjona na smektite. Izmenljivost katjona gline katjonima određenog vodenog rastvora je određena prirodom minerala gline, prirodom katjona, npr. energija hidratacije, veličina, valenca, koncentracijom elektrolita i pH rastvora koji učestvuje u izmeni kao i zastupljenošću izmenljivih centara u glini [73].

Kod smektita najčešći izmenljivi katjoni su natrijum i kalcijum i na osnovu toga se ponekad smektiti nazivaju Na-smektiti ili Ca-smektiti [79]. Količina izmenljivih katjona na 100 g osušene gline naziva se kapacitet katjonske izmene (CEC-cation exchange capacity) [80]. Doprinos izomorfne supstitucije katjona kapacitetu katjonske izmene nezavistan je od pH, dok doprinos ivica kristala, gde dolazi do narušavanja slojeva i terminacije OH grupama, zavisi od pH. Na ivicama kristalne strukture može doći do adsorbovanja protona što uslovljava pojavu pozitivnog naelektrisanja ili do deprotonovanja što stvara negativno naelektrisanje. Doprinos ivičnih centara CEC-u zavisi od veličine čestica, tipa izmenljivih katjona i pH [81]. CEC smektita obično iznosi oko 80-150 mmol na 100 g osušene gline [82].

Bentonitne gline ili bentoniti su vrsta gline koja predstavlja glinoviti sediment sa visokim sadržajem minerala smektita. Bentonit je dobio ime po mestu Fort Benton u SAD-u, gde je prvi put pronađeno veliko nalazište ove sirovine [83]. Prirodni bentoniti, pored smektita sadrže i druge minerale. Od pratećih minerala javljaju se ilit (liskun), kaolinit, kvarc, kalcit, gips, plagioklasi (feldspati) i drugi [75, 84].

2.3.2. Kisela modifikacija bentonita

Bentoniti imaju široku primenu u sorpcionim procesima zbog velike specifične površine i tendencije da adsorbuju katjone u međulamelarnom prostoru. Ova svojstva postaju izraženija prilikom kisele modifikacije bentonita, zbog povećanja specifične površine i modifikacije u strukturi smektita [85, 86]. Pored toga, kiselo-modifikovani bentoniti su efikasni i relativno jeftini katalizatori koji se koriste u procesima koji se odvijaju u tečnoj fazi. Oni poseduju jake kisele centre i njihova delimično-amorfna priroda obezbeđuje mezoporoznost u širokom opsegu veličina pora.

Postupak delovanja koncentrovane neorganske kiseline, najčešće na povišenim temperaturama, na gline naziva se kisela modifikacija ili kisela aktivacija. U ovom postupku dolazi do zamene izmenljivih katjona H^+ jonima uz oslobađanje prvo Mg^{2+} , zatim Fe^{3+} i na kraju Al^{3+} iz oktaedarskih slojeva, dok Si^{4+} iz tetraedara ostaje uglavnom nepromenjen [87, 88]. Brzina rastvaranja oktaedarskih slojeva, koja prati kinetiku prvog reda, raste sa povećanjem koncentracije kiseline, temperature i vremena kontakta [73].

U postupku kisele modifikacije, prvo površina gline postaje kisela. Dejstvom kiseline joni metala napuštaju kristalnu rešetku gline i dolazi do delimične delaminacije gline. Ovo utiče na povećanje spoljašnje specifične površine gline što vodi stvaranju trajne mezoporoznosti. U dobijenom materijalu se kiseli centri nalaze na dva tipa površina. Prvi tip su spoljne, lako dostupne površine koje se stvaraju procesom delaminacije. Drugi tip su preostali, laminarni delovi gline [89].

Kiselo-modifikovani bentoniti imaju široku primenu u industriji hrane, proizvodnji sumpora, očuvanju šuma i voda, industriji mineralnih ulja, industriji pića i šećera, hemijskoj industriji, zaštiti životne sredine, industriji papira i deterdženata [85].

2.4. POROZNOST

Različiti tipovi pora u čvrstim materijalima mogu se podeliti na tri načina. Prema poreklu i strukturi, pore se dele na intračestične i interčestične pore. Intračestične pore se dele na unutrašnje i spoljašnje intračestične pore. Interčestične pore se dele na krute (aglomerisane) i fleksibilne interčestične pore [90].

IUPAC predlaže podelu pora prema prečniku pora (d) na: mikropore ($d < 2$ nm), mezopore ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) i makropore ($d > 50 \text{ nm}$). Mikropore se dalje mogu

podeliti na supermikropore ($0,7 \text{ nm} < d < 2 \text{ nm}$) i ultramikropore ($d < 0,7 \text{ nm}$). Ove veličine pora su definisane sa aspekta adsorpcije azota na 77 K. Molekuli azota se adsorbuju različitim mehanizmima (višeslojna adsorpcija, kapilarna kondenzacija i punjenje mikropora) za makropore, mezopore i mikropore, redom.

Na osnovu pristupačnosti pora okolini, one se dele na: otvorene pore (koje imaju komunikaciju sa spoljnom površinom), zatvorene pore (bez kontakta sa okolinom) i latentne pore (ultrapore i zatvorene pore) [91]. Otvorene pore su povezane sa spoljnom površinom i pristupačne molekulima i jonima iz svog okruženja. Ako porozni čvrsti materijali nisu dovoljno zagrejani neki delovi pora blizu spoljne površine se urušavaju i to stvara zatvorene pore koje nisu u kontaktu sa okolinom. Zatvorene pore takođe nastaju zbog nedovoljnog izdvajanja gasovite supstance. One ne učestvuju u adsorpciji i nisu propusne za molekule i jone, ali utiču na svojstva čvrstih materijala. Po novom konceptu, uvodi se i pojam latentnih pora kako bi se bolje opisala poroznost čvrstih sistema. To je zato što komunikacija sa okolinom često zavisi od veličine molekula čija se adsorpcija posmatra. Ako je širina otvorene pore manja od veličine molekula koji se razmatra u adsorpciji, onda se ta pora mora smatrati zatvorenom. Ovakve, efektivno zatvorene pore i hemijski zatvorene pore treba klasifikovati kao latentne pore [91].

Geometrijska struktura pora je od velikog značaja, mada trodimenzionalni opis pora nije moguć za porozne čvrste materijale koji nemaju kristalnu strukturu. Samo unutrašnje intračestične pore kod kristalnih materijala mogu dobro da se opišu sa stanovišta strukture. Histerezisna analiza molekulske adsorpcije i elektronska mikroskopija omogućavaju da se definišu sledeće geometrije pora: cilindar (cilindar zatvoren sa jedne strane ili cilindar otvoren sa obe strane), levak, prorez i bočica za mastilo.

Međutim, ovi modeli se odnose samo na jedinične strukture, a potrebno je uzeti u obzir i strukturu višeg reda. Najjednostavnija klasifikacija strukture višeg reda su jedno-, dvo- i tro- dimenzionalne pore [91].

Poroznost predstavlja odnos zapremine pora i zapremine čvrstog materijala. Pritom se pod zapreminom pora podrazumeva samo zapremina otvorenih pora. Specifična površina se definiše kao ukupna površina dostupna za adsorpciju, po jedinici mase čvrstog materijala. Ukupnu površinu čine spoljašnja i unutrašnja površina. Spoljašnja površina obuhvata površinu svih ispupčenja koja imaju veću širinu nego

visinu. Unutrašnja površina obuhvata sve pukotine koje imaju veću dubinu nego širinu i pore pristupačne za adsorpciju [75, 92].

Pore dovode do povećanja specifične površine i uslovljavaju veliku selektivnost u reakcijama i adsorpciji. One imaju esencijalnu ulogu za fizička i hemijska svojstva katalizatora i adsorbenasa [91].

2.4.1. Određivanje teksturalnih svojstava

2.4.1.1. Živina porozimetrija

Živina porozimetrija se koristi za određivanje poroznosti i raspodele veličina pora po prečnicima za makroporozne i mezoporozne čvrste materijale. Živina porozimetrija obuhvata samo otvorene pore. Ona se zasniva na principu utiskivanja žive u pore pod dejstvom pritiska. Živa je tečnost koja ne kvasi čvrste materijale sa uglom kvašenja $\theta > 90^\circ$. Ugao kvašenja (θ) je nezavisan od vrste materijala i za proračun u porozimetriji uzima se konstantna vrednost od 140° . Vašburn (Washburn) (1921) je dao relaciju između prečnika pora (d) i primenjenog pritiska (p) kojim se utiskuje živa u pore [93]:

$$d = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p} \quad (1)$$

gde je γ - površinski napon Hg.

Najvažnije veličine koje se određuju metodom živine porozimetrije su: ukupna zapremina pora, specifična površina, raspodela zapremine pora po prečnicima pora i poroznost. Ukupna zapremina pora (V_p) predstavlja ukupnu zapreminu žive koja je utisnuta u pore pri najvećem primenjenom pritisku.

Specifična površina (S_{Hg}) se izračunava iz integralne krive raspodele zapremine pora po veličini njihovih prečnika i predstavlja sumu svih pojedinačno određenih površina.

Ukupna poroznost je definisana odnosom između zapremine pora (V_p) i zapremine uzorka uključujući i pore (V_s):

$$P = \frac{V_p}{V_s} \quad (2)$$

gde je: P -ukupna poroznost (%), V_p –ukupna zapremina pora ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

Pri izračunavanju raspodele zapremine pora po prečnicima pora potrebno je imati u vidu da se eksperimentalno dobijeni podaci o zapremini ili površini pora odnose na pore koje su bile pristupačne pri ispitivanju, usled čega tačnost ovog parametra zavisi od oblika pora i primenjenog postupka.

2.4.1.2. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

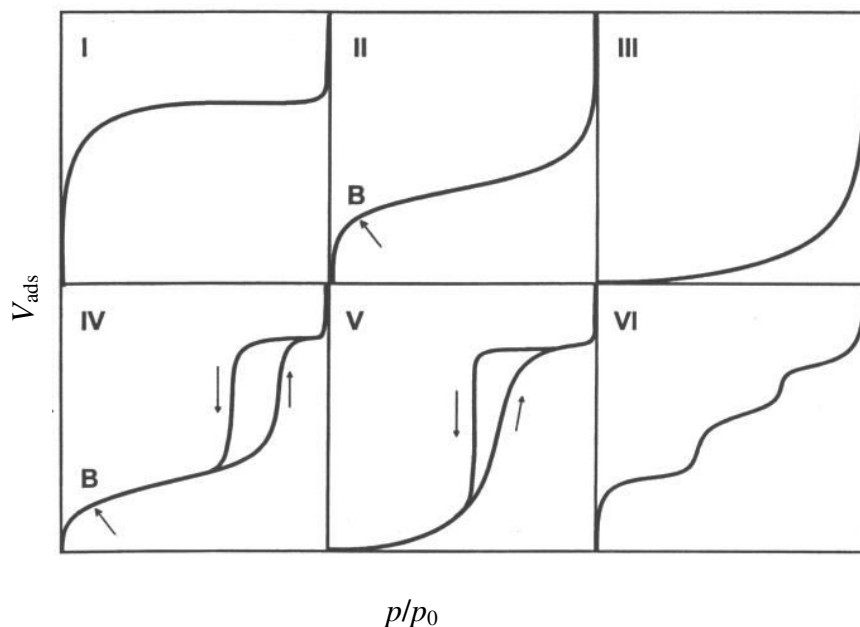
Adsorpcija gasa na poroznom materijalu sa porama različitih dimenzija odvija se u dva stupnja:

I stupanj- adsorpcija gasa u monosloju

II stupanj - višeslojna adsorpcija

Po formiranju primarnog i sekundarnog sloja, punjenje pora dostiže kritičnu veličinu poluprečnika (r_k) nakon čega dolazi do kapilarne kondenzacije. Kapilarna kondenzacija se odvija u mezoporama čiji je prečnik veći od 2 nm. U mikroporama, čiji prečnik pora je manji od 2 nm, postoji samo primarni i sekundarni sloj adsorbovanog gasa i nema kapilarne kondenzacije.

Adsorpciono-desorpciona izoterma predstavlja promenu količine adsorbovanog gasa (V_{ads}), na čvrstom materijalu u funkciji relativnog pritiska (p/p_0), pri konstantnoj temperaturi. Oblik adsorpciono–desorpcione izoterme zavisi od porozne strukture čvrstog materijala. Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji postoji šest tipova adsorpcionih izoterma, koje omogućavaju da se odrede teksturalne karakteristike (specifična površina, zapremina pora, raspodela zapremina pora po prečnicima) [94-96]. Ova podela je ilustrovana na slici 5.



Slika 5. Tipovi adsorpcionih izoterma.

Izoterma tipa I (mikroporozni materijali) je reverzibilna i konkavna prema osi p/p_0 . Karakteriše je dugačak plato, koji ukazuje na relativno slabu višeslojnu adsorpciju na otvorenoj površini.

Izoterma tipa II je takođe reverzibilna i konkavna prema osi p/p_0 i ukazuje na postojanje monoslojne i višeslojne adsorpcije na otvorenoj i stabilnoj površini čvrstog materijala, koja može biti neporozna, makroporozna, ili čak u ograničenom obimu i mikroporozna. Pojava prevojne tačke B na adsorpcionoj izoterma kao i vrednost za C_{BET} od 50 do 200 pokazuju da je potpuno obrazovan monosloj, dok odsustvo tačke B ukazuje na značajno preklapanje monoslojne i višeslojne adsorpcije. Postoje prahovi kao što su gline, pigmenti, cementi koji imaju adsorpcione izoterme tipa II sa histeretskom petljom H_3 , što govori o postojanju kapilarne kondenzacije u mezoporama materijala.

Izoterma tipa III je karakteristična za sisteme u kojima su interakcije adsorbat-adsorbens slabe. Sa povećanjem pritiska srednja koncentracija molekula se povećava i dolazi do višeslojne adsorpcije na aktivnim mestima. Usled toga nastaje konvexna kriva ka osi p/p_0 sa $C_{\text{BET}} < 2$.

Izoterma tipa IV se javlja kod poroznih materijala sa mezoporama. Na nižim ravnotežnim pritiscima, proces adsorpcije se dešava u monomolekulskom sloju kao kod

makroporoznih materijalima. Na višim relativnim pritiscima p/p_0 adsorpcija u mezoporama se dešava u više slojeva, sve do kapilarne kondenzacije, kada dolazi do naglog skoka adsorbovane zapremine.

Izoterma tipa V se javlja kod poroznih materijala sa mezoporama koji imaju slabu interakciju adsorbens-adsorbat. Na niskom relativnom pritisku (p/p_0) izoterma tipa V je vrlo slična izotermi tipa III, za odgovarajući sistem gas-čvrsto. Međutim, nagli porast adsorpcije pri većim vrednostima relativnog pritiska (p/p_0) zavisi od veličine pora.

Izotermu tipa VI karakteriše postepena adsorpcija, sloj po sloj. Vertikalni usponi mogu se posmatrati kao granice adsorbovanih slojeva.

Desorpcija adsorbata sa površine, posle postignutog zasićenja, je proces suprotan procesu adsorpcije. Isparavanje adsorbata iz mezopora se, obično, dešava na pritiscima nižim od onih na kojima se dešava adsorpcija. Ovo uslovljava pojavu histerezisne petlje, čiji oblik i veličina zavise od oblika pora u materijalu (adsorbensu).

Brunauer, Emet i Teler (Braunauer, Emmett i Teller) su dali metod za izračunavanje specifične površine čvrstog materijala iz linearnog dela izoterme tipa II u intervalu relativnih pritisaka od 0,05 do 0,35; a u nekim slučajevima samo do 0,10. Ova jednačina je na osnovu inicijala autora dobila naziv BET jednačina i glasi [95, 96]:

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (3)$$

gde je: p - pritisak; p_0 - napon pare adsorbata; $\frac{p}{p_0}$ - relativni pritisak; V - zapremina

adsorbovanog gasa na pritisku p ; V_m - zapremina gasa koja je adsorbovana na uzorku u monosloju, C -konstanta povezana sa toplotom adsorpcije.

Grafik BET jednačine predstavlja zavisnost $\frac{p}{(p_0 - p)V} = f(\frac{p}{p_0})$, iz čijeg nagiba i odsečka se izračunavaju V_m i konstanta C_{BET} .

Specifična površina uzorka, S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) se izračunava prema sledećoj relaciji :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A}{V_{mol}} \quad (4)$$

gde je N_A – Avogadrov broj, A – površina koju zauzima molekul adsorbata, V_{mol} – zapremina jednog mola adsorbata.

Niskotemperaturna fizisorpcija azota je metoda određivanja teksturalnih svojstava koja je komplementarna sa metodom živine porozimetrije na taj način što se na osnovu adsorpciono–desorpcionih izoterma azota mogu određivati pore u opsegu prečnika od 0,3 do 100 nm. Za određivanje porozne strukture materijala najbolje je koristiti obe navedene metode, jer se one međusobno dopunjuju, s obzirom da živina porozimetrija omogućava određivanje pora većih od 7,5 nm dok adsorpciono–desorpciona analiza omogućava određivanje mikropora i pora prečnika manjeg od 100 nm kada su u pitanju korišćeni komercijalni uređaji [97].

2.5. UKLANJANJE FENOLA I NJEGOVIH DERIVATA IZ VODENIH RASTVORA

Fenol i njegovi derivati spadaju u glavne zagađivače voda, zbog velike zastupljenosti u otpadnim vodama [98]. Ova jedinjenja su štetna po žive organizme, čak i pri niskim koncentracijama [99,100]. To ih čini zagađivačima koja zahtevaju prioritet [101,102]. Američka agencija za zaštitu životne sredine (US Environmental Protection Agency, USEPA) propisala je graničnu koncentraciju fenola i njegovih derivata u otpadnim vodama na $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$, dok je maksimalna koncentracija u vodi za piće $0,001 \text{ mg dm}^{-3}$ [4,99,100,103]. Prema važećim zakonima Republike Srbije maksimalna dozvoljena koncentracija fenola i njegovih derivata u otpadnim vodama je $0,3 \text{ mg dm}^{-3}$ [104], dok je u vodi za piće $0,001 \text{ mg dm}^{-3}$ [5]. Uklanjanje fenola i njegovih derivata iz otpadnih voda pre ispuštanja u vodotokove je neophodno u cilju sprečavanja njihovog štetnog dejstva na životnu sredinu i ljudsko zdravlje [105, 106].

Prisustvo fenola i njegovih derivata u otpadnim vodama potiče od industrije pesticida, farmaceutske, petrohemijske i drugih industrija [100, 107]. Koncentracija derivata fenola u industrijskim otpadnim vodama zavisi od kapaciteta i radnih uslova fabrike i obično se izražava kao ukupna koncentracija fenola u otpadnim vodama.

Primeri ukupne koncentracije fenola u otpadnim vodama za neke hemijske industrije su sledeći: proizvodnja fenolnih smola $\approx 400 \text{ mg dm}^{-3}$, rafinerije $< 50 \text{ mg dm}^{-3}$, proizvodnja naftalenske kiseline $\approx 12 \text{ mg dm}^{-3}$, suva destilacija škrljaca $\approx 200 \text{ mg dm}^{-3}$ [7, 108].

Najčešće metode za uklanjanje zagađujućih supstanci iz otpadnih voda su: biodegradacija [109, 110], procesi sa tečnim membranama [111-113], elektrohemijska oksidacija [114], fotokatalitička degradacija [115] i adsorpcija. Među navedenim metodama adsorpcija je najčešće korišćena zbog jednostavnosti procesa, cene postupka, lake manipulacije i činjenice da se pri adsorpciji ne stvaraju štetne supstance.

Neki od nedostaka ostalih navedenih tehnika su:

- 1) kvalitet otpadnih voda posle tretmana nije zadovoljavajući,
- 2) visoka cena procesa,
- 3) korišćenje velikih količina hemikalija u slučaju oksidacionih procesa i procesa jonske izmene (ove hemikalije postaju izvor sekundarnog zagađenja)
- 4) teškoće u vezi regeneracije koje obuhvataju problem odlaganja [116], itd.

Najčešće jedan pojedinačni proces, nije adekvatan za tretman otpadnih voda, jer otpadne vode obično sadrže veći broj raznovrsnih zagađujućih supstanci, koje se razlikuju po hemijskoj strukturi, veličini, morfologiji i drugim svojstvima. U praksi se obično kombinuju različite metode uklanjanja zagađujućih supstanci da bi se ostvario željeni kvalitet vode na najekonomičniji način.

Adsorpcija se često koristi za uklanjanje fenola i njegovih derivata iz vodenih rastvora [115, 117, 118], pri čemu se kao adsorbensi koriste porozni materijali, kao što su aktivni ugalj i drugi porozni materijali. Aktivni ugalj je najčešće korišćeni adsorbens za uklanjanje fenolnih jedinjenja iz otpadnih voda [119]. Međutim, upotreba komercijalnih aktivnih ugljeva, za čije dobijanje se koriste relativno skupi polazni materijali kao što su drvo i ugalj, ograničava njihovu primenu u oblasti zaštite životne sredine [103]. Pored aktivnog uglja korišćeni su i drugi adsorbensi kao: zeoliti [100], bentoniti [101, 120], organo-modifikovani bentoniti [121], sintetičke smole [122] i različiti polimerni materijali [123-125].

U poslednjih nekoliko decenija, polimerni adsorbensi se koriste kao alternativa aktivnom uglju zbog velike specifične površine i poboljšanih mehaničkih svojstava. Među njima, makroporozni poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilati) su

korišćeni za uklanjanje organskih zagađivača [15, 33, 34] zbog njihove hemijske postojanosti, regenerabilnosti i mogućnosti ponovne primene.

U adsorpcionim procesima, organske nečistoće, prisutne prvobitno u vodenoj fazi, raspoređuju se između ove faze i adsorbensa. Raspodela je određena interakcijama molekula rastvorka sa površinom adsorbensa. Ove interakcije su ili slabe hidrofobne interakcije koje potiču od Vandervalsovih (van der Waals) sila ili jače, na primer, dipol-dipol interakcije ili vodonične veze. Jače interakcije su moguće samo kad površina adsorbensa poseduje polarne grupe sposobne da grade vodonične veze ili dipol-dipol interakcije sa molekulima adsorbata. Prema tome, uvođenje polarnih grupa u strukturu adsorbensa je način da se utiče na vrstu interakcija koje će adsorbens graditi sa datim adsorbatom i time se dalje utiče na kapacitet adsorpcije i selektivnost adsorpcionog procesa. Uvođenje funkcionalnih grupa u strukturu polimernih sorbentata može se ostvariti u samom procesu polimerizacije korišćenjem odgovarajućih funkcionalnih monomera ili naknadnom hemijskom modifikacijom polimernog prekursora [126].

2.6. ADSORPCIJA

Adsorpcija se javlja kada je čvrsta površina u kontaktu sa gasom ili tečnošću. Adsorpcija definiše se kao koncentrisanje materijala ili povećanje gustine fluida na graničnoj površini između faza. Supstanca koja se adsorbuje naziva se adsorbat, a supstanca na čijoj se površini odigrava adsorpcija naziva se adsorbens. Ako se adsorpcija ne dešava samo na granici faza, nego čestice adsorbata prodiru u unutrašnjost druge faze tada se ovaj proces naziva adsorpcija. Pošto je često nemoguće odrediti da li se radi o adsorpciji ili o adsorpciji upotrebljava se termin *sorpcija* [127].

U procesu adsorpcije uspostavlja se dinamička ravnoteža između adsorbovanog i neadsorbovanog dela gasne ili tečne faze. Ravnotežna adsorbovana količina adsorbata na datom adsorbensu je konstantna za datu temperaturu, pritisak i početnu koncentraciju adsorbata u gasnoj ili tečnoj fazi [127].

U slučaju adsorpcije iz rastvora na čvrstom adsorbensu, značajan uticaj na stepen i prirodu adsorpcije ima, s jedne strane, liofobni karakter rastvorka u odnosu na rastvarač i afinitet rastvorka prema čvrstom adsorbensu, s druge strane [128]. Ukoliko je

stepen rastvorljivosti rastvorka u određenom rastvaraču veći, rastvorak će se teže adsorbovati iz rastvora i obratno.

Priroda i jačina veze koja se uspostavlja između molekula ili jona adsorbata i površine adsorbensa zavisi od afiniteta rastvorka prema adsorbensu i u tom pogledu razlikuju se tri osnovna tipa adsorpcije: jonska izmena, fizisorpcija i hemisorpcija.

Jonska izmena je proces koncentrisanja jedne vrste jona na površini čvrste faze, usled elektrostatičkog privlačenja od strane suprotnog naelektrisanja na površini adsorbensa.

Fizisorpcija se javlja kao posledica delovanja Vandervalsovih sila. U slučaju fizisorpcije, adsorbovani molekul nije vezan za određeno mesto na površini adsorbensa, nego može da se kreće po njoj translatorskim kretanjem („idealna” adsorpcija).

U slučaju hemisorpcije dolazi do uspostavljanja hemijske veze između molekula, atoma ili jona adsorbata i adsorbensa. Ovako adsorbovani molekuli se ne mogu kretati po adsorpcionoj površini.

U većini slučajeva, adsorpcioni procesi predstavljaju kombinaciju više tipova adsorpcije.

Adsorpcioni eksperimenti omogućavaju da se odredi ravnotežni pH i ravnotežno vreme potrebno da se ostvari zadovoljavajuća adsorpcija. Ravnotežna koncentracija može se odrediti različitim tehnikama, pri čemu su spektroskopske i hromatografske najzastupljenije.

Količina adsorbovane supstance na adsorbensu (izražena u g ili mol adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa) u vremenu t označava se sa q_t i računa prema jednačini:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (5)$$

gde je: V - zapremina rastvora (dm^3), C_0 - početna koncentracija rastvora adsorbata (mg dm^{-3} ili mmol dm^{-3}), C_t -koncentracija rastvora adsorbata u trenutku t , m – masa adsorbensa (g).

2.6.1. Najčešće korišćeni modeli adsorpcionih izotermi

Pri konstantnoj temperaturi, između količine adsorbovane supstance i njene koncentracije u rastvoru postoje određene relacije poznate pod imenom adsorpcione izoterme. Postoji šest opštih tipova adsorpcionih izotermi (opisanih u poglavlju 2.4.1.2) za adsorpciju gasova na čvrstim adsorbensima [95, 96, 129, 130].

U slučaju hemisorpcije sreće sa samo tip I adsorpcione izoterme, dok se kod fizisorpcije sreću svih šest tipova adsorpcionih izotermi.

2.6.1.1. Langmirova adsorpciona izoterma

Langmir (Langmuir) [83, 131-133] je dao jednačinu koja opisuje idealizovan proces hemisorpcije gasa na uniformnoj površini, uz pretpostavku da na energiju adsorbovanih čestica ne utiču njihova međudejstva. Ovaj model se odnosi na monoslojnu adsorpciju. Pojava adsorpcije se sastoji iz dva procesa koji se istovremeno odigravaju: kondenzovanje molekula gasa iz gasovite faze na čvrstoj površini i isparavanje molekula gasa sa čvrste površine nazad u gasovitu fazu.

