

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

mr Ivona M. Janković-Častvan

**SVOJSTVA NANOSTRUKTURNIH  
KOMPOZITNIH MATERIJALA NA BAZI  
SEPIOLITA I PRIMENA U INDUSTRIJI  
PAPIRA**

doktorska disertacija

Beograd, 2016.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ivona M. Janković-Častvan

**THE PROPERTIES OF SEPIOLITE BASED  
NANOSTRUCTURED COMPOSITE  
MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS  
IN PAPER INDUSTRY**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016.

Mentor:

Dr Đorđe Janačković, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Rada Petrović, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Predrag Živković, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Dušica Stojanović, viši naučni saradnik  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Ljiljana Živković, naučni savetnik  
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča

Datum odbrane doktorske disertacije:

*Doktorska disertacija je urađena pod mentorstvom prof. dr Đorđa Janačkovića kome se zahvaljujem na ukazanom poverenju i pruženoj pomoći tokom izrade. Posebno se zahvaljujem prof. dr Radi Petrović na sugestijama i savetima vezanim za disertaciju.*

*Dr Dušici Stojanović se zahvaljujem na pomoći prilikom dinamičko-mehaničke analize i nanoindentacije, kao i za stručne savete vezane za temu disertacije.*

*Takođe se zahvaljujem prof. dr Predragu Živkoviću za ukazanu pomoć tokom eksperimenta vezanih za mehanička svojstva papira.*

*Dr Ljiljani Živković se zahvaljujem za korisne sugestije tokom pisanja rada.*

*Dr Smilji Marković sa Instituta tehničkih nauka SANU, zahvaljujem za pomoć prilikom određivanja veličine i raspodele veličina čestica sepiolita.*

*Koleginici Kati Trifković sa Tehnološko-metalurškog fakulteta zahvaljujem na pomoći pri ispitivanju mehaničkih svojstava papira na mikrokidalici.*

*Deo doktorske disertacije je odrađen u Fabrici hartije Beograd, pa zahvalnost dugujem i zaposlenima u Laboratoriji za kontrolu kvaliteta u ovoj fabrici.*

*Zahvaljujem se svim kolegama sa Katedre za neorgansku hemijsku tehnologiju koji su na mi na bilo koji način pomogli, a posebno dr Slavici Lazarević i dr Bojanu Jokiću za dugogodišnju nesebičnu pomoć i podršku.*

# **SVOJSTVA NANOSTRUKTURNIH KOMPOZITNIH MATERIJALA NA BAZI SEPIOLITA I PRIMENA U INDUSTRIJI PAPIRA**

## **IZVOD**

Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje uticaja parametara sinteze na svojstva nanostrukturnih kompozita na bazi sepiolita u cilju dobijanja materijala poboljšanih svojstava, kao i proučavanje primene ovih materijala u industriji papira.

Proučavanjem svojstava disperzija skroba sa nanočestičnim sepiolitom različitih koncentracija utvrđeno je da povećanje sadržaja sepiolita u disperziji skroba dovodi do promene prirode viskoznosti ove disperzije. Disperzija čistog skroba je nenjutnovski dilatantni fluid, a dodatkom ultrazvučno tretiranih nanočestica sepiolita postaje pseudoplastični fluid.

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom je pokazano homogeno dispergovanje nanovlakana sepiolita na uzorcima papira na kojima je nanešena disperzija na bazi skroba i sepiolita. Prisustvo sepiolita u disperzijama koje se koriste za ojačavanje papira značajno je uticalo na gramaturu, dužinu kidanja, otpornost na pritisak i otpornost na pucanje papira. Utvrđeno je da način pripreme disperzija sepiolita i skroba takođe utiče na mehanička svojstva papira. Uzorci papira na koje su nanešene ultrazvučno tretirane disperzije, a zatim pripremljene slično industrijskom postupku, su pokazale najbolja mehanička i viskoelastična svojstva.

Proučavanjem svojstava nanostrukturnih premaza za papir na bazi sepiolita i polivinil butirala pokazano je da prisustvo nanočestica sepiolita ne utiče značajno na vrednost temperature transformacije,  $T_g$ . Dodatkom različitih količina sepiolita, vrednosti sile kidanja i apsorbovane zatezne energije su povećane do 10 % u odnosu na uzorke papira sa čistim PVB-em. Mehanička svojstva papira ojačanog kompozitom PVB/sepiolit su

ispitana mikrokidalicom i nanoindentacijom. Obe metode su pokazale da uzorak papira ojačan sa PVB-em u kome je dispergovano 3 mas. % sepiolita ima najbolja mehanička svojstva, što je posledica sinergetskog dejstva čestica sepiolita i polimernog matriksa, polivinil butirala.

Proučavanjem modifikacija sepiolita dispergovanjem nanočestica srebra utvrđeno je da sepiolit ne menja svoju polaznu strukturu bez obzira na postupak redukcije jona srebra. Prisustvo nanočestica srebra na površini sepiolita je utvrđeno kod uzoraka kod kojih su joni srebra u disperziji sepiolita redukovani UV zracima, natrijum-borhidridom i formaldehidom. Redukcija metil-alkoholom nije dovela do formiranja nanočestica srebra. Optimalni uslovi za dispergovanje nanočestica srebra dobijenih redukcijom upotrebom  $\text{NaBH}_4$  ili  $\text{HCHO}$  na površinu sepiolita su  $\text{pH} \sim 10$  i polazna koncentracija jona srebra 5 %. Sepiolit modifikovan nanočesticama srebra je pokazao dobru i brzu antimikrobnu aktivnost i prema Gram-pozitivnoj bakteriji *S. Aureus* i prema Gram-negativnoj bakteriji *E. Coli*. Prisustvo srebra dispergovanog na površini sepiolita koji je korišćen zajedno sa skrobom za ojačavanje papira nije uticao negativno na mehanička svojstva papira. Na taj način, korišćenjem disperzije modifikovanog sepiolita u skrobu kao premaza za papir dobijen je antibakterijski papir poboljšanih mehaničkih svojstava.

**Ključne reči:** sepiolit, skrob, industrija papira, mehanička svojstva, polivinil-butiral, redukcija srebra, antibakterijska svojstva

**Naučna oblast:** Hemija i hemijska tehnologija

**UDK broj:** 66.018.9:549.623.8:676

# **THE PROPERTIES OF SEPIOLITE BASED NANOSTRUCTURED COMPOSITE MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS IN PAPER INDUSTRY**

## **ABSTRACT**

The aim of this study was to investigate the influence of synthesis parameters on properties of sepiolite based nanostructured composite and their applications in paper industry.

The investigation of the properties of starch dispersions with sepiolite nanoparticles different concentrations showed that increasing the sepiolite content led to a change of the nature of the viscosity. Pure starch dispersion is a non-Newtonian dilatant fluid; and the addition of ultrasonicated sepiolite nanoparticles transformed this dispersion into a pseudoplastic fluid.

Scanning electron microscopy showed homogeneous sepiolite nanofibers dispersed on the paper samples. The presence of sepiolite influenced the paper grammage, breaking length, bursting strength and flat crush. Additionally, the preparation method of the sepiolite-starch dispersions influenced on the improvement of the mechanical properties of the paper. The papers coated with ultrasonicated dispersions followed by dilution, similar to the industry procedure, showed the highest values of the relevant mechanical and viscoelastic properties.

The presence of sepiolite in PVB coating showed no significant influence on Tg values. The values of the break force and the tensile energy absorption of paper samples were increased by up to 10 %. The nanoindentation tests also showed increases in the hardness and modulus. The paper sample reinforced with nanocomposite PVB/3 wt. % sepiolite exhibited the best improvements of the mechanical properties measured by both methods.

The investigation of sepiolite modification by dispersed silver nanoparticles showed that sepiolite structure was maintained regardless on silver reduction method. The presence

of the silver nanoparticles was obtained on samples with UV-assisted reduction from sepiolite dispersion, and on samples with sodium borohydride or formaldehyde reduction. The silver nanoparticles were not obtained by the reduction with methanol. Optimal parameters for sepiolite modification by silver nanoparticles obtained by with sodium borohydride or formaldehyde were pH ~ 10 and concentration of silver of 5 %. Silver modified sepiolite showed fast and high antimicrobial activity to the Gram-positive bacteria *S. Aureus* and to Gram-negative bacteria *E. Coli*. The presence of the silver nanoparticles had not influence on antimicrobial activity while high specific surface together with specific structure of sepiolite had influence on the prevention of silver nanoparticles agglomeration on sepiolite fibers. The mechanical properties of paper reinforced with starch and silver modified sepiolite were not decrease. Silver modified sepiolite showed high antimicrobial activity and all the samples of paper that are reinforced with starch and modified sepiolite showed good mechanical properties. The antibacterial paper with improved mechanical properties can be obtained.

**Key words:** sepiolite, starch, paper industry, mechanical properties, poly(vinyl butyral), silver reduction, antimicrobial properties

**Scientific field:** Chemistry and chemical technology



## Sadržaj

1.	UVOD.....	9
2.	STRUKTURA, SVOJSTVA I PRIMENA SEPIOLITA.....	13
2.1.	STRUKTURA SEPIOLITA .....	13
2.2.	NASTANAK I NALAZIŠTA SEPIOLITA.....	17
2.3.	FIZIČKA I HEMIJSKA SVOJSTVA SEPIOLITA.....	19
2.4.	PRIMENA SEPIOLITA .....	21
3.	PROIZVODNJA PAPIRA .....	24
3.1.	POREKLO I ISTORIJAT PAPIRA.....	24
3.2.	PODELA PAPIRA .....	26
3.3.	SIROVINE ZA PROIZVODNJU PAPIRA I KARTONA .....	27
3.3.1.	PRIMARNA VLAKNA .....	29
3.3.2.	SEKUNDARNA VLAKNA .....	32
3.3.3.	POMOĆNA SREDSTVA ZA PROIZVODNJU PAPIRA .....	32
3.4.1.	STRUKTURA I SVOJSTVA SKROBA .....	39
3.4.2.	PRIMENA SKROBA U PROIZVODNJI PAPIRA .....	41
3.4.3.	MODIFIKACIJA SKROBA ZA EFIKASNIJU PRIMENU U INDUSTRIJI PAPIRA .....	46
4.	ANTIMIKROBNA SVOJSTVA I DOBIJANJE NANOČESTICA SREBRA.....	48
4.1.	SREBRO.....	48
4.2.	ANTIMIKROBNA SVOJSTVA SREBRA.....	49
4.3.	DOBIJANJE NANOČESTICA SREBRA .....	52
5.	POLIVINIL BUTIRAL .....	58
6.	EKSPERIMENTALNA PROCEDURA .....	62
6.1.	PRIPREMA UZORAKA .....	62
6.1.1.	PRIPREMA UZORAKA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA I SKROBA.....	62
6.1.2.	PRIPREMA UZORAKA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA I POLIVINIL BUTIRALA (PVB) .....	63
6.1.3.	POSTUPAK MODIFIKACIJE SEPIOLITA NANOČESTICAMA SREBRA	63
6.1.4.	PRIPREMA UZORAKA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA I SKROBA .....	65
6.2.	KARAKTERIZACIJA PRAHA SEPIOLITA I SEPIOLITA MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA.....	65

6.2.1.	RENDGENSKA DIFRAKCIJNA ANALIZA (XRD) .....	65
6.2.2.	INFRACRVENA ANALIZA (FTIR) .....	66
6.2.3.	MORFOLOGIJA ČESTICA .....	66
6.2.4.	DIFERENCIJALNO TERMIJSKA ANALIZA (DTA) .....	67
6.2.5.	SPECIFIČNA POVRŠINA .....	67
6.2.6.	RASPODELA VELIČINA ČESTICA .....	67
6.2.7.	UV VIS SPEKTROSKOPIJA .....	68
6.2.8.	ANTIMIKROBNA SVOJSTVA .....	68
6.3.	ODREĐIVANJE SVOJSTAVA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA I SKROBA .....	69
6.3.1.	ODREĐIVANJE MORFOLOGIJE .....	69
6.3.2.	ODREĐIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA .....	69
6.4.	ODREĐIVANJE SVOJSTAVA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA I PVB-a .....	70
6.4.1.	ODREĐIVANJE MORFOLOGIJE .....	70
6.4.2.	ODREĐIVANJE TERMIČKIH SVOJSTAVA .....	70
6.4.3.	ODREĐIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA .....	70
6.5.	ODREĐIVANJE SVOJSTAVA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA I SKROBA .....	71
6.5.1.	ODREĐIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA .....	71
7.	REZULTATI I DISKUSIJA .....	72
7.1.	KARAKTERIZACIJA PRAHA SEPIOLITA .....	72
7.2.	SVOJSTVA PAPIRA OJAČANOG PREMAZIMA NA BAZI SEPIOLITA I SKROBA .....	78
7.2.1.	SASTAV I SVOJSTVA DISPERZIJA SEPIOLITA I SKROBA .....	78
7.2.2.	MORFOLOGIJA I MEHANIČKA SVOJSTVA OJAČANOG PAPIRA .....	80
7.3.	SVOJSTVA PAPIRA OJAČANOG PREMAZIMA NA BAZI SEPIOLITA I PVB-a .....	89
7.3.1.	MORFOLOGIJA I TERMIČKA SVOJSTVA OJAČANOG PAPIRA .....	89
7.3.2.	MEHANIČKA SVOJSTVA OJAČANOG PAPIRA .....	93
7.4.	KARAKTERIZACIJA SEPIOLITA MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA .....	99
7.4.1.	SEPIOLIT MODIFIKOVAN NANOČESTICAMA SREBRA DOBIJENIH REDUKCIJOM UV ZRACIMA .....	99
7.4.2.	SEPIOLIT MODIFIKOVAN NANOČESTICAMA SREBRA DOBIJENIH REDUKCIJOM NATRIJUM-BORHIDRIDOM .....	103
7.4.3.	SEPIOLIT MODIFIKOVAN NANOČESTICAMA SREBRA DOBIJENIH REDUKCIJOM METIL-ALKOHOLOM .....	108

7.4.4. SEPIOLIT MODIFIKOVAN NANOČESTICAMA SREBRA DOBIJENIH REDUKCIJOM FORMALDEHIDOM .....	110
7.5. ANTIMIKROBNA SVOJSTVA SEPIOLITA .....	114
MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA.....	114
7.6. MEHANIČKA SVOJSTVA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SKROBA I SEPIOLITA MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA.....	121
8. ZAKLJUČAK .....	123
9. LITERATURA .....	126

**SPISAK TABELA**

<b>Tabela 1.</b> Prosečna potrošnja osnovnih sirovina i pomoćnih sredstava u svetskoj industriji papira, kartona i lepenke od 1995. do 2007. godine	23
<b>Tabela 2.</b> Procesna i funkcionalna pomoćna sredstva-aditivi u proizvodnji papira	28
<b>Tabela 3.</b> Hemijski sastav i fizička svojstva najčešće korišćenih punila i pigmenata	30
<b>Tabela 4.</b> Sastav i svojstva skroba različitog porekla	36
<b>Tabela 5.</b> Oblasti primene, svrha primene i odgovarajuća svojstva skroba	37
<b>Tabela 6.</b> Granična talasna dužina pojedinih metala	53
<b>Tabela 7.</b> Teksturalne karakteristike sepiolita iz ležišta Tolića kosa	71
<b>Tabela 8.</b> Sastav i način pripreme disperzija sepiolita i skroba	73
<b>Tabela 9.</b> Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava kidalicom	90
<b>Tabela 10.</b> Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava nanoindentacijom	91
<b>Tabela 11.</b> Uzorci sepiolita modifikovanog srebrom dobijenim redukcijom UV zracima	94
<b>Tabela 12.</b> Uzorci sepiolita modifikovanog srebrom redukovanim $\text{NaBH}_4$	98
<b>Tabela 13.</b> Uzorci sepiolita modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom $\text{CH}_3\text{OH}$	103
<b>Tabela 14.</b> Uzorci sepiolita modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom $\text{HCHO}$	106
<b>Tabela 15.</b> Antimikrobna aktivnost na <i>S. Aureus</i> sepiolita modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom UV zracima	110
<b>Tabela 16.</b> Antimikrobna aktivnost na <i>E. Coli</i> sepiolita modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom UV zracima	110
<b>Tabela 17.</b> Antimikrobna aktivnost na <i>S. Aureus</i> sepiolita modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom natrijum-borhidridom	111
<b>Tabela 18.</b> Antimikrobna aktivnost na <i>E. Coli</i> sepiolita modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom natrijum-borhidridom	112
<b>Tabela 19.</b> Antimikrobna aktivnost na <i>S. Aureus</i> sepiolita modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom metil-alkoholom	113
<b>Tabela 20.</b> Antimikrobna aktivnost na <i>E. Coli</i> sepiolita modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom metil-alkoholom	114

<b>Tabela 21.</b> Antimikrobna aktivnost na <i>S. Aureus</i> sepiolita modificovanog srebrom dobijenog redukcijom formaldehidom	115
<b>Tabela 22.</b> Antimikrobna aktivnost na <i>E. Coli</i> sepiolita modificovanog srebrom dobijenog redukcijom formaldehidom	115

**SPISAK SLIKA**

<b>Slika 1.</b> Glineni mineral sepiolit	8
<b>Slika 2.</b> Struktura tetraedarskih i oktaedarskih slojeva	9
<b>Slika 3.</b> Struktura sepiolita	10
<b>Slika 4.</b> Brauner-Preisinger-ov model strukture sepiolita	11
<b>Slika 5.</b> Sačuvan primerak kineskog papira	20
<b>Slika 6.</b> Poprečni presek različitih vrsta papira	22
<b>Slika 7.</b> Strukturna formula molekula celuloze	24
<b>Slika 8.</b> Lanci makromolekula celuloze	25
<b>Slika 9.</b> Formiranje celuloznih vlakana	25
<b>Slika 10.</b> Proces proizvodnje papira	29
<b>Slika 11.</b> Strukturna formula amiloze	34
<b>Slika 12.</b> Strukturna formula amilopektina	35
<b>Slika 13.</b> Lajm-presa u Fabrici Hartije Beograd	38
<b>Slika 14.</b> Kriva promene temperature sa vremenom pri termičkoj obradi skroba u šaržnom reaktoru	39
<b>Slika 15.</b> Kriva promene temperature sa vremenom pri enzimskoj razgradnji skroba u jet-kuvaču	40
<b>Slika 16.</b> Mehanizam delovanja srebra na bakteriju	46
<b>Slika 17.</b> Nanočestice srebra unutar (a) i na površini (b) tekstilnog materijala	48
<b>Slika 18.</b> Spektar elektromagnetnog zračenja	50
<b>Slika 19.</b> Reakcija sinteze polivinil butirala iz polivinil alkohola	53
<b>Slika 20.</b> Difraktogram praha sepiolita iz ležišta Tolića kosa	67
<b>Slika 21.</b> FTIR spektar sepiolita iz ležišta Tolića kosa	68
<b>Slika 22.</b> DTA sepiolita iz ležišta Tolića kosa	69
<b>Slika 23.</b> Adsorpciona i desorpciona kriva pri adsorpciji azota na sepiolitu Tolića kosa	70
<b>Slika 24.</b> Zapremina i raspodela veličina pora sepiolita iz ležišta Tolića kosa	70
<b>Slika 25.</b> Raspodela veličina čestica sepiolita iz ležišta Tolića kosa	71
<b>Slika 26.</b> TEM mikrografija sepiolita iz ležišta Tolića kosa	72