Ako se posmatra jedinica površine adsorbensa i ako je x deo površine pokriven molekulima gasa, tada je $(1-x)$ deo površine koji je slobodan. Za gasove, prema kinetičkoj teoriji gasnog stanja, broj sudara molekula gasa o čvrstu površinu proporcionalan je pritisku gasa p , pa je brzina kondenzacije gasa proporcionalna slobodnoj površini i pritisku gasa. Na osnovu toga se može napisati [132]:

$$\text{brzina adsorpcije} = k_1(1-x) \cdot p \quad (6)$$

gde je k_1 specifična konstanta za brzinu adsorpcije.

Ako se sa k_2 obeleži specifična konstanta brzine desorpcije molekula gasa s jedinice površine, kada je ona potpuno pokrivena molekulima gasa, tada će, kada je samo deo x od ukupne površine pokriven molekulima gasa, brzina desorpcije biti:

$$\text{brzina desorpcije} = k_2x \quad (7)$$

U stanju dinamičke ravnoteže izjednačene su brzine adsorpcije i desorpcije tako da važi jednakost:

$$k_1(1-x)p = k_2 x \quad (8)$$

Sređivanjem ove jednakosti dobija se:

$$x = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} \quad (9)$$

Uvodi se smena $b = k_1/k_2$, gde je b takozvani koeficijent adsorpcije. Pri dovoljno velikim pritiscima x se približava jedinici, a adsorbovana količina gasa približava se maksimalnoj adsorbovanoj zapremini V_{max} . Tada se x može zameniti sa V/V_{max} i jednačina 9 može da se napiše u obliku:

$$V = \frac{V_{max} b p}{1 + b p} \quad (10)$$

Za adsorpciju iz rastvora, V se može zameniti sa q_e (količina adsorbovane supstance po jedinici mase adsorbensa), V_{max} sa q_{max} (maksimalna količina adsorbovane supstance), veličina b sa K_L (Langmirova konstanta adsorpcije), a p sa C_e (ravnotežna koncentracija rastvorene supstance).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (11)$$

Ova jednačina može da se napiše u linearnom obliku:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (12)$$

Jednačina 12 predstavlja jednačinu prave u koordinatnom sistemu $C_e/q_e - C_e$. Koeficijent pravca, tj. nagib ove prave dat je vrednošću $1/q_{max}$.

Vrednost koeficijenta determinacije (R^2) koji se dobija kao podatak iz analize greške, služi za procenu koji izotermni model najbolje opisuje posmatrani proces adsorpcije. Ona izoterma koja daje najmanju grešku tj. ona u kojoj je R^2 najbliži jedinici, je najbolja za opisivanje posmatranog procesa adsorpcije.

2.6.1.2. Frojndlijeva adsorpciona izoterma

Frojndlich (Freundlich) je definisao adsorpcionu izotermu [134] koja predstavlja empirijsku jednačinu i odnosi se na tip I adsorpcionih izoterma. Ova izoterma podrazumeva višeslojnu adsorpciju uz postojanje interakcija između adsorbovanih molekula.

Za ovaj tip adsorpcione izoterme Frojndlich je našao da važi sledeća relacija:

$$\frac{y}{m} = kp^n \quad (13)$$

gde je: y – masa ili zapremina adsorbovanog gasa, m – masa adsorbensa, p – ravnotežni pritisak, a k i n ($n > 1$) specifične empirijske konstante koje zavise od prirode adsorbensa, adsorbovane supstance i temperature.

Ukoliko su vrednosti empirijske konstante n između 1 i 10 adsorpcioni sistem može uspešno da se opiše Frojndlichovom izotermom. Logaritmovanjem jednačine 13 dobija se izraz:

$$\log \frac{y}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log p \quad (14)$$

Količina adsorbovane supstance q_e definisana je jednačinom:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (15)$$

Kada se radi o adsorpciji supstance iz rastvora na čvrst adsorbens, umesto parcijalnog pritiska supstance, koristi se ravnotežna koncentracija supstance:

$$\log \frac{y}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (16)$$

U jednačini 16, $\frac{y}{m}$ može biti zamenjeno sa q_e ; tada jednačina 16 ima konačan oblik:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (17)$$

gde je: K_F - Frojndlihoa konstanta adsorpcije.

Jednačina 17 predstavlja jednačinu prave u koordinatnom sistemu $\log q_e - \log C_e$. Koeficijent pravca tj. nagib ove prave dat je vrednošću $1/n$, dok je vrednost $\log K_F$ data presekom prave sa ordinatnom osom. Pokazalo se da za veliki broj adsorpcionih sistema važi Frojndlihoa adsorpciona izoterma [134].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. MATERIJALI

Korišćeni bentonit je glina bogata smektitom iz ležišta bentonita u okviru rudnika mrkog uglja „Bogovina“. Uzorak bentonita je pripreman sušenjem na 60 °C. Nakon sušenja bentonit je tokom dva sata mleven u kugličnom mlinu. Metodom sejanja kroz standardna sita izdvojena je frakcija bentonita manja od 74 µm. Rendgenostrukturalnom analizom utvrđeno je prisustvo smektita kao dominantnog minerala. Kao prateći minerali identifikovani su kvarc (kristalni SiO₂), kalcit (CaCO₃), ilit i feldspat. Takođe, je utvrđeno i prisustvo amornog SiO₂ [87]. Ovako izdvojena frakcija bentonita je označena kao S₀ i korišćena je kao polazni uzorak za dobijanje kiselo-modifikovanog bentonita. Oznaka S potiče od toga što je smektit dominantno prisutan (>80 %) u korišćenom bentonitu.

Glicidimetakrilat, GMA (Merck) i etilenglikoldimetakrilat, EGDMA (Fluka) korišćeni su kao monomeri u sintezi umreženog makroporoznog kopolimera i njegovog kompozita. Inertnu komponentu činili su cikloheksanol (Merck) i tetradekanol (Merck). Kao stabilizator emulzije korišćen je polivinilpirolidon, PVP (trgovački naziv Kollidon 90, molarne mase M_w= 1×10⁶ g mol⁻¹, BASF). Kao inicijator je korišćen azobisisobutironitril, AIBN (Merck). Inicijator je prečišćen rekristalizacijom, tako što je 8 g inicijatora rastvoreno u erlenmajeru, u 100 cm³ metanola, pri temperaturi ne višoj od 50 °C. Dobijeni rastvor je proceden kroz levak za ceđenje na toplo. Iz rastvora je pri hlađenju kristalisao prečišćen AIBN. Sve ostale hemikalije korišćene u sintezi kopolimera i kompozita su bile p.a. čistoće i korišćene su bez daljeg prečišćavanja.

Za ispiranje inertne komponente iz sintetisanih kopolimera i kompozita korišćen je tehnički etanol.

Makroporozni kopolimer i kompozit su funkcionalizovani dietilentriaminom, deta (Merck) u toluenu kao rastvaraču.

U sorpcionim eksperimentima korišćeni su 4-nitrofenol, 4NP (Ciba), 2-nitrofenol, 2NP (Alfa Aesar) i 2-hlor 4-nitrofenol, 2Cl4NP (Alfa Aesar).

Svi derivati fenola bili su p.a. čistoće i korišćeni su bez daljeg prečišćavanja.

Strukturne formule monomera, inicijatora i dietlentriamina su date u tabeli 2, dok su derivati fenola dati u tabeli 3.

Tabela 2. Strukturne formule jedinjenja korišćenih za sintezu i funkcionalizovanje uzoraka kopolimera i kompozita

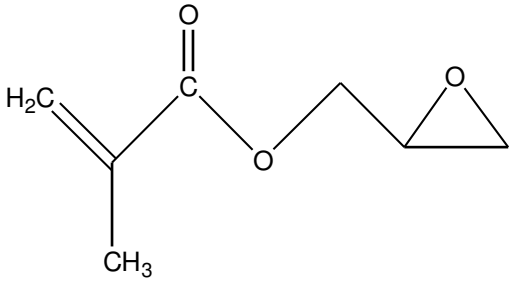
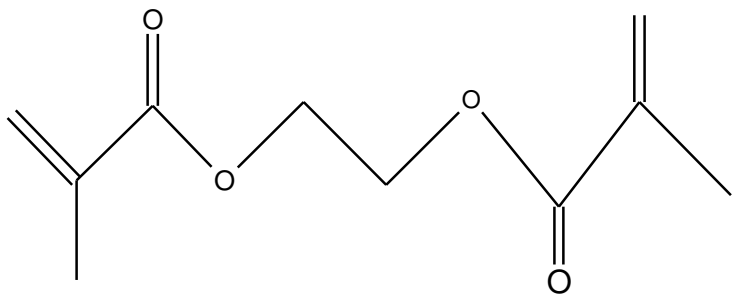
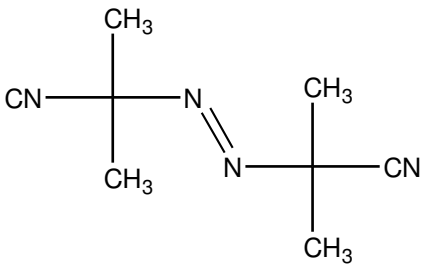
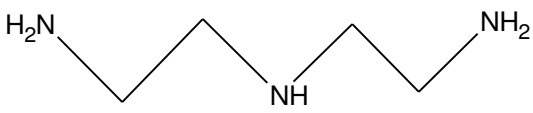
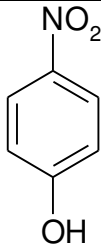
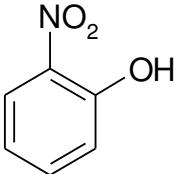
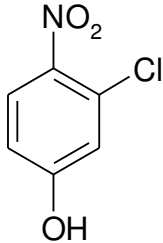
Jedinjenje	Strukturna formula
GMA	
EGDMA	
AIBN	
DETA	

Tabela 3. Strukturne formule derivata fenola korišćenih u sorpcionim eksperimentima

Jedinjenje	Strukturna formula
4NP	
2NP	
2Cl4NP	

3.2. SINTEZA MAKROPOROZNOG KOPOLIMERA

Makroporozni poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilat) dobijen je suspenzionom polimerizacijom preko slobodnih radikala u prisustvu inertne komponente. Inertnu komponentu je činila smeša 80 mas% cikloheksanola i 20 mas% tetradekanola. Za reakciju kopolimerizacije korišćen je dvogrli stakleni balon zapremine 500 cm³ opremljen teflonskom, mehaničkom mešalicom i povratnim hladnjakom. Brzina mešanja bila je 300 o min⁻¹. Zagrevanje se vršilo pomoću uljanog kupatila. U balon je prvo uneta vodena faza koju je činilo 240 cm³ vodenog rastvora polivinilpirolidona (1 mas% PVP u vodi). Nakon toga je uvedena organska faza koju su činile: monomerna smeša (20,8 g monomera GMA i 13,8 g umreživača EGDMA), inertna komponenta (36,3 g cikloheksanola i 9,1 g tetradekanola) i inicijator AIBN (0,35 g). Inertna komponenta pripremljena je mešanjem cikloheksanola i tetradekanola

na magnetnoj mešalici tokom 2 sata. Zapreminski odnos vodene i organske faze bio je 3:1, a maseni odnos inertne komponente i monomerne smeše je bio 1,31. Reakcija kopolimerizacije je započeta na $(70,0 \pm 0,2)$ °C, a nakon dva sata je temperatura povišena na $(80,0 \pm 0,2)$ °C i na toj temperaturi je reakcija vođena 6 sati [14, 39].

Makroporozni kopolimer je po završetku sinteze presut iz balona u čašu, dekantovanjem odvojen od vodene faze, a zatim ispran destilovanom vodom i etalomom. Kopolimer je stajao 12 sati u etanolu, nakon čega je ponovo dekantovan i osušen u vakuum sušnici do konstantne mase, na temperaturi od 40 °C. Osušeni kopolimer je zatim prosejan kroz sita prečnika 0,15; 0,30 i 0,63 mm i odvojene su odgovarajuće frakcije. Za uklanjanje inertne komponente iz sintetisanog kopolimera korišćena je ekstrakcija sa etanolom u Soksletovom (Soxhlet) aparatu u trajanju od 24 časa. Dobijeni kopolimer je označen sa CP [14, 39].

3.3. MODIFIKACIJA BENTONITA KISELINOM

Modifikacija polaznog uzorka bentonita, S_0 kiselinom, izvedena je u staklenom balonu sa mešalicom sa regulatorom broja obrtaja i povratnim hladnjakom. Reakcija je vođena na temperaturi od 90 °C i atmosferskom pritisku, tokom 2 sata. Modifikacija je vršena pomoću 3M HCl. Maseni odnos rastvora kiseline i bentonita bio je 4:1. Nakon modifikacije, suspenzija je filtrirana pod vakuumom, uz ispiranje filtracione pogače toplom destilovanom vodom do pH vrednosti između 3,5 i 4, odnosno do negativne reakcije na Cl^- jone (testirano pomoću $AgNO_3$). Dobijeni uzorak je nakon toga sušen na 110 °C do konstantne mase i prosejan kroz sito od 74 μm i označen sa S_A [39, 75].

3.4. SINTEZA MAKROPOROZNOG KOMPOZITA

Za sintezu kompozita kopolimera i bentonita korišćena je receptura kao za sintezu makroporoznog kopolimera poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata), pri čemu je u reakcionu smešu dodato 10 mas% (3,5 g) kiselo-modifikovanog bentonita.

U 60 cm³ destilovane vode dodato je 3,5 g S_A i ostavljeno je da se tokom 24 h meša na magnetnoj mešalici. Vodena faza je pripremana tako što je u čašu u koju je sipano 2,4 g PVP-a dodato 180 cm³ destilovane vode, poklopljeno je sahatnim staklom, zagrejano do 50-60 °C uz mešanje na magnetnoj mešalici do potpunog rastvaranja i ostavljeno da se meša tokom 30 min. Organska faza se sastojala od monomerne smeše (20,8 g GMA i 13,8 g EGDMA), inertne komponente (36,3 g cikloheksanola i 9,1 g tetradekanola) i inicijatora AIBN (0,35 g) [39].

U dvogrli stakleni balon zapremine 500 cm³ opremljen teflonskom, mehaničkom mešalicom i povratnim hladnjakom uneta je prvo suspenzija bentonita u vodi, nakon čega je uvedena vodena faza, kojom je prethodno ispran erlenmajer u kome se nalazila suspenzija bentonita, radi njegovog kvantitativnog prenošenja. Zatim je uneta smeša monomera, inertna komponenta i inicijator [39].

Ostali koraci sinteze i prečišćavanja i izdvajanja frakcija bili su identični kao kod sinteze kopolimera. Sintetisani kompozit je označen sa CP-S_A.

3.5. FUNKCIONALIZOVANJE KOPOLIMERA I KOMPOZITA REAKCIJOM SA DIETILENTRIAMINOM

Za reakciju funkcionalizacije dietilentriaminom (deta) korištena je frakcija CP i CP-S_A veličine čestica između 0,15 i 0,30 mm. U prethodnim istraživanjima [46] utvrđeno je da ova frakcija pokazuje najbolja teksturalna i adsorpciona svojstva. Reakciona smeša se sastojala od 7,2 g kopolimera ili kompozita, 31,4 g deta i 250 cm³ toluena. Nakon što je smeša prenetu u reakcioni balon ostavljena je na sobnoj temperaturi tokom 24 sata, a zatim zagrevana na 80 °C tokom 6 sati, uz mešanje. Funkcionalizovani uzorci su filtrirani, isprani etanolom i sušeni u vakuum sušnici na temperaturi 40 °C do konstantne mase [46]. Dobijeni funkcionalizovani kopolimer označen je sa CP-deta, a kompozit sa CP-S_A-deta.

3.6. METODE KARAKTERIZACIJE

3.6.1. Hemijska analiza

Elementarnom analizom, odnosno mikroanalizom poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) i nanokompozita, kao i funkcionalizovanih uzoraka, određen je maseni udeo C, H i N korišćenjem uređaja Vario EL III device (GmbH Hanau, Nemačka). Eksperimentalno dobijeni rezultati su upoređivani sa teorijski izračunatim vrednostima.

Metodom indukciono spregnute plazme (ICP-OES) korišćenjem uređaja Thermo Scientific iCPA 6500 Duo ICP Spectrometer, određeno je prisustvo neorganske komponente u nanokompozitu. Takođe je određen sadržaj elemenata koji su najzastupljeniji u bentonitu: Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg i K. Uzorci su pre analize pripremani u mikrotalasnom digestoru (ETHOS1, Advanced Microwave Digestion System).

3.6.2. Infracrvena spektroskopija

FTIR spektri sintetisanih i funkcionalizovanih uzoraka su snimani na spektrofotometru Thermo Nicolet 6700 FT-IR u spektralnoj oblasti 4000-400 cm^{-1} . Korišćene su dve tehnike: ATR (attenuated total reflectance) i snimanje uzorka u obliku KBr tablete. Tablete su pripremane mešanjem i presovanjem 2 mg uzorka i 200 mg KBr.

3.6.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Morfologija uzoraka kopolimera poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) i nanokompozita je proučavana pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa JSM-6610LV. Svi uzorci su prethodno naparavani zlatom u LEICA EM SCD005 naparivaču na sniženom pritisku.

3.6.4. Transmisiona elektronska mikroskopija

Uzorci CP-S_A su snimani na Philips CM 10 transmisionom elektronskom mikroskopu koji radi sa ubrzavajućim naponom od 100 kV. Uzorci su pripremani fiksiranjem u epoksi smoli (Epofix, Electron Microscopy Sciences) i umreženi tokom noći na 40 °C. Nakon toga su uzorci mikrotomirani, na sobnoj temperaturi, na ultratanke sekcije (80 nm) pomoću Leica Ultracut UCT-ultramikrotom-a sa dijamantskim nožem. Slike uzoraka su snimane Gatan slow-scan CCD kamerom [135].

Pripremu i snimanje na TEM-u radila je koleginica Ivana Vuković sa Univerziteta u Groningenu, Zernike Institut za savremene materijale, Departman za polimernu hemiju [135].

3.6.5. Određivanje sadržaja dostupnih amino grupa

Za određivanje sadržaja dostupnih amino grupa korišćena je standardna titraciona metoda [136]. U ovom postupku je 100 mg CP-deta, odnosno CP-S_A-deta dovedeno u kontakt sa 20 cm³ 0,1 M rastvora HCl tokom 2 sata. Nakon filtracije je uzet 1 cm³ filtrata i razblažen na 10 cm³. Sadržaj kiseline u rastvoru određen je titracijom pomoću 0,01M rastvora NaOH u prisustvu fenolftaleina kao indikatora.

3.6.6. Određivanje stvarne gustine pomoću piknometra

Stvarna gustina svih uzoraka je određena standardnom piknometarskom metodom, gde je kao piknometarska tečnost korišćen benzen. Stvarna gustina izračunava se pomoću jednačine:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)\delta}{(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)} \quad (18)$$

gde su:

m_1 - masa praznog piknometra

m_2 - masa piknometra sa uzorkom

m_3 - masa piknometra ispunjenog benzenom

m_4 - masa piknometra sa uzorkom i benzenom

δ - gustina benzena

Gustina benzena zavisi od temperature i za izračunavanje je korišćena tablična vrednost za temperaturu na kojoj je merenje vršeno.

3.6.7. Određivanje teksturalnih svojstava kopolimera i kompozita

Za analizu teksturalnih svojstava ispitivanih uzoraka korišćene su dve komplementarne metode: živina porozimetrija i niskotemperaturna fizisorpcija azota. Živina porozimetrija omogućava određivanje pora iz oblasti makropora i većih mezopora, dok fizisorpcija azota omogućava detekciju mikro i mezopora [97].

3.6.7.1. Živina porozimetrija

Određivanje ukupne zapremine pora kao i raspodele zapremine pora po prečnicima pora izvedeno je na živinom porozimetru firme CARLO ERBA 2000. Radni pritisak od 0,1-200 MPa omogućava određivanje prečnika pora u intervalu od 15000 do 7,5 nm (u skladu sa jednačinom 1). Priprema uzoraka (desorpcija gasova i organskih supstanci niske molekulske mase sa površine) rađena je na sobnoj temperaturi i pritisku od 0,5 Pa pomoću makroporozne jedinice – Macropores unit 120, Carlo Erba. Za analizu teksturalnih svojstava i određivanje veličina kao što su specifična površina

(S_{Hg}), ukupna zapremina pora (V_p), poroznost (P) i maksimalan prečnik pora (d_{max}) korišćen je softver Milestone 200.

3.6.7.2. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Teksturalna analiza uzoraka bentonita, kopolimera i kompozita urađena je i na osnovu snimljenih adsorpciono–desorpcionih izoterma azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, korišćenjem sorptomata marke Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan. Pre snimanja izoterma, svi uzorci su degazirani na pritisku od oko 10^{-3} Pa , tokom 5 časova, na temperaturi od $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Za obradu podataka iz adsorpciono–desorpcionih izoterma korišćen je softver Win ADP i određeni su sledeći parametri porozne strukture: zapremina monosloja (V_m), specifična površina uzoraka (S_{BET}) (izračunata BET metodom) [96, 129, 130, 137], ukupna zapremina pora ($V_{0,98}$) (računata prema Gurvičovoj (Gurvitch) metodi za $p/p_0 = 0,98$ [97, 130, 137], zapremina mezopora (V_{mezo}) (prema metodi Beret, Džojner, Halenda (Barrett, Joyner, Halenda)) [39].

3.6.8. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) je određena korišćenjem ravnotežne šaržne tehnike [138]. Suspenzije uzoraka (50 mg uzorka u 20 cm^3 , $0,01\text{M}$ rastvora NaCl) su mućkane u violama tokom 24 sata. Početne pH vrednosti (pH_i) su podešene u pH opsegu od 2 do 11, dodavanjem malih količina $0,1\text{M}$ rastvora HCl ili NaOH . Nakon 24 h ponovo je merena pH vrednost suspenzije i dobijena vrednost je obeležena sa pH_f . Tačka nultog naelektrisanja određena je kao pH vrednost koja odgovara platou grafika $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$.

3.7. SORPCIONA ISPITIVANJA

Sorpcioni eksperimenti su se sastojali iz dva dela. Prvi deo je obuhvatio ispitivanje CP-deta i CP-S_A-deta kao sorbenasa za 4-nitrofenol i komparativnu analizu njihove sorpcione efikasnosti. Kako funkcionalizovani kopolimer, nije prethodno ispitivan kao sorbens za derivate fenola, svi početni uslovi (masa sorbensa, temperatura, vremena uzorkovanja) u sorpcionim eksperimentima, u kojima se porede funkcionalizovani kompozit i funkcionalizovani kopolimer, su izabrani na osnovu

ranih sorpcionih ispitivanja kopolimera sa drugim sorbatima [14,15]. Svi eksperimenti su rađeni u vodenom rastvoru, u šaržnom sistemu, u reaktoru temperiranom pomoću Julabo F25 termostata. Mešanje je ostvareno korišćenjem magnetne mešalice (500 o min⁻¹). U svim eksperimentima je korišćena ista masa sorbena (25 mg) i ista zapremina rastvora (50 cm³). Eksperimenti su rađeni na temperaturi od 25 °C. Alikvoti su uzimani u pravilnim vremenskim intervalima. Nakon toga su centrifugirani u centrifugi Hettich EBA-21 pri 17000 o min⁻¹ tokom 6 min u cilju odvajanja sorbena od disperzije. Merena je adsorbansa supernatanta. Za snimanje apsorpcionih spektara korišćen je aparat Thermo Electron Nicolet Evolution 500 UV-Vis koji je povezan sa računarom i ima softver kojim je omogućeno neposredno praćenje promene apsorbanse sa talasnom dužinom, akvizicija, čuvanje i obrada rezultata merenja.

Ispitan je uticaj pH rastvora, vremena kontakta i početne koncentracije rastvora 4NP na efikasnost sorpcije 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta. pH rastvora je merena pomoću pH-metra "Jenway" 3320. Za ispitivanje uticaja pH na sorpciju 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta, rađeni su eksperimenti u opsegu pH od 2 do 10. Za ispitivanje uticaja početne koncentracije rastvora 4NP, uzimane su vrednosti početnih koncentracija od 0,5×10⁻⁴ do 2×10⁻⁴ mol dm⁻³. Vreme kontakta bilo je 180 min.

Drugi deo sorpcionih eksperimenata obuhvatio je ispitivanje parametara sorpcije: tipa mešanja, mase sorbena i temperature na sorpciju 4NP na CP-S_A-deta. Takođe je ispitan uticaj pH rastvora, vremena kontakta i početne koncentracije rastvora na efikasnost sorpcije 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta, da bi se na kraju izvršila poređenja sorpcione efikasnosti CP-S_A-deta za sva tri derivata fenola: 4NP, 2NP i 2Cl4NP.

Koncentracije svih rastvora određene su na osnovu apsorpcionih spektara korišćenjem Thermo Electron Nicolet Evolution 500 UV-VIS.

Pri određivanju uticaja tipa mešanja na sorpciju 4NP na CP-S_A-deta rađena su tri eksperimenta na 25 °C tokom 180 min: u temperiranom reaktoru sa i bez mešanja (reaktor korišćen u prvom delu sorpcionih eksperimenata) i u temperiranoj mućkalici (Memmert WNE 14 i SV 1422). Masa sorbena (m_{sorb}) je bila 25 mg.

U eksperimentima gde se pratio uticaj mase sorbena na efikasnost sorpcije, masa sorbena je varirana u opsegu od 5 do 65 mg pri temperaturi 25 °C tokom 180 min u temperiranoj mućkalici. Uticaj temperature na sorpciju 4NP je proučavan na

temperaturama 25, 40, 50 i 60 °C, u temperiranoj mućkalici tokom 180 min. Masa sorbensa je bila 25 mg.

Eksperimenti, koji su se odnosili na sorpciju 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta, obuhvatili su ispitivanje uticaja pH rastvora, vremena kontakta i početne koncentracije rastvora na efikasnost sorpcije. Svi eksperimenti su izvedeni u temperiranoj mućkalici tokom 180 min na 25 °C i $m_{\text{sorb}} = 25$ mg. Uticaj početne pH na sorpciju 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta određen je u opsegu pH od 2 do 11.

Zbog promenljivog intenziteta i položaja pikova 4NP, 2NP i 2Cl4NP na 227, 399 i 417 nm redom, pri različitim pH, u svim eksperimentima je neposredno pre snimanja spektra na UV-VIS-u, dodavana ista količina ($0,06 \text{ cm}^3$) 2M rastvora NaOH, kako bi se obezbedilo da je pre snimanja pH ≈ 11 . Podešavanje pH je bilo neophodno zato što se tokom procesa sorpcije pH rastvora menja, a time i položaj maksimuma posmatranih pikova.

Količina sorbovanih derivata fenola je računata pomoću jednačine 5.

Koncentracije derivata fenola u industrijskim otpadnim vodama obično se izražavaju preko ukupne koncentracije fenola. Zbog toga se korišćene eksperimentalne vrednosti početnih koncentracija derivata fenola mogu samo okvirno uporediti sa koncentracijama u realnim otpadnim vodama. Neki od primera za ukupne koncentracije fenola u otpadnim vodama različitih hemijskih industrija su sledeći: proizvodnja fenolnih smola $\approx 400 \text{ mg dm}^{-3}$, rafinerije $< 50 \text{ mg dm}^{-3}$, proizvodnja naftalenske kiseline $\approx 12 \text{ mg dm}^{-3}$, suva destilacija škrljaca $\approx 200 \text{ mg dm}^{-3}$ [7, 108, 139]. Početne koncentracije derivata fenola u eksperimentima se kreću od $0,5 \times 10^{-4}$ do $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (7 do 52 mg dm^{-3}) što je u skladu sa koncentracijama u industrijskim otpadnim vodama.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. MOGUĆNOST UGRADNJE BENTONITA U UMREŽENI KOPOLIMER

Na osnovu prethodnih višegodišnjih istraživanja iz oblasti sinteze i karakterizacije makroporoznih kopolimera [14, 31, 46, 140] odabrano je da se sva ispitivanja u ovom radu izvode polazeći od makroporoznog kopolimera poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) definisanog sastava i porozne strukture. U prethodnim ispitivanjima sintetisani su kompoziti ovog kopolimera i nemodifikovanog – sirovog bentonita (S_0), kao i kompoziti sa kiselo-modifikovanim bentonitom (S_A) [39]. Pokazalo se da se pri sintezi kompozita poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) sa sirovim bentonitom dobija materijal lošijih teksturalnih svojstava u odnosu na čist kopolimer. Osim toga čestice kompozita sa S_0 nisu bile sfernog, već nepravilnog elipsoidnog oblika sa prečnicima u opsegu 2,7 – 8,2 mm. S druge strane, čestice kompozita sa S_A su, kao i čestice kopolimera, bile pravilnog sfernog oblika i sitnije u odnosu na kompozit sa S_0 [39]. Granule kopolimera i kompozita sa S_A su dominantno manje od 0,63 mm (93,1 % čestica kopolimera i 94,3 % čestica kompozita sa S_A su bile manje od 0,63 mm). Kod kompozita sa S_A zadržava se željena raspodela veličina čestica sa dominantnom frakcijom od 0,15 do 0,30 mm kao i kod čistog kopolimera [39]. Termičkim razaranjem je određen udeo neorganske komponente u kompozitima sa S_0 i S_A i pokazalo se da se kiselo-modifikovani bentonit skoro dvostruko više ugrađuje (6,5 %) u polimernu matricu u odnosu na sirovi bentonit (3,3 %) [39,141].

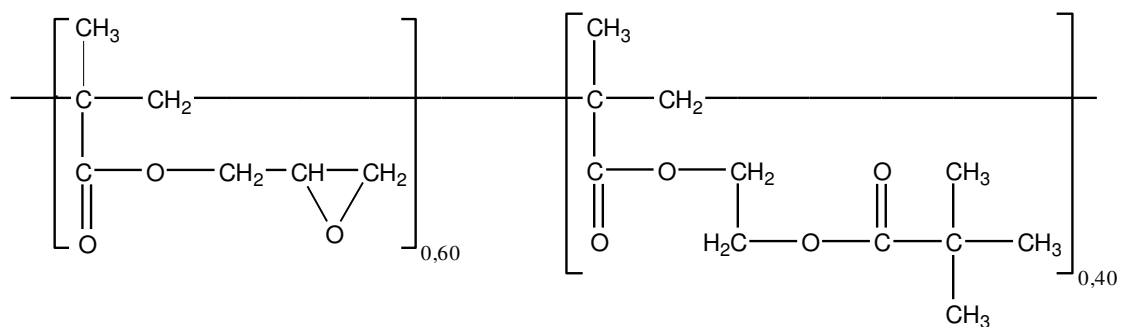
Sve ovo ukazuje na činjenicu da se ugradnjom S_0 u kopolimernu matricu dobija kompozit (CP- S_0) čija su svojstva lošija od svojstava samog kopolimera, dok se u slučaju kiselo-modifikovanog bentonita dobija kompozit (CP- S_A) koji zadržava sve karakteristike kopolimera u pogledu oblika čestica, njihove veličine i raspodele veličina.

Pored toga, teksturalna analiza je pokazala da su kod CP- S_A prečnici pora pomereni ka manjim vrednostima, tako da se kod ovog kompozita pored makropora javlja i značajan udeo mezopora (<50 nm), što nije slučaj sa CP- S_0 , koji je kao i kopolimer dominantno makroporozan. Pojava mezopora kod kompozita sa S_A

uslovljava značajno povećanje specifične površine pora S_{BET} i ukupne zapremine u odnosu na kopolimer i kompozit sa sirovim bentonitom [141].

4.2. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOPOLIMERA I NANO-KOMPOZITA SA KISELO-MODIFIKOVANIM BENTONITOM

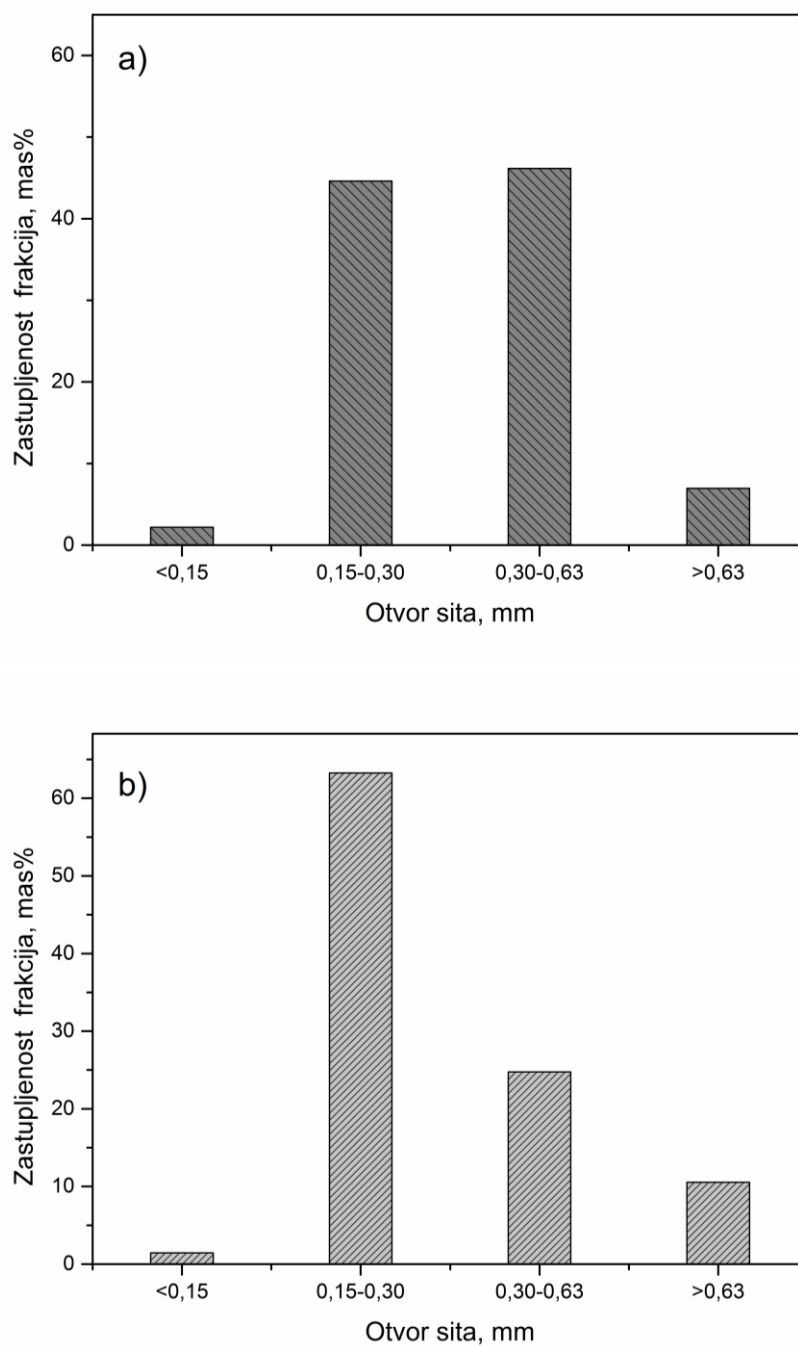
Na osnovu prethodnih istraživanja [14, 39], izabran je uzorak makroporoznog kopolimera poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata), CP koji je sintetisan suspenzionom kopolimerizacijom preko slobodnih radikala monovinilnog monomera GMA i divinilnog monomera (umreživača) EGDMA u prisustvu inertne komponente. Inertnu komponentu je činila smeša 80 mas% cikloheksanola i 20 mas% tetradekanola. Maseni odnos monomera i umreživača u reakcionoj smeši iznosio je $\omega(\text{GMA}):\omega(\text{EGDMA}) = 60:40$. Ovaj odnos je izabran na osnovu prethodnih ispitivanja [14]. Postupak sinteze CP opisan je u eksperimentalnom delu (poglavlje 3.2.). Struktura CP prikazana je na slici 6.



Slika 6. Šematski prikaz strukture sintetisanog umreženog poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata)

Za sintezu nanokompozita poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) i bentonita korišćen je S_A [39]. Sinteza i uslovi sinteze nanokompozita prikazani u poglavlju 3.4.

Nakon sinteze, kopolimer i nanokompozit su prosejani kroz sita prečnika 0,15; 0,30 i 0,63 mm. Raspodela veličine čestica prikazana je histogramima na slici 7 [39].



Slika 7. Histogrami zastupljenosti frakcija veličine čestica: a) CP i b) CP-S_A

U prethodnim istraživanjima, sinteza kopolimera je optimizovana tako da se kao glavna frakcija dobije ona sa prečnicima između 0,15 i 0,30 mm [14]. Ugrađivanjem S_A kao punioca u kopolimer dodatno se povećava udeo ove frakcije sa ≈ 45 mas% na ≈ 65 mas%, što je značajno s obzirom da je potvrđeno da su sferne čestice kopolimera u

ovom opsegu prečnika najpogodnije za primenu u sorpcionim procesima [15, 24, 30, 142, 143]. Zbog toga je samo ova frakcija kopolimera i nanokompozita korišćena u daljim istraživanjima.

4.2.1. Hemijska analiza nefunkcionalizovanih kopolimera i kompozita

Eksperimentalno dobijeni rezultati elementarne analize sintetisanih uzoraka su upoređeni sa teorijski izračunatim vrednostima na osnovu strukture poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) (slika 6) i teorijskog udela bentonita u nanokompozitu. Dobijene vrednosti za CP i CP-S_A su prikazane u tabeli 4 [39, 141].

Tabela 4. Organski sadržaj u uzorcima CP i CP-S_A [39,134]

UZORAK	EKSPERIMENTALNI		TEORIJSKI	
	PODACI		PODACI	
	% C	% H	% C	% H
CP	57,91	7,96	59,85	7,06
CP-S _A	56,08	6,86	53,87	6,35

Dobijeni eksperimentalni podaci za CP slažu se sa teorijski izračunatim vrednostima i razlike su u okviru granica za suspenzionu kopolimerizaciju [144]. Teorijski sadržaj C i H za kompozit računat je za teorijski ugrađen sadržaj bentonita od 10%.

Hemijskom analizom primenom ICP metode i termičkim razaranjem je određen udeo neorganske komponente u kompozitu, koji potiče od S_A. Prilikom termičkog razaranja potvrđeno je da kopolimer ne sadrži mineralni ostatak. Sadržaj oksida metala u ispitivanom uzorku kompozita prikazan je u tabeli 5.

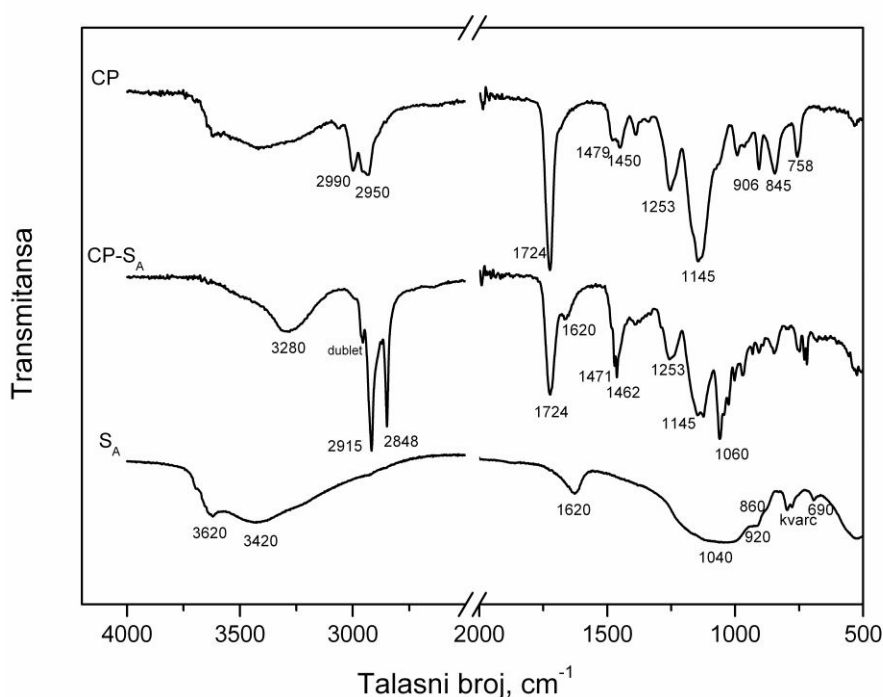
Tabela 5. Neorganski sadržaj u CP-S_A [39]

UZORAK	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Σ MgO, CaO, NaO, K ₂ O	Ukupno (mas%)
CP-S _A	4,66	1,13	0,46	0,25	6,5

Rezultati hemijske analize pokazuju da je ugrađeno 6,5 mas% oksida metala u polimernu strukturu. Pošto tih 6,5 mas% potiču od bentonita može se preračunati teorijski sadržaj C i H za kompozit u koji je ugrađeno 6,5 mas% bentonita. Dobija se 55,96 mas% ugljenika i 6,60 mas% vodonika, što je bliže eksperimentalno određenim vrednostima od vrednosti dobijenih za teorijskih 10 mas% bentonita u kompozitu.

4.2.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrveni (IC) spektri za kopolimer CP, nanokompozit CP-S_A i kiselo-modifikovani bentonit S_A prikazani su na slici 8 [141].



Slika 8. IC spektri ispitivanih uzoraka S_A, CP i CP-S_A

Karakteristične trake u IC spektru S_A potiču od smektita i manjim delom kvarca. Široka traka na 799 cm^{-1} sa prevojnou tačkom u blizini 777 cm^{-1} može se pripisati kvarcu [145, 146]. Trake koje potiču od smektita su: $\approx 3620\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{OH})\text{ Al}^{3+}$, Mg^{2+} , Fe^{3+} ; $\approx 1040\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Si-O-Si})$; $\approx 920\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{OH})\text{ Al-O-Al}$; $\approx 860\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{OH})\text{ Al-O-Fe}$ i $\approx 690\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{Si-O-Si})$ [87, 147-149]. Trake koje potiču od adsorbovane vode u međulamelarnom prostoru smektita su: $\approx 3420\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{HOH})$ i $\approx 1620\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{HOH})$ [87].

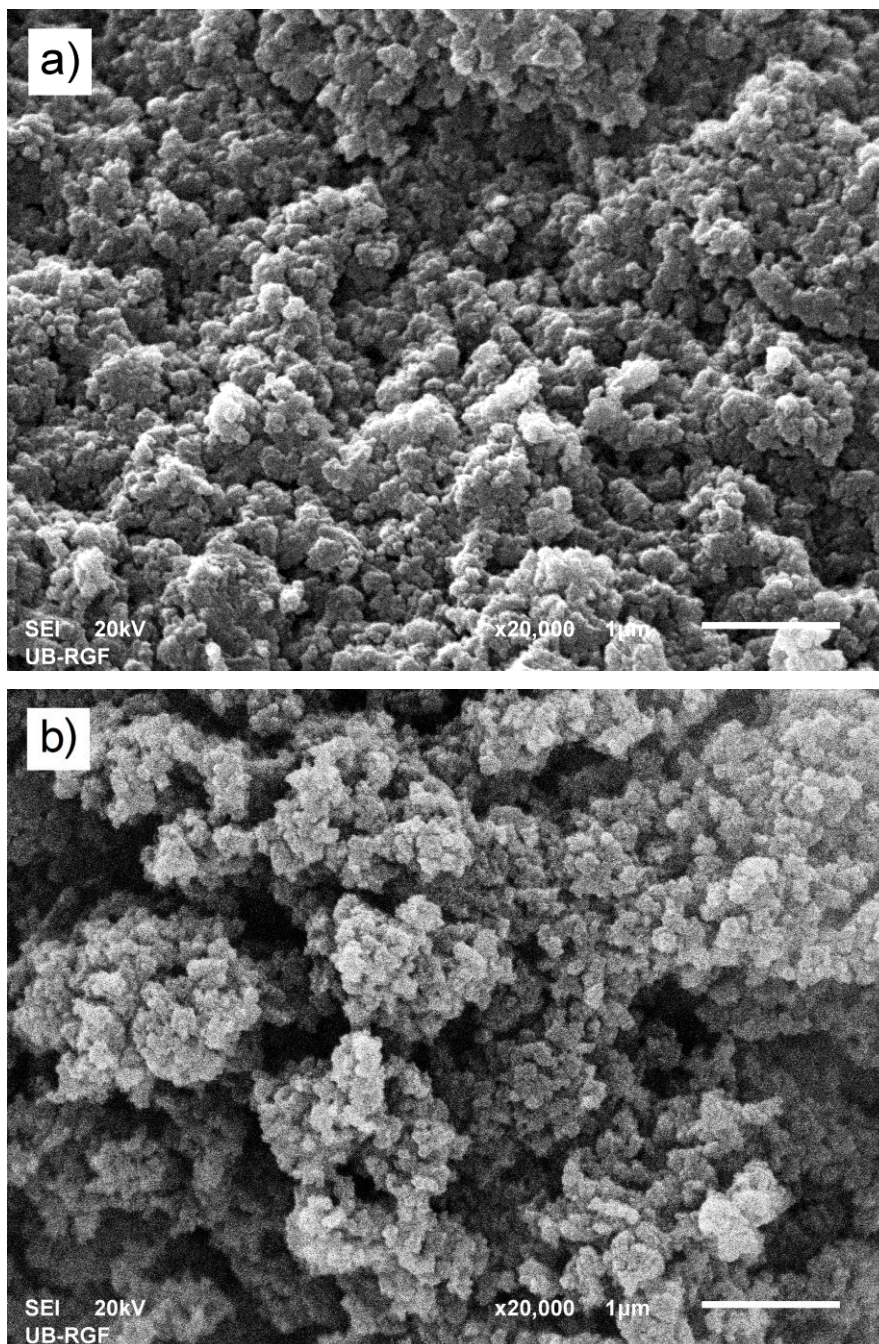
U kompozitu je neorganski deo prisutan u vrlo malom udelu u poređenju sa kopolimernom matricom. Uticaj neorganskog dela na promene u kopolimernoj strukturi praćen je identifikovanjem novih traka u IC spektru nanokompozita u odnosu na IC spektar kopolimera. U IC spektru kopolimera uočene su karakteristične trake koje se pripisuju: vibracijama epoksidnog prstena $\delta(\text{C-O-C})$ na 906 , 845 i 758 cm^{-1} ; vibracijama estarske grupe, $\nu(\text{C-O})$ na 1253 i 1145 cm^{-1} i $\nu(\text{C=O})$ na 1724 cm^{-1} i vibracijama metilenske grupe, $\delta(\text{CH})$ na 1479 cm^{-1} i 1450 cm^{-1} i $\nu(\text{CH})$ na 2990 i $\approx 2950\text{ cm}^{-1}$ [29, 150].

Sve trake prisutne u IC spektru kopolimera su identifikovane u IC spektru nanokompozita. Trake se donekle razlikuju u pogledu relativnog intenziteta i oblika. Najizraženija promena se uočava kod traka koje potiču od CH vibracija. Trake koje odgovaraju vibracijama savijanja su nešto jačeg intenziteta, oštrije i pomerene na 1471 i 1462 cm^{-1} . Vibracija rastezanja $\nu(\text{CH})$ na 2990 cm^{-1} se smanjuje, dok se široka traka na 2950 cm^{-1} , prisutna i u IC spektru kopolimera, transformiše u dublet na 2964 i 2954 cm^{-1} kod nanokompozita. U spektru nanokompozita se pojavljuju nove oštre trake na 2915 i 2848 cm^{-1} koje predstavljaju vibracije rastezanja metilenskih grupa.

Kod nanokompozita se takođe uočava široka traka oko 3300 cm^{-1} koja potiče od $\nu(\text{OH})$ vibracija. Traka $\delta(\text{OH})$ koja se javlja u spektru kiselomodifikovanog bentonita, pojavljuje se kao široka traka u IC spektru nanokompozita. Triplet u opsegu $1060\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$, sa najistaknutijim pikom na 1060 cm^{-1} , može se pripisati Si-O-Si vibracijama rastezanja. Sve nove trake u IC spektru nanokompozita u odnosu na spektar kopolimera, mogu se pripisati prisustvu bentonita. U spektru nanokompozita, u opsegu od 950 do 650 cm^{-1} , dolazi do preklapanja traka koje potiču od kopolimera sa trakama koje potiču od bentonita tako da nije moguće nedvosmisleno tvrditi da li postoje nove trake koje potiču od neorganske faze [141].

4.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Poprečni presek čestica sintetisanih uzoraka CP i CP-S_A je posmatran pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Mikrofotografije uzoraka snimljene pri uveličanju ($\times 20000$) su prikazane na slici 9.



Slika 9. SEM mikrofotografije poprečnog preseka čestica uzoraka:

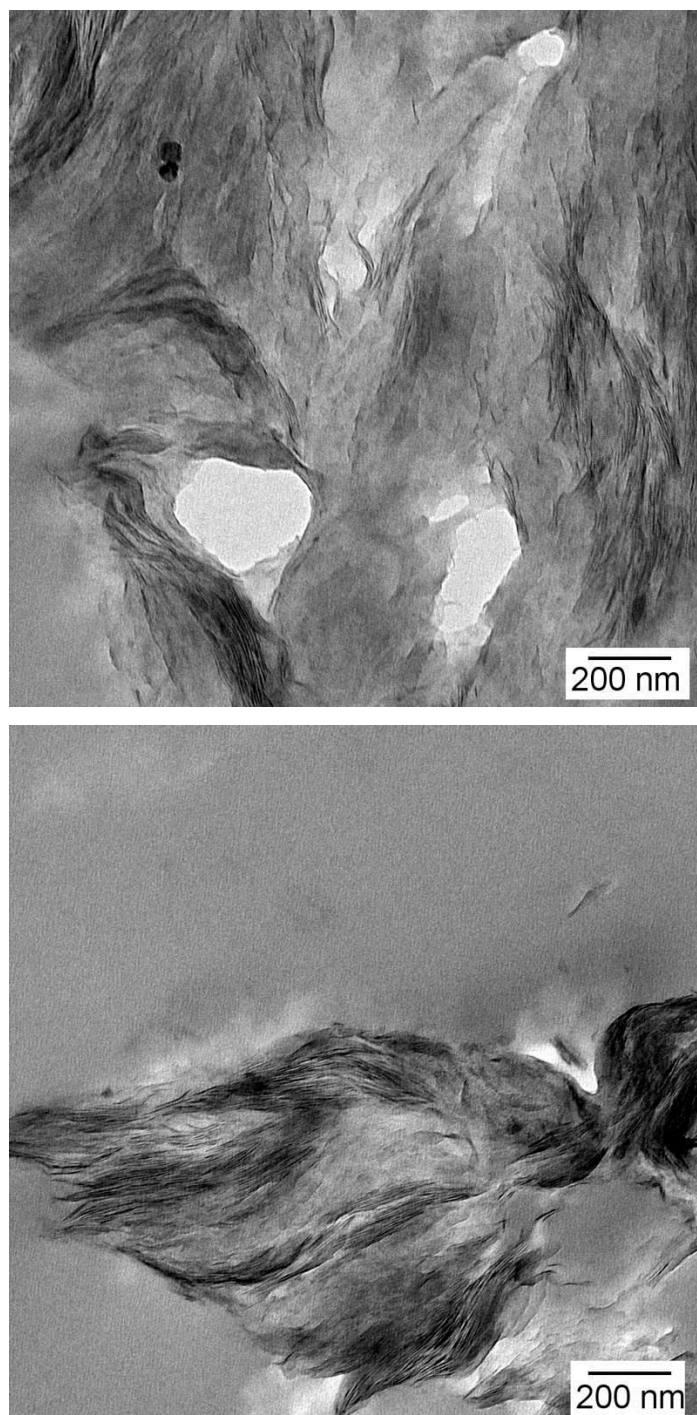
a) CP i b) CP-S_A pri uveličanju $\times 20000$

Makroporozna struktura kopolimera javlja se kao rezultat razdvajanja faza i umrežavanja, do kojeg dolazi tokom polimerizacije smeše monomera, inicijatora i inertne komponente (porogena) [151, 152]. U toku kopolimerizacije nastaju globule koje se međusobno povezuju u agregate, a dalje se agregati međusobno povezuju u čestice. [153]. SEM snimci jasno potvrđuju postojanje aglomerata globula. Između aglomerata nalaze se makropore. SEM mikrofotografije CP i CP-S_A se razlikuju samo u veličini globula i njihovih aglomerata kao i makropora koje se formiraju između njih.

Dodatak bentonita u reakcionu smešu koja je optimizovana za sintezu kopolimera, verovatno dovodi do pomeranja tačke razdvajanja faza što uslovljava povećanje udela pora manjih prečnika [135].

4.2.4. Transmisiona elektronska mikroskopija

Na slici 10 prikazane su izabrane mikrofotografije mikrotomiranog nanokompozita CP-S_A [135].