<b>Slika 27.</b> Viskoznost disperzija čistog skroba i disperzija skroba sa različitim sadržajem sepiolita na 55 °C	74
<b>Slika 28.</b> Mikrografi schrenza ojačanog disperzijom sepiolit-skrob (P8) pri različitim uvećanjima	76
<b>Slika 29.</b> Uticaj sadržaja sepiolita i načina pripreme disperzije na gramaturu papira	78
<b>Slika 30.</b> Uticaj sadržaja sepiolita i načina pripreme disperzije na dužinu kidanja	79
<b>Slika 31.</b> Modul sačuvane energije uzoraka papira (P5-P8) i schrenz-a u zavisnosti od različitih frekvencija	80
<b>Slika 32.</b> Uticaj sadržaja sepiolita i načina pripreme disperzije na otpornost na pucanje	81
<b>Slika 33.</b> Uticaj sadržaja sepiolita i načina pripreme disperzije na otpornost na pritisak	82
<b>Slika 34.</b> Mikrograf schrenza	85
<b>Slika 35.</b> Mikrograf schrenza ojačanog PVB-om	85
<b>Slika 36.</b> Mikrograf schrenza ojačanog PVB/sep 1%	86
<b>Slika 37.</b> Mikrograf schrenza ojačanog PVB/sep 3%	86
<b>Slika 38.</b> Mikrograf schrenza ojačanog PVB/sep 5%	87
<b>Slika 39.</b> DSC krive čistog PVB-a (a), schrenz/PVB (b), schrenz/PVBsep1 % (c), schrenz/PVBsep3 % (d) i schrenz/PVBsep5 % (e)	88
<b>Slika 40.</b> Uticaj sadržaja sepiolita u PVB-u na silu kidanja	89
<b>Slika 41.</b> Krive zavisnosti naprezanja od deformacije uzoraka papira	89
<b>Slika 42.</b> Srednje vrednosti redukovanih modula elastičnosti dobijenih nanoindentacijom	91
<b>Slika 43.</b> Srednje vrednosti tvrdoće dobijenih nanoindentacijom	92
<b>Slika 44.</b> Sila-dubina penetracije krive za različite uzorke papira	93
<b>Slika 45.</b> Otisak indentacije na schrenz-u ojačanom sa PVB/sep	93
<b>Slika 46.</b> Difraktogrami uzoraka sepiolita modifikovanih srebrom dobijenim redukcijom UV zracima	96
<b>Slika 47.</b> Apsorpcioni spektri sepiolita modifikovanog nanočesticama srebra dobijenim redukcijom UV zracima	96
<b>Slika 48.</b> DTA sepiolita modifikovanog nanočesticama srebra dobijenih	

redukcijom UV zracima	97
<b>Slika 49.</b> Mikrograf uzorka Sep/Ag II	98
<b>Slika 50.</b> Difraktogrami uzoraka sepiolita modificovanih srebrom dobijenim redukcijom NaBH <sub>4</sub>	100
<b>Slika 51.</b> Apsorpcioni spektri sepiolita modificovanog nanočesticama srebra dobijenim redukcijom NaBH <sub>4</sub>	100
<b>Slika 52.</b> DTA sepiolita modificovanog nanočesticama srebra dobijenih redukcijom NaBH <sub>4</sub>	101
<b>Slika 53.</b> Mikrograf iuzoraka Sep/AgVI (a) i Sep/Ag VII (b)	102
<b>Slika 54.</b> TEM uzorka Sep/Ag VI	102
<b>Slika 55.</b> TEM uzorka Sep/Ag VII	102
<b>Slika 56.</b> Difraktogrami uzoraka sepiolita modificovanih srebrom dobijenog redukcijom CH <sub>3</sub> OH	104
<b>Slika 57.</b> Apsorpcioni spektri sepiolita modificovanog nanočesticama srebra dobijenog redukcijom CH <sub>3</sub> OH	105
<b>Slika 58.</b> Difraktogrami uzoraka sepiolita modificovanih srebrom dobijenog redukcijom HCHO	107
<b>Slika 59.</b> Apsorpcioni spektri sepiolita modificovanog nanočesticama srebra dobijenog redukcijom HCHO	107
<b>Slika 60.</b> TEM mikrografije uzorka Sep/Ag XIV	108
<b>Slika 61.</b> Smanjenje broja bakterija S.aureus i E. Coli za uzorke I i II	111
<b>Slika 62.</b> Smanjenje broja bakterija S.aureus i E. Coli za uzorke III-VIII	113
<b>Slika 63.</b> Smanjenje broja bakterija S.aureus i E. Coli za uzorke IX-XII	114
<b>Slika 64.</b> Smanjenje broja bakterija S.aureus i E. Coli za uzorke XIII-XVI	116
<b>Slika 65.</b> Sila kidanja papira sa premazom na bazi skroba i sepiolita modificovanog nanočesticama skroba	117



## 1. UVOD

Sepiolit je hidratizirani magnezijum-silikat čija je hemijska formula  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot nH_2O$ , gde je  $n = 6-8^1$ . Pripada grupi prirodnih glinenih minerala, smektitima, ali se od njih razlikuje zbog svoje vlaknaste strukture i prisustva kanala u strukturi koji sadrže molekule zeolitske i vezane vode. Upravo zbog ovih svojstava, sepiolit se odlikuje velikom specifičnom površinom kao i velikim brojem aktivnih centara na površini, što omogućava široku primenu ovog minerala u raznim oblastima nauke i tehnologije. Sepiolit se koristi kao sorbent, reološki aditiv, nosač katalizatora, u industriji boja i guma, poljoprivredi, zaštiti životne sredine itd.

Površina prirodnog sepiolita se može modifikovati i na taj način učiniti još funkcionalnijom, što otvara mogućnost novih primena ovog minerala. Kiselinskom aktivacijom, adsorpcijom i/ili jonskom izmenom neorganskih ili organskih katjona, kovalentnim vezivanjem organskih funkcionalnih grupa i drugim metodama modifikovanja dobijaju se novi materijali željenih svojstava za određenu namenu.

Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje uticaja parametara sinteze na svojstva nanostrukturnih kompozita na bazi sepiolita u cilju dobijanja materijala poboljšanih svojstava, kao i proučavanje primene ovih materijala u industriji papira.

Papir je kompozitni materijal koji se sastoji od celuloznih vlakana, punioca i različitih aditiva<sup>2</sup>. Osnovna svojstva papira zavise od vrste i sastava celuloznih vlakana, ali se i kontrolisanom primenom kako punioca tako i aditiva može dobiti finalni proizvod poboljšanih svojstava.

Poslednjih godina istraživanja u proizvodnji papira su neposredno povezana sa razvojem i primenom nanočestica koje ulaze u sastav papira. Ovakav pristup je opravdan kako sa tehnološko-ekonomske, tako i sa ekološke strane. Najefikasniji način za primenu nanočestičnih materijala je modifikacija punioca ili aditiva u cilju kontrolisanog poboljšanja mehaničkih svojstava papira, kao što su zatezna čvrstoća, otpornost na pucanje, otpornost na pritisak itd.

Od prirodnih polimera najveću primenu u proizvodnji papira i kartona ima skrob i to za dodavanje u masu zajedno sa celuloznim vlaknima, za nanošenje na površinu papira ili kartona, za naprskavanje i lepljenje slojeva papira i za premaze. Skrob je polisaharid koji se sastoji od linearnih molekula amiloze (20-25 %) i razgranatih molekula amilopektina (75-80 %)<sup>2</sup>. Slobodne hidroksilne grupe u ovim makromolekulima su sposobne da formiraju vodonične veze sa celuloznim vlaknima i na taj način poboljšaju mehanička svojstva papira. Modifikacija skroba vodi ekonomičnijoj i efikasnijoj primeni u proizvodnji papira. U tom cilju, naučna istraživanja se sve više usmeravaju ka proučavanju kompozita skrob-glineni minerali. Jedan od takvih minerala je i sepiolit.

U ovoj disertaciji su proučavana svojstva disperzija skroba sa nanočestičnim sepiolitom, kao i mehanička svojstva papira na čiju površinu su nanešene ove disperzije.

Prisustvo silanolnih grupa na površini sepiolita omogućava interakciju sepiolita i polimera, što dovodi do poboljšanja mehaničkih i termičkih svojstava polimera<sup>3</sup>. U cilju dobijanja novih nanostrukturnih kompozitnih materijala za primenu u industriji papira, ispitana je interakcija sepiolita sa polimerom polivinil butiralom, kao i uticaj tako dobijenih kompozitnih materijala na mehanička svojstva papira na čiju površinu su naneti. Polivinil butiral je polimer koji nastaje reakcijom polivinil alkohola i butiraldehida. Glavna svojstva ovog polimera su dobra adhezija, čvrstoća i fleksibilnost.

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je i mogućnost modifikacije sepiolita dispergovanjem nanočestica srebra na površinu sepiolita. Ovako dobijeni nanostrukturni materijal može naći široku primenu kao antibakterijsko sredstvo. Sepiolit sa nanočesticama srebra dispergovan je u rastvoru skroba i nanošen na papir u cilju dobijanja novog materijala - papira sa antibakterijskim svojstvima.

Naučni ciljevi ove doktorske disertacije su:

- proučavanje uticaja parametara sinteze na svojstva nanostrukturnih kompozita dobijenih dispergovanjem prirodnog sepiolita u rastvoru skroba;
- fizičko-hemijska karakterizacija dobijenih disperzija;
- proučavanje uticaja parametara sinteze na svojstva nanostrukturnih kompozita na bazi prirodnog sepiolita i polivinil butirala;
- ispitivanje uticaja sepiolita na mehanička i termička svojstva dobijenih kompozita;

- proučavanje uticaja parametara sinteze na svojstva nanostrukturnih kompozita dobijenih dispergovanjem nanočestica srebra na površinu prirodnog sepiolita;
- ispitivanje antibakterijskih svojstava sepiolita modifikovanog srebrom;
- ispitivanje uticaja sepiolita na mehanička svojstva papira gde su kao premaz korišćene disperzije skroba sa nanočestičnim sepiolitom;
- ispitivanje uticaja sepiolita na mehanička svojstva papira gde su kao premaz korišćene disperzije polivinil butirala sa nanočestičnim sepiolitom;
- ispitivanje uticaja sepiolita na mehanička svojstva papira gde su kao premaz korišćene disperzije skroba sa nanočestičnim sepiolitom i srebrom.

# **TEORIJSKI DEO**

## 2. STRUKTURA, SVOJSTVA I PRIMENA SEPIOLITA

### 2.1. STRUKTURA SEPIOLITA

Sepiolit (slika 1) je sivkasto-beli vlaknasti glineni mineral koji spada u grupu smektita. Idealna formula ovog hidratisanog magnezijum-silikata je  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot nH_2O$ , gde je  $n = 6-8^{1,4}$ .

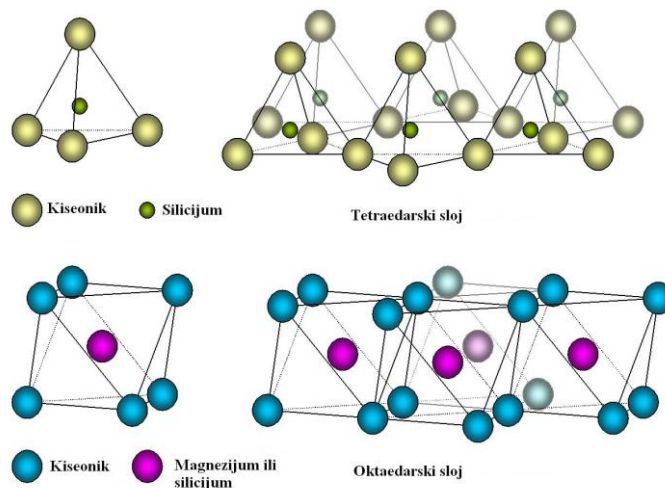
Naziv sepiolit potiče od grčkih reči *sepion*- sipina kost i *lithos*- kamen. Zbog svoje vlaknaste strukture i male gustine, prvobitno je nazivan planinsko drvo i planinska koža ili morska pena.



**Slika 1.** Glineni mineral sepiolit

Strukturu slojevitih silikata odlikuje kombinacija tetraedarskih i oktaedarskih slojeva (slika 2). Tetraedre čine atom silicijuma u centru i četiri atoma kiseonika na rogljevima, dok se u oktaedrima u centru nalaze joni magnezijuma i aluminijuma a u rogljevima hidroksilni joni. Povezivanjem  $SiO_4^{4-}$  tetraedara u pravcu a i b kristalografskih osa grade se slojeviti silikatni anjoni. Oktaedarski slojevi nastaju povezivanjem rogljeva oktadera i to tako da se tri  $OH^-$  grupe nalaze u ravni iznad jona magnezijuma ili

aluminijuma, a druga tri roglja ispod ravni u kojoj se nalaze joni magnezijuma ili aluminijuma.



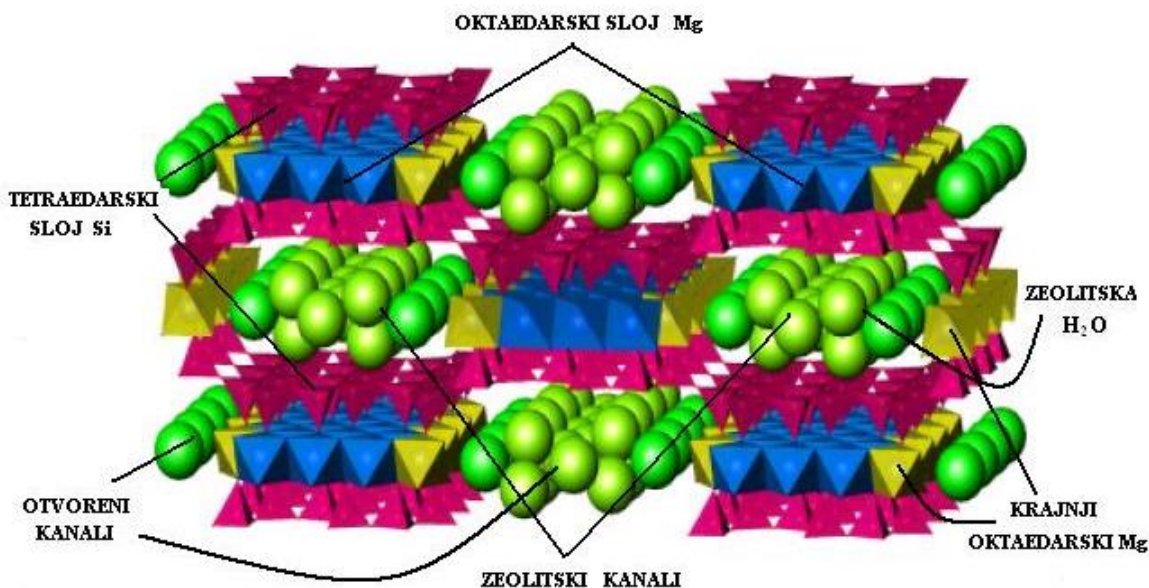
**Slika 2.** *Struktura tetraedarskih i oktaedarskih slojeva*

Klasifikacija slojevitih silikata je izvedena na osnovu načina povezivanja tetraedarskih sa oktaedarskim slojevima koja se izvodi preko OH grupa. Kondenzacijom jednog tetraedarskog sloja i jednog oktaedarskog sloja nastaje kaolinitski tip ili tip sloja 1:1. Kondenzacijom jednog oktaedarskog sloja i dva tetraedarska sloja nastaje montmorilonitski tip ili tip sloja 2:1. Ukoliko se između slojeva 2:1 formira i jedan sloj  $Mg_3(OH)_6$  nastaje hloridni tip ili tip sloja 2:1:1.

Ukoliko u montmorilonitskom sloju dođe do izostrukturalne zamene u tetraedarskom ili oktaedarskom sloju postoji mogućnost nastajanja velikog broja različitih struktura u zavisnosti od količine i vrste jona koji se zamenjuju. Minerali ove grupe se nazivaju smektiti.

Struktura sepiolita se razlikuje od strukture ostalih minerala iz grupe smektita. Čine je naizmenično raspoređene trake i kanali koji se pružaju duž c-ose. Trake čine tetraedarski silikatni slojevi i oktaedarski slojevi magnezijuma, dok su kanali otvoreni ili zeolitski. Na slici 3<sup>3</sup> je prikazana struktura sepiolita gde su crvenom bojom prikazani slojevi tetraedara  $SiO_4$ , plavom bojom oktaedri magnezijuma u unutrašnjosti sloja, dok su žutom bojom

predstavljani oktaedri magnezijuma na krajevima sloja. Zeolitska voda je na slici predstavljena zelenom bojom.



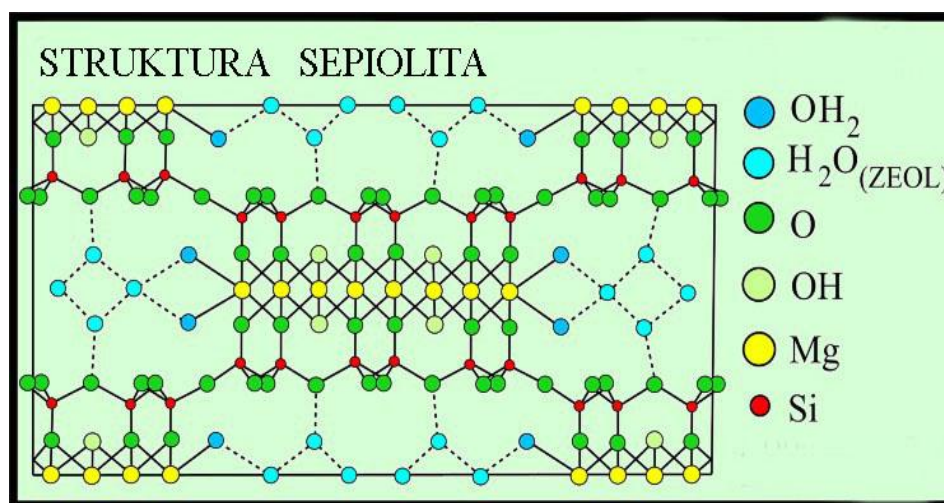
Slika 3. Struktura sepiolita

Svaki atom silicijuma u tetraedru je okružen sa četiri atoma kiseonika, od kojih se tri nalaze na rastojanju od 0,156 nm, a jedan na 0,166 nm. Joni magnezijuma su okruženi atomima kiseonika i hidroksilnim grupama u oktaedarskom položaju, preko kojih su povezani sa silikatnim slojem. Koordinacija svakog jona magnezijuma na kraju niza uključuje po dva molekula vode. Rastojanje Mg–O(OH) iznosi 0,212 nm, a Mg–OH<sub>2</sub> 0,225 nm. Sepiolit nastaje uzdužnim povezivanjem traka pri čemu nastaje kovalentna Si-O-Si veza. Formiranje jake kovalentne veze ograničava prodiranje molekula vode između slojeva, tako da sepiolit ne bubri kada se pomeša sa vodom. Tetraedarski sloj silikatnih jedinica je kontinualan, a posle svakih šest jedinica dolazi do inverzije pravca ivičnog krajnjeg tetraedra. Upravo ova inverzija dovodi do formiranja kanala u strukturi, koji sadrže molekule zeolitske vode, kao i molekule vezane vode, koji stabilizuju strukturu kanala.

Prva sistematska ispitivanja sepiolita su započela početkom dvadesetog veka kada su Vivaldi i Cano-Ruiz<sup>1,4</sup> analizirali sepiolit iz Španije, definisali  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  odnos i detaljno opisali dehidraciju sepiolita.

Model jedinične ćelije sepiolita dali su Nagy i Bradley (1955. god.)<sup>5</sup> i Brauner i Preisinger (1957. god.)<sup>6</sup> na osnovu rendgenske analize. Prvi autori su postavili pretpostavku o monokliničnom kristalnom sistemu dok su drugi sugerisali ortorombični. Inverzija tetraedarskog sloja, po prvom modelu, se dešava duž sredine cik-cak Si-O-Si lanca a susedne inverzne trake su međusobno povezane sa dva atoma kiseonika, dok se po drugom modelu pomenuta inverzija dešava duž ivica a međusobno povezivanje preko jednog atoma kiseonika. Po Brauner-Preisinger-ovom modelu trake se sastoje od osam oktaedara, četiri  $\text{OH}^-$  grupe i osam molekula zeolitske vode, dok model Nagy i Bradley-a pretpostavlja devet oktaedara, šest  $\text{OH}^-$  grupa i šest molekula zeolitske vode.