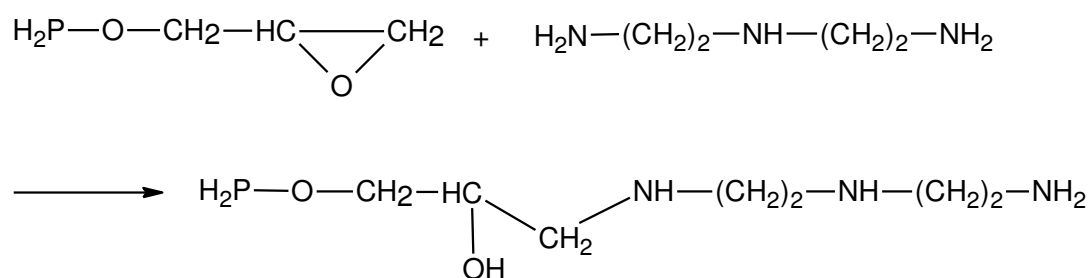
Slika 10. TEM mikrofotografije dva preseka nanokompozita CP-S_A

Na mikrografijama se jasno se vidi prisustvo bentonita (tamne linije-lamele) unutar kopolimerne strukture. Ovo predstavlja dokaz da je sintetisani materijal nanokompozit, a ne mikrokompozit. Delovi snimka na kojima se vide paralelne lamele ukazuju na interkalisani tip nanokompozita. Nasuprot tome, uočavaju se izolovane lamele koje su karastične za razlistane nanokompozite. Prema literaturnim podacima, teško je doneti nedvosmislen zaključak da li su u pitanju razlistani ili interkalisani nanokompoziti. Dobijeni materijal se najbolje može opisati kao disperzija interkalisanih i razlistanih agregata u kopolimernoj matrici [69, 135, 154]. Veoma svetli - beli regioni, uočeni na snimcima, potvrđuju postojanje pora, pri čemu se uočavaju razlike u njihovom obliku i veličini.

4.3. KARAKTERIZACIJA FUNKCIONALIZOVANIH UZORAKA

4.3.1. Funkcionalizacija kopolimera i nanokompozita dietilentriaminom

Frakcije CP i CP-S_A od 0,15 do 0,30 mm su funkcionalizovane reakcijom sa dietilentriaminom (deta), čime se u kopolimer i nanokompozit uvode funkcionalne grupe. Na slici 11 dat je šematski prikaz reakcije funkcionalizacije kopolimera sa dietilentriaminom:



Slika 11. Šematski prikaz reakcije funkcionalizacije CP dietilentriaminom

Reakcija funkcionalizacije dietilentriaminom, izvodi se zato što su preliminarna ispitivanja pokazala da nefunkcionalizovani kopolimer i nanokompozit znatno manje sorbuju derivate fenola, od funkcionalizovanih kopolimera i nanokompozita, koji su u ovom radu razmatrani. Reakcija funkcionalizacije se odigrava otvaranjem epoksidnog

prstena u strukturi poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata). Ona predstavlja reakciju nukleofilne adicije, gde atom azota napada najmanje zaštićen atom epoksidne grupe.

4.3.2. Elementarna analiza i određivanje sadržaja amino grupa funkcionalizovanih uzoraka

Urađena je elementarna analiza funkcionalizovanih uzoraka i dobijeni rezultati su upoređeni sa teorijski izračunatim vrednostima. Proračun za teorijski sastav CP-S_A-deta, određen je korišćenjem podatka da je 6,5 mas% bentonita ugrađeno u nanokompozit. Rezultati su prikazani u tabeli 6.

Tabela 6. Organski sadržaj u uzorcima CP-deta i CP-S_A-deta

UZORAK	EKSPERIMENTALNI PODACI			TEORIJSKI PODACI		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
CP-deta	51,68	9,00	6,97	56,23	8,58	11,14
CP-S _A -deta	53,23	8,12	5,63	52,58	8,02	10,41

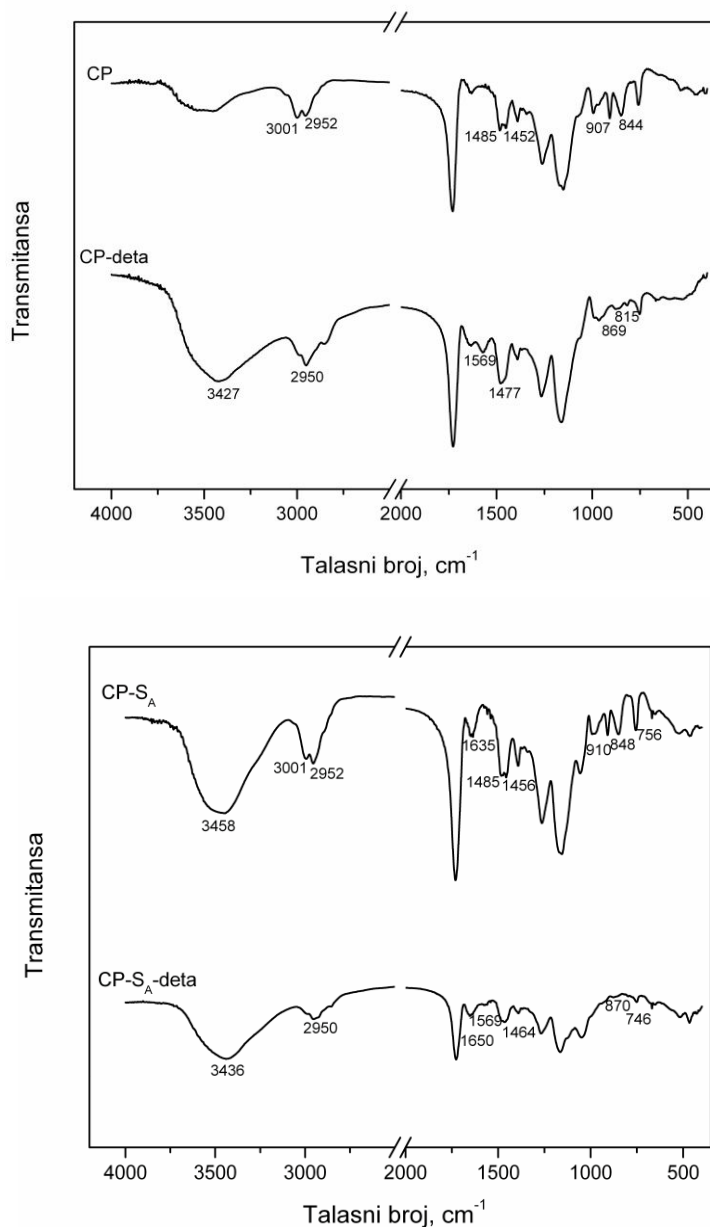
Odstupanja eksperimentalnih podataka od teorijski izračunatih vrednosti ukazuju na to da nisu sve epoksidne grupe proreagovale sa dietilentriaminom. Na ovo ukazuje manji sadržaj azota u odnosu na teorijski izračunate vrednosti.

Standardnom titracionom metodom utvrđen je sadržaj amino grupa funkcionalizovanih kopolimera i nanokompozita. Dobijena vrednost za CP-deta bila je 3,2 mmol g⁻¹, dok CP-S_A-deta ima nešto niži sadržaj amino grupa, 2,7 mmol g⁻¹ [34].

Veće odstupanje eksperimentalno dobijene vrednosti za sadržaj azota kod CP-S_A-deta u odnosu na CP-deta je u skladu sa dobijenom manjom vrednošću za sadržaj amino grupa kod nanokompozita u odnosu na kopolimer. Sve to ukazuje na manju dostupnost epoksi grupa u nanokompozitu, što otežava njihovu reakciju sa deta. Ovo se može objasniti činjenicom da je sistem optimizovan za sintezu kopolimera, a da dodavanje bentonita u reakcioni sistem verovatno u određenoj meri utiče na formiranje kopolimerne mreže, što može biti jedan od razloga manje dostupnosti epoksidnih grupa.

4.3.3. Infracrvena spektroskopija

U cilju potvrde uspješne reakcije modifikacije sa deta, upoređivani su IC spektri nefunkcionalizovanih i funkcionalizovanih kopolimera i kompozita (slika 12).



Slika 12. IC spektri nefunkcionalizovanih i funkcionalizovanih uzoraka

Uočava se da se trake koje su karakteristične za kopolimer, odnosno kompozit ne menjaju kod funkcionalizovanih uzoraka, osim po intenzitetu. Sve karakteristične trake kopolimera i kompozita su detaljno razmatrane u poglavlju 4.2.2. dok se u ovom poglavlju diskutuju trake koje ukazuju na uspešnost amino-funkcionalizacije. Trake

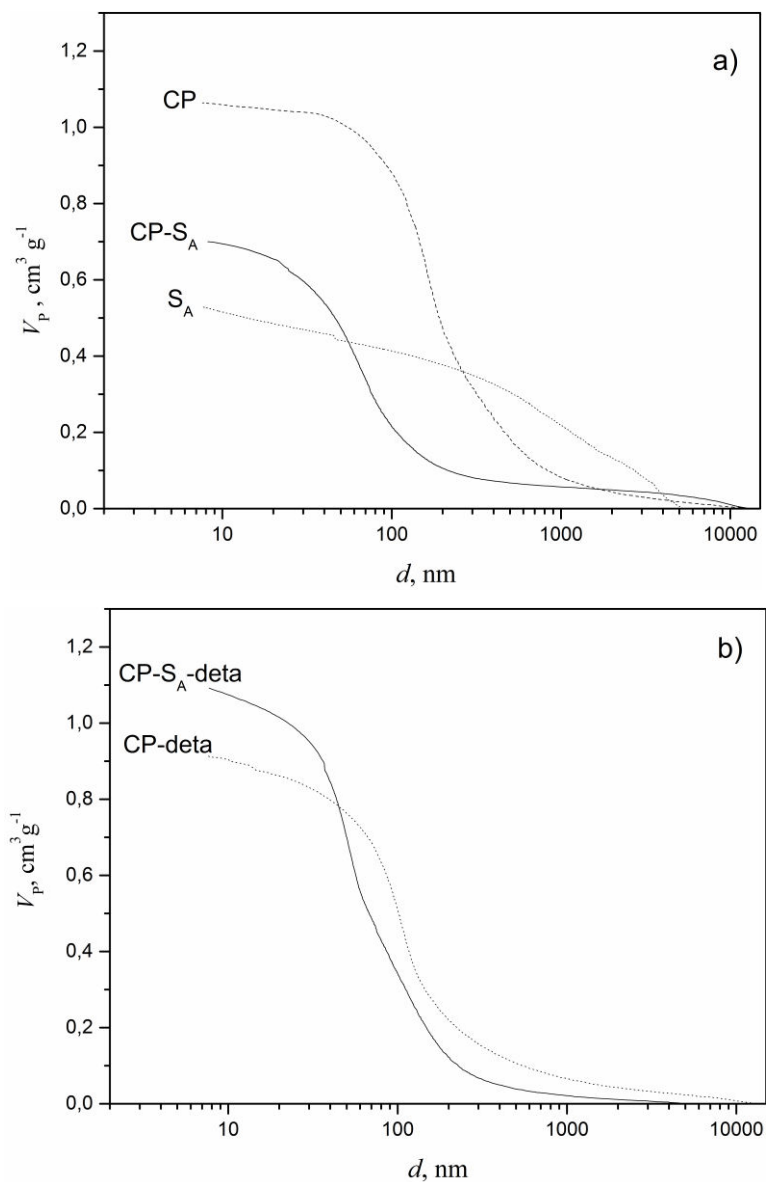
koje potiču od vibracija epoksidnog prstena, kod CP (907 cm^{-1} i 844 cm^{-1}) i CP-S_A (910 cm^{-1} i 848 cm^{-1}) ne nestaju potpuno kod funkcionalizovanih uzoraka, ali su mnogo slabijeg intenziteta i pomerene ka nižim frekvencijama. Ovo ukazuje na to da nisu svi epoksidni prstenovi proreagovali sa deta, verovatno zbog nedostupnosti pojedinih epoksidnih grupa za reakciju funkcionalizacije, usled umreženosti kopolimera, odnosno kompozita. Takođe se kod CP primećuje da dublet koji potiče od δ (CH) epoksi prstena na 1485 cm^{-1} i 1452 cm^{-1} prelazi u jednu široku traku na 1477 cm^{-1} kod CP-deta. Kod CP-deta se uočava nova traka na 1569 cm^{-1} koja potiče od δ (NH) i traka na 3420 cm^{-1} koja potiče od $\nu(\text{NH}_2)$ [155].

Što se tiče traka koje su pripisane epoksidnom prstenu, ona na 910 cm^{-1} se kod CP-S_A-deta pomera na 870 cm^{-1} i slabi u intenzitetu, dok traka na 858 cm^{-1} potpuno nestaje. Traka na 1569 cm^{-1} je mnogo slabijeg intenziteta nego kod CP-deta, što je u skladu sa dobijenim rezultatom elementarne analize o manjem sadržaju amino grupa. Traka od δ (NH) na 3436 cm^{-1} kod CP-S_A-deta preklapa se sa trakom na 3458 cm^{-1} kod CP-S_A koja potiče od ν (OH) vibracija [155].

4.3.4. Teksturalna svojstva ispitivanih uzoraka

4.3.4.1. Porozimetrija

Određivanje zapremine pora i raspodele zapremina pora po prečnicima pora S_A, CP, CP-S_A, CP-deta i CP-S_A-deta izvedeno je živinom porozimetrijom u oblasti prečnika pora $7,5\text{ nm} < d < 15000\text{ nm}$. Na slici 13 prikazane su integralne krive raspodele zapremine pora po prečnicima za ispitivane uzorke.



Slika 13. Integralne krive raspodele zapremine pora po prečnicima pora za uzorke:
 a) S_A, CP i CP-S_A i b) CP-deta i CP-S_A-deta

Na slici 13a uz integralne krive raspodele zapremine pora po prečnicima za nefunkcionalizovani kopolimer i kompozit, prikazana je i kriva za kiselo-modifikovani bentonit. Izgled krive za S_A ukazuje na uniformnu raspodelu pora, bez prevojne tačke u posmatranom intervalu prečnika. S druge strane integralne krive raspodele zapremine pora po prečnicima za nefunkcionalizovani i funkcionalizovani kopolimer i kompozit imaju inverzni S oblik sa jasno definisanom prevojnou tačkom. Kod nefunkcionalizovanog kopolimera CP javlja se plato u oblasti mezopora (<50 nm) dok kod CP-S_A postoji konstantan porast u mezoporoznoj oblasti umesto platoa. Ovo

ukazuje na prisustvo manjih mezopora i mikropora za čije određivanje se primenjuje metoda niskotemperaturne fizisorpcije azota. Što se tiče funkcionalizovanih uzoraka, CP-deta i CP-S_A-deta, uočava se da njihove integralne krive raspodele takođe ne ulaze u plato u mezoporoznoj oblasti, što ukazuje na to da kod funkcionalizovanih uzoraka takođe postoje manje mezopore i mikropore [141].

Na osnovu rezultata dobijenih primenom živine porozimetrije izračunate su vrednosti određenih teksturalnih svojstava uzoraka: specifična površina, S_{Hg} , ukupna zapremina pora po jedinici mase uzorka, V_p , poroznost, P i prečnik pora koji odgovara polovini zapremine pora, $d_{V/2}$. Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 7 zajedno sa vrednostima gustine uzoraka koja je određena standardnom piknometarskom metodom.

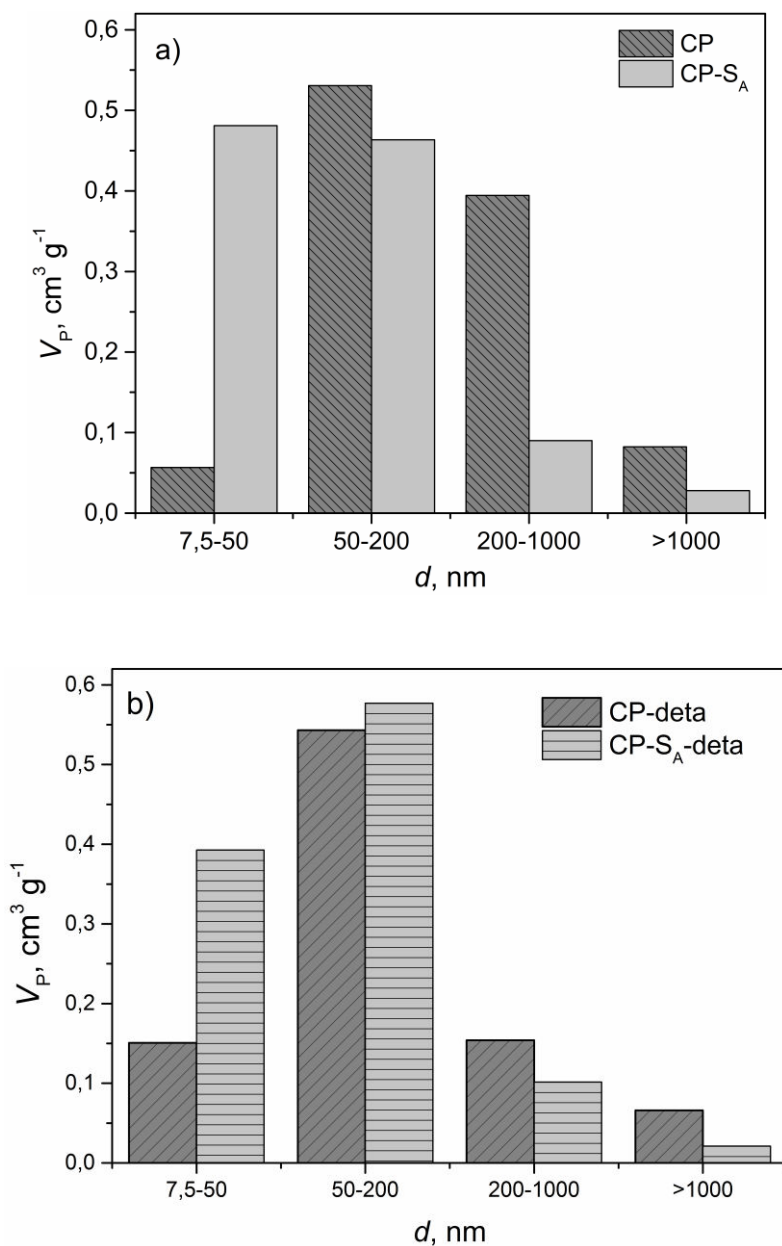
Tabela 7. Parametri porozne strukture ispitivanih uzoraka [39,141]

Uzorak	ρ , g cm ⁻³	S_{Hg} , m ² g ⁻¹	V_p , cm ³ g ⁻¹	P , %	$d_{V/2}$, nm
S _A	2,31	29	0,53	55	700
CP	1,26	33	1,06	56	182
CP-S _A	1,30	56	0,71	60	68
CP-deta	1,27	55	0,91	56	107
CP-S _A -deta	1,28	90	1,09	64	62

Uočava se da CP-S_A ima značajno veću specifičnu površinu i nešto veću poroznost u odnosu na CP, dok je ukupna zapremina pora po jedinici mase nešto niža za nanokompozit. S druge strane, $d_{V/2}$ je za nanokompozit manji nego za kopolimer, što ukazuje na prisustvo pora manjih prečnika kod nanokompozita, pored makropora karakterističnih za kopolimer. Iz tog razloga je urađena fizisorpcija azota kako bi se odredile mezopore manje od 7,5 nm, kao i mikropore. Kod funkcionalizovanog kopolimera CP-deta i nanokompozita CP-S_A-deta, se javlja slično ponašanje, s tim da je i V_p za CP-S_A-deta nešto veće nego kod CP-deta. Promene u vrednostima parametara porozne strukture ukazuju na to da ugrađivanje kiselo-modifikovanog bentonita u kopolimernu matricu menja njena teksturalna svojstva, pre svega u smislu formiranja mezopora [141].

Na histogramima (slika 14) je data raspodela zastupljenosti pora u određenom opsegu prečnika pora za nefunkcionalizovane i funkcionalizovane uzorke. Na ovaj

način je prikazana distribucija pora po prečnicima pora. Izabrana su četiri opsega prečnika pora za nefunkcionalizovane i funkcionalizovane uzorke: oblast mezopora (7,5–50 nm) i tri makroporozne oblasti: 50–200 nm, 200–1000 nm i makropore veće od 1000 nm.

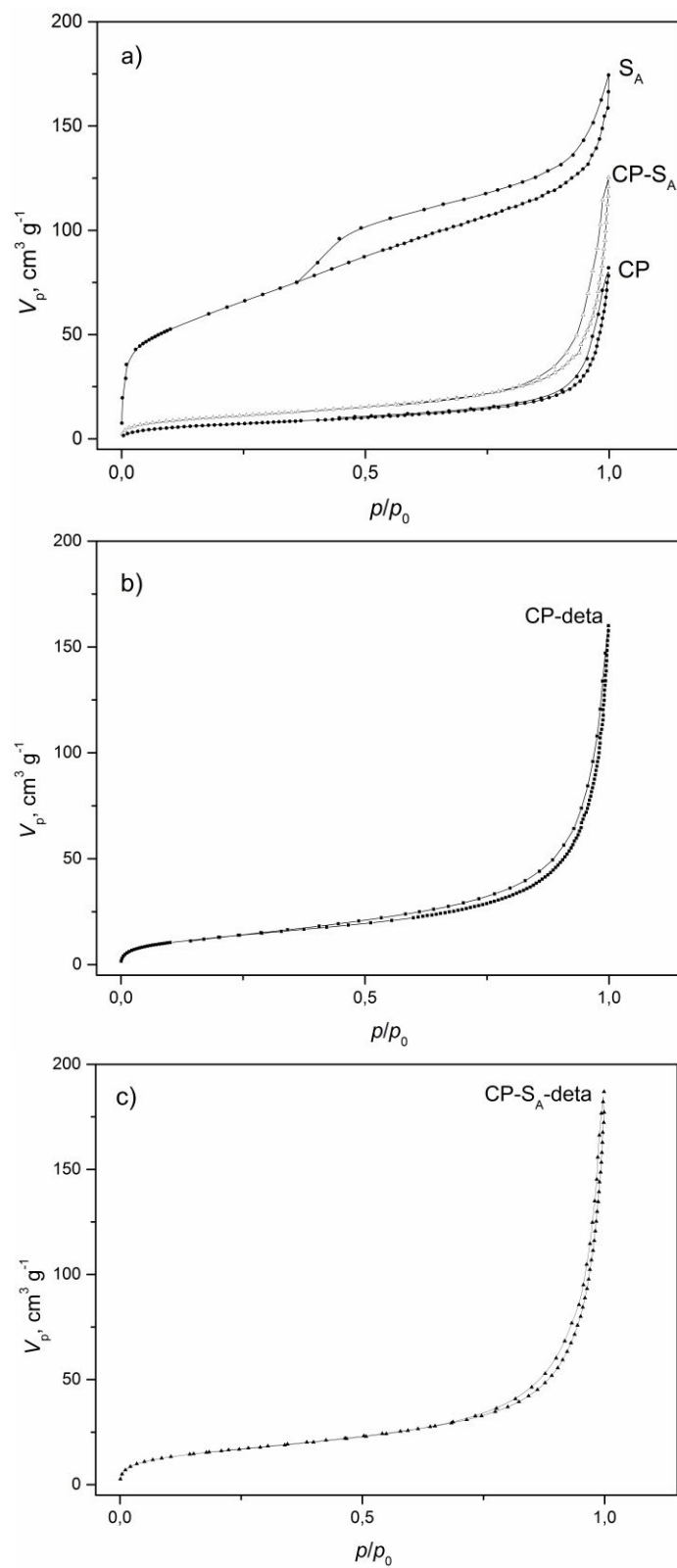


Slika 14. Histogrami raspodele prečnika pora u ispitivanim uzorcima:
a) nefunkcionalizovanim i b) funkcionalizovanim

Iz histograma se može uočiti da sa uvođenjem kiselo-modifikovanog bentonita u polimernu matricu dolazi do povećanja udela pora manjeg prečnika. Kod nanokompozita dolazi do povećanja zastupljenosti mezopora u odnosu na kopolimer koji je dominantno makroporozan, pri čemu su makropore u oblasti 50–200 nm najzastupljenije i kod funkcionalizovanih i kod nefunkcionalizovanih uzoraka. Smanjenje prečnika pora kod CP-S_A uzrok je povećanja specifične površine u odnosu na CP [135]. Isti trend se uočava i kod funkcionalizovanih uzoraka, kao što je i očekivano.

4.3.4.2. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Urađena je niskotemperaturna fizisorpcija azota na uzorcima S_A, CP, CP-S_A CP-deta i CP-S_A-deta da bi se utvrdilo prisustvo manjih mezopora ($d < 7,5$ nm) i mikropora. Adsorpciono–desorpcione izoterme azota na -196 °C prikazane su na slici 15.



Slika 15. Adsorpciono–desorpcione izoterme uzoraka: a) S_A , CP i $CP-S_A$; b) $CP-deta$ i c) $CP-S_A-deta$

Dobijena adsorpciono-desorpciona izoterma za S_A odgovara tipu II izoterma prema IUPAC-ovoj klasifikaciji [156]. Ova izoterma ima reverzibilni deo pri niskim relativnim pritiscima i histerezisnu petlju tipa H_3 pri visokim relativnim pritiscima. Izoterme tipa II su karakteristične za mezoporozne materijale koji imaju čestice ili agregate čestica pločastog oblika, dok tip histerezisne petlje ukazuju na oblik pora i kapilarnu kondenzaciju. Za ovaj uzorak možemo reći da poseduje pore tipa proreza [96, 157].

S druge strane, adsorpciono-desorpcione izoterme sintetisanih CP i CP- S_A imaju manje izraženu histerezisnu petlju i kapilarnu kondenzaciju, usled slabe interakcije sorbens-sorbat [96]. Prisustvo mikropora ($d < 2$ nm) i mezopora ($2 \text{ nm} < d < 50$ nm) kod CP i CP- S_A je znatno manje nego kod bentonita.

Što se tiče funkcionalizovanih uzoraka CP-deta i CP- S_A -deta, adsorpciono-desorpcione izoterme su veoma slične onim kod nefunkcionalizovanih uzoraka [141].

Na osnovu snimljenih adsorpciono-desorpcionih izoterma, korišćenjem BET jednačine (jednačina 3), izračunate su vrednosti zapremine monosloja, V_m i konstante C_{BET} , na osnovu kojih se izračunava specifična površina u oblasti mezopora, S_{BET} (jednačina 4) [96]. Ukupna zapremina pora, $V_{0,98}$ izračunava se po Gurvičovoj metodi iz adsorpcione izoterme pri relativnom pritisku, $p/p_0=0,98$ kada su pore potpuno popunjene [94]. Zapremina pora u oblasti mezopora V_{mezo} izračunata je po Baret, Džojner, Halenda metodi [97, 158]. Svi dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 8.

Tabela 8. Parametri izračunati iz adsorpciono-desorpcionih izoterma

Uzorak	V_m $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	C_{BET}	S_{BET} $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_{0,98}$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	V_{mezo} $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
S_A	50,34	135	220	0,22	0,143
CP	5,90	42	26	0,06	0,069
CP- S_A	13,46	65	38	0,12	0,120
CP-deta	11,19	46	49	0,16	0,230
CP- S_A -deta	13,41	64	58	0,18	0,139

Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima dobijenim živinom porozimetrijom. Može se izvesti konačni zaključak da je mikroporoznost kod kopolimera i kompozita zanemarljiva. Oni su dominantno makroporozni. Ugradnja kiselo-modifikovanog bentonita u kopolimernu matricu dovodi do povećanja ukupne zapremine pora i specifične površine kompozita u odnosu na kopolimer. Kod nanokompozita je pored makroporoznosti izražena i mezoporoznost. S obzirom da nanokompoziti CP-S_A i CP-S_A-deta, kao novi materijali, zadržavaju makroporoznost odgovarajućeg kopolimera, oni se mogu primenjivati u svim oblastima u kojima se primenjuju makroporozni kopolimeri, s tim što im mezoporoznost omogućava da eventualno njihova primena bude proširana i na oblast u kojoj se primenjuju mezoporozni materijali [141]. Kako su u ovom radu razmatrani derivati fenola koji su mali molekuli, sa prečnicima ispod 1 nm, veličina pora i u mezo i makro oblasti je dovoljno velika da nema nikakvih sternih smetnji za ulazak molekula sorbata u pore sorbensa.

4.4. SORPCIONA ISPITIVANJA

Sorpcionim eksperimentima prethodili su preliminarni sorpcioni testovi sa nefunkcionalizovanim CP i CP-S_A koji su pokazali da je sorpcija derivata fenola na nefunkcionalizovanim uzorcima znatno manja nego na funkcionalnim uzorcima.

Sorpcioni eksperimenti na funkcionalizovanim materijalima su se sastojali iz dva dela. Prvi deo je obuhvatio komparativnu analizu efikasnosti CP-S_A-deta kao sorbensa za 4NP u odnosu na CP-deta, a u cilju determinisanja CP-S_A-deta kao novog materijala koji se može koristiti u sorpciji. U ovoj grupi eksperimenata je ispitan uticaj pH, vremena sorpcije i početne koncentracije 4NP na efikasnost sorpcije i postavljeni su izotermni i kinetički modeli za sorpciju na CP-deta i CP-S_A-deta.

Drugi deo ovog rada obuhvatio je eksperimente u kojima je ispitan CP-S_A-deta kao sorbens. U ovom delu urađeni su dodatni eksperimenti sa 4NP, kako bi se utvrdili optimalni parametri sorpcije za ovaj sorbens. Ti eksperimenti su obuhvatili ispitivanje uticaja tipa mešanja, mase sorbensa i temperature na efikasnost sorpcije 4NP na CP-S_A-deta.

Takođe je ispitan uticaj pH, vremena sorpcije i početne koncentracije, na sorpciju različitih derivata fenola: 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta [159].

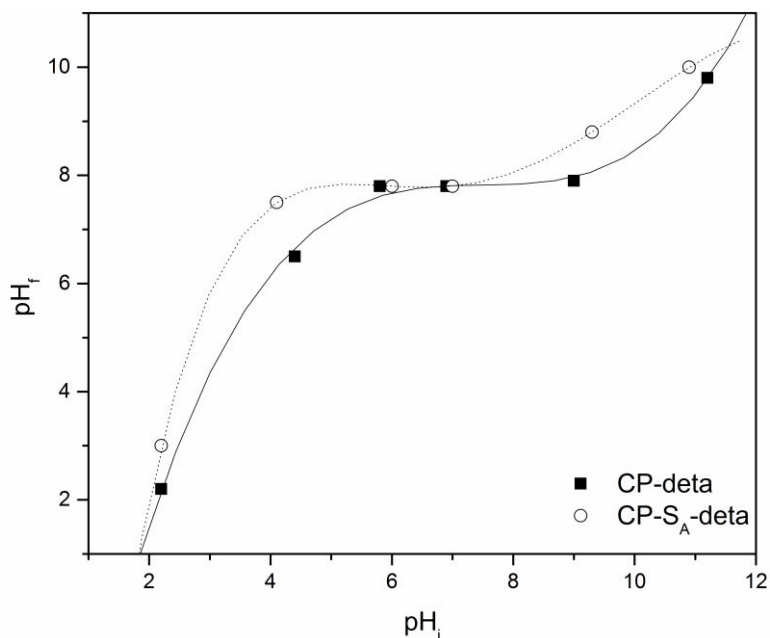
4.4.1. Poređenje funkcionalizovanog kopolimera i funkcionalizovanog kompozita kao sorbensa za sorpciju 4-nitrofenola

Prilikom snimanja spektara na UV-VIS-u, pokazalo se da intenzitet i položaj pikova na spektrima zavise od pH vrednosti supernatanta 4NP neposredno pre snimanja. U kiseloj sredini se javlja pik na 317 nm, u neutralnoj se pojavljuje novi pik na 400 nm, dok u alkalnoj sredini, pik na 317 nm nestaje i ostaje samo pik na 400 nm. Pored ovih pikova, uočava se i pik na 227 nm koji je prisutan u svim oblastima pH, tako da je on odabran za praćenje efikasnosti sorpcije.

Karakteristični pik za 4NP na 227 nm ima promenljiv intenzitet u zavisnosti od pH rastvora pre snimanja. Međutim, ako se nakon sorpcionog eksperimenta, doda odgovarajuća količina koncentrovane kiseline ili baze, tako da se pH podesi da bude ispod 3 (pri $\text{pH} < 3$, 4NP je u molekulskom obliku) ili preko 10 (pri $\text{pH} > 10$, 4NP se nalazi u jonskom obliku), intenzitet pika na 227 nm se ne menja. Iz tog razloga je u svim eksperimentima sa 4NP, nakon sorpcije, neposredno pre snimanja spektra na UV-VIS-u, dodavana ista količina ($0,06 \text{ cm}^3$) 2M NaOH kako bi se obezbedilo da je pri snimanju $\text{pH} \approx 11$ [34].

4.4.1.1. Određivanje tačke nultog naelektrisanja

Pojam tačke nultog naelektrisanja (point zero of charge, PZC) se koristi za definisanje stanja površine dispergovane čvrste faze na međufazi „čvrsto-elektrolit” kada je broj pozitivnih i negativnih jona sorbovanih na površini isti, i ukupno naelektrisanje površine jednako nuli. pH_{PZC} je važna veličina za sorpciona merenja i karakterizaciju površine [160]. Na grafiku (slika 16) je prikazana zavisnost pH suspenzije CP-deta i CP-S_A-deta u 0,01M NaCl nakon 24 h mućkanja (pH_f) od početnog pH suspenzije (pH_i). Tačke nultog naelektrisanja uzoraka određuje su kao pH vrednost pri kojoj pH_f ima konstantnu vrednost za različite vrednosti pH_i [161].

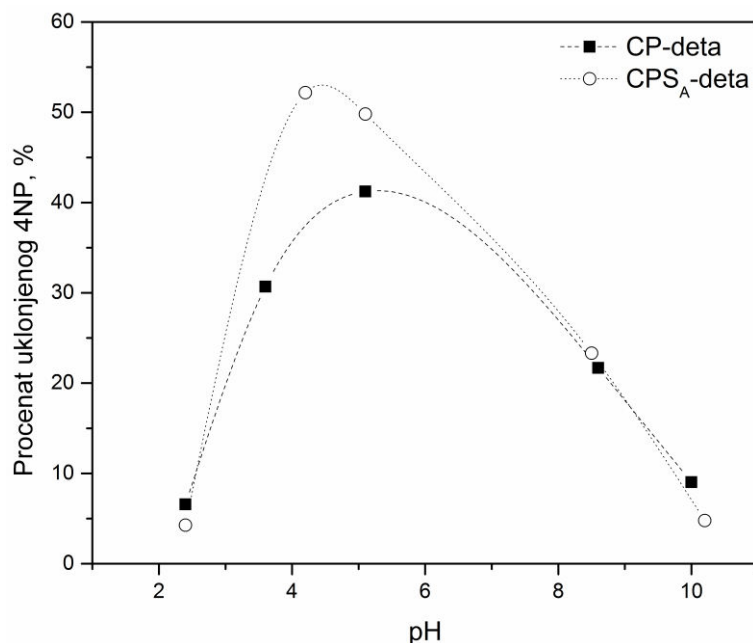


Slika 16. Zavisnost pH_f od pH_i za funkcionalizovani kopolimer i kompozit

Ugradnja kiselo-modifikovanog bentonita u kopolimernu matricu u maloj meri menja kiselo-bazna svojstva kopolimerne matrice što se može videti na slici 16. Dobijen je plato u oblasti pH od 6 do 9 za CP-deta. Za CP-S_A-deta ovaj plato javlja se u intervalu od 4 do 7. Tačka nultog naelektrisanja je bila 7,8 za oba uzorka [34].

4.4.1.2. Uticaj pH na sorpciju 4-nitrofenola na funkcionalizovanom kopolimeru i funkcionalizovanom kompozitu

Za ispitivanje uticaja pH na sorpciju 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta, radeni su eksperimenti u opsegu pH od 2 do 10 na 25 °C, $m_{\text{sorb}} = 25 \text{ mg}$, $C_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Rezultati su prikazani na slici 17.



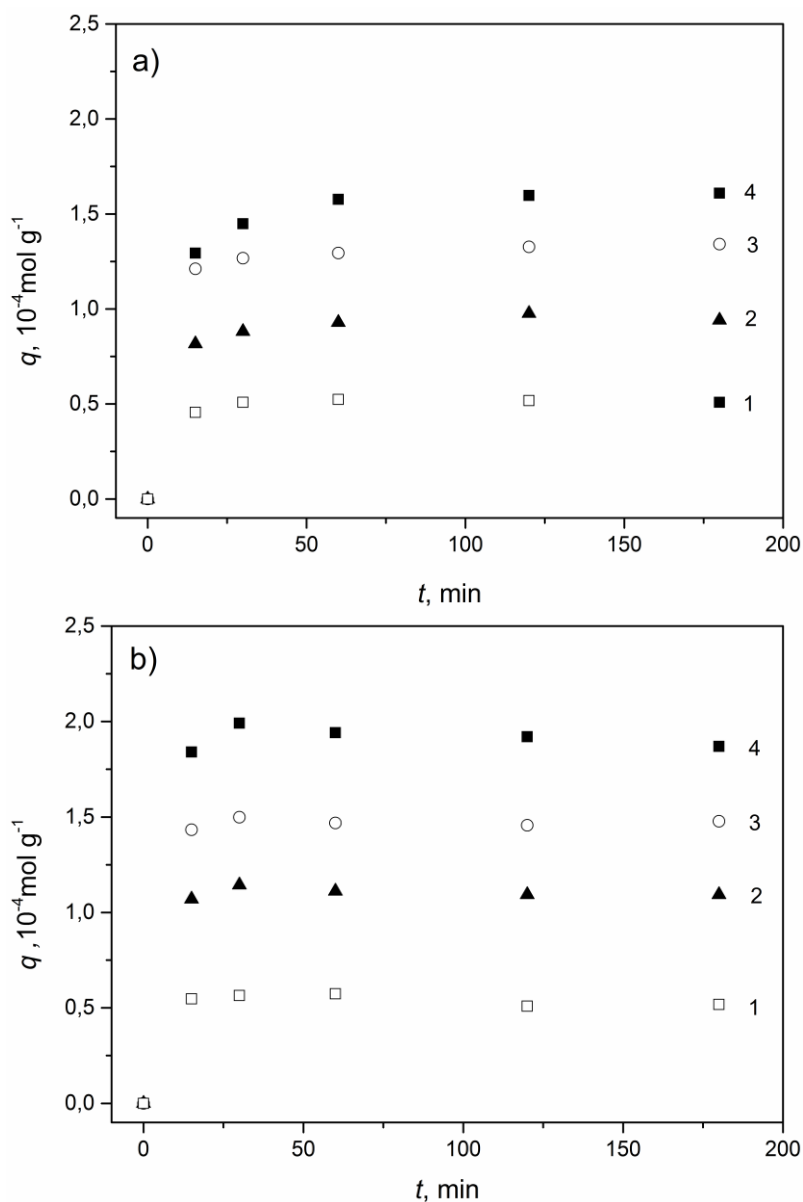
Slika 17. Uticaj pH na sorpciju 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta na 25 °C, $m_{\text{sorb}} = 25$ mg, $C_0 = 2 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³

Uočava se da sorpcija 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta u velikoj meri zavisi od pH vrednosti rastvora 4NP. Pod ispitivanim uslovima, procenat uklonjenog 4NP na CP-deta raste od 6,6 % pri pH = 2,4 do 41,2 % pri pH = 5,1 (pH = 5,1 je nepodešeno pH rastvora 4NP). Sa daljim porastom pH, dolazi do pada efikasnosti uklanjanja 4NP, pri čemu je pri pH = 10 efikasnost uklanjanja samo 9 %. Slično ponašanje opaža se i kod CP-S_A-deta, gde se najmanja efikasnost sorpcije 4NP opaža pri najnižim i najvišim pH vrednostima (4,3 % i 4,8 % pri pH = 2,4 i pH = 10,2 redom). Maksimalna efikasnost sorpcije na CP-S_A-deta se ostvaruje pri pH = 4,2. Kako je efikasnost sorpcije pri nepodešenoj pH ista, odnosno bliska maksimalnoj efikasnosti sorpcije na CP-deta i CP-S_A-deta redom, izabrano je da se za 4NP svi dalji sorpcioni testovi rade pri nepodešenoj pH. Izbor nepodešenog pH se može opravdati i činjenicom da bi u eksploatacionim uslovima podešavanje pH povećalo troškove prečišćavanja i izazvalo dodatne ekološke probleme [34]. Pored toga, sa dijagrama zavisnosti pH_f od pH_i se vidi da CP-deta ima plato u intervalu pH od 6 do 9, a CP-S_A-deta, u intervalu od 4 do 7. Kako je nepodešeno pH rastvora 4NP za oba sorbensa u oblasti njihovih platoa zavisnosti pH_f od pH_i , to dodatno opravdava nepodešavanje pH rastvora pre sorpcije.

4.4.1.3. Uticaj vremena kontakta i početne koncentracije na sorpciju 4-nitrofenola

Ispitivan je uticaj vremena kontakta na količinu sorbovanog 4NP na CP-deta (slika 18a) i CP-S_A-deta (slika 18b), u opsegu početnih koncentracija $(0,5 - 2) \times 10^{-4}$ mol dm⁻³. Na slikama 18a i 18b je prikazana zavisnost količine sorbovane supstance, q (mol g⁻¹) od vremena kontakta t (min) [34].

Vremenski profili sorpcije 4NP imaju izgled glatkih, kontinualnih krivih, koje polako ulaze u plato, što znači da dolazi do zasićenja i uspostavljanja sorpcione ravnoteže. Dva sorbena upoređivana su na osnovu brzina sorpcije izraženih kroz vreme potrebno za dostizanje ravnotežnih uslova, kao i kroz poluvreme sorpcije ($t_{1/2}$). Poluvreme sorpcije predstavlja vreme potrebno da se sorbuje polovina maksimalne količine sorbovanog 4NP (q_{\max}). Za sve ispitivane početne koncentracije 4NP, CP-S_A-deta se pokazao kao bolji sorbens. Za CP-S_A-deta ravnotežno stanje uspostavljeno je nakon 30 minuta, a poluvremena sorpcije za sve početne koncentracije rastvora bila su $t_{1/2} \approx 8$ min, dok se za CP-deta ravnoteža uspostavljala posle 60 minuta sa $t_{1/2} \approx 10$ min.



Slika 18. Uticaj vremena kontakta na sorpciju 4NP na a) CP-deta i b) CP-S_A-deta za različite početne koncentracije: 1) $0,5 \times 10^{-4}$; 2) $1,0 \times 10^{-4}$; 3) $1,5 \times 10^{-4}$ i 4) $2,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³

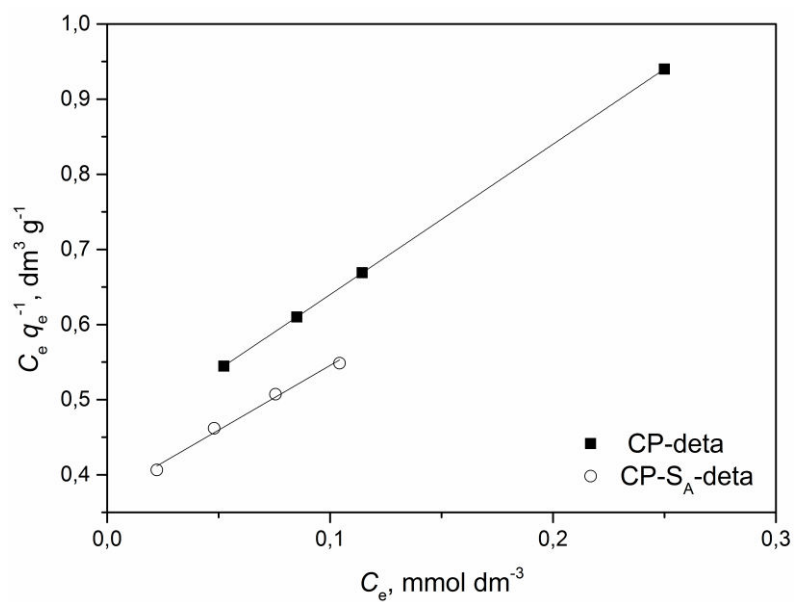
Brzina uklanjanja 4NP je na početku velika za oba sorbensa, a zatim se sorpcija postepeno usporava. Brza sorpcija, u početnoj fazi procesa, je posledica velikog broja slobodnih aktivnih centara na početku sorpcije, usled čega, postoji veliki gradijent koncentracije između sorbata i sorbensa. Nakon početne faze, sorpcija se postepeno usporava zbog smanjenog broja raspoloživih sorpcionih centara i ubrzo se dostiže ravnoteža [162]. Sposobnost sorpcije CP-deta i CP-S_A-deta uslovljena je postojanjem

razvijene porozne strukture i prisustvom funkcionalnih grupa. CP-S_A-deta ima razvijeniju poroznu strukturu od CP-deta, ali je sadržaj amino grupa niži kod funkcionalizovanog nanokompozita. S obzirom da je uticaj ova dva doprinosa suprotan kod CP-S_A-deta, dobijeno je da je nanokompozit u manjoj meri uspješniji sorbens od CP-deta od očekivanog na osnovu teksturalnih svojstava [34].

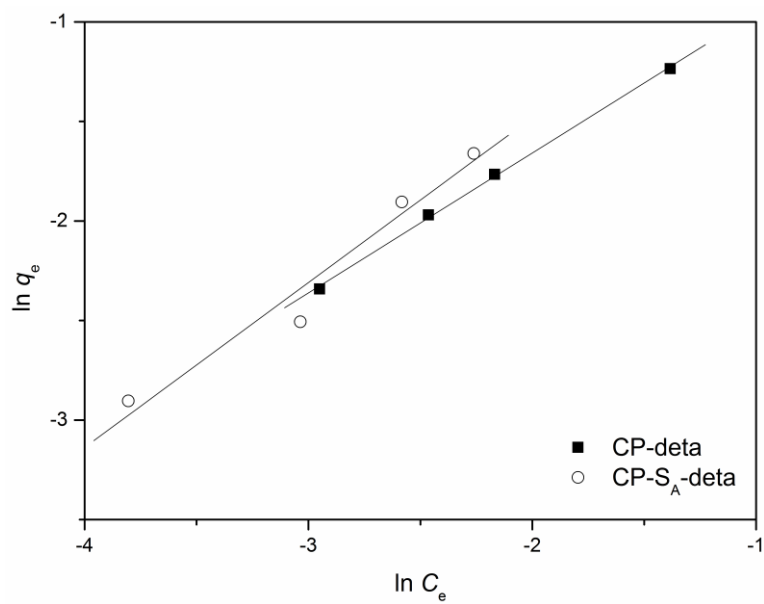
Primeri sorpcije 4NP dati u literaturi, odnose se na drugačije eksperimentalne uslove, tako da se ne mogu izvesti direktna poređenja osim u pogledu brzine sorpcije. Međutim, nekoliko primera će biti navedeno kako bi se stekao opšti utisak o efikasnosti sorpcije na ispitivanom kopolimeru i nanokompozitu. Proučavana je sorpcija 4NP na 2-dimetil-aminoetil-metakrilatu i njegovom kvaternizovanom analogu sa n-heksil grupom. Adsorpcija je bila veoma brza i ravnoteža je dostignuta posle 8-12 min [163]. U slučaju sorpcije 4NP na aktivnom uglju dobijenog od jute su pokazalo se da je sorpcija znatno sporija, pri čemu je ravnoteža uspostavljena posle 4 sata [164]. U slučaju nanokompozita CP-S_A-deta brzina sorpcije je velika i ravnoteža se dostiže već nakon 30 minuta što ovaj sorbens čini prihvatljivim za sorpciju 4NP.

4.4.1.4. Modeli izoterme

Ravnotežni podaci prikazani na slikama 18a i 18b su analizirani primenom Langmirovog [131] i Frojndlihovog [134] adsorpcionog modela (jednačine 12 i 17) kako bi se utvrdilo koji model najbolje opisuje dobijene rezultate. Grafici odgovarajućih zavisnosti prikazani su na slikama 19 i 20. Na osnovu nagiba i odsečka dobijenih pravih određeni su karakteristični parametri za ispitane modele i njihove vrednosti su prikazane u tabeli 9.



Slika 19. Langmirova izoterma za adsorpciju 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta



Slika 20. Frojndlihova izoterma za adsorpciju 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta

Tabela 9. Konstante izračunate za Langmirov i Frojndlihov model adsorpcije

Uzorak	<i>Langmirova izoterma</i>			<i>Frojndliхова izoterma</i>		
	$q_{\max} \times 10^4$, mol g ⁻¹	K_L , dm ³ mmol ⁻¹	R^2	n	K_F , dm ³ mmol ⁻¹	R^2
CP-deta	4,93	0,887	0,999	1,42	0,777	0,997
CP-S _A -deta	5,81	0,584	0,991	1,22	1,200	0,960

Da bi se utvrdilo koji model bolje opisuje eksperimentalno dobijene rezultate, upoređivani su koeficijenti determinacije (R^2). Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 9 može se zaključiti da su oba modela primenljiva na dobijene eksperimentalne podatke, ali su za Langmirov model R^2 bliži jedinici. Zbog toga se zaključuje da je Langmirov model primenljiviji za dati sistem, što govori da se radi o monoslojnoj sorpciji.

4.4.1.5. Kinetički modeli sorpcije

U originalnom radu Lagergrena (Lagergren) [165] iz 1898. jednačina pseudo-prvog reda za tečno-čvrsto adsorpcioni sistem je predstavljena u sledećem obliku:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (18)$$

gde je: k_1 – konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda (min⁻¹)

Kada se jednačina (18) integriše za granične uslove $t=0$ do $t=t$ i $q_t=0$ do $q_t=q_t$ dobija se:

$$\log \frac{q_e}{q_e - q_t} = \frac{k_1 t}{2,303} \quad (19)$$

Reorganizovanjem jednačine (19) dobija se linearni oblik jednačine pseudo-prvog reda koji se i najčešće koristi:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (20)$$

Ako se grafičkim prikazivanjem zavisnosti $\log(q_e - q_t)$ od t dobije prava linija to potvrđuje primenljivost kinetičkog modela pseudo-prvog reda. Tada se iz nagiba prave može odrediti k_1 , a iz odsečka q_e , koje predstavlja izračunatu vrednost ravnotežnog adsorpcionog kapaciteta (q_e^{calc}).

Jednačina za pseudo-drugi red je predstavljena u obliku:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (21)$$

gde je k_2 – konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda ($\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Za granične uslove $t = 0$ do $t = t$ i $q_t = 0$ do $q_t = q_t$, jednačina (21) dobija oblik:

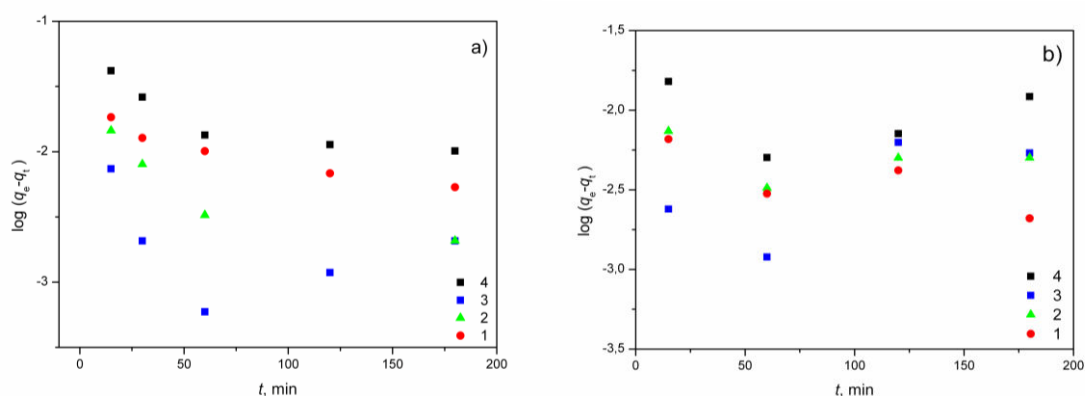
$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (22)$$

Jednačina (22) se može reorganizovati u linearni oblik:

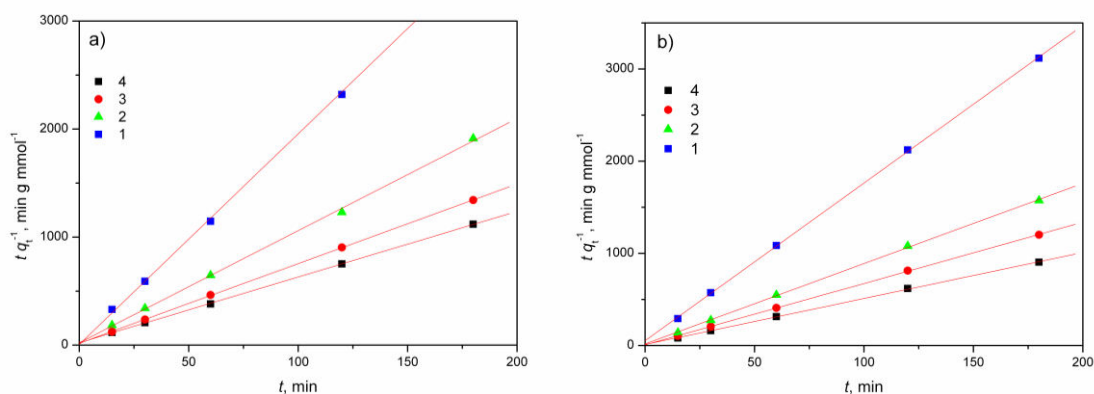
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (23)$$

Ako se za eksperimentalno dobijene podatke dobije pravolinijska zavisnost t / q_t od t to ukazuje da se sorpcija prati model pseudo-drugog reda.

Rezultati dobijeni za sorpciju 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta, za sve početne koncentracije 4NP, uvršćeni su u jednačine pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, (jednačine 20 i 23 redom) [165]. Na slici 21 prikazan je grafik zavisnosti $\log(q_e - q_t)$ od t za pseudo-prvi red, dok je na slici 22. prikazana zavisnost $t q_t^{-1}$ od t za pseudo-drugi red reakcije [34].