Na slici 4 dat je Brauner-Preisinger-ov model strukture sepiolita. Prema predloženom modelu jedinična ćelija sepiolita je ortorombična sa parametrima ćelije  $a = 1,350 \text{ nm}$ ,  $b = 2,698 \text{ nm}$  i  $c = 0,526 \text{ nm}$ , dok su dimenzije kanala  $0,37 \times 1,06 \text{ nm}$ .



Slika 4. Brauner-Preisinger-ov model strukture sepiolita

Sastav sepiolita se može izraziti preko sadržaja odgovarajućih oksida, pri čemu su osnovni oksidi su  $\text{SiO}_2$  i  $\text{MgO}$ , a od ostalih oksida najčešće su prisutni u malom procentu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sadržaj  $\text{SiO}_2$  u sepiolitima iz različitih nalazišta je u opsegu od 57,96 do



74,67 %, dok je sadržaj MgO između 13,48 i 32 %. Takođe je primećeno<sup>7</sup> da sepioliti sa sadržajem MgO manjim od 20 % sadrže veći procenat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ukoliko sepioliti imaju i primese, što je slučaj kod većine prirodnih minerala, onda se u njihovom sastavu nalazi i mala količina Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup>.

Poznati su još i oblici Na-sepiolit (Na<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub> · 8(H<sub>2</sub>O)) ili luglinit<sup>8</sup> i ferisepiolit ((Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg)<sub>4</sub> ((Si, Fe<sup>3+</sup>)<sub>6</sub>O<sub>15</sub>) (O, OH)<sub>2</sub> · 6(H<sub>2</sub>O))<sup>5</sup>. Prvi nastaje supstitucijom dva jona Mg<sup>2+</sup> sa dva jona Na<sup>+</sup> u oktaedarskim pozicijama i dva jona Na<sup>+</sup> koji se zadržavaju u kanalima, dok kod drugog dolazi do izostrukturalne zamene Mg<sup>2+</sup> u oktaedarskom, kao i Si<sup>4+</sup> u tetraedarskom sloju, jonima gvožđa.

## 2.2. NASTANAK I NALAZIŠTA SEPIOLITA

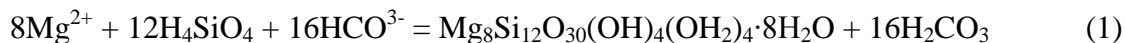
Najveća nalazišta sepiolita u svetu nalaze se u Turskoj, Španiji, SAD-u, Japanu, Keniji i Madagaskaru<sup>8</sup>. Sepiolit sa Madagaskara spada u najčistije prirodne sepiolite. U našoj zemlji takođe postoje nalazišta ovog minerala od kojih su najveća u blizini Čačka, na Kosovu, kod Trnave u Raškoj oblasti i na Zlatiboru.

Ležišta sepiolita se klasifikuju prema strukturno-morfološkom kriterijumu po kojem se razlikuju dva tipa ležišta - žični i slojeviti. Žični tip sepiolitskih ležišta se sastoji iz žica i gnezda koja su nepravilno nagomilana u magmatskim stenama, dok se slojeviti tip sastoji iz slojeva, sočiva i nodula minerala u sedimentnim serijama mlađih basena u blizini serpentinških stena. Najveća svetska nalazišta koja pripadaju žičnom tipu se nalaze u SAD i Tanzaniji, a slojevitog tipa u Turskoj. Nalazišta u našoj zemlji se uglavnom mogu svrstati u žični tip. Izuzetak su sepiolitsko-paligorski slojevi u pranjskom neogenom basenu koji pripadaju slojevitom tipu<sup>9</sup>.

Sepioliti iz različitih ležišta imaju i različite morfološke osobine i karakteristike kao što su: dimenzije vlakna, dimenzije snopova, specifična površina, prisutne primese, termičke osobine itd.

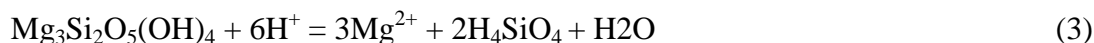
Sepiolit se može formirati u jezerskim i morskim sredinama, u zemljišnim uslovima ili pri površinskom raspadanju stena. Sam proces nastanka sepiolita nije dovoljno

razjašnjen. Yalcin i Bozkaya<sup>10</sup> su predložili dva modela od kojih se jedan odnosi na nastanak slojeva sepiolita, a drugi na nastanak nodula tj. nepravilnog nagomilavanja minerala. Oba modela opisuju nastajanje slojevitog tipa ležišta sepiolita iz alkalnih voda sa visokom koncentracijom silicijuma i magnezijuma<sup>10,11</sup>. Prvi model po Bozkaya i Yalcin-u je model direktne precipitacije kod slojevitih sepiolita i može se predstaviti reakcijom:

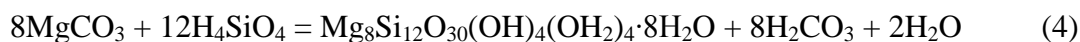


Proces dijagenetske zamene predstavlja drugi predloženi model stvaranja sepiolita od navedenih autora. Ovaj model se odnosi na stvaranje sepiolitskih nodula, a sastoji se iz dve faze: starenje (hidroliza) serpentina i dijagenetske zamene.

U prvom delu procesa ugljena kiselina ili kiselina koja je jača od ugljene izaziva hidrolizu serpentina:



Drugu fazu procesa predstavlja stupanj dijagenetske zamene koji se može predstaviti reakcijom:



U prisustvu silicijuma i magnezijuma uz sepiolit se javlja i paligorskit koji poseduje identičnu strukturu koja se razlikuje po širini traka. Prisustvo aluminijuma je odlučujući faktor nastajanja sepiolita ili paligorskita,  $(\text{Mg},\text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Tipičan primer jezerske sedimentacije je pranjski neogeni basen gde silicijum, magnezijum i aluminijum, potrebni za nastanak sepiolita i paligorskita potiču od površinskog raspadanja ultrabazičnih i drugih stena koje okružuju depozicioni basen<sup>12</sup>. McLean i saradnici<sup>13</sup> su

ispitujući sepiolit i paligorskit u jezerskim sedimentima u Americi utvrdili da se sepiolit obično javlja okružen dolomitom, a da paligorskit okružuje kalcit.

Millot<sup>14</sup> je ispitujući tercijarne basene severne i zapadne Afrike utvrdio da se sepiolit javlja u centralnim delovima basena. On je smatrao da se gline bogate silicijumom i magnezijumom formiraju u centralnim delovima basena, a da se gline bogate gvožđem i aluminijumom javljaju na obodnim delovima basena.

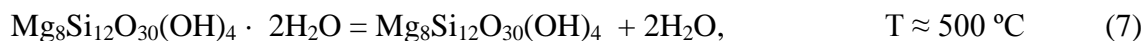
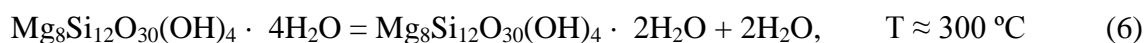
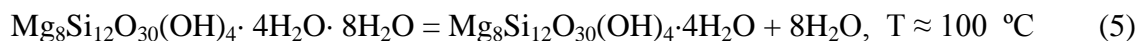
U pranjskom basenu sepiolit i paligorskit se nalaze u obodnim sedimentima<sup>9</sup>. Do sada nisu registrovani u centralnim delovima basena, što dovodi do zaključka da su silicijum, magnezijum i aluminijum relativno brzo deponovani. Zatim, oni se javljaju zajedno sa trioktaedarskim Mg–smektitima i dolomitom, što navodi na zaključak da je prinos magnezijuma bio kontinualan, a da su postojali periodi nedostatka silicijuma i aluminijuma u rastvoru.

### 2.3. FIZIČKA I HEMIJSKA SVOJSTVA SEPIOLITA

Sepiolit je mineral jasne vlaknaste makrostrukture. Fina, fleksibilna magnezijum-silikatna vlakna čine trake dužine 0,2-4  $\mu\text{m}$ , širine 10-20 nm i debljine 5-10 nm. Razlikuju se dva tipa sepiolita:  $\alpha$ -sepiolit i  $\beta$ -sepiolit<sup>15</sup>. Po Singeru<sup>16</sup> razlika između ova dva tipa sepiolita leži u načinu formiranja.  $\alpha$ -sepiolit se formira izmenom bazičnih i ultrabazičnih stena i njima pripadaju japanski i kineski sepioliti, dok se  $\beta$ -sepiolit javlja u sedimentnim ležištima, zajedno sa karbonatima, sulfatima i kvarcom. Ovoj grupi pripadaju španski i turski sepiolit.

Boja sepiolita varira od bele, preko sivkaste do svetlo smeđe. Male je gustine (oko 2  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) i tvrdoće 2 - 2,5 po Mosovoj skali<sup>17</sup>. Jedinčna ćelija sepiolita pripada ortorombičnom sistemu. Čestice sepiolita su male za precizno merenje optičkih svojstava. Indeks prelamanja glinenih minerala obično je u uskom rasponu od 1,47 do 1,68<sup>18</sup>. U odnosu na druge glinene minerale sepiolit ima veliku vrednost specifične površine, koja se u zavisnosti od ležišta kreće u opsegu od 200 do 350  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Kao što se iz same formule vidi sepiolit,  $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sadrži tri tipa molekula vode u različitim kristalno-hemijskim stanjima: zeolitsku vodu, vezanu vodu i konstitucionu vodu. Svaki tip vode se zagrevanjem uklanjaja različitim mehanizmom. Kako su neki autori predložili<sup>19,20</sup> dehidratacija se odigrava u nekoliko stupnjeva na temperaturama od oko 100 °C, 300 °C, 500 °C i 800 °C (jednačine 5, 6, 7 i 8). Na 100 °C se prva oslobađa zeolitska voda, a zatim se na temperaturama od oko 300 °C i oko 500 °C oslobađa vezana voda. Konstitucionalna voda, odnosno hidroksilne grupe vezane za jone magnezijuma se oslobađaju na temperaturi od oko 800 °C i tada dolazi do strukturne transformacije sepiolita u enstatit.



Uklanjanje zeolitske vode ne menja strukturu rešetke sepiolita. Posle uklanjanja ove vrste vode, kristalna voda vezana za krajnje atome magnezijuma gradi vodoničnu vezu sa kiseonikom vezanim za najbliži silicijumov atom i time se struktura stabilizuje. Zagrevanjem na temperaturama do 100 °C reverzibilno se gubi oko 60 % ukupnog sadržaja vode<sup>21</sup>. Gubitkom kristalne tj. vezane vode na temperaturama od oko 300 °C gubi se dodatnih 15 % ukupnog sadržaja vode i dolazi do menjanja strukture sepiolita. Ovaj stupanj dehidratacije uslovljava uvijanje kristalne strukture. Na temperaturi iznad 500 °C se oslobađa još oko 15 % ukupnog sadržaja vode u obliku preostale vezane vode i formira se anhidrid slične, uvijene, kristalne strukture. Na približno 800 °C mineral gubi preostalih 15 % ukupnog sadržaja vode, odnosno hidroksilne grupe vezane za atome magnezijuma.

Gubitkom konstitucione vode na ovoj temperaturi dolazi do transformacije strukture sepiolita u enstatit,  $\text{MgSiO}_3$ , i  $\text{SiO}_2$ .

Kada uzorak sepiolita zagrevanjem počne da gubi zeolitsku vodu dolazi do oslobađanja kanala u strukturi i povećanja specifične površine<sup>22</sup>. Daljim zagrevanjem (oko 300 °C) dolazi do delimičnog uvijanja strukture i smanjenja vrednosti specifične površine ali su ove promene reverzibilne, odnosno kada se uzorak tretira zasićenom vodenom parom dolazi do ponovnog porasta specifične površine usled vraćanja strukture u prvobitnu. Na temperaturama iznad 500 °C, gubitkom druge polovine vezane vode, dolazi do trajnog uvrtnja strukture i smanjenja vrednosti specifične površine.

## 2.4. PRIMENA SEPIOLITA

Decenijama unazad, proučavana je mogućnost primene sepiolita. Mnogobrojne su grane nauke i industrije u kojima je sepiolit našao primenu, a razvojem tehnologije svakodnevno se otvaraju novi istraživački pravci ka što efikasnijoj primeni ovog minerala.

Sredinom dvadesetog veka proizvodi na bazi sepiolita postaju komercijalno dostupni i to prvo u Španiji, a onda i na svim većim svetskim tržištima<sup>23,24</sup>. Komercijalni proizvodi na bazi sepiolita sadrže 75 – 95 % sepiolita i različitih su granulacija u zavisnosti od primene. Sepiolit granulacije 3/60 mesh-a se koristi kao sorbent, dok se sepioliti granulacije 30/60, 60/100, 120/400 i 400 mesh-a koriste kao nosači pesticida i sredstva za obezbojavanje. Ukoliko je čistoća sepiolita iznad 95 % primenjuje se kao reološki aditiv ili nosač katalizatora.

Zbog svoje vlaknaste strukture i prisustva kanala sepiolit se odlikuje visokom vrednošću specifične površine, što mu omogućava primenu kao dobrog i selektivnog sorbenta. Adsorbenti na bazi sepiolita koriste se kao: dezodoransi za prostorije, gde sorbuju amine<sup>25</sup>, kao sredstvo za prečišćavanje vazduha od vodonik-sulfida<sup>26</sup>, oksida azota, amonijaka, za uklanjanje sumpor-dioksida iz metalurških procesa i urbanih sredina, za sorpciju jonskih površinski aktivnih materija, za uklanjanje mirisa pri konzerviranju povrća itd. Sepiolit je kao sorbent našao primenu i u oblasti zaštite životne sredine za uklanjanje

jona teških metala  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{2+}$  iz vode i zemljišta<sup>27-30</sup>, uklanjanje anjonskih boja<sup>31-37</sup>, derivata piridina<sup>38,39</sup>, nitrita<sup>40</sup>, amonijum-jona<sup>41,42</sup> i fosfora<sup>43</sup>, ali i za uklanjanje toksičnih organskih jedinjenja modifikacijom površine sepiolita kiselinskom aktivacijom i/ili nanošenjem površinski aktivnih supstanci<sup>44</sup>.

Sepiolit ima osobinu selektivne sorpcije organskih jedinjenja pri njihovom uklanjanju iz smeša, te je to njegovo svojstvo iskorišćeno kod mnogih procesa: u preradi šećera<sup>45</sup>, pri prečišćavanju rastvora iz procesa kiselinske hidrolize dekstrina, u naftnoj industriji za izbeljivanje maziva<sup>46,47</sup>, u proizvodnji vina pri uklanjanju belančevina koje zamućuju vino, kod proizvodnje filtera cigareta itd.

Primena sepiolita kao kontrolora vlage vazduha u oblastima sa vlažnom klimom (prosečna vlažnost veća od 75%) i umerenom temperaturom, zasnovana je na mogućnosti sepiolita da sorbuje molekule vodene pare kada je relativna vlažnost okruženja visoka, odnosno desorbuje molekule vodene pare kada se relativna vlažnost spoljašnje sredine snizi<sup>48,49</sup>.

Sepiolit se koristi i kao mineralni ugušćivač i reološki aditiv u industriji. Zbog prisustva silanolnih grupa na površini čestica, vodene suspenzije sepiolita pokazuju tiksotropno i pseudotropno ponašanje, te se sepiolit iz tog razloga dodaje premaznim sredstvima. U poređenju sa drugim mineralnim aditivima kao što su montmorilonit, atapulgit i organska sredstva za tiksotropiju, sepiolit je efikasniji<sup>50</sup>. Kod sepiolita ne dolazi bubrenja kao kod montmorilonita. U odnosu na atapulgit, sepiolit gradi suspenzije sa više izraženim tiksotropnim svojstvima usled prisustva većeg broja silanolnih grupa na površini čestica, dok u odnosu na organska sredstva koja se koriste u ovu svrhu pokazuje veću stabilnost prilikom lagerovanja jer nije biodegradabilan. Sepiolit se kao reološki aditiv dodaje i gumi kojoj povećava zatezna svojstva, otpornost na cepanje i tvrdoću<sup>51</sup>, te asfaltnim i bitumenskim emulzijama, plastisolima i sredstvima za čišćenje. Sepiolit se koristi kao antikorozivno sredstvo kod elektroforetskih premaza i u specijalnim premazima za automobile, te kao aditiv u disperzivnim lepkovima kojima produžava radni vek

Sepiolit se koristi kao pseudopigment u vodorazredivim premazima u kojima je istovremeno i reološki aditiv i sredstvo za poboljšanje stabilnosti za vreme lagerovanja boje. U vodorazredivim bojama se može koristiti kao beli pigment gde supstituiše oko 30 %

titan-dioksida. Kvalitet ovako dobijene boje se ogleda u većem stepenu beline, hidrofobnosti površine i hemijskoj inertnosti<sup>50</sup>.

U livarskoj industriji dodatkom male količine sepiolita u kaluparski pesak povećava se čvrstoća kalupa u sirovom stanju, a smanjuje krajnja čvrstoća posle odlivanja, što olakšava njegovo odstranjivanje od odlivka. Dodavanjem sepiolita vatrostalnim premazima za pešćane kalupe, jezgra i vatrostalne obloge poboljšavaju se svojstva premaza što se može primeniti kod Lost Foam<sup>52</sup> procesa livenja koji predstavlja jednu od novih tehnologija livenja namenjenih proizvodnji delova u auto i avio industriji.

Sepiolit je našao primenu i u farmaceutskoj industriji zahvaljujući svojim tiksotropnim osobinama, i to u tečnim medikamentima gde je potrebno da prilikom upotrebe lek bude u tečnom stanju, a da se nakon toga ponovo vraća u strukturu gela i na taj način sačuva aktivnu supstancu<sup>53</sup>.

Sepiolit iz rudnika Goleš (Srbija) je upotrebljen za dobijanje sorpcione i katalitičke hartije koje predstavljaju tankoslojne sorbente ili katalizatore na vlaknastom nosaču na bazi sepiolita. Ispitivanja sorpcije oksida azota, vodene pare i amonijaka pokazala su da je hartija adsorbovala visoke procenete oksida azota i amonijaka<sup>54</sup>.

Osim što je korišćen kao nosač katalizatora, sepiolit je ispitan i kao nosač nanočestica metala, Cu, Ag, Au, Ni, Co i Fe<sub>3</sub><sup>55</sup>. Nakon kiselinske aktivacije sepiolita, na površini sepiolita su redukcijom dobijene čestice metala i na taj način dobijen stabilan nosač, otporan na oksidaciju i lak za manipulaciju. Ovakve nanočestice nalaze primenu kao biocidi (Cu, Ag), magnetoreološki fluidi (Fe, Ni, Co) i u optoelektronici (Cu, Ag, Au).

Prisustvo silanolnih grupa na površini sepiolita pruža mogućnost interakcije sepiolita i polimera, a samim tim i njegovo dispergovanje u matrici polimera. Pored toga, dolazi i do penetracije polimera u strukturne kanale sepiolita. Zbog toga je sepiolit našao primenu i kao ojačavajući agens u kompozitima sa polimerima, takozvanim nanokompozitima<sup>56-58</sup>. Ovi kompoziti su osnova novih materijala poboljšanih mehaničkih svojstava i mogu se koristiti u građevinskoj industriji, hemijskoj industriji, u proizvodnji plastike, kao usporivači gorenja itd.

Sa strane zdravstvenog aspekta, upotreba sepiolita je potpuno bezbedna uključujući epidemiološka, *in vitro* i *in vivo* istraživanja<sup>59</sup>. Sepiolit je u Evropskoj Uniji registrovan kao

aditiv stočnoj hrani<sup>60</sup>. Zbog svoje netoksičnosti i bezbednosti po ljudsko zdravlje, sepiolit je važna zamena za kancerogeni azbest.