Slika 21. Kinetika pseudo-prvog reda za sorpciju 4NP na
a) CP-deta i b) CP-S_A-deta za početne koncentracije rastvora:
1) $0,5 \times 10^{-4}$; 2) $1,0 \times 10^{-4}$; 3) $1,5 \times 10^{-4}$ i 4) $2,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³



Slika 22. Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju 4NP na
a) CP-deta i b) CP-S_A-deta za početne koncentracije rastvora:
1) $0,5 \times 10^{-4}$; 2) $1,0 \times 10^{-4}$; 3) $1,5 \times 10^{-4}$ i 4) $2,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³

Na osnovu jednačine pseudo-prvog reda sa grafika su određene vrednosti q_e^{calc} i k_1 , a na osnovu jednačine pseudo-drugog reda parametri q_e^{calc} i k_2 . Ovako dobijene vrednosti za svaku početnu koncentraciju predstavljene su u tabeli 10.

Tabela 10. Kinetički parametri za sorpciju 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta

CP-deta		<i>Pseudo-prvi red</i>		
$C_0 \times 10^4$	$q_e^{\text{exp}} \times 10^4$	$k_1 \times 10^3$	$q_e^{\text{calc}} \times 10^4$	R^2
mol dm ⁻³	mol g ⁻¹	min ⁻¹	mol g ⁻¹	
0,5	0,53	4,61	0,03	0,203
1,0	0,96	9,21	0,11	0,623
1,5	1,39	6,91	0,17	0,910
2,0	1,71	6,91	0,33	0,659
CP-S_A-deta		<i>Pseudo-prvi red</i>		
$C_0 \times 10^4$	$q_e^{\text{exp}} \times 10^4$	$k_1 \times 10^3$	$q_e^{\text{calc}} \times 10^4$	R^2
mol dm ⁻³	mol g ⁻¹	min ⁻¹	mol g ⁻¹	
0,5	0,54	6,91	0,02	0,513
1,0	1,16	9,21	0,05	0,047
1,5	1,54	5,53	0,06	0,639
2,0	1,96	0,92	0,09	0,001
CP-deta		<i>Pseudo-drugi red</i>		
$C_0 \times 10^4$	$q_e^{\text{exp}} \times 10^4$	k_2	$q_e^{\text{calc}} \times 10^4$	R^2
mol dm ⁻³	mol g ⁻¹	g mmol ⁻¹ min ⁻¹	mol g ⁻¹	
0,5	0,53	1,25	0,53	0,999
1,0	0,96	0,90	0,96	0,999
1,5	1,39	0,71	1,40	0,999
2,0	1,71	0,35	1,72	0,999
CP-S_A-deta		<i>Pseudo-drugi red</i>		
$C_0 \times 10^4$	$q_e^{\text{exp}} \times 10^4$	k_2	$q_e^{\text{calc}} \times 10^4$	R^2
mol dm ⁻³	mol g ⁻¹	g mmol ⁻¹ min ⁻¹	mol g ⁻¹	
0,5	0,54	19,15	0,54	0,999
1,0	1,16	2,05	1,16	0,999
1,5	1,54	1,50	1,55	0,999
2,0	1,96	1,94	1,97	0,999

Određene su vrednosti R^2 za sve koncentracije 4NP. Kinetički model koji se uzima za opis sistema je onaj kod kojeg je R^2 bliže jedinici. Kako su za sorpciju 4NP na oba sorbensa, pri svim koncentracijama, dobijene vrednosti $R^2 \geq 0,999$ pri primeni jednačine pseudo-drugog reda, zaključuje se da se sorpcija 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta može opisati kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Pored toga, vrednosti q_e^{calc} izračunate primenom jednačine za pseudo-drugi red su u dobroj saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim vrednostima, q_e^{exp} . Dobijene vrednosti su bile više za CP-S_A-deta nego za CP-deta što je posebno izraženo kod većih početnih koncentracija.

Za porozne materijale često se koristi unutarčestični difuzioni model. Ovaj model nije mogao biti adekvatno primenjen u eksperimentima rađenim u reaktoru sa mešalicom, jer je pri ovom tipu mešanja reakcija bila veoma brza. Pri prvom uzorkovanju (15 min), sorpcija dostiže ≈ 88 % maksimalne sorpcije pri ispitivanim uslovima za CP-deta, odnosno ≈ 96 % za CP-S_A-deta, tako da nema dovoljno eksperimentalnih podataka da bi se ovaj model primenio.

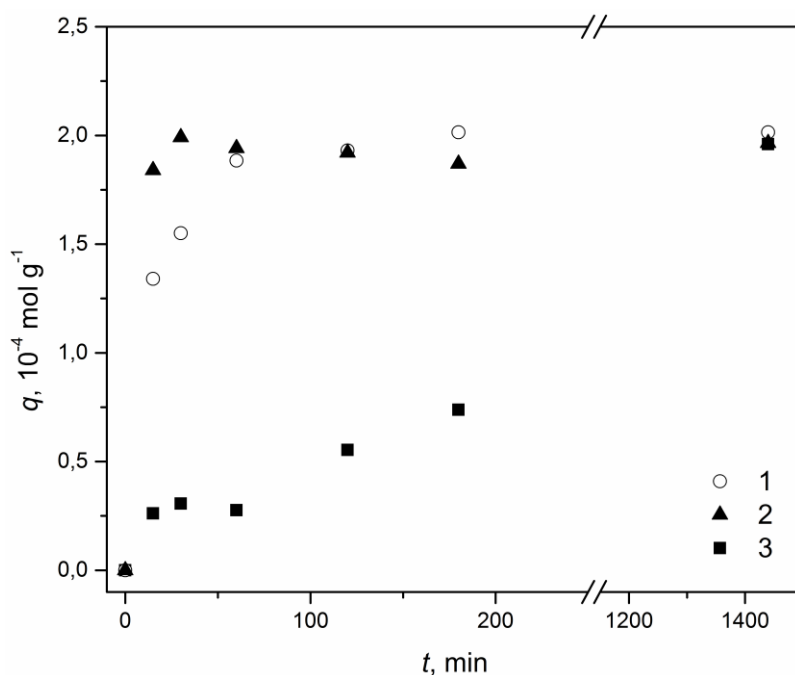
U poglavlju 4.4.1 je pokazano da je CP-deta i CP-S_A-deta moguće koristiti kao sorbense za 4NP. Sposobnost sorpcije ovih materijala dovodi se u vezu sa razvijenom poroznom strukturom i prisustvom funkcionalnih grupa. CP-S_A-deta ima veću specifičnu površinu, nešto veću poroznost i ukupnu zapremina pora po jedinici mase u odnosu na CP-deta. Kod CP-S_A-deta raspodela prečnika pora pomerena je ka manjim vrednostima, tako da se kod ovog kompozita pored makropora javlja i značajan udeo mezopora (2-50 nm), dok je kopolimer dominantno makroporozan. Ovi podaci ukazuju da se očekuje daleko veća efikasnost sorpcije CP-S_A-deta u odnosu na CP-deta. Međutim, pokazano je, da se za sorpciju 4NP i na CP-deta i na CP-S_A-deta može primeniti Langmirov izotermni model, koji ukazuje da je sorpcija dominantno hemisorpcija, što je najverovatnije omogućeno interakcijom deta sa 4NP. Zbog toga se može govoriti da postoje najmanje dva doprinosa sorpcionoj sposobnosti ispitivanih materijala. Jedan potiče od razvijenosti porozne strukture, a drugi od zastupljenosti amino grupa. Kako je elementarna analiza pokazala da je broj amino grupa u CP-S_A-deta u odnosu na CP-deta manji, ovaj drugi faktor objašnjava činjenicu da je CP-S_A-deta u manjoj meri uspešaniji sorbens od CP-deta od očekivanog na osnovu teksturalnih svojstava.

4.4.2. Ispitivanje sorpcionih svojstava funkcionalizovanog kompozita kao sorbensa derivata fenola

4.4.2.1. Uticaj tipa mešanja na sorpciju 4-nitrofenola na funkcionalizovanom kompozitu

U cilju utvrđivanja uticaja tipa mešanja na efikasnost sorpcije 4NP na CP-S_A-deta urađena su tri eksperimenta. U svim eksperimentima početna koncentracija rastvora 4NP je bila $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $m_{\text{sorb}} = 25 \text{ mg}$ i temperatura je bila $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Rezultati eksperimenta izvedenog u temperiranoj mućkalici upoređeni su sa rezultatima eksperimenata u temperiranom reaktoru, sa i bez mešanja (slika 23) [159].



Slika 23. Uticaj tipa mešanja na efikasnost sorpcije 4NP na CP-S_A-deta

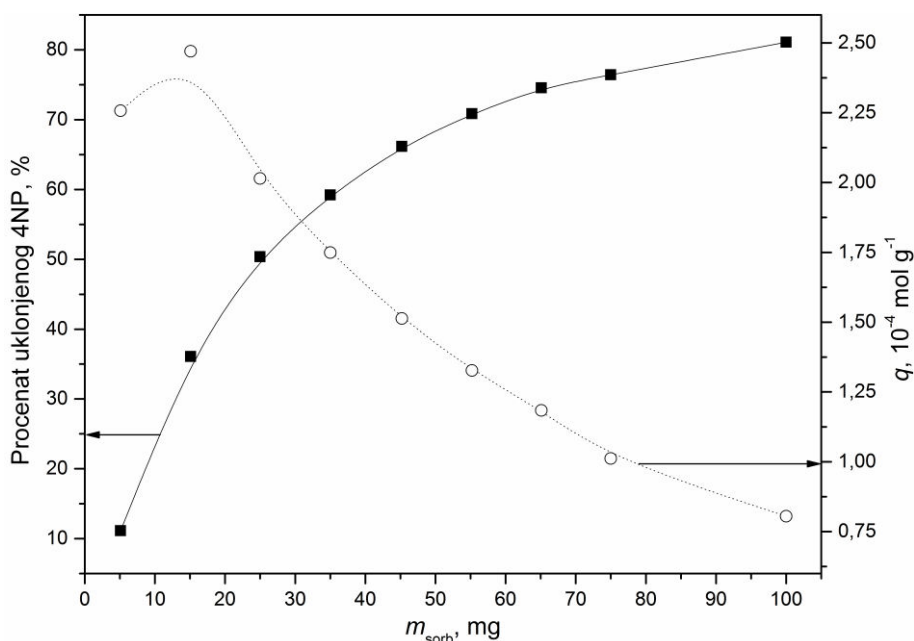
1) mućkanje, 2) mešanje, 3) bez mešanja

Utvrđeno je da se sorpcija odigrava i bez mešanja, ali je znatno sporija i ravnoteža se uspostavlja tek nakon 1440 min. Poređenjem sorpcije u sistemu sa mešanjem i mućkanjem uočava se da je sorpcija brža u sistemu sa mešanjem i ravnoteža se uspostavlja nakon 30 min, dok se u sistemu sa mućkanjem ravnoteža uspostavlja posle 60 min. S druge strane, ravnotežna količina sorbovanog 4NP je gotovo ista za sve režime mešanja, pa je zbog mogućnosti da se radi više eksperimenata istovremeno izabrano da se svi naredni eksperimenti rade u termostatiranoj mućkalici. Adsorpcija u

narednim eksperimentima trajala je 180 min, jer je potvrđeno da se za to vreme sigurno uspostavljena ravnoteža sorpcije.

4.4.2.2. Uticaj mase sorbensa na sorpciju 4-nitrofenola na funkcionalizovanom kompozitu

Da bi se utvrdio uticaj mase sorbensa na efikasnost sorpcije 4NP na CP-S_A-deta, masa sorbensa je varirana u opsegu od 5 do 65 mg. Eksperimenti su vođeni na 25 °C tokom 180 min, pri početnoj koncentraciji rastvora 4NP 2×10^{-4} mol dm⁻³. Na slici 24 prikazana je zavisnost stepena sorpcije (procenat uklonjenog 4NP, %) i kapaciteta sorpcije, q (količina sorbovanog 4NP po gramu sorbensa, mol g⁻¹) od mase sorbensa, m_{sorb} (mg) [159].



Slika 24. Uticaj mase sorbensa na sorpciju 4NP na CP-S_A-deta

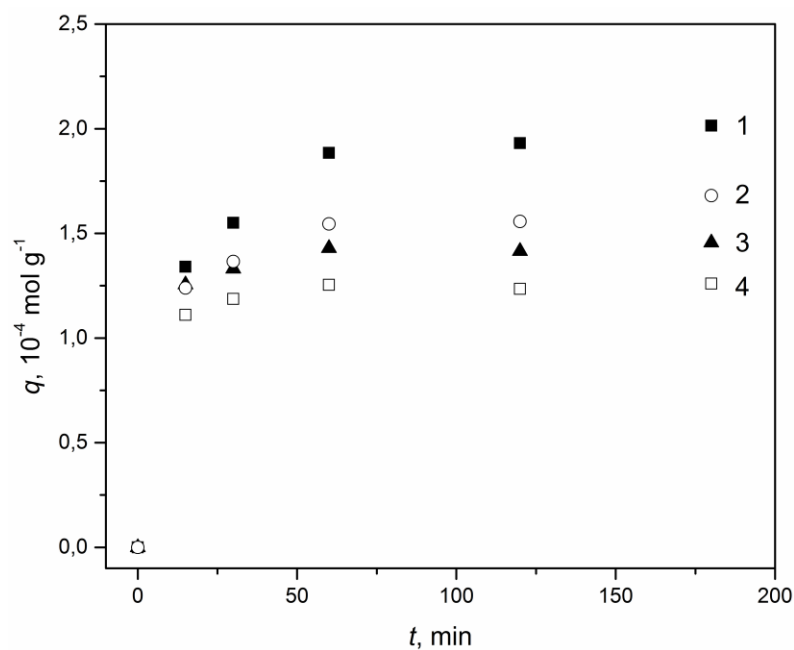
Kao što se uočava na slici 24, procenat uklanjanja 4NP oštro raste u intervalu mase sorbensa od 5 do 25 mg, a onda polako ulazi u plato. Plato se dostiže pri oko 80 % uklonjenog 4NP. Povećanje procenta uklanjanja 4NP sa porastom mase sorbensa može se pripisati većoj specifičnoj površini sorbensa koja je dostupna za sorpciju, kao i većem broju raspoloživih aktivnih centara [166]. S druge strane, količina sorbovanog 4NP po jedinici mase sorbensa, raste sa smanjenjem mase sorbensa. Ovo je očekivano, na osnovu promena u gradijentu koncentracije. Za određenu masu sorbensa postoji

maksimalna količina sorbata koja pod definisanim uslovima sorpcije može da se sorbuje po jedinici mase tog sorbata [167].

Za dalji eksperimentalni rad odabrana je masa CP-S_A-deta od 25 mg. Ova masa sa jedne strane nije dovoljno velika da bi se na njoj adsorbovala celokupna količina 4NP iz rastvora koncentracije 2×10^{-4} mol dm⁻³, tako da se za adsorpcione eksperimente mogu koristiti i rastvori manjih koncentracija, bez bojazni da će 4NP biti u potpunosti adsorbovan. Ova vrednost je izabrana i radi mogućnosti poređenja sa prethodnim rezultatima.

4.4.2.3. Uticaj temperature na sorpciju 4-nitrofenola na funkcionalizovanom kompozitu

Uticaj temperature na sorpciju 4NP na CP-S_A-deta je proučavan na temperaturama 25, 40, 50 i 60 °C. Početna koncentracija rastvora 4NP je bila 2×10^{-4} mol dm⁻³ a masa sorbensa 25 mg. Rezultati ispitivanja su prikazani na slici 25 [159].



Slika 25. Uticaj temperature na sorpciju 4NP na CP-S_A-deta

1) 25 °C; 2) 40 °C; 3) 50 °C i 4) 60 °C

Sa slike se može uočiti da efikasnost sorpcije opada sa porastom temperature. Ova pojava ukazuje na činjenicu da je sorpcija 4NP na CP-S_A-deta egzoterman proces. Ovaj efekat se može se pripisati povećanju desorpcije 4NP sa površine CP-S_A-deta u rastvor na povišenim temperaturama. [102].

Eksperimentalni podaci prikazani na slici 25 su uvršćeni u kinetičke modele: pseudo-prvog reda (jednačina 20) [165], pseudo-drugog reda (jednačina 23) i unutarčestični difuzioni kinetički model (jednačina 24). Eksperimentalno dobijeni podaci su analizirani primenom unutarčestičnog difuzionog kinetičkog modela [168] u cilju određivanja kontrolišućeg stupnja procesa sorpcije na brzinu tog procesa.

Unutarčestični difuzioni model pretpostavlja da je difuzija u filmu, ili difuzija u graničnom sloju zanemarljiva i da je unutarčestična difuzija (difuzija u porama) dominantni stupanj koji određuje brzinu reakcije. Na brzinu sorpcije utiču: brzina prenosa mase do čestice sorbensa (spoljna difuzija), brzina difuzije unutar čestica (pora) sorbensa i brzina reakcije na površini i u unutrašnjosti sorbensa. Kako je brzina reakcije na površini sorbensa obično brzi stupanj, na ukupnu brzinu sorpcije utiče najsporiji stupanj, koji može biti i/ili spoljna i/ili unutarčestična difuzija [169]. Veber i Moris (Webber i Morris) su postavili izraz za brzinu unutarčestične difuzije [168]:

$$q_t = C_{id} + k_{id} t^{0.5} \quad (24)$$

gde je:

k_{id} – konstanta brzine unutarčestične difuzije ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$)

C_{id} - odsečak proporcionalan debljini graničnog sloja.

Svi parametri određeni primenom kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda kao i parametri određeni pomoću modela unutarčestične difuzije prikazani su u tabeli 11.

Tabela 11. Kinetički parametri dobijeni za sorpciju 4NP na CP-SA-deta na različitim temperaturama

Temperatura, °C	25	40	50	60
$q_e^{\text{exp}} \times 10^4, \text{ mol g}^{-1}$	2,01	1,69	1,46	1,26
<i>Pseudo-prvi red</i>				
$q_e^{\text{calc}} \times 10^4, \text{ mol g}^{-1}$	3,24	2,54	1,69	1,30
$k_1 \times 10^2, \text{ min}^{-1}$	2,00	1,19	1,49	1,66
R^2	0,866	0,770	0,554	0,303
<i>Pseudo-drugi red</i>				
$q_e^{\text{calc}} \times 10^4, \text{ mol g}^{-1}$	2,10	1,72	1,47	1,26
$k_2, \text{ g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,51	0,77	3,04	7,96
R^2	0,999	0,998	0,999	0,999
<i>Unutarčestična difuzija</i>				
$k_{\text{id}} \times 10^2, \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}$	1,41	0,79	0,45	0,36
$C_{\text{id}}, \times 10^4, \text{ mol g}^{-1}$	0,79	0,93	1,08	0,98
R^2	0,999	0,999	0,999	0,982

Analiziranjem rezultata prikazanih u tabeli 11 može se uočiti da su R^2 za model pseudo-drugog reda znatno bliži jedinici nego za model pseudo-prvog reda. Eksperimentalno određene vrednosti ravnotežnog kapaciteta sorpcije (q_e^{exp}) su bliske vrednostima kapaciteta sorpcije izračunatim korišćenjem kinetičkog modela pseudo-drugog reda (q_e^{calc}). Na osnovu toga se može reći da sorpcija 4NP na CP-SA-deta prati kinetiku pseudo-drugog reda pri svim ispitivanim temperaturama. Ovo je u skladu sa istraživanjima drugih autora vezanih za sorpciju 4NP u sličnim sistemima [123, 170, 171].

Što se tiče unutarčestičnog difuzionog modela, dobijene su vrednosti za $R^2 \geq 0,982$ za sve ispitivane temperature što ukazuje da je ovaj model delimično primenljiv na ispitivani sistem. Linearna zavisnost q_t od $t^{0,5}$ ne prolazi kroz koordinatni početak iz čega se može zaključiti da su i unutarčestična difuzija i spoljni prenos mase kontrolišući stupnjevi za brzinu sorpcije [172, 173]. Pozitivne vrednosti odsečaka (C_{id}) ukazuju na to da granični sloj ima uticaja na brzinu adsorpcije. Vrednosti k_{id} opadaju sa porastom

temperature, što je u saglasnosti sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima po kojima brzina sorpcije opada sa porastom temperature.

Da bi se odredila energija aktivacije sorpcije 4NP na CP-S_A-deta korišćena je Arenijusova (Arrhenius) jednačina:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (25)$$

gde je:

E_a – energija aktivacije sorpcije (kJ mol^{-1})

A - Arenijusov faktor

R - univerzalna gasna konstanta ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

T - termodinamička temperatura (K)

k_2 - konstanta brzine sorpcije pseudo-drugog reda ($\text{g mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) data u tabli 11.

Dobijena vrednost za E_a pokazuje koji je tip sorpcije dominantan za dati sistem, fizisorpcija (E_a u opsegu $5 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$) ili hemisorpcija (E_a u opsegu $40 - 800 \text{ kJ mol}^{-1}$) [174]. Dobijena vrednost za $E_a = 54,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, ukazuje na to da je hemisorpcija dominantan proces.

Drugi izraz koji se koristi za opisivanje zavisnosti konstante brzine reakcije od temperature je Ejringova (Eyring) jednačina koja potiče iz teorije prelaznog stanja:

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} + \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (26)$$

Ejringova jednačina se koristi za određivanje entropije aktivacije (ΔS^* , J mol^{-1}) i entalpije aktivacije (ΔH^* , kJ mol^{-1}) [173, 175], gde je: k_B – Bolcmanova (Boltzmann) konstanta ($k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) i h – Plankova (Planck) konstanta ($h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$).

Crtanjem zavisnosti $\ln(k_2/T) = f(1/T)$ dobija se prava linija iz čijeg nagiba je određeno $\Delta H^* = 52,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, a iz odečka $\Delta S^* = -74,1 \text{ J mol}^{-1}$.

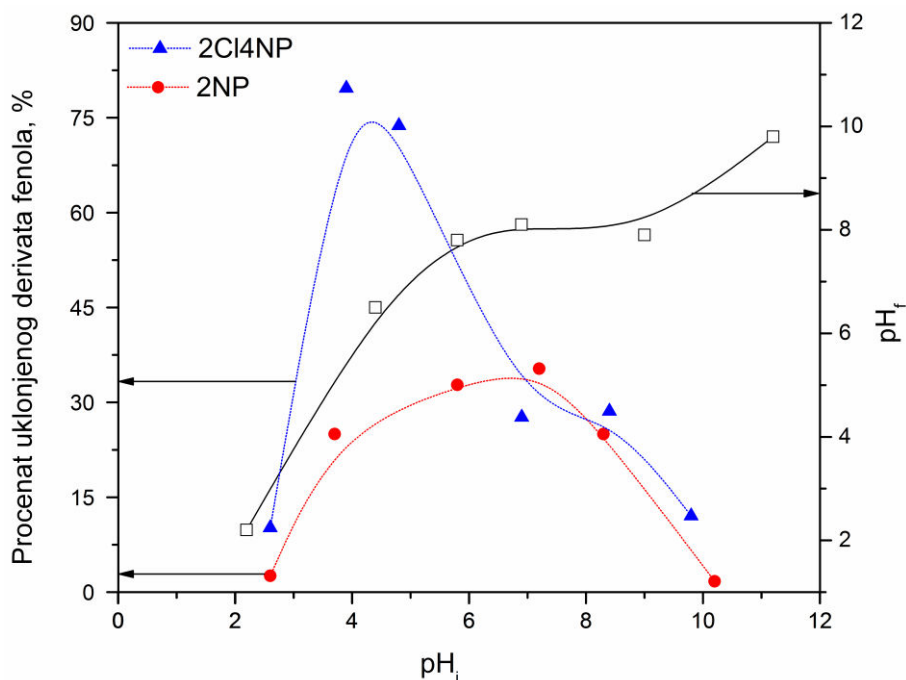
Poređenje Arenijusove i Ejringove jednačine pokazuje da su E_a i ΔH^* analogne veličine, kao i $\ln A$ i ΔS^* . Male vrednosti E_a i ΔH^* se javljaju kod velikih brzina, a velike vrednosti kod malih brzina. Dobijene vrednosti E_a i ΔH^* su relativno male pa se

očekuje da je brzina sorpcije velika, što je u skladu sa eksperimentalno dobijenim rezultatima.

4.4.2.4. Ispitivanje sorpcije 2-nitrofenola i 2-hlor 4-nitrofenola na funkcionalizovanom kompozitu

U cilju procene sintetisanog nanokompozita CP-S_A-deta kao sorbensa za različite derivate fenola, osim eksperimenata sa 4NP, urađeni su eksperimenti sa 2-nitrofenolom (2NP) i 2-hlor 4-nitrofenolom (2Cl4NP). Svi eksperimenti su izvedeni u temperiranoj mućkalici na 25 °C, $m_{\text{sorb}} = 25$ mg.

Uticaj početne pH na sorpciju 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta određen je u opsegu pH od 2 do 11 i dobijeni rezultati su predstavljeni na slici 26, zajedno sa pH tačke nultog naelektrisanja za CP-S_A-deta [159].