### **3. PROIZVODNJA PAPIRA**

#### **3.1. POREKLO I ISTORIJAT PAPIRA**

Od nastanka ljudskog roda a sa razvojem čovekove svesti i razmišljanja, prisutna je i potreba za izražavanjem i komuniciranjem. Tu svoju potrebu čovek je ostvario kroz crtanje, pisanje i slikanje, te je uvek tragao za materijalima na kojima bi to činio<sup>61</sup>. Pisao je po stenama, po drvetu, listovima nekih biljaka, kostima, metalu, platnu itd. Kada je otkrio glinu i naučio da je koristi za razne proizvode, pravio je glinene ploče na kojima je pisao. Vremenom, sušenje i pečenje glinenih ploča postaje naporan posao, pa u Egiptu počinje proizvodnja novog materijala, papirusa. Papirus se dobijao iz istoimene biljke i imao brojne prednosti u odnosu na dotadašnji materijal za pisanje, bio je lagan i na njemu se znatno lakše pisalo. Pošto je izvoz papirusa iz Egipta u to vreme bio zabranjen, u antičkom gradu Pergamonu u Maloj Aziji pronađen je novi materijal-pergament. Glavna sirovina za dobijanje ovog materijala za pisanje bila je neuštačena ovčja, kozja i teleća koža. Ovaj materijal bio je veoma pogodan za pisanje, mnogo savitljiviji i postojaniji. Zbog svojih kvaliteta potisnuo je papirus iz upotrebe. Međutim, pergament je bio veoma skup pa je čovek krenuo da traga za drugim rešenjima. Tada se pojavljuje papir ili hartija koji je zbog niske cene izrade i odlične primene veoma brzo potisnuo pergament.

Pronalazak papira, početkom drugog stoleća naše ere, se pripisuje kineskom državniku Tsai Lun-u<sup>61</sup>. On je od vlakana bambusa, kore drveta i čaura svilenih buba, dodatkom vode i krečnjaka, napravio kašu koju je ravnomerno raspoređivao na sita.



Ceđenjem i sušenjem nastajali su sirovi listovi papira koji su se slagali jedan na drugi, lepili zbog čvrstine i glačali. Na slici 5 prikazan je sačuvan primerak ranih uzoraka papira.



**Slika 5.** Sačuvan primerak kineskog papira

Vekovima čuvanu kinesku tajnu proizvodnje papira su u 8. veku ostatku sveta preneli Arapi. Arapi nisu posedovali sirovine od kojih se papir dobijao u Kini pa su zbog toga u početku koristili pamuk i druge drvenaste biljke. Počeli su da koriste mlinove za mlevenje vlakana i sita od otpornijih materijala. Za lepljenje papira koristili su skrob od najfinijeg pšeničnog brašna što je papiru davalo dodatnu čvrstinu, trajnost i sjaj. Ratnim osvajanjem Arapi su tajnu proizvodnje papira preneli u severni deo Afrike, Italiju i Španiju, ali je trebalo da prođe još šest vekova da proizvodnja papira zaživi na evropskom tlu, sredinom 12. veka. Sledeća dva veka proizvodnja papira započinje u Nemačkoj i Engleskoj da bi se do kraja 16. veka proširila i na Rusiju, Švedsku i Severnu Ameriku. Završetkom renesanse papir se proširio po svim državama i gradovima Evrope. Beli kvalitetniji papir korišćen je isključivo za zvanična dokumenta, a manje kvalitetan za knjige. Papir lošijeg kvaliteta prodavao se u svežnjevima i služio je za pakovanje.

Za unapređenje proizvodnje papira korišćene su različite metode. U početku je smesa tučena teškim drvenim čekićima pod mlazom tekuće vode. Postojalo je nekoliko vrsta drvenih maljeva za ovaj posao. Vremenom, oni su zamenjeni cilindrom koji je bio obložen sečivima. Za razliku od kineskog postupka pravljenja papira, gde se koristila

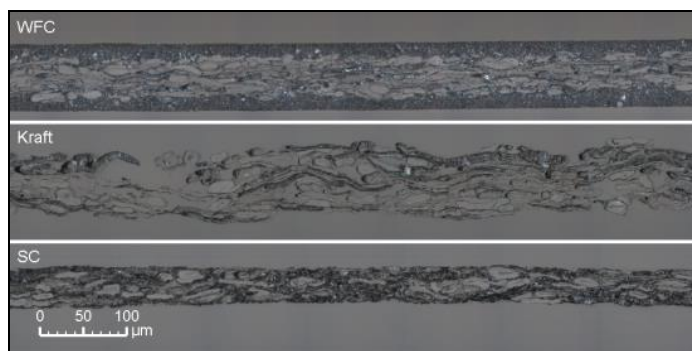
hladna voda, u Evropi je papirna smesa zagrevana, potom je stavljena u kalup sa ramom i ravnomerno raspoređivana rastresanjem. Kada je pulpa isceđena i pravilno raspoređena, prebacivana je na gomilu prethodno napravljenih listova papira i između svakog od njih postavljan je filc. Svakih stotinak tako napravljenih lista papira stavljano je pod presu. Nakon prvog ceđenja pod presom uklanjani su filc i listovi papira i išli na dalje presovanje da bi se postigla glatka površina pogodna za pisanje. Na kraju procesa proizvodnje papir je ostavljan na kanapima da bi se osušio. U ranom 19. veku u Londonu je konstruisana prva mašina za pravljenje papira koja je mogla da napravi traku papira a za osnovu je imala sistem valjaka koji su tanjili i presovali papir. Sirovine za proizvodnju papira su još uvek bili delovi platnenih krpa, a tek polovinom 19. veka drvena pulpa postaje osnovni materijal za proizvodnju papira.

Razvojem industrije i proces proizvodnje papira se usavršavao u celom svetu. Prva fabrika hartije u Srbiji je Fabrika hartije Beograd, osnovana 1921. godine.

Tržište papira i kartona, kao i njihovih proizvoda je u stalnom porastu<sup>2</sup>. Od štamparskih papira, preko ambalažnog do papira za higijenske namene, bez obzira na namenu, svaki ima svoje zahteve u pogledu specifičnih svojstava. Pored toga, proizvodnja bilo koje vrste papira mora da odgovori osnovnim načelima održivog razvoja, smanjenju potrošnje sirovina i energije, posebno vodeći računa o zaštiti životne sredine.

### **3.2. PODELA PAPIRA**

Papir je kompozitni materijal koji nastaje povezivanjem celuloznih vlakana, punioca i različitih aditiva izlivanjem mase papira na sito papir mašine<sup>2</sup>. Na slici 6 prikazani su poprečni preseki različitih vrsta papira i njihova porozna struktura.



**Slika 6.** *Poprečni presek različitih vrsta papira*

Papiri se mogu razvrstati prema gramaturi, nameni i vrsti vlakana od kojih se proizvode<sup>61</sup>.

Proizvodi sa gramaturom od 7 do 200 g/m<sup>2</sup> se nazivaju papirima, proizvodi gramature od 200 do 600 g/m<sup>2</sup> se nazivaju kartonima, a preko 600 g/m<sup>2</sup> lepenkom.

U zavisnosti od namene, proizvodi se papir određene gramature i specifičnih svojstava. Na savremenom tržištu se nalazi više od 3000 različitih vrsta papira. Papiri se prema nameni dele u pet osnovnih grupa: papiri za štampu (44 %), papiri, kartoni i lepenka za izradu ambalaže (37 %), tehnički i specijalni papiri (7 %), kancelarijski i papiri za administraciju (6 %) i papiri za održavanje higijene (6 %).

### **3.3. SIROVINE ZA PROIZVODNJU PAPIRA I KARTONA**

Osnovne sirovine za proizvodnju papira i kartona su primarna i sekundarna prirodna vlakna kao i deo sintetskih vlakana. Pored osnovnih sirovina koriste se i pomoćna sredstva odnosno aditivi.

Primarna vlakna su celulozna vlakna, hemijski izdvojena iz drveta i jednogodišnjih biljaka ili vlakna drvenjače dobijena mehaničkim razvlaknjivanjem drveta. Sekundarna vlakna se izdvajaju iz starog papira. Pomoćna sredstva su neorganski aditivi (punioči i

pigmenti) i hemijski aditivi. U hemijske aditive spadaju skrob i derivati skroba, soli aluminijuma i sintetska pomoćna sredstva. U tabeli 1. su prikazane svetske prosečne potrošnje osnovnih sirovina i pomoćnih sredstava u industriji papira, kartona i lepenke od 1995. do 2007. god<sup>62</sup>.

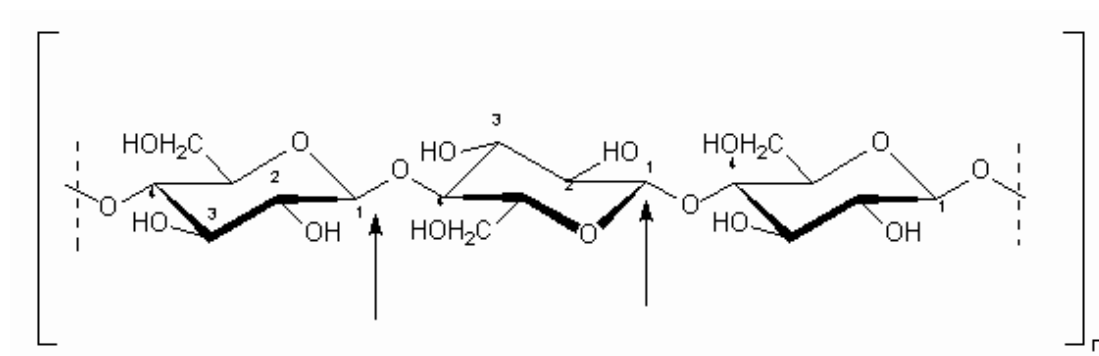
**Tabela 1.** *Prosečna potrošnja osnovnih sirovina i pomoćnih sredstava u svetskoj industriji papira, kartona i lepenke od 1995. do 2007. Godine<sup>2,62</sup>*

Sirovine	1995. god udeo, %	1999. god udeo, %	2005. god udeo, %	2007. god udeo, %
Primarna vlakna - celulozna vlakna	44	43	36	34
Primarna vlakna - drvenjača	11	11	10	9
Sekundarna vlakna	34	35	43	46
Pomoćna sredstva - aditivi	11	11	11	11
-neorganski aditivi	8	8	8	8
-hemijski aditivi	3	3	3	3
--skrob i derivati skroba	1,5	1,5	1,6	1,6
--soli aluminijuma	0,5	0,5	0,3	0,3
--sintetska pomoćna sredstva	1,0	1,0	1,1	1,1

Podaci iz tabele ukazuju da je došlo do promene u sastavu vlakana koja se koriste u proizvodnji papira, i to tako da je porastao udeo sekundarnih vlakana tj. vlakana koja se dobijaju iz starog papira. Sa porastom svesti o zaštiti životne sredine i reciklaži kao njenom važnom delu, dolazi i do značajne promene u industriji papira. Treba napomenuti da je ovaj udeo sekundarnih vlakana u osnovnim sirovinama veći (i do 60 %) u visoko razvijenim zemljama- Nemačkoj, Japanu, Holandiji itd.

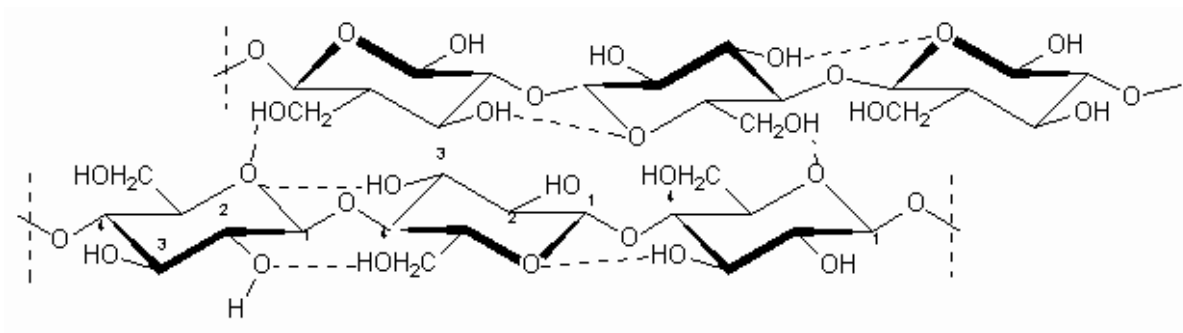
### 3.3.1. PRIMARNA VLAKNA

Najvažniji sastojak biljnih vlakana za izradu papira je celuloza, te se zbog toga često koristi izraz „celulozna vlakna“ kada se govori o sastavu papira. Celuloza je prirodni polimer koji spada u grupu polisaharida. U prirodi je sintetizuju biljke i neke alge reakcijom fotosinteze polazeći od ugljen-dioksida i vode. Linearni molekuli celuloze sastoje se od molekula glukoze povezanih  $\beta$ -1,4-glukozidnim vezama (slika 7)<sup>63</sup>. Hemijska formula celuloze je  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , gde n zavisi od porekla celuloze i načina izdvajanja i kreće se od 200 do 14000<sup>64</sup>.



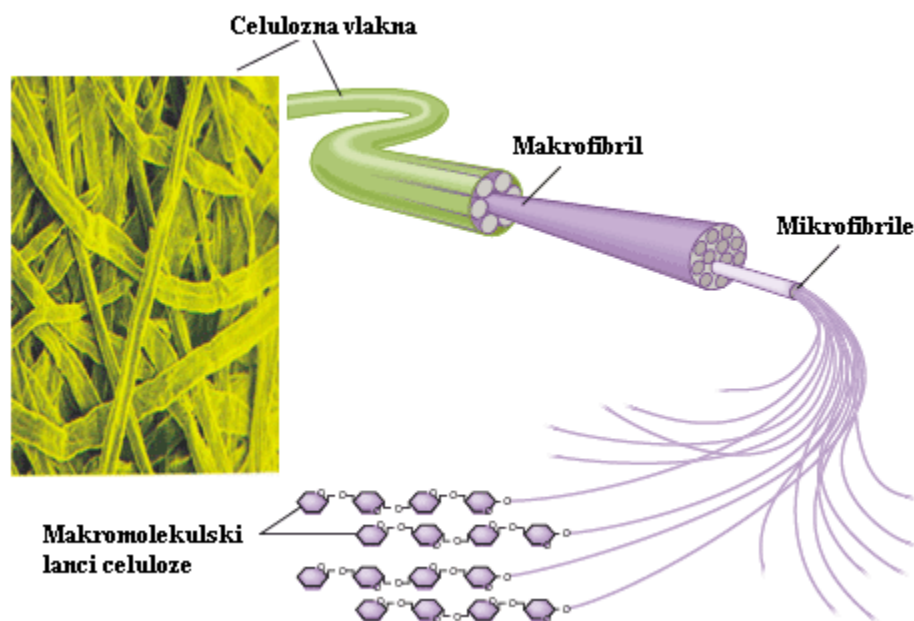
**Slika 7.** Strukturna formula molekula celuloze

Prisustvo tri slobodne hidroksilne grupe na svakom molekulu glukoze omogućava uspostavljanje vodoničnih veza ili unutar jednog makromolekula (intramolekulske veze) ili između makromolekula celuloze (intermolekulske veze) (slika 8)<sup>63</sup>.



**Slika 8.** Lanci makromolekula celuloze

Intramolekulske vodonične veze u makromolekulu celuloze povećavaju krutost lanca dok intermolekulske veze utiču na formiranje paralelnih snopova – elementarnih fibrila sa oko 35 makromolekulskih lanaca, a zatim mikro fibrila i fibrila koja se ugrađuju u celulozna vlakna (slika 9).



**Slika 9.** Formiranje celulozних vlakana

Neki delovi elementarnih fibrila makromolekula celuloze su sređene strukture i to su kristalna područja, dok su drugi manje sređeni i to su amorfna područja. Stepem kristaličnosti prirodne celuloze je 60-70 %. Kada voda nakvasi celulozu ne dolazi do njenog prodiranja u kristalna područja, već samo u amorfna što dovodi do delimične solvatacije i bubrenja.

Celuloza je bezbojna supstanca, bez ukusa i mirisa čija je gustina oko  $1,5 \text{ g/cm}^3$ . U zavisnosti od mesta sinteze u biljci, celulozno vlakno može biti dužine i do 30 mm i zatezne čvrstoće do 300 MPa<sup>64</sup>.

Primena drveta kao sirovine za proizvodnju papira počela je sredinom 19. veka kada je u Nemačkoj usavršen način razvlaknjivanja drveta pomoću brusnog kamena. Vlakna dobijena razvlaknjivanjem drveta se nazivaju drvenjača.

Osim celuloze, biljke fotosintezom sintetišu i hemicelulozu i lignin. Drvo sadrži 40-50 % celuloznih vlakana, 20-30 % lignina, 20-30 % hemiceluloze i 3-10 % neorganskih soli, prirodnih organskih smola, voskova i masti. Da bi se dobila kvalitetna celulozna vlakna, iz drveta je neophodno odstraniti hemicelulozu, lignin i ostale prateće supstance. To se ostvaruje sulfatnim ili sulfitnim hemijskim postupkom<sup>65</sup> nakon čega se u cilju uklanjanja zaostalog lignina celulozna vlakna tretiraju sredstvima za beljenje. Iskorišćenje drveta pri hemijskom izdvajanju celuloznih vlakana je 43-52 %. Osim drveta, za hemijsko izdvajanje celuloznih vlakana koriste se i jednogodišnje biljke-šećerna trska, konoplja, lan i bambus.

Razvlaknjivanjem drveta dobijaju se duga vlakna (dužine 800-4500  $\mu\text{m}$ , debljine 25-80  $\mu\text{m}$ ), kratka vlakna (dužine 200-800  $\mu\text{m}$ , debljine 2,5-28  $\mu\text{m}$ ), fina vlakna (dužine do 200  $\mu\text{m}$ , debljine do 1  $\mu\text{m}$ ) i čestice praha (dužine 20-30  $\mu\text{m}$ , debljine 1  $\mu\text{m}$ ). U procesu proizvodnje i mlevenja celuloznih vlakana i drvenjače neophodno je dobiti što manji udeo finih vlakana i praha. Kvalitet ovih vlakana je ispod kvaliteta celuloznih vlakana izdvojenih iz drveta sulfatnim ili sulfitnim hemijskim postupkom.

Za proizvodnju celuloznih vlakana u Evropi i Severnoj Americi se od četinarara najčešće koriste bor, jela i smreka, a od listopadnih bukva, hrast, breza, topola i vrba. U zemljama Južne Amerike i Azije se koristi i eukaliptus.

### 3.3.2. SEKUNDARNA VLAKNA

Osnovna sirovina za dobijanje sekundarnih vlakana je stari papir. Papir je jedan od prvih materijala koji je počeo, sredinom 18. veka, da se ponovo upotrebljava odnosno reciklira<sup>60</sup>. U savremenoj papirnoj industriji potrošnja starog papira u cilju dobijanja vlakana se stalno povećava.

U procesu dobijanja vlakana stari papir se disperguje u vodi i razvlaknuje<sup>2</sup>. Pored toga se u vodi disperguju i punila i sva pomoćna sredstva koja se dodaju za oplemenjivanje papira ili kartona. Sve ove supstance su nečistoće, od kojih posebno treba izdvojiti štamparske boje koje su hidrofobne i nerastvorne u vodi. Grube nečistoće se separišu mehaničkim putem, dok se za uklanjanje ostataka boja koristi „deinking“ flotacija. U procesu razvlaknjivanja, pranja i deinking flotacije, kao i u procesu prečišćavanja otpadnih voda, koriste se različita pomoćna sredstva. Količina aditiva koji se koriste u tu svrhu se stalno povećava sa porastom korišćenja sekundarnih vlakana, a posebno sekundarnih vlakana prečišćenih deinking flotacijom.

Kvalitet vlakana pri ponovnoj upotrebi opada. Stari papir može da se reciklira i do šest puta bez većeg uticaja na kvalitet papira.

### 3.3.3. POMOĆNA SREDSTVA ZA PROIZVODNJU PAPIRA

Pomoćna sredstva (aditivi) su sva ona sredstva koja se koriste u proizvodnji papira, a ne spadaju u prirodna vlakna. Ova sredstva se dodaju u masu papira da bi se različitim fizičko-hemijskim interakcijama obezbedio željeni kvalitet papira kao i ekonomičnost procesa proizvodnje. Osnovna podela pomoćnih sredstava je na neorganske aditive, u koje spadaju punioci i pigmenti, i hemijske aditive, u koje spadaju skrob i njegovi derivati, soli aluminijuma i sintetska pomoćna sredstva<sup>64</sup>.

Pored osnovne podele, aktuelna je i podela pomoćnih sredstava prema tome da li poboljšavaju proces proizvodnje i tada se nazivaju procesna pomoćna sredstva ili utiču na



poboljšanje svojstava proizvoda pa se nazivaju funkcionalna pomoćna sredstva. U Tabeli 2 prikazan je pregled procesnih i funkcionalnih pomoćnih sredstava u proizvodnji papira.

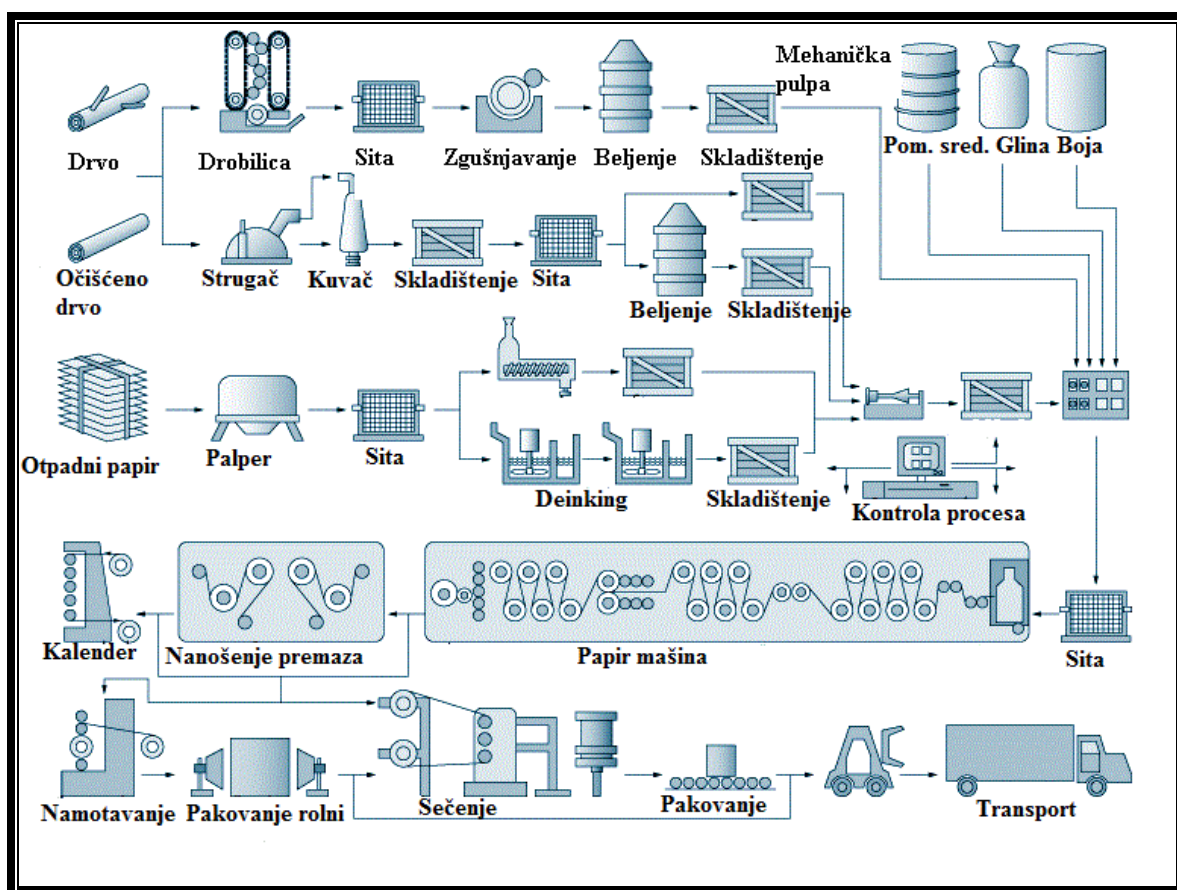
**Tabela 2.** *Procesna i funkcionalna pomoćna sredstva-aditivi u proizvodnji papira*

<b>Procesna pomoćna sredstva</b>	<b>Funkcionalna pomoćna sredstva</b>
Retenciona sredstva	Keljiva za masu i površinu papira
Sredstva za uklanjanje štetnih supstanci	Sredstva za povećanje zatezne čvrstoće papira
Sredstva za sprečavanje biokontaminacije	Boje i optički izbeljivači
Antipenušavci i sredstva za uklanjanje vazduha	Veziva u premazima za poboljšanje površinskih svojstava papira
Flotaciona sredstva	Sredstva za dispergovanje punila i pigmenata
Sredstva za čišćenje i pranje	-
Sredstva za kompleksiranje	-

Podela na procesna i funkcionalna pomoćna sredstva nije jednostavna. Neka sredstva poboljšavaju proizvodni proces i svrstavaju se u procesna ali u isto vreme doprinose i funkcionalnosti papira. Dodatkom retencionih sredstava utiče se na produktivnost proizvodnje ali i značajno poboljšanje svojstava papira. Dodatak katjonskih keljiva poboljšava štamparska svojstva papira i doprinosi lakšem čišćenju sistema. Treba napomenuti da neka pomoćna sredstva imaju pozitivan uticaj na neka svojstva papira ali negativan na neka druga svojstva. Antipenušavci smanjuju količinu pene u masi papira ali negativno utiču na mehanička svojstva papira. Sve ovo ukazuje da je izbor adekvatnih pomoćnih sredstava za proizvodnju određene vrste papira složen proces.

Na slici 10 je prikazan proces proizvodnje papira od osnovnih sirovina do krajnjeg proizvoda. Sva pomoćna sredstva se dodaju masi papira počev od palpera pa do poslednje

prese tj. u konstantnom i mokrom delu papir mašine (wet end). Pojam „wet end chemistry“ obuhvata sva hemijska pomoćna sredstva koja se dodaju u masu papira u „wet end“ oblasti, kao i interakcije do kojih dolazi između vode, vlakana, punila i dodatih pomoćnih sredstava i pratećih nečistoća.



**Slika 10.** Proces proizvodnje papira

Mineralne supstance se u proizvodnji papira koriste na dva načina: dodaju se kao punioci u masu papira pre izlivanja trake papira i/ili se dodaju kao pigmenti u premazima koje se nanose na već formiranu i osušenu traku papira i kartona. Za proizvodnju punioca i pigmentata koriste se silikati, sulfati, karbonati i oksidi nekih metala.

Vrsta i udeo punioca u papiru značajno utiču na sva svojstva papira, pozitivno ili negativno. Potrebna svojstva punioca zavise od željenog kvaliteta i namene papira ali i od

količine, stepena dispergovanja i hemijskog sastava punioca koji se dodaje u masu papira. Uopšteno, punioci treba da poseduju sledeća svojstva: malu rastvorljivost, visoku belinu, različit indeks prelamanja od celuloznih vlakana, odgovarajuću veličinu i raspodelu čestica, hemijsku indiferentnost i malu tvrdoću. U tabeli 3. prikazani su hemijski sastav i fizička svojstva najčešće korišćenih punioca i pigmenata<sup>2</sup>.

**Tabela 3.** Hemijski sastav i fizička svojstva najčešće korišćenih punioca i pigmenata

Naziv	Hemijski sastav	Gusti na, g/cm <sup>3</sup>	Indeks prelamanja	Srednji prečnik čestica, 10 <sup>-3</sup> mm	Stepen beline, %	Specifična površina, m <sup>2</sup> /g
Kaolin	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2,5-2,8	1,56	0,5-1,0	70-90	7,5
Talk	3MgO·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	2,8	1,57	1-10	70-90	-
Gips	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	2,36	1,52	1-5	70-80	-
Bezvodni gips	CaSO <sub>4</sub>	2,96	1,58	1-5	95-97	-
Kalcijum-sulfoaluminat	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3CaSO <sub>4</sub> ·31H <sub>2</sub> O		-		96-99	-
Barijum-sulfat (prirodni)	BaSO <sub>4</sub>	4,48	1,64	2-5	95	-
Barijum-sulfat (sintetski)	BaSO <sub>4</sub>	4,35	1,65	0,5-2	98	4,5
Kalcijum-karbonat (prirodni)	CaCO <sub>3</sub>	2,7	1,56	3-5	93	6,5
Kalcijum-karbonat (sintetski)	CaCO <sub>3</sub>	2,7-3,0	1,56	0,2-0,5	95	-
Titan-dioksid (anatas)	TiO <sub>2</sub>	3,9	2,55	0,2-0,5	98-99	9,0
Titan-dioksid (rutil)	TiO <sub>2</sub>	4,2	2,70	0,2-0,5	97-98	8,2
Ti-Ca smeša	50% CaSO <sub>4</sub> , 50% TiO <sub>2</sub> (R)	3,47	1,98	0,55	98	-
Ti-Ca smeša	70% CaSO <sub>4</sub> , 30% TiO <sub>2</sub> (R)	3,25	1,84	0,55	98	-
Kiselgur	Najveći udeo SiO <sub>2</sub>	2,3	1,33	2-10	60-90	-
Cink-oksidi	ZnO	5,6	2,01	0,3-0,5	97-98	-
Cink-sulfid	ZnS	4,0	2,37	0,3-0,5	97-98	-
Litopon	72% BaSO <sub>4</sub> , 28% ZnS	4,3	1,84	0,2-0,5	97-98	-
Magnezit	MgCO <sub>3</sub>	3,01	-	-	-	-

U procesu proizvodnje papira i kartona najvažnija operacija je izlivanje mase papira na situ papir mašine i formiranje trake papira. Na situ papir mašine dolazi do razdvajanja čvrste i tečne faze mase papira. Sadržaj čvrste supstance u formiranoj traci papira na kraju sita je 25 %. Traka papira se prebacuje na partiju presa gde se nastavlja odvodnjavanje do oko 50 % čvrste faze, nakon čega se traka uvodi u sušnu partiju. Osušeni papir sadrži 5 do 7 % vlage. Zadržavanje čvrste faze iz mase papira na situ, odnosno retencija, nikada nije potpuno. Fina celulozna vlakna, čestice punila i pomoćnih sredstava zbog svojih dimenzija mogu da prođu kroz otvore na situ a hidrofilna celulozna vlakna zadržavaju jedan deo vode. Dodatkom retencionog sredstva dolazi do intenziviranja interakcija svih komponenti mase papira i nastajanja flokula potrebne veličine i stabilnosti, koje olakšavaju zadržavanje vlakana i ostalih komponentata mase papira na situ papir mašine. Retenciona sredstva se mogu podeliti na prirodne neorganske supstance (aluminijum-sulfat, polialuminijum-hlorid, koloidna silicijumova kiselina, bentonit), prirodne i modifikovane organske supstance (nativni skrob, katjonski ili anjonski skrob, galaktomanan, carboximetilcelulosa) i sintetske polimere (poliakrilamid, polietilenimin, polivinilamin, polietilenoksid)<sup>65</sup>.

Štetne supstance koje mogu da dospeju u masu papira mogu da potiču iz primarnih vlakana u obliku makromolekula lignina ili smola, i iz starog papira, lepila, veziva i aditiva. Njihovo prisustvo dovodi do smanjenja iskorišćenosti proizvodnog procesa pa je neophodno redukovati njihov sadržaj. Za smanjenje uticaja ovih štetnih supstanci najčešće se koriste soli aluminijuma, katjonski skrob i sintetski katjonski polielektroliti relativno male molarne mase.

Biokontaminacija, koja podrazumeva nekontrolisano razmnožavanje u masi papira i formiranje lepljivih agregata i biofilмова, može dovesti do nastajanja fleka i rupa na traci papira, do pucanja trake papira kao i do pojave neprijatnog mirisa i zapušavanja otvora na sitima i filterima. Pored toga, neke vrste papira kao što su papiri za pakovanje, održavanje higijene ili papiri za medicinske svrhe ne smeju imati povećan broj bakterija. U cilju suzbijanja razmnožavanja mikroorganizama i eliminisanja navedenih štetnih pojava u masu papira se dodaju specijalna hemijska pomoćna sredstva. Ova sredstva se dele na biocide koji svojim dejstvom suzbijaju mikroorganizme (vodonik-peroksid, hipohlorit, amidi,

cijanati, tiozoli...) i biodispergatore da spreče izdvajanje nastalih agregata i biofilmova (površinski aktivne supstance).

U grupu štetnih supstanci koje nepovoljno utiču na proizvodnju papira svrstavaju se i gasovi (vazduh, CO<sub>2</sub> i produkti metabolizma mikroorganizama) prisutni u masi papira. Gasovi smanjuju efikasnost pumpi, pospešuju nastajanje pene, uzrokuju flotaciju hidrofobnih komponenti mase papira i smanjuju broj kontakata vlakno-vlakno. Pomoćna sredstva koja se koriste za uklanjanje mehura gasova i antipenušavci su nemodifikovani i modifikovani ugljovodonici.

Pomoćna sredstva za keljenje papira i kartona spadaju u funkcionalna pomoćna sredstva, odnosno sredstva koja doprinose poboljšanju svojstava proizvoda<sup>2</sup>. Keljenje papira podrazumeva hidrofobizaciju vlakana papira dodatkom sredstava za keljenje, koja smanjuju kvašenje papira i na taj način poboljšavaju dimenzionu stabilnost papira i obezbeđuju njegova dobra štamparska svojstva. Keljenje se može primeniti u masi papira ili na površini papira. Sredstva za keljenje mase papira i kartona se mogu podeliti na prirodna (kolofonijum i derivati kolofonijuma) i sintetska (alkilketendimer i alkenilanhidrid ćilibarne kiseline). Sredstva za keljenje površine papira se dele na dve grupe sintetskih kopolimera. U prvu grupu spadaju kopolimeri stirena i estara akrilne i metakrilne kiseline i poliuretani, dok u drugu grupu spadaju kopolimeri stirena i anhidrida akrilne kiseline. Ovi kopolimeri se najčešće primenjuju u kombinaciji sa katjonskim skrobom ili nekim drugim koloidom.

U cilju izmene optičkih svojstava i poboljšanja vizuelnog efekta, papir i karton se boje. Boje koje se koriste u industriji papira i kartona ne smeju da utiču negativno na keljenje papira i retenciju i ne smeju da formiraju penu<sup>2</sup>. Pored toga, treba da imaju dobar afinitet prema vlaknima papira i da njihova svojstva ne zavise od temperature i vlažnosti papira. Svrtavaju se u četiri osnovne grupe: kisele, bazne, direktne i pigmentne boje. Direktne ili supstantivne boje se dele na anjonske supstantivne i katjonske supstantivne boje, od kojih su anjonske direktne boje najzastupljenije u industriji papira. Optički izbeljivači se uslovno mogu svrstati u boje. To je grupa organskih jedinjenja koja apsorbuju svetlost talasnih dužina ispod 400 nm i reemituju je kao svetlost u plavoj zoni spektra vidljive svetlosti. Dodatkom takvih supstanci papiru dolazi do povećanja stepena beline papira.

Poslednjih decenija, u industriji papira i kartona značajno je povećana primena pomoćnih sredstava za povećanje njihove čvrstoća, kako u suvom tako i u vlažnom stanju<sup>62</sup>. Pomoćna sredstva koja se dodaju u masu papira ili se nanose na njegovu površinu u cilju povećanja čvrstoće treba da poseduju sledeća svojstva: hidrofилnost, afinitet prema vlaknima, sposobnost da formiraju čvrste ali fleksibilna spojeve vlakana u papiru i da se vežu na mestima ukrštanja vlakana. U ovu svrhu se najčešće koriste prirodni, modifikovani prirodni i sintetski polimeri.

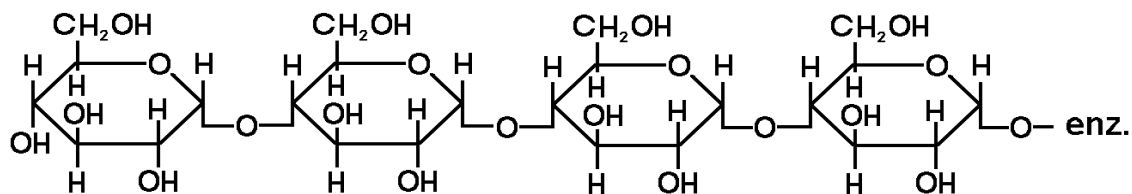
Za povećanje čvrstoće suvog papira koriste se makromolekulske supstance rastvorljive u vodi kao što su: nativni skrob, hemiceluloza, hitozan, karboksimetil-celuloza, katjonski skrob i sintetski polimeri i kopolimeri<sup>62,65</sup>. Od svih navedenih pomoćnih sredstava za ove svrhe najviše se koristi skrob i to na dva načina. Za dodavanje u masu papira upotrebljava se katjonski skrob koji se vezuje na negativno naelektrisana vlakna formiranjem vodoničnih veza. Ukoliko se razgrađeni skrob nanese na površinu jedne ili obe strane papira formira se tanak sloj koji se vezuje za vlakna papira. Zatezna čvrstoća papira se na ovaj način može povećati i do 40 %. Primena nekih vrsta papira zahteva visoku vrednost zatezne čvrstoće u vlažnom stanju. U tu svrhu se koriste: urea-formaldehidne smole, melamin-formaldehidne smole, smole na bazi poliamidoamina i epilhlorhidrina, epoksi smole, izocijanatne smole i dialdehid skroba. Ove supstance karakteriše mala molarna masa, pa se nakon dodavanja u masu papira nagomilavaju na mestima ukrštanja papira. U zavisnosti od vrste jedinjenja, njihove funkcionalne grupe reaguju sa OH<sup>-</sup> grupama molekula celuloze.

### 3.4. SKROB

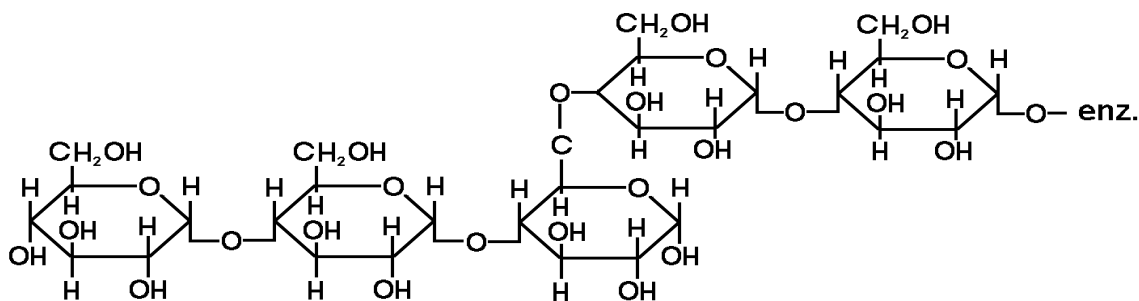
#### 3.4.1. STRUKTURA I SVOJSTVA SKROBA

Skrob je jedno od prvih pomoćnih sredstava koje je korišćeno još pri ručnoj izradi papira. Tragovi skroba su nađeni u papirusu, proizvedenom pre pet hiljada godina u Egiptu kao i u papirima proizvedenim pre skoro dve hiljade godina u Kini<sup>65</sup>. To je prirodni polisaharid koji nastaje fotosintezom iz ugljen-dioksida i vode u svim biljkama. U asimilacionoj fazi fotosinteze kao prvi produkt nastaje teško rastvorni tzv. asimilacioni skrob koji se skladišti u obliku bezbojnih mikroskopskih čestica između hloroplasta. Nastali skrob se preko noći ponovo enzimski razgrađuje do glukoze i maltoze. Jedan deo nastalih šećera biljka koristi pri sintezi novih ćelija, dok se drugi deo transportuje do skladišnih organa (semenke, korenje, lukovice, itd.) gde se prevodi u skrob. Skrob se industrijski dobija iz plodova različitih biljaka od kojih su najznačajnije kukuruz, krompir, pšenica, pirinač i tapioka. Najveći svetski proizvođač skroba je Amerika a zatim Evropa, u kojoj je vodeća Nemačka dok poslednjih decenija raste proizvodnja i u Jugoistočnoj Aziji i to prvenstveno skroba iz tapioke.