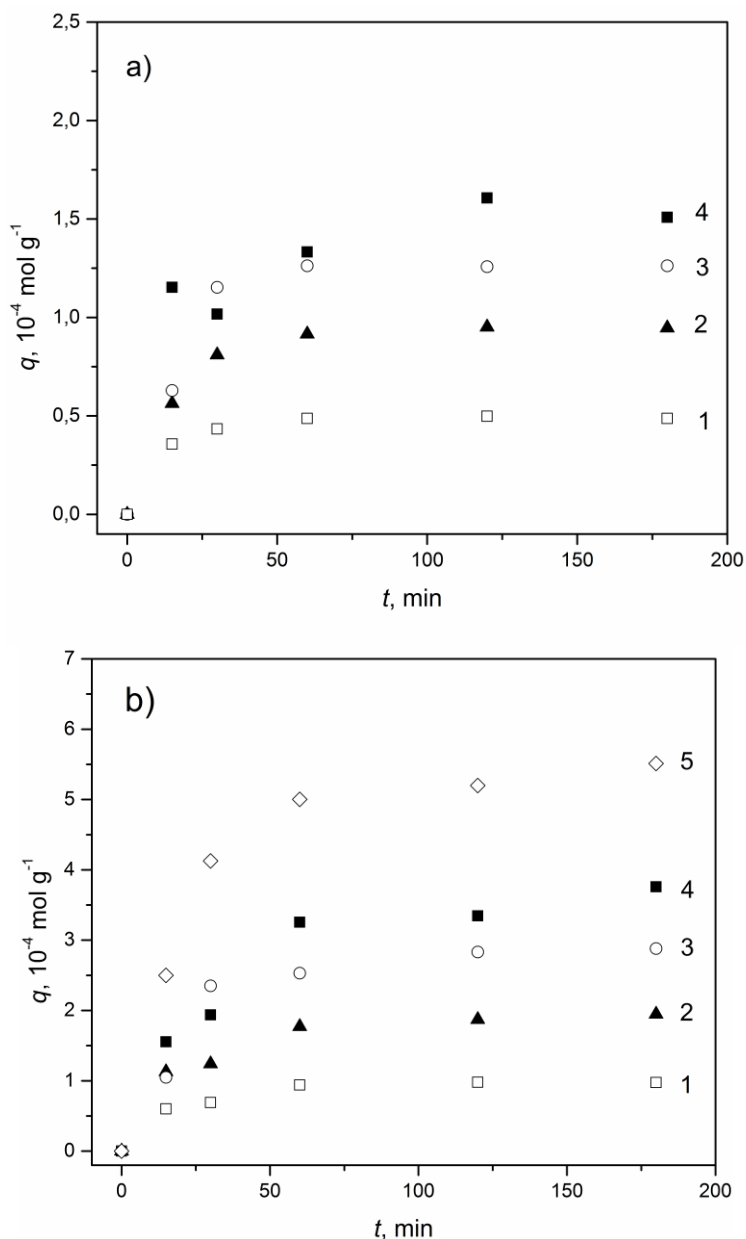


Slika 26. Uticaj pH na sorpciju 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta i $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ dijagram

Uočeno je da sorpcija oba derivata fenola veoma zavisi od početne pH vrednosti rastvora. Kapacitet sorpcije je bio mali u jako kiselom i jako alkalnom sredini. Maksimum sorpcije od 35,3 % postignut je pri $\text{pH} = 7,2$ za 2NP, odnosno 79,7 % pri $\text{pH} = 3,9$ za 2Cl4NP. Efikasnost sorpcije pri nepodešenim pH ($\text{pH} = 5,8$ za 2NP i $\text{pH} = 4,8$ za 2Cl4NP) je bila bliska maksimalnim vrednostima. Dalji eksperimenti su vođeni na

nepodešenoj pH, zato što bi podešavanje pH povećalo troškove prečišćavanja i bilo bi ekološki neopravdano.

Efekat vremena kontakta na količinu sorbovanog 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta je proučavan u opsegu koncentracija $(0,5 - 2) \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (Slika 27a i 27b). Zbog veoma efikasnog uklanjanja 2Cl4NP na CP-S_A-deta, eksperimenti su za ovaj derivat fenola vođeni i pri višoj početnoj koncentraciji od $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. [159]



Slika 27. Uticaj vremena trajanja sorpcije na sorpciju

a) 2NP i b) 2Cl4NP na CP-S_A-deta, pri početnim koncentracijama:

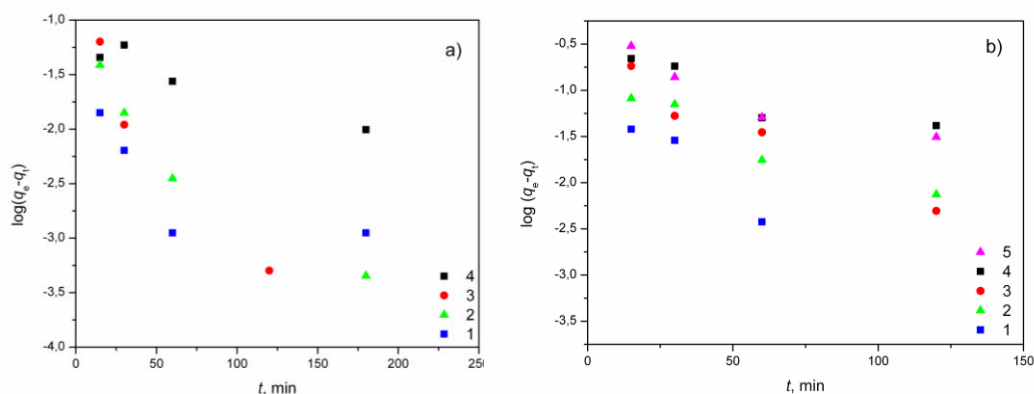
1) $0,5 \times 10^{-4}$, 2) $1,0 \times 10^{-4}$, 3) $1,5 \times 10^{-4}$, 4) $2,0 \times 10^{-4}$ i 5) $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

Brzina sorpcije oba derivata je bila velika na početku, nakon čega se ulazi u ravnotežni plato. Početna, brza faza, je posledica velikog broja slobodnih centara na površini koji su prisutni u inicijalnom stadijumu. Usled toga, postoji povećani koncentracioni gradijent između sorbata u rastvoru i sorbata na površini sorbensa [176, 177].

Preostale slobodne centre na površini je kasnije teško zauzeti zbog odbojnih sila koje deluju između molekula derivata fenola koji su već sorbovani i ovih molekula u rastvoru [178].

Za oba derivata fenola ravnoteža se dostiže nakon 60 minuta, a poluvreme sorpcije je u opsegu od 8 do 14 minuta za 2NP, odnosno od 13 do 24 minuta za 2Cl4NP, za sve početne koncentracije.

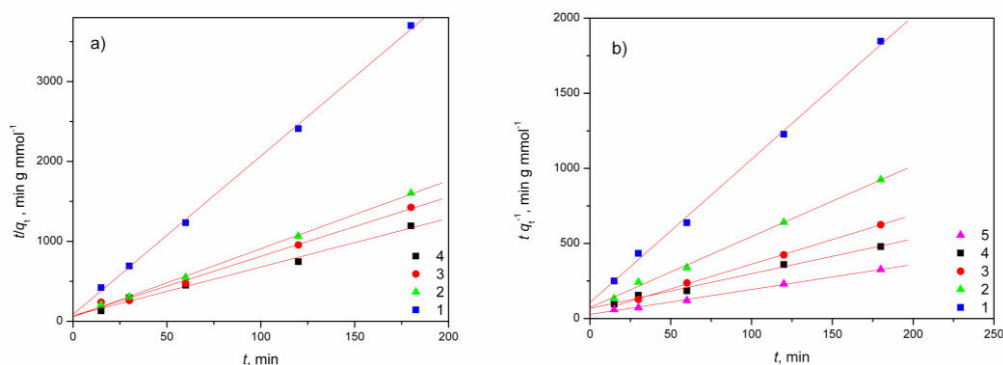
Da bi se ispitala kinetika sorpcije 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta primenjeni su kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda (slika 28 i 29). Dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 12.



Slika 28. Kinetika pseudo-prvog reda za sorpciju na:

a) 2NP i b) 2Cl4NP za početne koncentracije rastvora:

1) $0,5 \times 10^{-4}$; 2) $1,0 \times 10^{-4}$; 3) $1,5 \times 10^{-4}$ i 4) $2,0 \times 10^{-4}$ i 5) $3,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³



Slika 29. Kinetika pseudo-drugog reda za sorpciju na:

a) 2NP i b) 2Cl4NP za početne koncentracije rastvora:

1) $0,5 \times 10^{-4}$; 2) $1,0 \times 10^{-4}$; 3) $1,5 \times 10^{-4}$ i 4) $2,0 \times 10^{-4}$ i 5) $3,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³

Tabela 12. Kinetički podaci za sorpciju 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta

2NP		<i>Pseudo-prvi red</i>			<i>Pseudo-drugi red</i>		
$C_0 \times 10^4$, mol dm ⁻³	$q_e^{\text{exp}} \times 10^4$, mol g ⁻¹	k_1 , min ⁻¹	$q_e^{\text{calc}} \times 10^4$, mol g ⁻¹	R^2	k_2 , g mmol ⁻¹ min ⁻¹	$q_e^{\text{calc}} \times 10^4$, mol g ⁻¹	R^2
0,5	0,50	1,28	1,23	0,560	4,67	0,50	0,999
1,0	1,13	2,47	2,23	0,921	1,37	1,17	0,999
1,5	1,26	4,20	3,17	0,946	0,82	1,34	0,997
2,0	1,61	1,02	2,95	0,931	0,54	1,64	0,995
2Cl4NP		<i>Pseudo-prvi red</i>			<i>Pseudo-drugi red</i>		
$C_0 \times 10^4$, mol dm ⁻³	$q_e^{\text{exp}} \times 10^4$, mol g ⁻¹	$k_1 \times 10^2$, min ⁻¹	$q_e^{\text{calc}} \times 10^4$, mol g ⁻¹	R^2	$k_2 \times 10$, g mmol ⁻¹ min ⁻¹	$q_e^{\text{calc}} \times 10^4$, mol g ⁻¹	R^2
0,5	0,98	2,93	2,66	0,946	8,55	1,05	0,997
1,0	1,95	2,39	3,88	0,932	3,03	2,12	0,997
1,5	2,88	3,15	5,10	0,954	3,24	3,05	0,999
2,0	3,76	1,66	5,41	0,798	0,79	4,33	0,990
3,0	5,51	2,02	5,77	0,856	1,02	6,01	0,997

R^2 za kinetiku pseudo-prvog reda, su mali za oba derivata, odnosno ne dobija se linearna zavisnost, što pokazuje da ovaj model nije primenljiv za ispitivani sorpcioni sistem. S druge strane, dobijena je linearna korelacija za kinetički model pseudo-drugog reda sa $R^2 > 0,990$ i sa q_e^{calc} koji se dobro slaže sa q_e^{exp} .

Što se tiče unutarčestičnog difuzionog modela, on se kod sorpcije 2NP na CP-S_A-deta ne može adekvatno primeniti jer pri sorpciji ovog derivata fenola vrlo brzo dolazi do dostizanja maksimalnog kapaciteta sorpcije, pa nema dovoljno podataka za primenu ovog modela. S druge strane, kapacitet sorpcije CP-S_A-deta prema 2Cl4NP je znatno veći i za sorpciju ovog derivata postoji mogućnost primene unutarčestičnog difuzionog modela. Dobijeni podaci su prikazani u tabeli 13.

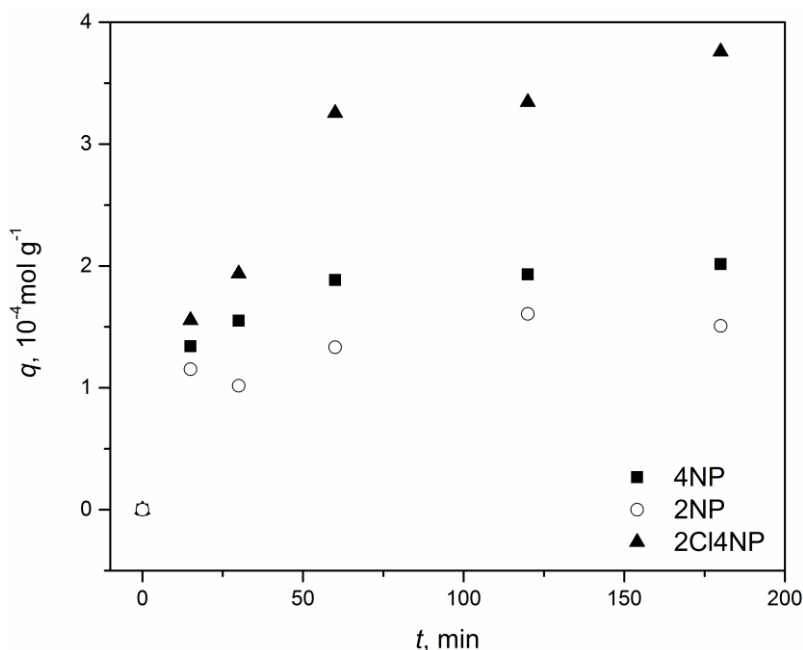
Tabela 13. Podaci za unutarčestični difuzioni model primenjen na sorpciju 2Cl4NP na CP-S_A-deta

<i>Unutarčestična difuzija</i>					
$C_0 \times 10^4$, mol dm ⁻³	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
$k_{id} \times 10^2$, mmol g ⁻¹ min ^{-0,5}	0,089	1,70	3,64	4,52	6,29
$C_{id} \times 10^4$, mol g ⁻¹	0,234	0,410	0,087	0,305	0,292
R^2	0,974	0,934	0,760	0,957	0,929

Iz tabele 13 se uočava da se unutarčestični difuzioni model delimično može primeniti za sorpciju 2Cl4NP na CP-S_A-deta. Međutim, linearna zavisnost q_t od $t^{0,5}$ ne prolazi kroz koordinatni početak iz čega se zaključuje da su i unutarčestična difuzija i spoljni prenos mase stupnjevi koji određuju brzinu sorpcije. Pozitivne vrednosti odsečaka (C_{id}) ukazuju na to da granični sloj ima uticaja na brzinu sorpcije.

4.4.2.5. Poređenje sorpcije sva tri derivata fenola na funkcionalizovanom kompozitu

Kako bi se uporedila efikasnost CP-S_A-deta kao sorbensa za različite derivate fenola (4NP, 2NP i 2Cl4NP) analizirani su rezultati eksperimenata, rađeni pod istim eksperimentalnim uslovima ($C_0 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, nepodešeno pH, 180 min, 25 °C) (slika 30) [159].



Slika 30. Poređenje uticaja vremena sorpcije na sorpciju 4NP, 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta

Sa slike 30 se uočava da afinitet CP-S_A-deta prema derivatima fenola raste na sledeći način: 2NP < 4NP < 2Cl4NP. Uočeni afinitet sorbensa prema razmatranim derivatima fenola može se pripisati hemijskoj strukturi ovih jedinjenja i mogućnosti formiranja vodoničnih veza derivata fenola sa sorbensom. Kod 2NP su prisutne intramolekulske vodonične veze, zbog čega on ima manju rastvorljivost u vodi nego 4NP (prema specifikaciji proizvođača, rastvorljivost 4NP u vodi 16 g dm^{-3} na 25 °C, rastvorljivost 2NP u vodi 2 g dm^{-3} na 25 °C). Usled intramolekulskih vodoničnih veza i sternih smetnji, 2NP ima smanjenu sposobnost građenja vodoničnih veza sa amino grupama u funkcionalizovanom kompozitu CP-S_A-deta. 2NP i 4NP imaju hidrofobni karakter. Kapacitet sorpcije različitih derivata fenola je generalno povezan sa njihovom rastvorljivošću u vodi [118] i sa hidrofobnim karakterom njihovih supstituenata. Što je rastvorak hidrofobniji lakše će se sorbovati iz rastvora. Prema tome, moglo bi se

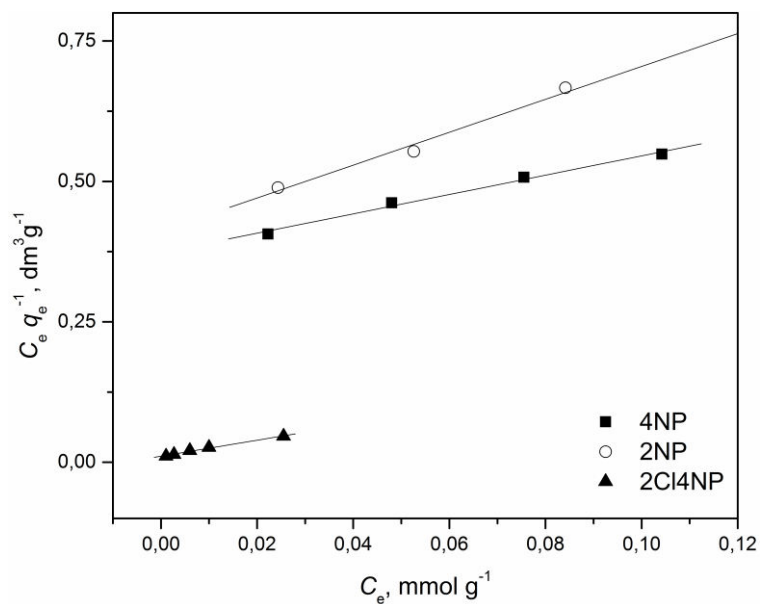
očekivati da se 2NP, koji je manje rastvoran u vodi nego 4NP, efikasnije sorbuje na CP-S_A-deta, ali zbog intramolekulskih vodoničnih veza i sternih smetnji to nije slučaj.

2Cl₄NP je najmanje rastvoran u vodi od poređenih derivata fenola (prema specifikaciji proizvođača 2Cl₄NP je slabo rastvoran u vodi). Atom hlora pokazuje negativni induktivni efekat u orto položaju, tj. povlači elektrone i stabilizuje negativno naelektrisanje. S druge strane, on takođe ima slab pozitivan rezonancioni efekat. U ovom slučaju, negativni induktivni efekat atoma hlora nadmašuje pozitivan rezonancioni efekat. Pored toga NO₂ grupa ima negativan induktivni i negativan rezonancioni efekat.

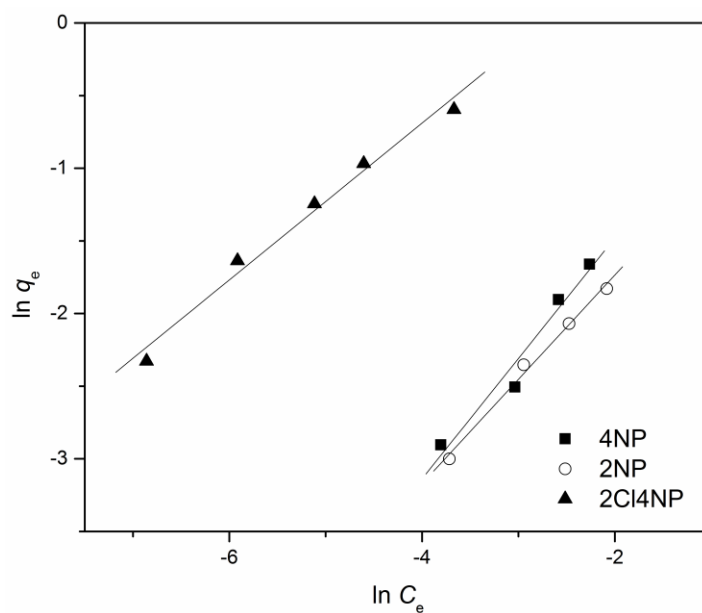
pKa vrednosti za 2NP, 4NP i 2Cl₄NP su 7,16; 7,23 i 5,42, redom [99]. Iz toga sledi da je 2Cl₄NP jača kiselina nego 2NP i 4NP. pKa dietilentriamina je 10,45 [179]. Usled činjenice da je dietilentriamin u CP-S_A-deta u protonovanom obliku, može se reći da je površina sorbena pozitivno naelektrisana [180]. Na taj način dolazi do formiranja vodoničnih veza između protonovanog dietilentriamina i negativno lokalizovanog naelektrisanja u 2Cl₄NP i 4NP.

Bojd (Boyd) [181] je proučavao sorpciju nedisosovanog fenola i njegovih derivata na uzorku zemljišta pri pH = 5,7 u cilju procene efekta funkcionalnih grupa u molekulu fenola. Uočen je porast sorpcije sa smanjenjem rastvorljivosti u vodi derivata fenola sa sledećim funkcionalnim grupama: -CH₃, -OCH₃, -NO₂, ili -Cl. Pored toga, sorpcija supstituisanih fenola, uz izuzetak 2NP, bila je generalno veća od očekivane za hidrofobnu sorpciju, verovatno zbog formiranja vodoničnih veza. Slično se objašnjenje može primeniti i na eksperimentalne podatke dobijene u ovom radu.

Rezultati sorpcionih eksperimenata, dobijeni pri izotermnim uslovima, za sva tri derivata, analizirani su primenom Langmirovog i Frojndlihovog adsorpcionog modela (slike 31 i 32).



Slika 31. Langmirova izoterma za adsorpciju 4NP, 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta



Slika 32. Freundlichova izoterma za adsorpciju 4NP, 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta

U tabeli 14. prikazani su parametri dobijeni za Langmirov i Freundlichov model adsorpcije za sorpciju 2NP i 2Cl4NP na CP-S_A-deta, kao i parametri koji su dobijeni za 4NP, a koji su prethodno dati u tabeli 9.

Tabela 14. Konstante izračunate za Langmirov i Frojndlihov model adsorpcije za sorpciju derivata fenola na CP-S_A-deta

Sorbit	<i>Langmirova izoterma</i>			<i>Frojndliхова izoterma</i>		
	$q_{\max} \times 10^4$, mol g ⁻¹	K_L , dm ³ mmol ⁻¹	R^2	n	K_F , dm ³ mmol ⁻¹	R^2
4NP	5,81	0,584	0,991	1,224	1,200	0,960
2NP	3,42	0,141	0,995	1,393	0,741	0,989
2Cl4NP	7,04	132,7	0,991	1,853	4,347	0,979

Uočava se da je za sva tri derivata fenola dobijeno bolje slaganje sa Langmirovim modelom uz koeficijente determinacije $R^2 > 0,990$. Dobijene vrednosti q_{\max} za CP-S_A-deta u odnosu na derivate fenola rastle su sledećim redosledom: $q_{\max(2NP)} < q_{\max(4NP)} < q_{\max(2Cl4NP)}$ [34, 159].

Među fenolima i derivatima fenola najviše je proučavana sorpcija fenola [100, 101] i 4NP [105, 121, 182-184]. Sorpcija 2NP je znatno manje proučavana [172, 185], dok, na osnovu pregleda dosadašnje literature, sorpcija 2Cl4NP nije proučavana. Literaturni podaci za $q_{\max(4NP)}$ kreću se od $22,6 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ na 25 °C za vlakna aktivnog uglja [105], do $3,31 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ na komercijalnoj smoli Amberlit XAD-4 [184]. Sa vrednošću $q_{\max(4NP)} = 5,81 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ CP-S_A-deta se može smatrati prihvatljivim sorbensom za 4NP. Mnogo izraženiji sorpcioni afinitet CP-S_A-deta prema 2Cl4NP čini ga obećavajućim sorbensom za otpadne vode različitih derivata fenola.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je da se amino-funkcionalizovani makroporozni nanokompozit poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) i kiselomodifikovanog bentonita, u laboratorijskim uslovima ispita kao sorbens određenih derivata fenola.

Makroporozni nanokompozit sintetisan je suspenzionom kopolimerizacijom preko slobodnih radikala u prisustvu inertne komponente. Sinteza je rađena po recepturi koja je optimizovana za sintezu kopolimera poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) i na koju se istraživanja u ovoj disertaciji nadovezuju. U preliminarnim istraživanjima je pokazano da se pri sintezi kompozita poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) sa sirovim bentonitom dobija materijal lošijih teksturalnih svojstava u odnosu na čist kopolimer, dok se sa kiselomodifikovanim bentonitom dobija kompozit sa poboljšanim teksturalnim svojstvima.

Ugrađivanjem kiselomodifikovanog bentonita u kopolimer dobijaju se pravilne sferne čestice kompozita. Kod kompozita sa kiselomodifikovanim bentonitom je dodatno favorizovana zastupljenost frakcije čestica prečnika 0,15-0,30 mm, koje su se pokazale kao najpogodnije za primenu u sorpcionim procesima kod poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata).

Dobijeni makroporozni nanokompozit je funkcionalizovan reakcijom otvaranja prstenova bočnih epoksi grupa pomoću dietilentriamina (deta), u cilju ostvarivanja selektivnosti i većeg sorpcionog afiniteta prema derivatima fenola. Amino-funkcionalizovani nanokompozit do sada nije ispitan kao sorbens i on je u ovom radu ispitan kao sorbens za derivate fenola.

Nefunkcionalizovani kompozit i kopolimer su karakterisani elementarnom analizom, infracrvenom (IC) spektroskopijom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), transmisionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i određena su im teksturalna svojstva.

Jedan od načina potvrde da je kiselomodifikovani bentonit ugrađen u kopolimernu matricu je IC analiza. Prisustvo novih traka u IC spektru kompozita u odnosu na spektar kopolimera, može se pripisati prisustvu bentonita. Potvrda da je u pitanju nanokompozit, a ne mikrokompozit dobijena je na osnovu TEM analize.

Dobijeni nanokompozit se najbolje može opisati kao disperzija interkalisanih i razlistanih agregata u polimernoj matrici.

Efikasnost funkcionalizacije ispitivana je IC spektroskopijom, elementarnom analizom i određivanjem sadržaja amino grupa. Svim metodama je potvrđeno da epoksidni prsten reaguje sa deta i da dolazi do ugradnje amino grupa. Sadržaj amino grupa je nešto niži kod funkcionalizovanog nanokompozita ($2,7 \text{ mmol g}^{-1}$), nego kod funkcionalizovanog kopolimera ($3,2 \text{ mmol g}^{-1}$), što može biti posledica manje dostupnosti epoksidnih grupa kod nefunkcionalizovanog nanokompozita u odnosu na kopolimer.

SEM analizom potvrđena je porozna struktura kopolimera i nanokompozita, a detaljna analiza teksturalnih svojstva sprovedena je dvema komplementarnim metodama – metodom živine porozimetrije i metodom niskotemperaturne fizisorpcije azota.

Nanokompozit ima značajno veću specifičnu površinu i nešto veću poroznost u odnosu na kopolimer. S druge strane, najzastupljeniji prečnik pora kod nanokompozita je manji nego kod kopolimera, što ukazuje na prisustvo pora manjih prečnika kod nanokompozita. Promene u vrednostima parametara porozne strukture ukazuju na to da ugrađivanje kiselo-modifikovanog bentonita u kopolimernu matricu menja njena teksturalna svojstva, pre svega u smislu formiranja mezopora.

Sorpciona ispitivanja su se sastojala iz dva dela. Prvi deo je obuhvatio poređenje funkcionalizovanog nanokompozita (CP-S_A-deta) sa funkcionalizovanim kopolimerom (CP-deta), pri sorpciji 4-nitrofenola (4NP) iz vode. CP-deta i CP-S_A-deta su se pokazali kao dobri sorbensi za 4NP. Uticaj pH rastvora na efikasnost sorpcije 4NP na CP-deta i CP-S_A-deta je veoma izražen i maksimalna efikasnost sorpcije se ostvaruje pri nepodešenom pH za CP-deta, odnosno pri pH = 4,2 za CP-S_A-deta. Sorpcija 4NP na oba sorbensa prati kinetiku pseudo-drugog reda. Sorpcija je brža kod nanokompozita. Langmirov model dobro opisuje sorpciju 4NP na oba sorbensa. Dobijena vrednost za maksimalnu količinu sorbovanog 4NP je za 18 % veća kod CP-S_A-deta u odnosu na CP-deta.

Sposobnost sorpcije ispitivanih materijala dovodi se u vezu sa razvijenom poroznom strukturom i prisustvom funkcionalnih grupa. CP-S_A-deta ima razvijeniju poroznu strukturu od CP-deta, ali je sadržaj amino grupa niži kod funkcionalizovanog nanokompozita. Zbog toga se može pretpostaviti da postoje najmanje dva doprinosa

sorpcionoj sposobnosti ispitivanih materijala. Jedan potiče od razvijenosti porozne strukture (fizisorpcija), a drugi od zastupljenosti amino grupa (hemisorpcija). S obzirom da uticaj ova dva doprinosa suprotan kod CP-S_A-deta, dobijeno je da je nanokompozit u manjoj meri uspešniji sorbens od CP-deta od očekivanog na osnovu teksturalnih svojstava.