Skrob je polisaharid hemijske formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  koji se sastoji od linearnih molekula amiloze (20-25%) i razgranatih molekula amilopektina (75-80%). Na slikama 11 i 12 prikazane su strukturne formule amiloze i amilopektina.



Slika 11. Strukturna formula amiloze



**Slika 12.** Strukturna formula amilopektina

Amiloza i amilopektin su polisaharidi, polimeri monosaharida D-glukoze koji se razlikuju u načinu vezivanja glukozidnih jedinica. Linearni makromolekuli amiloze se sastoje od molekula anhidroglukoze povezanih  $\alpha$ -1,4-glukozidnim vezama. Makromolekuli amilopektina, za razliku od amiloze nisu linearni već razgranati. U glavnom makromolekulskom lancu, kao i kod amiloze, molekuli glukoze su povezani  $\alpha$ -1,4-glukozidnim vezama. Na svakom osmom ili desetom molekulu glukoze u glavnom lancu je  $\alpha$ -1,6-glukozidnom vezom povezan bočni lanac.

Molekulska struktura amiloze i amilopektina kao osnovnih sastojaka skroba utiču i na njegovu nadmolekulsku strukturu. Molekuli amilopektina su jako razgranati ali i kod njih dolazi do paralelizacije bočnih grana i nastajanja kristalita. Delovi makromolekula amilopektina mogu da grade sa molekulima amiloze i zajedničke kristale. Udeo kristalnih oblasti u skrobu, kao i njegova gustina, zavisi od njegovog porekla (28-43 %).

Granule skroba su nerastvorne u vodi na sobnoj temperaturi, a u hladnoj vodi reverzibilno bubre. Prilikom procesa bubrenja voda prodire u amorfne oblasti granule vezujući se vodoničnim vezama za  $\text{OH}^-$  grupe u makromolekulima amiloze i amilopektina. Povećanjem temperature dolazi do prodiranja vode i u kristalne oblasti skroba tj. do solvatacije svih makromolekula amiloze i amilopektina pri čemu se granule skroba dezintegrišu. Dezintegracija granula skroba ili klajsterizacija je prvi stupanj u rastvaranju skroba. Pri potpunom rastvaranju zbog velike molarne mase skroba dolazi do naglog



povećanja viskoznosti rastvora. Prelaz disperzije granula skroba u pravi rastvor se dešava u uskom intervalu temperature. Temperatura klajsterizacije zavisi od porekla i koncentracije skroba kao i od brzine zagrevanja i načina određivanja. U tabeli 4 prikazana su neka osnovna svojstva i sastav skroba u zavisnosti od njegovog porekla.

**Tabela 4.** *Sastav i svojstva skroba različitog porekla*

Poreklo skroba	Veličina čestica, $\mu\text{m}$	Udeo amiloze, %	Proteini, %	Lipidi, %	Fosfor, %	Vlažnost, %	Temperatura klajsterizacije, $^{\circ}\text{C}$
Krompir	5-100	21	0,05	< 0,1	0,09	18-19	60-65
Kukuruz	2-30	28	0,85	0,5	0,02	13	75-80
Žito	2-15	28	0,35	0,5	0,06	13	80-85
Tapioka	4-35	17	0,1	< 0,1	0,01	12-14	65-70

Najširu primenu skrob nalazi u prehrambenoj industriji, zatim u industriji papira i kartona, a nešto manju u industriji tekstila, industriji građevinskih materijala, rudarstvu, eksploataciji nafte, medicini i farmaciji. Prednost skroba u odnosu na druge slične sirovine je u tome što se skrob dobija iz plodova jednogodišnjih biljaka tj. obnovljivih sirovina. Pored toga, skrob je i biorazgradiv te se uključuje u kružni tok materije u prirodi.

### 3.4.2. PRIMENA SKROBA U PROIZVODNJI PAPIRA

U proizvodnji papira skrob se koristi kao<sup>61</sup>: pomoćno sredstvo za keljenje mase i površine papira, vezivo u premazima za papir, retenciono sredstvo, vezivo za gips-karton ploče, flokulaciono sredstvo za prečišćavanje otpadnih voda, lepilo za proizvodnju talasastog kartona i konfekcioniranje papira, komponenta disperzionih lepila i stabilizator disperzija svih pomoćnih sredstava koja se koriste u tom obliku.

Nativni skrob najčešće nije moguće primeniti u svakom delu proizvodnje papira, pa je zbog toga razvijen čitav niz metoda za modifikovanje svojstava skroba<sup>66</sup>. Za neke

primene dovoljno je smanjiti molarnu masu skrobu i to se u praksi izvodi na tri načina: katalizovanom hidrolizom, enzimskom razgradnjom i termičkom razgradnjom. Pored ovih metoda koristi se i hemijska modifikacija skroba uvođenjem jonskih grupa (katjonskih, anjonskih i amfoternih) u makromolekule nativnog ili već razgrađenog skroba. Dodavanjem katjonskog skroba u masu papira dolazi do njegove bolje adsorpcije i vezivanja za vlakna i punioc. Na taj način povećava se čvrstoća papira a smanjuje potrebna količina skroba. Anjonski skrob se koristi kao sredstvo za povećanje čvrstoće papira u vlažnom satnju, za površinsko keljenje papira i kao lepilo za papir i talasasti karton.

U tabeli 5 dat je prikaz oblasti i svrhe primene skroba kao i najznačajnija svojstva skroba za primenu u industriji papira i kartona<sup>61</sup>.

**Tabela 5.** *Oblasti primene, svrha primene i odgovarajuća svojstva skroba*

Oblast primene	Svrha primene	Svojstva skroba
Skrob za dodavanje u masu papira	Povećanje čvrstoće papira	Dobra rastvorljivost
	Ubrzavanje odvodnjavanja	Visoka samoretencija
	Poboljšanje retencije vlakana i punioca	Mogućnost mehaničke stabilizacije
	Smanjenje zagađenja vode	Mogućnost vezivanja vlakana i punioca
Skrob za naprskavanje	Poboljšanje vezivanja slojeva višeslojnih kartona	Regulisana rastvorljivost
		Jačina vezivanja slojeva
Skrob za nanošenje na površinu papira i kartona	Poboljšanje glatkoće	Malo prašenje
	Povećanje zatezne čvrstoće u suvom stanju	Regulisanje viskoznosti
	Krutost	Stabilizacija viskoznosti
	Poboljšanje štamparskih svojstava	Povećanje stepena beline
Skrob za premaze	Poboljšanje vezivanja premaza za podlogu	Regulisanje viskoznosti
	Stabilizacija raspodele pigmenta	Dobra interakcija sa pigmentima
	Optimalno vezivanje vlage	Dobro vezivanje za podlogu

Od ukupne količine skroba koje se koristi u industriji papira i kartona najveći deo se koristi za nanošenje na površinu tj. keljenje. Skrob se nanosi na površinu papira u obliku koncentrovanih rastvora pomoću lajmprese koja je ugrađena u sušnu partiju papir mašine. Ove prese se koriste na papir mašinama sa brzinama manjim od 900 m/min. Ukoliko se koriste mašine sa većim brzinama onda se u ovu svrhu koriste film prese.

Na slici 13 je prikazana lajm presa u Fabrici Hartije Beograd.



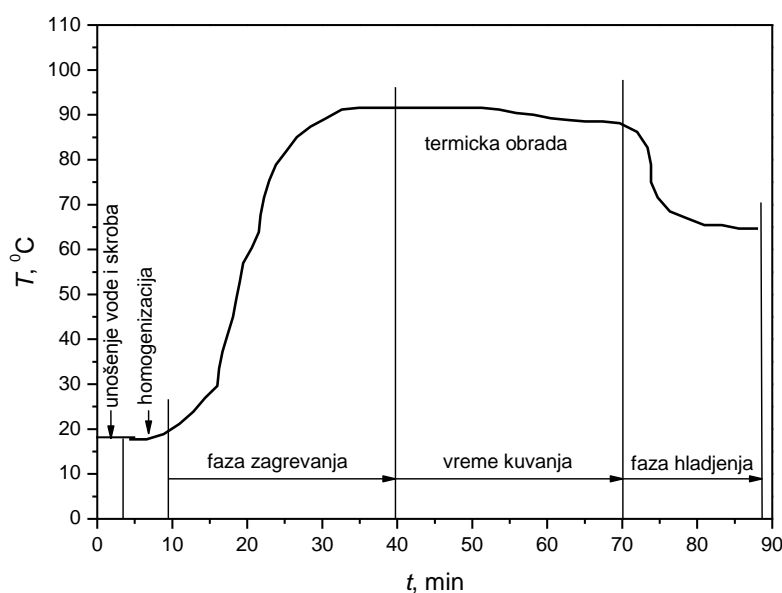
**Slika 13.** Lajm-presa u Fabrici Hartije Beograd

Rastvori nativnog skroba imaju veliku viskoznost, pa se za keljenje površine papira koriste rastvori razgrađenog nativnog skroba ili odgovarajući katjonski ili anjonski derivati skroba. Količina skroba koja se nanosi po jedinici površine papira zavisi od vrste papira i njegove namene ali se kreće od 7 do 8 % u odnosu na masu suvog papira.

Bez obzira u kom se obliku skrob koristi u proizvodnji papira, nativni, termički razgrađen ili hemijski modifikovan mora se na određeni način pripremiti<sup>67</sup>. Osnovna priprema skroba podrazumeva pravljenje disperzije skroba i vode u šaržnom reaktoru zagrevanjem iznad temperature klajsterizacije. Pri tome dolazi do razaranja granula skroba, oslobađanje makromolekula amiloze i amilopektina i formiranja pravog rastvora. Nakon toga, podešavanjem željene koncentracije rastvor skroba se direktno dozira u masu papira ili nanosi na površinu papira ili kartona. Kuvanje disperzije skroba može da se vrši i

direktnim uvođenjem vodene pare u reaktor ali se uglavnom izbegava zbog nekontrolisanog smanjenja koncentracije skroba vodom koja nastaje kondenzacijom uvedene pare.

Na slici 15 je prikazana tipična kriva promene temperature sa vremenom pri pripremi rastvora skroba u šaržnom reaktoru. Vreme potrebno za pripremu jedne šarže skroba je najmanje 90 minuta, nakon čega se rastvor skroba razblažuje i transportuje u agregat za nanošenje tj. do lajmprese ili film prese.

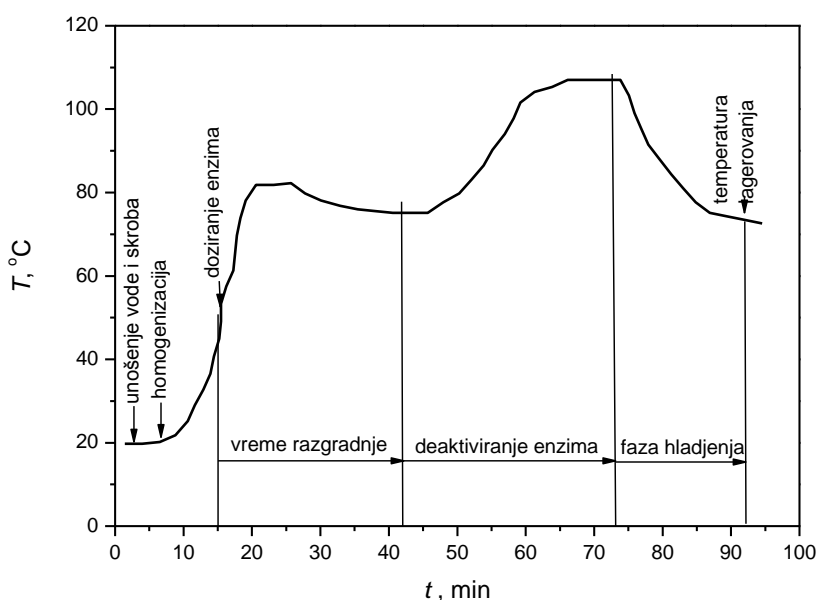


**Slika 14.** Kriva promene temperature sa vremenom pri termičkoj obradi skroba u šaržnom reaktoru

Nativni skrob se priprema enzimskom ili oksidacionom razgradnjom do željene molske mase. Za ovu namenu se koristi jet-kuvač u koji se unesu određena količina skroba i vode, dobro se homogenizuju i zatim zagrevaju. Kada disperzija dostigne temperaturu od oko 50 °C, dodaje se odgovarajući enzim i nastavi zagrevanje do 60 °C. Na toj temperaturi odigrava se enzimska razgradnja skroba u vremenskom intervalu od 25 do 30 minuta. Nakon toga, temperatura reakcione smeše se povećava do 95 °C u cilju deaktivacije enzima, a zatim hladi do temperature od 60 °C. Dobijeni rastvor skroba se transportuje u

prihvatni sud, filtrira se i razblažuje vodom do željene koncentracije, te nanosi na površinu papira ili kartona.

Na slici 15 je prikazana tipična kriva promene temperature sa vremenom pri enzimskoj razgradnji i rastvaranju nativnog skroba u jet-kuvaču.



**Slika 15.** Kriva promene temperature sa vremenom pri enzimskoj razgradnji skroba u jet-kuvaču

U nekim slučajevima se za nanošenje na površinu papira koristi samo disperzija čestica skroba u vodi, pri čemu se mora voditi računa da prvi cilindar za sušenje trake papira ili kartona ima dovoljno visoku temperaturu na kojoj može da dođe do klajsterizacije skroba.

Skrob i derivati skroba nisu svrstani u opasne materije. Pri opisanim uslovima proizvodnje papira ne dolazi do štetnog dejstva skroba i proizvoda razgradnje skroba na vazduh, vodu i zemljišta, te je njihova upotreba u ovoj industriji ekološki prihvatljiva.

### 3.4.3. MODIFIKACIJA SKROBA ZA EFIKASNIJU PRIMENU U INDUSTRIJI PAPIRA

Skrob se prvenstveno svrstava u funkcionalna pomoćna sredstva u proizvodnji papira, odnosno sredstva koja doprinose poboljšanju svojstava papira, ali se ne sme zanemariti i doprinos poboljšanju procesu proizvodnje papira. Poslednjih decenija istraživanja vezana za poboljšanje mehaničkih svojstava papira su bazirana na modifikaciji punioca ili aditiva. Skrob i njegovi derivati su najčešće korišćeni za ove modifikacije zahvaljujući svojoj dostupnosti i relativno niskoj ceni.

Modifikaciju punioca kalcijum-karbonata kompleksom skroba i sapuna je patentirao Kurrle<sup>68</sup> 1996. godine. Sirovi ili modifikovani skrob je pripremljen konvencionalnom metodom kuvanja, nakon čega su dodavane natrijumove ili kalijumove soli masnih kiselina. Ove suspenzije su dalje mešane sa suspenzijama punioca i primenjene u procesu proizvodnje papira. Ova patentirana metoda modifikacije punioca je poboljšala mehanička svojstva papira dopuštajući veći udeo punioca u masi papira.

Laleg je 2005. godine<sup>69</sup> patentirao metod za modifikaciju punioca jedinjenjima na bazi skroba i lateksa koji su dobijeni sa ili bez aditiva. Ova jedinjenja mogu biti pripremljena u šaržnom ili jet-kuvaču mešanjem sa vrelom vodom pod kontrolisanim uslovima (temperatura, pH vrednost, vreme mešanja), zatim se mešaju sa suspenzijom punioca i dodaju masi papira. Primena ovih jedinjenja dozvoljava proizvođačima papira da povećaju udeo punioca u papiru bez uticaja na svojstva finalnog proizvoda, a samim tim i smanje cenu proizvodnje.

Koivunen i saradnici<sup>70</sup> su modifikovali skrob aluminijum-silikatom tako što su na granule nativnog ili anjonskog skroba deponovali natrijum-silikat i aluminijum-sulfat u šaržnim uslovima pri pH vrednosti 7. Ovako dobijene granule skroba koristili su umesto standardnog alumosilikatnog punioca u proizvodnji papira za štampu. Poređenjem svojstava papira sa tradicionalnim alumosilikatnim puniocem i puniocem na bazi modifikovanog skroba utvrđeno je da dolazi do povećanja jačine papira kao i koeficijenta

rasipanja svetlosti na papiru. Autori su zaključili da bi primenom ovog punioca moglo doći do povećanja udela recikliranih vlakana u proizvodnji papira .

Ali i saradnici<sup>71</sup> su za modifikaciju skroba koristili boraks i to tako što su 2 %-ntnom rastvoru skroba dodavali boraks u koncentraciji 0-5 % u odnosu na skrob, a zatim ga zagrevali uz intezivno mešanje 30 min na 90 °C. Dobijeni skrob je korišćen kao aditiv prilikom izrade papira kako u laboratorijskim uslovima tako i pri industrijskoj probi. Eksperimentalna ispitivanja su pokazala da su dodatkom skroba modifikovanog boraksom mehanička svojstva papira poboljšana i do 23 % u laboratorijskim uslovima. Sličan trend poboljšanja ovih svojstava je pokazala i primena u industrijskim uslovima, s tim što je i udeo primarnih vlakana smanjen sa 30 na 25 %.

Yoon i saradnici<sup>72</sup> su sintetisali kompozit na bazi skroba i kaolina. Kaolin i skrob su u odnosu 1:1, 1:0,5 i 1:0,25 zagrevani 30 min na 90 °C, nakon čega je dobijenoj suspenziji dodat 40 %-ntni rastvor amonijum-sulfata. Dobijeni kompoziti su izdvojeni precipitacijom, filtrirani i isprani. Napravljeni su uzorci papira sa dodatkom različitih koncentracija ovih kompozita i ispitana njihova optička i mehanička svojstva. Kao kontrolni uzorak napravljen je papir samo sa dodatkom kaolina. Procenat povećanja i optičkih i mehaničkih svojstava raste sa udelom kompozita u masi papira, s tim što je jačina papira sa ovim kompozitom i do 100 % veća u odnosu na papir koji je sadržao samo kaolin.

Isti autori<sup>73</sup> su, uvidevši da dodatak glinenih minerala skrobu kao aditivu u proizvodnji papira dovodi do značajnog poboljšanja mehaničkih svojstava, napravili model za predviđanje zatezne čvrstoće papira u zavisnosti od različitih svojstava vlakana i punioca. Kao glavne promenljive u procesu modelovanja korišćene su specifične jačine veza između vlakana i punioca. Utvrđeno je da su specifične jačine veza vlakno-vlakno slabije u odnosu na specifične jačine veza skrob-vlakno. Rezultati modelovanja su pokazali dobro slaganje sa eksperimentalnim rezultatima.

Yan i saradnici<sup>74</sup> su razvili novu tehniku nanošenja skroba na površinu komercijalnog glinenog punioca. Rastvorima skroba različitog porekla (kukuruzni, krompirov i katjonski) koji su zagrevani 30 min na 95 °C dodata je glina, pa je ta mešavina sušena u vakuumu i mlevena u cilju dobijanja skroba modifikovanog komercijalnim puniocem (glinom). Ručno proizvedenom papiru dodavane su različite koncentracije ovih

punioca i ispitana su svojstva tog papira. Punioci dobijeni na ovaj način značajno su povećali jačinu papira u odnosu na netretirane punioce a neznatno uticali na optička svojstva. Poreklo skroba nije imalo uticaj na efekat ovih punilaca.

Zhao i saradnici<sup>75</sup> su zagrevali suspenziju skroba i kalcijum-karbonata na 90 °C, pri čemu je skrob formirao gel na površini punioca. Kalcijum-karbonat modifikovan na ovaj način je značajno poboljšao svojstva papira uključujući zateznu jačinu papira, otpornost na pucanje i presavijanje. Različite vrste skroba su dale sličan efekat na krajnja svojstva ispitivanog papira.

## 4. ANTIMIKROBNA SVOJSTVA I DOBIJANJE NANOČESTICA SREBRA

### 4.1. SREBRO

Srebro je od davnina poznat i korišćen metal. Najveća nalazišta srebra se nalaze u Severnoj Americi (SAD, Kanada, Meksiko) i Južnoj Americi (Peru i Bolivija). Rudu srebra najčešće prate nalazišta olovnih i bakarnih ruda. U prirodi se najčešće javlja u obliku argentita,  $\text{Ag}_2\text{S}$ <sup>76</sup>. Srebro je u svojim jedinjenjima jednovalentno. Pod posebnim uslovima se mogu dobiti jedinjenja sa oksidacionim brojevima II i III, ali su podložna spontanjoj redukciji i disproporcionisanju.

Srebro spada u plemenite metale, stabilno je na čistom vazduhu, a patinira u prisustvu vodonik-sulfida pri čemu nastaje srebro-sulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Struktura srebra je površinski centriranu kubna rešetka (koordinacioni broj = 12,  $a = 4,09 \text{ \AA}$ ), relativno je meko, kovno, rastegljivo i posle zlata najlakše se oblikuje i obrađuje plastičnim deformacijama<sup>76</sup>.

Soli jednovalentnog srebra, nitrati, hlorati, perhlorati i fluoridi su rastvorljive u vodi. Od ovih soli najvažnija i najviše korišćena so je srebro-nitrat,  $\text{AgNO}_3$ . Soli srebra se pod dejstvom svetlosti i pri umerenom zagrevanju raspadaju i daju elementarno srebro.



Halogenidi srebra (osim AgF) nisu rastvorljivi u vodi, ali se zato razlažu pod uticajem svetlosti.

Velika otpornost srebra prema koroziji se objašnjava visokom elektropozitivnošću koju poseduje. Elektropozitivnost je iskorišćena u proizvodnji elektrohemijskih izvora struje kao što su Ag-Zn akumulatori i AgO-Zn baterije<sup>77,78</sup>.

Elementarno srebro u potpunosti reflektuje vidljivu i infracrvenu svetlost. Zbog ovog svojstva se koristi u proizvodnji solarnih reflektora, specijalnih ogledala u optici i u izradi komercijalnih ogledala u kombinaciji sa aluminijumom<sup>79-81</sup>. Za razliku od vidljive i infracrvene svetlosti srebro loše reflektuje ultraljubičastu svetlost.

U proizvodnji nakita se upotrebljavaju legure srebra sa zlatom i bakrom u različitim odnosima, a srebro legirano sa živom i kalajem daje amalgam koji se koristi kao zubna plomba. Srebro se upotrebljava i pri lemljenju ugljeničnih i legiranih čelika bakra, nikla, titana i legura plemenitih metala i pri sintezi organskih jedinjenja kao katalizator<sup>82,83</sup>.

## 4.2. ANTIMIKROBNA SVOJSTVA SREBRA

Upotreba srebra datira još od davnina. Hipokrat (IV-V vek p.n.e) je pisao o lekovitim svojstvima srebra<sup>84</sup>, a Feničani su koristili srebrne boce za skladištenje vode, vina i sirćeta da bi sprečili njihovo kvarenje. Izrada i upotreba srebrnog posuđa se može povezati sa njegovim antimikrobnim svojstvima.

Brojna istraživanja su bazirana na pronalaženju novih efikasnijih antimikrobnih agenasa. Mnoga sredstva koja se koriste u ovu svrhu imaju ograničenu upotrebu jer su neotporna na visoku temperaturu. Olovo, cink, gvožđe i živa takođe ispoljavaju identično dejstvo na mikroorganizme, ali su toksični za ljudski organizam.

Elementarno srebro i njegova jedinjenja ispoljavaju toksično dejstvo na različite sojeve bakterija, virusa i gljivica posebno u *in vitro* uslovima<sup>85,86</sup>. Usled antimikrobnog svojstva, srebro ima široku primenu u medicini. Pre pojave antibiotika, u Prvom svetskom ratu, jedinjenja srebra su se koristila za sprečavanje infekcija i brže zarastanje rana. U ovu svrhu prvobitno je upotrebljavan srebro-nitrat, ali je ovo jedinjenje ubrzo zamenjeno

srebro-sulfadiazinom koji je u terapiji opekotina korišćen sve do devedesetih godina prošlog veka<sup>87</sup>. Danas se za lečenje inficiranih rana mogu koristiti zavoji koji su impregnirani srebrom. Alginat srebra se takođe koristi u proizvodnji medicinskih proizvoda za sprečavanje infekcija rana, a posebno ozleda od opekotina<sup>84</sup>.

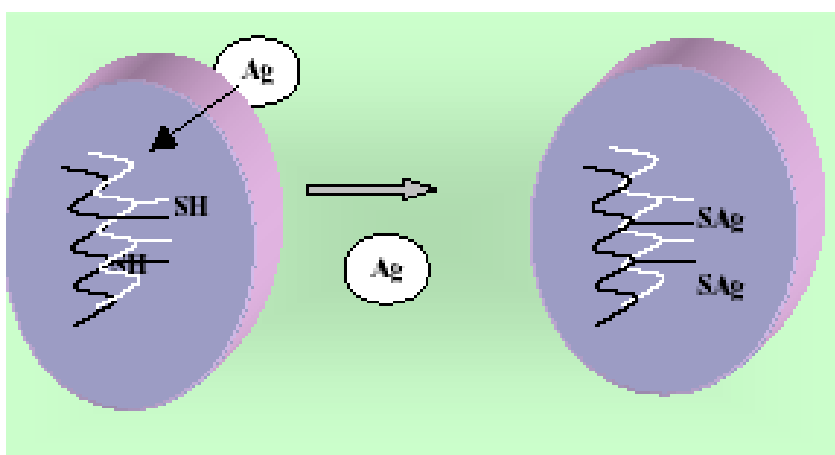
Američka agencija za hranu i lekove (FDA) odobrila je 2007. godine korišćenje cevi za disanje obloženih srebrom u bolničkim aparatima za mehaničku ventilaciju. Istraživanjem je potvrđeno da se uvođenjem takvih aparata za disanje smanjio broj bakterijskih pneumonija kod pacijenata koji su upotrebljavali aparate za mehaničku ventilaciju. Od medicinskih aparata kod kojih je iskorišćeno baktericidno svojstvo srebra izdvaja se i kateter izgrađen sa dodatkom legure srebra<sup>88</sup> čijom upotrebom se smanjio broj bolničkih infekcija urinarnog trakta. U zaštitne maske za lice u bolnicama se dodaju nanočestice srebra da bi se poboljšala zaštita od mikroorganizama. Primena nanočestica srebra na zaštitnim maskama može da spreči nagomilavanje bakterijskih i virusnih kontaminanata i omogući dužu upotrebu zaštitne maske.

U Srbiji se ističu lekovita svojstva disperzije koloidnog srebra u prevenciji i terapiji bolesti bakterijskih i virusnih infekcija, iako zvanično ovaj rastvor srebra može biti tretiran samo kao dijetetski suplement. Ovako pripremljena disperzija srebra može biti bezopasna, ali postoje slučajevi gde je prekomerno korišćenje, od nekoliko meseci ili godina, dovelo do argirije (dermatološko oboljenje)<sup>88</sup>. FDA je još 1999. godine upozorila na ovaj oblik oboljenja kože čiji je uzrok konzumiranje koloidnog srebra, te se ubrzo u SAD zabranilo reklamiranje i isticanje lekovitih svojstava koloidnog srebra. Velike doze koloidnog srebra kod ljudi mogu dovesti do oštećenja bubrega, neuroloških problema i razgradnje (hemolize) eritrocita koja dovodi do anemije. Sa druge strane, u izveštaju Svetske zdravstvene organizacije je opisano delovanje koloidnog srebra i jedinjenja srebra na laboratorijske životinje gde je zaključeno da čovek može bez bojazni sedamdeset godina unositi pijaću vodu koja sadrži do 0,1 mg srebra u jednom litru vode.

Različite su pretpostavke koje opisuju mehanizam delovanja srebra na mikroorganizme.

Oligodinamički efekat koji je pretpostavio Karl Wilhelm von Nageli, 1893. godine<sup>89</sup> objašnjava baktericidno svojstvo srebra dejstvom njegovih jona na reaktivne grupe

ćelijskih enzima bakterije. Joni srebra najčešće reaguju sa tiolnim (-SH) grupama iz enzima te nastaju srebro-sulfidi. Na slici 18 je šematski prikazan ovaj mehanizam delovanja srebra na bakteriju. Takođe, inaktivacija bakterije se vrši i u reakcijama srebra sa amino (-NH<sub>2</sub>), karboksilnim (-COOH), fosfatnim (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, i H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) i imidazol (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-) reaktivnim grupama bakterijskih enzima. Aktivnost srebra u reakcijama sa enzimima bakterije zavisi od<sup>90</sup>: vremena kontakta srebra i bakterija, koncentracije srebra, pH vrednosti i temperature.



**Slika 16.** *Mehanizam delovanja srebra na bakteriju*

Duže vreme kontakta, povećana koncentracija, temperatura i pH vrednost utiču na povećanje aktivnosti srebra. Kinetika procesa uništavanja bakterija varira i u zavisnosti od vrste jona srebra. Kinetički su manje aktivni joni dobijeni procesom jonske izmene (npr. iz srebro-zeolita<sup>90</sup>) nego joni iz rastvorljivih soli srebra (npr. iz srebro-nitrata).

U istraživanju sa gram negativnom bakterijom *Echerichia coli* Sondi i Salopek-Sondi<sup>90</sup> su našli da se nanočestice srebra akumuliraju na ćelijskom zidu i na taj način povećavaju njegovu propustljivost. Permeabilni ćelijski zid dovodi prvobitno do poremećaja u funkcionisanju (inhibicije deobe i respiracije ćelije), a kasnije i do uništavanja mikroorganizma. Smatra se da se nanočestice srebra akumuliraju i na ostalim ćelijskim komponentama bakterije i tako ometaju njen rast. Srebru je potrebno svega

nekoliko sati da inaktivira bakterije sa kojima je u direktnom kontaktu. Treba napomenuti da neke bakterije mogu da razviju otpornost prema srebru i teškim metalima koji imaju baktericidno dejstvo.

Dejstvo srebra na viruse i gljivice rezultira, takođe, gubitkom esencijalnih nutrijenata neophodnih za funkcionisanje ćelije, ali postoji mišljenje da srebro na ove organizme deluje mehanizmima koji se razlikuju od mehanizama dejstva na bakterije<sup>91,92</sup>.

Očigledno je da srebro u kontaktu sa mikroorganizmima ne deluje samo jednim mehanizmom<sup>3</sup> već reaguje u širokom opsegu molekulskih procesa čiji su rezultati dejstva: gubitak esencijalnih nutrijenata, inhibicija rasta i deobe mikroorganizma, smanjivanje infektivnosti i uništavanje mikroorganizma.

### 4.3. DOBIJANJE NANOČESTICA SREBRA

Nanočestice su čestice veličine 1–100 nm. Smanjenje veličina čestica do nanodimenzija dovodi do povećanja odnosa broja atoma na površini čestice i onih u masi a samim tim i do porasta površinske energije i reaktivnosti. Na ovaj način se menjaju njihova optička, termička, mehanička i strukturna svojstva koja zavise od veličine i oblika čestica.

Brojna su istraživanja koja se bave različitim metodama dobijanja nanočestica. Usled male veličine i velike površinske energije nanočestice teže agregaciji pa su problemi vezani za sintezu i manipulaciju ograničavajući faktori sinteze i primene ovih čestica u većem obimu<sup>93</sup>.

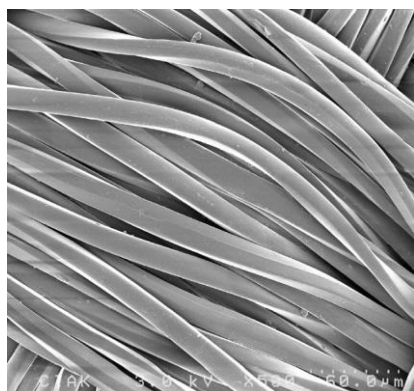
Sinteza nanočestica metala se zasniva na metodama fotoredukcije i hemijske redukcije jona metala iz rastvora soli, pri čemu se vodi računa o kontroli veličine, oblika i raspodele veličina dobijenih čestica. Ove osobine sintetisanih nanočestica zavise od redukcione metode i redukcionog sredstva. Kraćim izlaganjem UV zračenju dobijaju se veće čestice u širokom opsegu raspodele, a da se dužim izlaganjem dobijaju manje čestice<sup>94</sup>. S druge strane, u zavisnosti od vrste i koncentracije upotrebljenog sredstva za hemijsku redukciju, temperature i vremena reakcije mogu se dobiti nanočestice različitih veličina i raspodela veličina<sup>95</sup>.

Organski tenzidi i polimerni stabilizatori kao što su polivinilpirolidon, polivinilalkohol ili polietilenglikol su korišćeni u sintezi za stabilizaciju, ali i za kontrolu veličine i raspodele nanočestica<sup>96,97</sup>. Ova organska jedinjenja spečavaju agregaciju i međusobni kontakt metalnih nanočestica.

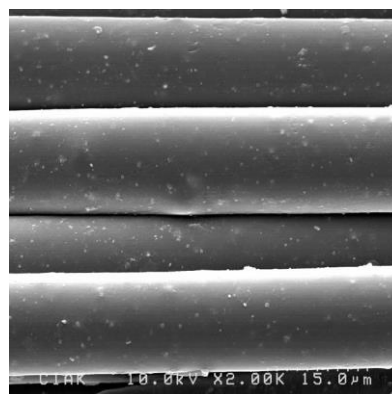
Priprema stabilnih metalnih nanočestica srebra je aktuelna istraživačka tema i u naučnoj literaturi je publikovano mnogo novih metoda. Stabilnost nanočestica srebra se postiže njihovim nanošenjem na stabilne inertne nosače kao što su glinica, aktivni ugalj, sloj titan-nitrida, staklena vlakna ili glineni minerali<sup>95-100</sup>.

Sepiolit ima veliku specifičnu površinu i mali kapacitet izmene jona. Predloženi mehanizmi sorpcije katjona na površinu sepiolita su adsorpcija, kompleksiranje, precipitacija, hidroliza itd<sup>28,29</sup>. Metoda pripreme nanočestica srebra na sepiolitu je pogodna zato što se lako manipuliše dobijenim nanočesticama, čestice su otporne na oksidaciju a dobijene nanočestice su male i monodisperzne.

Čestice nano-srebra spadaju u najviše upotrebljavane nanočestice. Prvenstveno se izdvaja antimikrobno svojstvo koje je iskorišćeno u medicini (dezinfekciona sredstva, zavoji, flasteri, kateteri), filterima za prečišćavanje vode, stomatologiji, kozmetici, bojama i premazima za podove i zidove, pri pakovanju hrane. Nanočestice srebra se ugrađuju ili nanose na tekstilna vlakna (slika 17) pa se u ovom slučaju dobijaju vlakna sa antimikrobnim delovanjem<sup>101</sup>.



(a)



(b)

**Slika 17.** Nanočestice srebra unutar (a) i na površini (b) tekstilnog materijala

Nanočestice srebra imaju izražena optička svojstva pa se zbog toga koriste kao fotosenzitivne komponente, fotokatalizatori i u površinski modifikovanoj Ramanovoj spektrometriji za analizu i identifikaciju molekula<sup>94,97</sup>. Provodne osobine nano-srebra iskorišćene su u elektronici i od njih se prave provodni filmovi. Nanočestice srebra se dodaju mastilima inkjet štampača, a upotrebljavaju se i kao katalizatori<sup>95</sup>.

Zbog sve većeg obima korišćenja nano-srebra (mašine za pranje veša, tekstil, paste za zube, medicinski materijal, pesticidi) vršena su brojna ispitivanja štetnosti srebra po ljudsko zdravlje i životnu sredinu<sup>102-105</sup>. Nagoveštena je i pojava antibiotske rezistentnosti mnogih bakterija koja bi se dogodila usled preterane upotrebe srebra. Zbog svoje pivećane reaktivnosti nanočestice nanočestice su u manjim koncentracijama toksične.

Nanočestice srebra imaju brojne korisne primene u medicini i tehnologiji, ali ih je neophodno pravilno koristiti i voditi računa o životnoj sredini i zdravlju ljudi.

#### **4.3.1. UV REDUKCIJA SREBRA**

Ultraljubičasti spektar se nalazi između vidljivog dela spektra zračenja i X-zraka. Ovo zračenje obuhvata talasne dužine svetlosti od 100 do 400 nm i energije od 3 do 124 eV<sup>106</sup>. Na slici 18 je prikazan spektar elektromagnetnog zračenja. Oblast je podeljena na četiri regiona. Deo ultraljubičastog spektra sa najmanjom energijom je UV-A oblast koja se naziva i dugotalasno ili crno svetlo. Talasne dužine zraka u ovoj oblasti se nalaze u opsegu od 315 do 400 nm. UV-B zračenje je srednjetalasno, veće energije i frekvencije od UV-A i poseduje talase dužine od 280 do 315 nm. Kratkotalasno, germicidno tj. baktericidno, UV-C zračenje obuhvata talase od 200 do 280 nm. Zračenje najveće energije ultraljubičastog spektra je vakuum-UV sa talasima talasne dužine od 100 do 200 nm. U vakuum ultraljubičastom delu spektra i vazduh ispoljava apsorpciju, pa se rad u ovoj oblasti obavlja u vakuumu ili u atmosferi azota.





gde je  $(\text{Ag})_n$  agregat srebra koji sadrži  $n$  atoma srebra. Veličina dobijenih nanočestica i njihova raspodela zavisi od dužine izlaganja zračenju. Veće čestice i njihova šira raspodela se dobijaju kraćem izlaganja zračenju dok duže vreme izlaganja ultraljubičastom zračenju stabilnije nanočestice srebra.

#### 4.3.2. HEMIJSKA REDUKCIJA SREBRA

Jedan od najčešće korišćenih metoda redukcije srebra je hemijska redukcija, a od redukcionih agenasa natrijum-borhidrid, formaldehid, citrati itd.

**Natrijum-bor-hidrid,  $\text{NaBH}_4$ :** Elementi trinaeste grupe periodnog sistema elemenata: bor, aluminijum i galijum grade kompleksne hidride koji imaju izuzetan afinitet prema  $\text{H}^+$  jonu<sup>76</sup>. Ovi kompleksni hidridi se najčešće koriste za redukciju. U organskoj hemiji se najviše koriste natrijum-borhidrid,  $\text{NaBH}_4$  i litijum-aluminijumhidrid,  $\text{LiAlH}_4$ .

Za razliku od litijum-aluminijumhidrida, natrijum-borhidrid je selektivan redukциони agens i manje je reduktivan iz razloga što veza B-H ima više kovalentan karakter. Natrijum-borhidrid je izuzetno otrovan. Dobija se reakcijom alkalnih hidrida i halogenida bora. U jako egzotermnoj reakciji sa vodom dolazi do izdvajanja vodonika.

Natrijum-borhidrida se koristi kao redukциони agens u sintezi nanočestica srebra. Redukcija jona jednovalentnog srebra iz srebro nitrata se može prikazati reakcijom:



U ovoj reakciji je bitan odnos broja molova  $\text{NaBH}_4$  i  $\text{AgNO}_3$ . Kod reakcija sa malom količinom natrijum-borhidrida dobijeni bor-hidroksid se sorbuje na nanočesticama i smanjuje gustinu elektrona na površini, a time izaziva agregaciju nanočestica srebra. Sa



druge strane, višak natrijum-borhidrida sprečava sorpciju bor-hidroksida i nastaju dobro dispergovane nanočestice. Prema tome, natrijum-borhidrid u sintezi nanočestica srebra nije samo redukcionni agens nego i stabilizator koji sprečava agregaciju nanočestica.