Drugi deo sorpcionih ispitivanja odnosi se na uticaj sorpcionih uslova kao i vrste derivata fenola na efikasnost CP-S_A-deta kao sorbensa. Proučavanjem uticaja tipa mešanja na sorpciju 4NP na CP-S_A-deta utvrđeno je da se sorpcija odigrava i bez mešanja, ali je veoma spora. Što se tiče uticaja temperature, uočeno je da efikasnost sorpcije opada sa porastom temperature, odnosno da je reakcija egzotermna pri čemu dominira hemisorpcija.

Za sve ispitane derivate fenola: 4-nitrofenol (4NP), 2-nitrofenol, (2NP) i 2-hlor 4-nitrofenol, (2Cl4NP) je dobijeno da je sorpcija na CP-S_A-deta brza i da prati kinetiku pseudo-drugog reda. Dobijeni eksperimentalni podaci su u boljoj saglasnosti sa Langmirovim izoternim modelom nego sa Frojndlichovim.

Afinitet CP-S_A-deta prema derivatima fenola raste na sledeći način: 2NP < 4NP < 2Cl4NP. Uočeni afinitet sorbensa prema razmatranim derivatima fenola može se pripisati hemijskoj strukturi ovih jedinjenja i mogućnosti formiranja vodoničnih veza derivata fenola sa sorbensom.

Rezultati laboratorijskih istraživanja u okviru ove disertacije ukazuju na mogućnost korišćenja sintetisanog amino-funkcionalizovanog polimernog nanokompozita na bazi poli(glicidilmetakrilat-*ko*-etilenglikoldimetakrilata) i kiselo-modifikovanog bentonita, kao sorbensa za uklanjanje derivata fenola iz vode. Poseban doprinos ovih ispitivanja odnosi se na 2Cl4NP, čija sorpcija nije ispitivana od strane drugih autora.

LITERATURA

- [1] R. C. d'Argea, A. V. Kneesea, *International Organization*, 26 (1972) 419.
- [2] M. Ehtasha, M.C. Fournier-Salaüna, K. Dimitrovc, P. Salaüna, A. Saboni, *Chem. Eng. J.* 250 (2014) 42.
- [3] S. P. Kamble, P. A. Mangrulkar, A. K. Bansawal, S. S. Rayalu, *Chem. Eng. J.* 138 (2008) 73.
- [4] USEPA, Current national recommended water quality Criteria, <http://epa.gov/waterscience/criteria/wqcriteria.html#priority>.
- [5] Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće „*Službeni list SRJ*”, br. 42/98 i 44/99.
- [6] Y. Chang, X. Lv, F. Zha, Y. Wang, Z. Lei, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 826.
- [7] J. M. Chern, Y. W. Chien, *Water Res.* 37 (2003) 2347.
- [8] A. R. Khan, T.A. Al-Bahri, A. Al-Haddad, *Water Res.* 31 (1997) 2102.
- [9] D. O. Cooney, Z. Xi, *AIChE Journal* 40 (1994) 361.
- [10] M. Khalid, G. Joly, A. Renaud, P. Magnoux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 5275.
- [11] G. Varank, A. Demir, K. Yetilmezsoy, S. Top, E. Sekman, M. S. Bilgili, *Indian J. Chem. Tech.* 19 (2012) 7.
- [12] S. Richards, A. Bouazza, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 133.
- [13] B. Pan, B. Pan, W. Zhang, Q. Zhang, Q. Zhang, S. Zheng, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 293.
- [14] A. Nastasović, Doktorska disertacija, „*Sinteza, svojstva i primena makroporoznih kopolimera*”, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd (2004).
- [15] Z. Sandić, A. Nastasović, N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, D. Jovanović, *J. Appl. Polym. Sci.* 121(2011) 234.
- [16] F. Švec, H. Hrudkova, D. Horak, J. Kalal, *Angew. Makromol. Chem.* 63 (1977) 23.
- [17] G. Odian, „*Principles of Polymerization*”, 3rd.edition, Wiley, New York (1991).
- [18] J. Đonlagić, „*Hemija makromolekula - praktikum*”, TMF, Beograd (1999).
- [19] S. Jovanović, J. Đonlagić, „*Hemija makromolekula* ” Recenzirana skripta, TMF, Beograd (2000).

- [20] P. Remp, E. W. Merrill, „*Polymer Synthesis*”, Hüting and Wepf Verlag, Basel-Heildeberg, New York (1986).
- [21] M. Plavšić, „*Polimerni materijali nauka i inženjerstvo*”, Naučna knjiga, Beograd (1996).
- [22] F. W. Billmeyer, „*Textbook of Polymer Science*”, 3rd Edition, John Wiley and Sons (1984).
- [23] S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, K. Jeremić, Z. Savić, *Angew. Makromol. Chem.* 219 (1994) 161.
- [24] S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, K. Jeremić, *Mater Sci Forum* 214(1996) 155.
- [25] A. Rahman, M. Iqbal, F. Rahman, D. Fu, M. Yaseen, Y. Lv, M. Omer, M. Garver, L. Yang, T. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (2012) 915.
- [26] J. M. Jin, J. M. Lee, M. H. Ha, K. Lee, S. Choe, *Polymer* 48 (2007) 3107.
- [27] M. Lungan, M. Popa, J. Desbrieres, S. Racovita, S. Vasiliu, *Carbohydr. Polym.* 104 (2014) 213.
- [28] F. Švec, J. Hradil, J. Čoupek, J. Kálal, *Angew. Makromol. Chem.* 48 (1975) 135.
- [29] A. Nastasović, D. Jakovljević, Z. Sandić, D. Đorđević, Lj. Malović, S. Kljajević, J. Marković, A. Onjia, „*Amino-functionalized glycidyl methacrylate based macroporous copolymers as metal ion sorbents*”, in M. I. Barroso ed. „*Reactive and Functional Polymers Research Advances*”, Nova Science Publishers, New York, (2007) p. 79.
- [30] A. Nastasović, Z. Sandić, Lj. Suručić, D. Maksin, D. Jakovljević, A. Onjia, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 153.
- [31] A. Nastasović, S. Jovanović, D. Đorđević, A. Onjia, D. Jakovljević, T. Novaković, *React. Funct. Polym.* 58 (2004) 139.
- [32] J. Hradil, M. Wojaczynska, F. Švec, and B. N. Kolarz, *React. Polym.* 4 (1986) 277.
- [33] V. V. Podlesnyuk, J. Hradil, R. M. Marutovskii, N. A. Klimenko, and L. E. Fridman, *React. Funct. Polym.* 33 (1997) 275.
- [34] S. Marinović, A. Milutinović-Nikolić, M. Žunić, Z. Vuković, D. Maksin, A. Nastasović, D. Jovanović, *Russ. J. Phys. Chem. A* 85 (2011) 2386.
- [35] K. A. Kun, R. Kunin, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 6 (1968) 2689.

- [36] A. Guyot, M. Bartholin, *Prog. Polym. Sci.* 8 (1982) 277.
- [37] A. Guyot, „*Synthesis and structure of polymer supports*” in, „*Synthesis and Separations Using Functional Polymers*”, DC. Sherrington, P. Hodges eds. John Wiley and Sons, Chichester, England (1988) p. 1.
- [38] W. L. Sederel, G. J. De Jong, *J. Appl. Polym. Sci.* 17 (1973) 2835.
- [39] Z. Vuković, Doktorska disertacija, „*Modifikacija porozne strukture Ca-smektita, kopolimera glicidilmetakrilata i njihovih kompozita*”, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd (2010).
- [40] J. Jagur-Grodyński, „*Heterogeneous Modifications of Polymers: Matrix and Surface Reactions*”, John Wiley and Sons, Chichester (1997).
- [41] G. Allen, J. C. Bevington, „*Comprehensive polymer science, the synthesis, characterization, reactions and applications of polymers*”, Vol 6, Pergamon Press, Oxford (1989).
- [42] D. Horák, J. Straka, J. Štokr, B. Schneider, T.B. Tennikova, F. Švec, *Polymer* 32 (1991) 1135.
- [43] F. Švec, H.Hrudkova, J.Kalal, *Angew. Makromol. Chem.* 70 (1978) 101.
- [44] F. Švec, D.Horak, J.Kalal, *Angew. Makromol. Chem.* 63 (1977) 37.
- [45] D. Héroult, C. Saluzzo, M. Lemaire, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 567.
- [46] Lj. Malović, A. Nastasović, Z. Sandić, J. Marković, D. Đorđević, Z. Vuković, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 3326.
- [47] M. K. Danquah, J. Ho, G. M. Forde, *J. Sep. Sci.* 30 (2007) 2843.
- [48] P. H. Cury Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Mater. Res-Ibero-Am. J.* 12 (2009) 1.
- [49] S. Pandey, M.G.H. Zaidi, S.K. Gururani, *Scientific Journal of Review* 2 (2013) 296.
- [50] F. Gao, *Mater. Today* 7 (2004) 50.
- [51] A. Okada, Y. Fukushima, M. Kawasumi, S. Inagaki, A. Usuki, S.Sugiyama, T. Kurauchi, O. Kamigaito, US Patent 4739007 A (1988).
- [52] M. Kawasumi, M. Kohzaki, Y. Kojima, A.Okada, O. Kamigaito, US Patent 4810734 (1989).
- [53] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1179.

- [54] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1185.
- [55] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (1993) 1259.
- [56] Z. Zhang, K. Friedrich, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 2029.
- [57] S. S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539.
- [58] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules* 30 (1997) 6333.
- [59] J. S. Bergman, G. W. Coates, H. Chen, E. P. Giannelis, M. G. Thomas, *Chem. Commun.* (1999) 2179.
- [60] X. Fu, S. Qutubuddin, *Mater. Lett.* 42 (2000) 12.
- [61] C. Wan, X. Qiao, Y. Zhang, Y. Zhang, *Polym. Test.* 22 (2003) 453.
- [62] M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y.H. Kim, T. Kotaka, H. Tateyama, *Polymer* 41 (2000) 3887.
- [63] M. Sarkar, K. Dana, S. Ghatak, A. Banerjee, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 23.
- [64] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 31 (1993) 2493.
- [65] R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1694.
- [66] F. Gao, S. Chen, J.B. Hull, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 (2001) 1807.
- [67] A. Usuki, A. Tukigase, M. Kato, *Polymer* 43 (2002) 2185.
- [68] P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, L. Mascia, *Polymer* 45 (2004) 1697.
- [69] F. Djouani, F. Herbst, M. M. Chehimi, Karim Benzarti, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 424.
- [70] Y. Someya, M. Shibata, *Polymer* 46 (2005) 4891.
- [71] M. S. Çelik, M. Önal, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1532.
- [72] C.E. Weaver, „*Clays, Muds, and Shales*”, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [73] A. Moronta, „*Catalytic and adsorption properties of modified clay surfaces*” in. „*Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*”, F. Wypych and K. G. Satyanarayana eds, Elsevier (2004) p. 321.
- [74] G. Brown, *Phil. T. R. Soc. London A* 311 (1984) 221.
- [75] Z. Vuković, Magistarska teza: „*Teksturalna svojstva smektita modifikovanog kiselinom*“, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd (2007).

- [76] J. Konta, *Appl. Clay Sci.* 10 (1995) 275.
- [77] F. Bergaya, B. K. Theng, G. Lagaly, „*Handbook of clay science*” Vol. 1. Elsevier (2011).
- [78] M. S. Çelik, „*Electrokinetic behavior of clay surfaces*” in „*Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*”, F. Wypych and K. G. Satyanarayana eds, Elsevier (2004) p. 57
- [79] G. W. Brindley, G. Brown, „*Crystal structure of clay minerals and thier XD-ray identification*”, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London (1980).
- [80] M. Önal, *Commun. Fac. Sci. Univ. Anc. Series B* 52 (2006) 7.
- [81] A. Vaccari, *Catal. Today* 41 (1998) 53.
- [82] F. R. Valenzuela Diaz, P. de Souza Santos, *Quim. Nova*, 24 (2001) 345.
- [83] N. Jović-Jovičić, Magistarska teza: „*Sinteza, karakterizacija i primena organobentonita kao sorbensa tekstilnih boja*“, Fakultet za hemiju, Beograd (2008).
- [84] S. Kaufhold, R. Dohrmann, K. Ufer, F. M. Meyer, *Appl. Clay Sci.* 22 (2002) 145.
- [85] G. E. Christidis, P.W Scott, A.D Dunham, *Appl. Clay Sci.* 12 (1997) 329.
- [86] Z. Tomić, S. Antić Mladenović, B. Babić, V. Poharc Logar, A. Đorđević, S. Cupać, *J. Agr. Sci.* 56 (2011) 25.
- [87] Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, Lj. Rozić, A. Rosić, Z. Nedić, D. Jovanović, *Clay Clay Miner.* 54 (2006) 697.
- [88] K. H. Bhattacharyya, S. Sen Gupta, *Colloid Surface A* 277 (2006) 191.
- [89] M. P. Hart, D.R. Brown, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 212 (2004) 315.
- [90] A. Neaman, M. Pelletier, F. Villiers, *Appl. Clay Sci.* 22 (2003) 153.
- [91] K. Kaneko, *J. Membrane Sci.* 96 (1994) 59.
- [92] S. Brezovska, V. Boševska, D. Burevski, *J. Serb. Chem. Soc.* 63 (1998) 709.
- [93] M. M. Dubinin, *J. Colloid. Interf. Sci.* 46 (1974) 351.
- [94] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207.
- [95] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J.Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.

- [96] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, „*Adsorption by Powders and Porous Solids*”, Academic Press, London (1999).
- [97] P. A. Webb, C. Orr, „*Analytical methods in fine particle technology*”, Micrometrics Instrument Corporation, Norcross GA USA (1997).
- [98] S. J. Kulkarni, J. P. Kaware, *Int. J. Sci. Res. Publ.* 3 (2013) 1.
- [99] N. Calace, E. Nardi, B. M. Petronio, M. Pietroletti, *Environ. Pollut.* 118 (2002) 315.
- [100] R. I. Yousef, B. El-Eswed, A. H. Al-Muhtaseb, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1143.
- [101] F. A. Banat, B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, O. Hayajneh, *Environ. Pollut.* 107 (2000) 391.
- [102] M. Kilic, E. Apaydin-Varol, A. E. Putun, *J. Hazard. Mater.* 189 (2011) 397.
- [103] Z. Ioannou, J. Simitzis, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 954.
- [104] Pravilnik o opasnim materijama u vodama „*Službeni glasnik SRS*”, br 31/82. čl. 136. (tač. 5).
- [105] Q. S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J. P. Jiang, N. Li, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 348.
- [106] O. A. Ekpete, A.I. Spiff; M. Horsfall Jnr, P. Adowei, *Innova. Sci. Eng.* 2 (2012) 72.
- [107] S. Suresh, V. C. Srivastava, I. M. Mishra, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 19 (2013) 195.
- [108] M. C. Tomei, S. Rossetti, M. C. Annesini, *Chemosphere* 63 (2006) 1801.
- [109] S. A. Boyd, D. R. Shelton, D. Berry, J. M. Tiedje, *Appl. Environ. Microbiol.* 46 (1983) 50.
- [110] G. Gonzalez, G. Herrera, Ma. T Garcia, M. Peña, *Bioresource Technol.* 80 (2001) 137.
- [111] S. H. Lin, C. L. Pan, H. G. Leu, *J. Hazard. Mater.* B65 (1999) 289.
- [112] Y. Park, A. H. P. Skelland, L. J. Forney, J. H. Kim, *Water Res.* 40 (2006) 1763.
- [113] J. Luan, A. Plaisier, *J. Membrane Sci.* 229 (2004) 235.
- [114] Y. Yavuz, A. S. Kopalal, *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 296.
- [115] S. H. Lin, C. H. Chiou, C. K. Chang, R. S. Juang, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 3098.
- [116] S. L. Gayatri, M. Ahmaruzzaman, *Assam U. J. Sci. Technol.: Physical Sci. Technol.* 5 (2010) 156.

- [117] I. A. Bello, M. A. Oladipo, A. A. Giwa, D. O. Adeoye, *Int. J. Basic Appl. Sci.* 2 (2013) 79.
- [118] C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, *Carbon* 33(1995) 845.
- [119] B. H. Hameed, A. A. Rahman, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 576.
- [120] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, *Sep. Purif. Technol.* 33 (2003) 1.
- [121] H. Koyuncua, N. Yıldız, U. Salgınc, F. Koroglu, A. Calımlı, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1332.
- [122] K. Abburi, *J. Hazard. Mater.* B105 (2003) 143.
- [123] B. Pan, W. Du, W. Zhang, X. Zhang, Q. Zhang, B. Pan, L. Lv, Q. Zhang, J. Chen, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5057.
- [124] A. Li, Q. Zhang, G. Zhang, J. Chen, Z. Fei, F. Liu, *Chemosphere* 47 (2002) 981.
- [125] R. Ardelean, C.M. Davidescu, A. Popa, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. Timisoara, Romania* 55 (2010) 132.
- [126] D. Drechny, A. W: Trochimczuk, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 323
- [127] V. Marinović, Magistarska teza: „*Ispitivanje mogućnosti uklanjanja nitroaromata iz otpadnih voda dinamičkom adsorpcijom*”, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (1989).
- [128] W. J. Webber Jr, „*Physicochemical Processes for Water Quality Control*”, John Wiley and Sons, New York (1984).
- [129] S. Brunauer, P.H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.* 62(1940) 1732.
- [130] S. H. Gregg, K. S. Sing, „*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, Academic Press, London, New York (1967).
- [131] I. Langmuire, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361.
- [132] S. Đorđević, V. Dražić, „*Fizička hemija*”, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (1990).
- [133] A. W. Adamson, A. P. Gast, „*Physical Chemistry of Surfaces*”, John Wiley and Sons, Chichester (1990).
- [134] H. M. F. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* 57 (1906) 385.
- [135] M. Žunić, A. Milutinović-Nikolić., A. Nastasović, Z. Vuković, D. Lončarević, I. Vuković, K. Loos, G. ten Brinke, D. Jovanović, *Polym. Bull.* 70 (2013) 1805.
- [136] B. F.Šenkala, E. Yavuz, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 348.

- [137] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [138] S. K. Milonjić, A. L. Ruvarac, M. V. Šušić, *Thermochim. Acta* 11 (1975) 261.
- [139] M. C. Tomei, M. C. Annesini, S. Bussoletti, *Water Research* 38 (2004) 375.
- [140] S. Jovanović, A. Nastasović, N. Jovanović, T. Novaković, Z. Vuković, K. Jeremić, *Hemijska industrija* 54 (2000) 471.
- [141] S. Marinović, Z. Vuković, A. Nastasović, A. Milutinović-Nikolić, D. Jovanović, *Mater. Chem. Phys.* 128 (2011) 291.
- [142] D. Maksin, R. Hercigonja, M. Lazarević, M. Žunić, A. Nastasović *Polym Bull* 68 (2012) 507.
- [143] A. Nastasović, Z. Sandić, D. Maksin, A. Onjia, A. Milutinović-Nikolić, D. Jovanović „*Macroporous and non-porous amino-functionalized glycidyl methacrylate based copolymers for hexavalent chromium sorption*” in: „*Chromium: Environmental, Medical and Materials Studies*”, M. P. Salden ed, Nova Science Publishers, New York (2011) p.155.
- [144] N. Miletić, R. Rohandi, Z. Vuković, A. Nastasović, K. Loos, *React. Funct. Polym.* 69 (2009) 68.
- [145] J. Madejova, J. Bujdak, M. Janek, P. Komadel, *Spectrochim. Acta A* 54 (1998) 1397.
- [146] P. Falaras, I. Kovanis, F. Lezou, G. Seiragakis, *Clay Miner.* 34 (1999) 221.
- [147] J. Madejova, P. Komadel, B. Čičel, *Clay Miner.* 29 (1994) 319.
- [148] D. Majumdar, T.N. Blanton, D.W. Schwark, *Appl. Clay Sci.* 23 (2003) 265.
- [149] C. Been, R. Watson, *Appl. Clay Sci.* 12 (1998) 479.
- [150] X. Jiang, W. Tu, *J. Appl. Polym. Sci.* 115 (2010) 963.
- [151] D. C. Sherrington, *Chem. Commun.* (1998) 2275.
- [152] O. Okay, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 711.
- [153] A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 14 (1999) 161.
- [154] R. K. Bharadwaj, A. R. Mehrabi, C. Hamilton, C. Trujillo, M. Murga, R. Fan, A. Chavira, *Polymer* 43 (2002) 3699.
- [155] R. Hercigonja, D. Maksin, A. Nastasović, S. Trifunović, P. Glodić, A. Onjia, *J. Appl. Polym. Sci.* 23 (2012) 1273.
- [156] A. Nastasović, A. Onjia, S. Milonjić, Z. Vuković, S. Jovanović, *Macromol. Mater. Eng.* 290 (2005) 884.

- [157] Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, J. Krstić, A. Abu-Rabi, T. Novaković, D. Jovanović, *Mater. Sci. Forum* 494 (2005) 339.
- [158] J. H. de Boer, A. van den Heuvel, B. G. Linsen, *J. Catal.* 3 (1964) 268.
- [159] S. Marinović, A. Milutinović-Nikolić, A. Nastasović, M. Žunić, Z. Vuković, D. Antonović, D. Jovanović, *J. Serb. Chem. Soc.* 79 (2014) 1249.
- [160] L. T. Lee, P. Somasundaran, *Langmuir* 5 (1989) 854.
- [161] A. M. Marinov, C. A. Brebbia ed. „*Water pollution X*”, WIT Press, Sauthampton (2010).
- [162] J. T. Spadaro, M.H. Gold, V. Ranganathan, *Appl. Environ. Microbiol.* 58 (1992) 2397.
- [163] M. Erdem, E. Yüksel, T. Tay, Y. Çimen, and H. Turk, *J. Colloid Interf. Sci.* 333 (2009) 40.
- [164] Md. Ahmaruzzaman, S. L. Gayatri, *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 173.
- [165] S. Lagergren, „*Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*”, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar 24 (1898) 1.
- [166] Y. Ma, N. Gao, W. Chu, C. Li, *Front. Environ. Sci. Eng.* 7 (2013) 158.
- [167] I. D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, *Dyes Pigments* 69 (2006) 210.
- [168] W. J. Weber Jr., J.C. Morris, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31.
- [169] W. Plazinski, W. Rudzinski, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12495.
- [170] W. Guan, J. Pan, X. Wang, W. Hu, L. Xu, X. Zou, C. Li, *J. Sep. Sci.* 34 (2011) 1244.
- [171] Q. Zhou, H. P. He, J. X. Zhu, W. Shen, R. L. Frost, P. Yuan, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 1025.
- [172] S. J. Allen, L. J. Whitten, M. Murray, O. Duggan, *J. Chem. Technol. Biot.* 68 (1997) 442.
- [173] M. Dogan, M. Alkan, *Chemosphere* 50 (2003) 517.
- [174] M. Dogan, H. Abak, M. Alkan, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 172.
- [175] T. Sismanoglu, S. Pura, *Colloid Surface A* 180 (2001) 1.
- [176] V. Singh, A. K. Sharma, D. N. Tripathi, R. Sanghi, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 955.
- [177] D. Kavitha, C. Namasivayam, *Bioresource Technol.* 98 (2007) 14.

- [178] V. O. Arief, K. Trilestari, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, *Clean-Soil Air Water* 36 (2008) 937.
- [179] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T.K. Sakano, *Techniques of Chemistry*, 4th ed., Vol. II Organic Solvents. John Wiley and Sons, New York (1986).
- [180] D. Maksin, A. Nastasović, A. Milutinović-Nikolić, Lj. Surucić, Z. Sandić, R. Hercigonja, A. Onjia, *J. Hazard. Mater.* 209-210 (2012) 99.
- [181] S. A. Boyd, *Soil Sci.* 134 (1982) 337.
- [182] S. Dutta, J. K. Basu, R.N. Ghar, *Sep. Purif. Technol.* 21 (2001) 227.
- [183] F. Ahmad, W. M. A. W. Daud, M. A. Ahmad, R. Radzi, *Chem. Eng. J.* 178 (2011) 461.
- [184] J. Huang, C. Yan, K. Huang, *J. Colloid Interface Sci.* 332 (2009) 60.
- [185] S. J. Allen, B. Koumanova, Z. Kircheva, S. Nenkova, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2281.

BIOGRAFIJA

Sanja Marinović je rođena 24.07.1978. godine u Beogradu. Osnovnu školu i gimnaziju je završila u Beogradu.

Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu upisala je školske 1997/98. godine. Diplomirala je 2002. godine sa prosečnom ocenom 9,57.

Poslediplomske studije je upisala na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu školske 2002/03. godine na smeru: Hemija i inženjerstvo polimera. Položila je sve ispite sa prosečnom ocenom 10,0. Magistarsku tezu pod naslovom: „Sinteza i svojstva interpenetrirajućih mreža na bazi hiperrazgranatih akrilata” odbranila je 06.11.2007.

Doktorsku disertaciju je prijavila na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na katedri: Inženjerstvo zaštite životne sredine.

U Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, zaposlena je od 01.07.2007. gde u kontinuitetu do danas učestvuje u projektima osnovnih istraživanja i tehnološkog razvoja Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Trenutno je angažovana na projektu “Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima“, Projekat III 45001.

U zvanje istraživač saradnik prvi put je izabrana 2008. godine, a reizabrana je 2011. godine.

Do sada je u saradnji sa drugim autorima publikovala 24 naučna rada, od toga 5 u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), 1 u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), 4 u međunarodnim časopisima (M23), 1 poglavlje u knjizi vodećeg međunarodnog značaja (M13), kao i 1 poglavlje u monografiji nacionalnog značaja (M45). Prezentirala je 7 saopštenja na međunarodnim konferencijama koja su štampana u celini (M33), dok je 5 saopštenja na međunarodnim konferencijama štampano u izvodu (M34).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Сања Мариновић

број индекса

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Примена нових полимерних нанокомполитних материјала са глином у пречишћавању вода које садрже деривате фенола”

- 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 докторанда

У Београду, 20.04.2015.

Сања Мариновић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Сања Мариновић

Број индекса _____

Студијски програм Доктор техничких наука

Наслов рада „Примена нових полимерних нанокмпозитних материјала са глином у пречишћавању вода које садрже деривате фенола”

Ментор Проф. др Душан Антоновић

Потписани/а Саја Мариновић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 20.01.2015.

Саја Мариновић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

„Примена нових полимерних нанокмпозитних материјала са глином у пречишћавању вода које садрже деривате фенола“

која је моје ауторско дело.

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

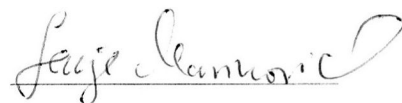
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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 докторанда

У Београду, 20.04.2015.



1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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. Дозвољавање умножавања, 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.