**Formaldehid, HCHO:** Formaldehid (metanal) je organsko jedinjenje koje se obično čuva u vodeno-alkoholnom rastvoru (formalin) ili u obliku čvrstog polimera. Formalin je zapaljiv, a njegove pare nadražuju oči, sluzokožu i otežavaju disanje. Redukcija srebra formaldehidom se odigrava u baznoj sredini uz dodatak alkalnih rastvora  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i/ili  $\text{NaOH}$  po reakcijama<sup>107</sup>:



Hidroksilni jon može da pretrpi reakciju nukleofilne adicije sa formaldehidom dajući hidrid jon i formijat jon. Nastali hidrid jon redukuje jon srebra i kao produkti ove reakcije nastaju elementarno srebro i vodonik. Redukciona sposobnost formaldehida u ovoj reakciji zavisi od pH vrednosti rastvora. Povećanje baznosti rastvora rezultira povećanjem redukcionne moći formaldehida i stepena konverzije. Međutim, isuviše alkalni rastvor smanjuje efektivnost zaštitnih agenasa koji se dodaju rastvoru radi kontrole rasta nanočestica. Sintaza nanočestica srebra koristeći formaldehid kao redukcionno sredstvo uslovljena je optimalnim odnosima srebra, formaldehida i baznih agenasa.

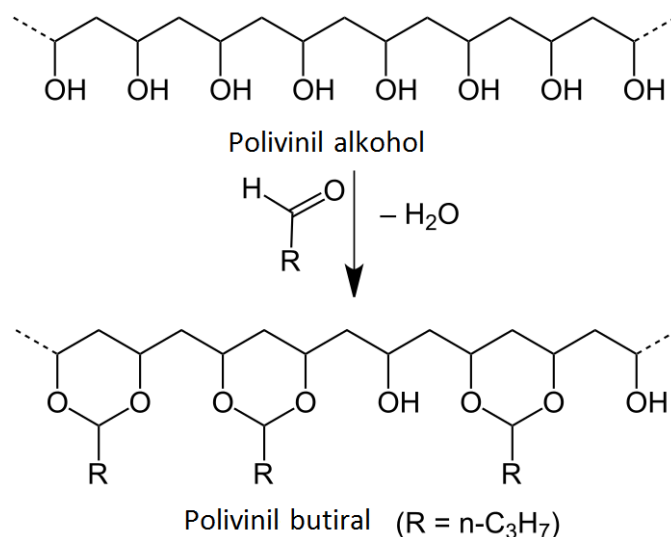
**Metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ :** Metil-alkohol u savremenoj industrijskoj proizvodnji zauzima najvažnije mesto u odnosu na druge alkohole. Nekada se dobijao suvom destilacijom drveta, dok se danas proizvodi reakcijom vodonika i ugljen-monoksida na povišenoj temperaturi (300 – 400 °C) i pritisku (200 – 300 bar) uz prisustvo katalizatora. Vrlo je otrovan i može usmrtiti čoveka ili izazvati trajno slepilo. Metanol sa upotrebljava kao rastvarač, redukcionno sredstvo, pogonsko gorivo automobilskih motora kojima je potrebna velika snaga, u brojnim organskim sintezama itd.



U reakcijama redukcije blagom oksidacijom zagrevanjem ili dehidrogenizacijom u prisustvu katalizatora metanol prelazi u metanal (HCHO) (jednačina 19). Nastali metanal dalje redukuje srebro po reakcijama prikazanim jednačinama 17 i 19. Često se oksidacija u višku oksidacionog sredstva nastavlja do mravlje (HCOOH) kiseline, pa čak i do ugljen-dioksida.

## 5. POLIVINIL BUTIRAL

Polivinil-butiral (PVB) je termoplastični polimer koji nastaje kondenzacijom polivinil-alkohola i butiraldehida u kiseljoj sredini (slika 19)<sup>108</sup>.



**Slika 19.** Reakcija sinteze polivinil butirala iz polivinil alkohola

Ukoliko se ova reakcija zaustavi na oko 75 % proreagovalih hidroksilnih grupa, preostale hidroksilne grupe obezbeđuju adheziju nastalog polimera. Ovo svojstvo polivinil butirala obezbeđuje široku primenu u proizvodnji svih vrsta sigurnosnih stakala, a posebno u proizvodnji automobilskih i avionskih stakala. Osim dobrih adhezivnih svojstava na

mnogim supstratima, polivinil butiral pokazuje dobru rastvorljivost u organskim rastvaračima, transparentnost, otpornost na svetlost, žilavost, otpornost na udar. Zbog sposobnosti umrežavanja sa fenolima, melaminima i epoksi smolama nalazi primenu pri proizvodnji sredstava za antibalističku zaštitu kao što su šlemovi, panciri i zaštitni paneli<sup>108</sup>.

Iako ovaj polimer pokazuje dobra mehanička svojstva, ona se mogu poboljšati dodatkom nanopunioca, te su istraživanja u ovoj oblasti intenzivna. Najčešće korišćeni punioci za ovu vrstu nanokompozita su prirodni ili modifikovani glineni minerali, ugljenične nanocevi, titan-dioksid itd.

Stojanović i saradnici<sup>109</sup> su nanošenjem nanokompozita polivinil butirala sa česticama SiO<sub>2</sub> na poliuretan/p-aramidna vlakna dobili novi materijal poboljšanih mehaničkih svojstava koji se može koristiti za zaštitna odela. Dodatak samo 5 % silika čestica uticao je na termo-mehanička svojstva, s tima da su amino-modifikovane čestice SiO<sub>2</sub> pokazale veći uticaj na ova svojstva od netretiranih SiO<sub>2</sub> čestica zahvaljujući vodiničnim i kovalentnim vezama koje su se formirale između funkcionalnih grupa nanočestica i polimernih lanaca. Da bi se obezbedila što bolja veza između amido grupa prisutnih u p-aramidnim vlaknima i amino modifikovanih silika nanočestica, kao umreživač dodat je i gluter aldehyd. Modifikovani nanokompozit je pokazao povećanje od 55 % elastičnog modula i povećanje od 86 % modula sačuvane energije.

Hajian i saradnici<sup>110</sup> su sintetisali polivinil butiral iz polivinil alkohola i butir aldehida a zatim u smešu PVB-a, etanola i dioktilftalata (DOP) dodavali grafen koncentracija od 0,1 do 0,6 %. Dobijeni rastvor je tretiran ultrazvukom 1 h, dok rastvarači nisu isparili. Termička i mehanička svojstva dobijenih nanokompozita su pokazala značajna poboljšanja. Dodatkom samo 0,1 % grafena zatezna jačina je poboljšana za 27 % dok je modul poboljšan za 47 %. Autori ovo poboljšanje objašnjavaju uniformnim dispergovanjem i jakim interakcijam između grafena i PVB matriksa.

Na sličan način, polazeći od polivinil alkohola i Na-montmorilonita, Cho i saradnici su sintetisali nanokompozit<sup>111</sup>. U rastvor polivinil-alkohola i gline dodata je mala količina HCl kako bi obezbedila kondenzaciju polivinil butirala. Nakon zagrevanja dobijeni rastvor je neutralisan natrijum-hidroksidom. Na ovaj način dobijeni su nanokompoziti sa 3 i 5 % Na-montmorilonita. Difrakcionom rendgenskom analizom i infracrvenom analizom i TEM

mikrografijom dokazano je prisustvo gline u nanokompozitu, međutim termogravimetrijska analiza je ukazala na smanjenje termičke stabilnosti nanokompozita u odnosu na čist PVB matriks. Autori su zaključili da prisustvo gline utiče na dekompoziciju polimera.

Pistek i saradnici<sup>112</sup> su za nanokompozit PVB-a a kao nanopunioc koristili modifikovani montmorilonit, komercijalni proizvod Cloisit Na+. Za modifikaciju su koristili 3-aminopropiletoksisilan (APS), trimetilhlorosilan (TMCS) i oktiltrimetoksisilan (OTMS). Odnos gline i modifikatora je bio 1:0,3. Napravljeni su nanokompoziti sa sadržajem gline od 0,5, 1, 2 i 3 % gline. Uzorci nanokompozita su poređeni sa čistim polivinil butiralom i polivinil butiralom sa nemodifikovanom glinom. Svi uzorci su pokazali poboljšanje mehaničkih svojstava sa povećanjem sadržaja nanopunioca u kompozitu ali je došlo do značajnog smanjenja propustljivosti svetlosti.

U ciju ispitivanja nanomehaničkih i triboloških svojstava Charitidis i saradnici<sup>113</sup> su sintetisali nanokompozite na bazi PVB-a i višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Dodatkom 1, 3 i 5 % nanocevi u matriks polivinil butirala dobijeni su nanokompoziti koji su zatim ispitani metodom nanoindentacije. Svi kompoziti su pokazali poboljšanje mehaničkih svojstava u odnosu na čist PVB ali je kod uzorka sa 5 % došlo do naglog smanjenja čvrstoće i redukovano modula elastičnosti. Autori ovo objašnjavaju da sa porastom koncentracije nanopunioca dolazi do aglomeracije čestica što narušava mehanička svojstva kompozita na nanonivou.

Sepiolit kao nanopunioc u matriksu polivinil butirala nije dovoljno istražen. Hassan i saradnici<sup>114</sup> su elektrospiningom dobili vlakna PVB-a ojačanog nemodifikovanim sepiolitom i sepiolitom modifikovanim amino-silanima. Ova modifikacija je vršena ultrazvučnim tretmanom u vodenom rastvoru. Vlakna na bazi PVB-a i modifikovanog sepiolita su pokazala značajno poboljšanje termo-mehaničkih svojstava u odnosu na vlakna čistog PVB-a i vlakna PVB-a sa nemodifikovanim sepiolitom.

# **EKSPERIMENTALNI DEO**

## **6. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA**

### **6.1. PRIPREMA UZORAKA**

Sepiolit korišćen u eksperimentalnom radu potiče iz ležišta Tolića kosa u Srbiji. Uzorak sepiolita je sušen 2 h na 105 °C, a zatim mleven u kugličnom mlinu u toku 1 h.

#### **6.1.1. PRIPREMA UZORAKA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA I SKROBA**

Papir korišćen u ovim ispitivanjima je proizveden u Fabrici Hartije Beograd, tipa schrenz gramature  $110 \pm 1 \text{ g/m}^2$ . Za nanošenje na papir korišćen je modifikovani skrob Domapret MO-20 (Helios, Domžale).

Za pripremu premaza za papir korišćene su tri različite metode. U prvoj seriji eksperimenata napravljene su tri koncentracije 3, 6 i 10 % sepiolita u vodi, koje su zatim ultrazvučno dispergovane korišćenjem ultrazvučnog procesora SONICS (750 W, 20 kHz) sa titanijumskom sondom (19mm). U svakoj od ovih disperzija skuvan je skrob na temperaturi od 95 °C uz konstantno mešanje u toku 30 min, u odnosu 20 g skroba/100 g disperzije. Ovi uzorci su označeni P2, P3 i P4. U drugoj seriji eksperimenata priprema disperzija sepiolita i skroba je bila ista, ali su nakon zagrevanja rastvori razblaženi ekvivalentnom količinom vode. Ovi uzorci su označeni P5, P6 i P7. U trećoj seriji uzoraka skrob je kuvan samo u vodi nakon čega je razblažen ekvivalentnom količinom vode koja je sadržala 10 i 15 % sepiolita. Ovi rastvori sepiolita su prethodno ultrazvučno dispergovani, a uzorci su označeni P8, P9 i P10. Na kontrolni uzorak papira je nanešen rastvor čistog skroba i ovaj uzorak je označen P1.

Viskozitet disperzija sepiolita i skroba na 55 °C (temperatura nanošenja na papir) je određena na viskozimetru Brookfield DV-II +Pro Viscometer pri broju okretaja 30, 50, 60 i  $100 \text{ min}^{-1}$ .

Uzorci su pripremljeni kratkim potapanjem papira (format A4) u pripremljene rastvore temperature 55 °C. Vreme potapanja je bilo 30 s. Mokri listovi papira su propušteni kroz valjke pod pritiskom od 2 kPa u cilju istiskivanja viška tečnosti. Uzorci su sušeni 24 h u ambijentalnim uslovima (25 °C).

### **6.1.2. PRIPREMA UZORAKA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA I POLIVINIL BUTIRALA (PVB)**

Papir korišćen u ovim ispitivanjima je proizveden u Fabrici Hartije Beograd, tipa schrenz gramature  $110 \pm 1 \text{ g/m}^2$ . Za pripremu rastvora korišćen je prah polivinil butirala (Mowital B60H, Kuraray Specialties Europe) i apsolutni alkohol (Superlab).

PVB rastvor (10 %) je pripremljen rastvaranjem praha polivinil butirala u apsolutnom alkoholu uz intenzivno mešanje u toku 60 minuta. Nakon toga, i dalje uz intenzivno mešanje, dodat je sepiolit i pripremljene tri disperzije sepiolita u PVB-u koncentracije 1 %, 3 % i 5 %. Uzorci papira dimenzija 15×20 cm su premazani ovim disperzijama i sušeni 24 h u ambijentalnim uslovima (25 °C). Kontrolni uzorak je premazan čistim rastvorom polivinil butirala. Drugi kontrolni uzorak je bio schrenz bez premaza.

### **6.1.3. POSTUPAK MODIFIKACIJE SEPIOLITA NANOČESTICAMA SREBRA**

Disperzija sepiolita (20 %) korišćena za modifikaciju nanočesticama srebra je pripremljena dispergovanjem sepiolita korišćenjem ultrazvučnog procesora SONICS (750 W, 20 kHz) sa titanijumskom sondom (19mm). Period radnog i relaksacionog režima je bio 1 : 1 s, a vreme tretiranja 2 min. Nakon ultrazvučnog tretmana podešene su tri pH vrednosti disperzija: 3,7; 7,3 i 10,6.

Prah sepiolita i 20 %- ne disperzije sepiolita različitih pH vrednosti su tretirani odgovarajućim količinama 0,185 M rastvora  $\text{AgNO}_3$  (Merck) mešanjem na magnetnoj mešalici tokom 24 h. Modifikacija je vršena sa tri različite količine srebra. Na 10 g čistog sepiolita dodate su mase srebra od  $m_{\text{Ag}} = 0,5$  g, 0,25 g i 0,1 g ( tj.  $m_{\text{AgNO}_3} = 0,787$  g, 0,394 g i 0,157 g) koje odgovaraju sadržaju srebra u uzorku od približno 5 %, 2,5 % i 1 %.

Nakon mešanja vršena je redukcija jona srebra fotohemijski pomoću ultraljubičastog zračenja ili hemijski, upotrebom natrijum-borhidrida, formaldehida ili metanola kao redukcionih sredstava. Redukcija je izvođena dodavanjem redukcionog sredstva uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici, a trajanje je zavisilo od upotrebljenog sredstva za redukciju.

Redukcija ultraljubičastim zracima je vršena pomoću UV-lampe PHILIPS jačine 125 W u trajanju od 2 h i pri udaljenosti lampe od rastvora  $l = 13$  cm.

Natrijum-borhidrid je upotrebljen kao 0,04 M rastvor dobijen rastvaranjem 1,513g  $\text{NaBH}_4$  (Fluka) u 1 dm<sup>3</sup> destilovane vode. Odnos molova natrijum-borhidrida i srebro-nitrata je bio ( $n_{\text{NaBH}_4} : n_{\text{AgNO}_3}$ ) = (4 : 1), dok je trajanje reakcije redukcije bilo 1 h.

Kada se koristio  $\text{CH}_3\text{OH}$  (99,9 %, Sigma Aldrich) kao sredstvo za redukciju jona srebra rastvor je zagrevan na temperaturi od 80 °C u toku 3 h. Upotrebljena zapremina metanola koja je uzeta u reakciji redukcije zadovoljavala je odnos da 1 ml metanola redukuje 0,001 mol  $\text{AgNO}_3$ <sup>96</sup>.

Rastvor 1,0 M formaldehida je dobijen razblaživanjem 81,2 cm<sup>3</sup> rastvora HCHO (J.T.Baker) u 1 dm<sup>3</sup> destilovane vode. Da bi se postigla odgovarajuća pH vrednost pri redukciji sa HCHO u rastvor su dodati  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (NRK Inženjering) i 0,5 M rastvor NaOH (Analytica, Ltd.). Odnos molova u reakciji je bio ( $n_{\text{HCHO}}:n_{\text{AgNO}_3}$ ) = (4:1), ( $n_{\text{NaOH}}:n_{\text{AgNO}_3}$ ) = (1:1) i ( $n_{\text{Na}_2\text{CO}_3}:n_{\text{AgNO}_3}$ ) = (1,25:1)<sup>107</sup>. Period trajanja reakcije redukcije je bio 3 h.

Posle redukcije  $\text{Ag}^+$  jona rastvori su filtrirani i isprani destilovanom vodom. Uzorci sepiolita sa srebrom su osušeni u sušnici na 100 °C , a zatim sprášeni.



#### **6.1.4. PRIPREMA UZORAKA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA I SKROBA**

Papir korišćen u ovim ispitivanjima je proizveden u Fabrici hartije Beograd, tipa schrenz gramature  $110 \pm 1 \text{ g/m}^2$ . Za nanošenje na papir korišćen je modifikovani skrob Domapret MO-20 (Helios, Domžale).

Za pripremu premaza za papir korišćeni su određeni prahovi sepiolita modifikovani nanočesticama srebra. Napravljene su 10 %-ntne disperzije ovih prahova ultrazvučnim dispergovanjem korišćenjem ultrazvučnog procesora SONICS (750 W, 20 kHz) sa titanijumskom sondom (19 mm). U svakoj od ovih disperzija skuvan je skrob na temperaturi od  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  uz konstantno mešanje u toku 30 min, u odnosu 20 g skroba/100 g disperzije. Nakon zagrevanja rastvori su razblaženi ekvivalentnom količinom vode.

Uzorci su pripremljeni kratkim potapanjem papira (format A4) u pripremljene rastvore temperature  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vreme potapanja je bilo 30 s. Mokri listovi papira su propušteni kroz valjke pod pritiskom od 2 kPa u cilju istiskivanja viška tečnosti. Uzorci su sušeni 24 h u ambijentalnim uslovima ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### **6.2. KARAKTERIZACIJA PRAHA SEPIOLITA I SEPIOLITA MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA**

#### **6.2.1. RENDGENSKA DIFRAKCIONA ANALIZA (XRD)**

Fazni sastav uzorka sepiolita i uzoraka sepiolita modifikovanih nanočesticama srebra određen je na difraktometru za prah ITAL STRUCTURES APD 2000 pod sledećim eksperimentalnim uslovima: upotrebljeno je zračenje sa antikatode bakra talasne dužine  $\text{Cu K}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$  i grafitni monohromator. Radni napon na cevi je  $U = 40 \text{ kV}$ , jačina struje I

= 30 mA. Uzorak je ispitivan u opsegu  $5 - 60^\circ 2\theta$  sa korakom  $0,02^\circ$  i vremenskim zadržavanjem na svakom koraku od 0,5 s.

Na osnovu dobijenih vrednosti intenziteta difrakcionih maksimuma i vrednosti rastojanja  $d$  (Å), upoređivanjem sa literaturnim podacima identifikovane su prisutne kristalne faze.

### **6.2.2. INFRACRVENA ANALIZA (FTIR)**

Infracrvena spektroskopska analiza uzorka sepiolita je urađena na uređaju MB Boman Hartmann MB 100 u oblasti talasnih brojeva od  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Uzorci su pripremljeni KBr metodom pri odnosu (uzorak : KBr) = (1:75).

### **6.2.3. MORFOLOGIJA ČESTICA**

Oblik i veličina čestica praha sepiolita i uzoraka sepiolita modifikovanih nanočesticama srebra ispitivani su metodom visokorezolucione skenirajuće elektronske mikroskopije (FESEM), na uređaju TESCAN MIRA 3 na 10 kV, pri čemu su napareni legurom Au-Pd, da bi se obezbedila provodljivost, i primenom transmisiona elektronske mikroskopije (TEM) na uređaju TOPCON na 200 kV. Uzorci za TEM analizu su pripremljeni tako što su prahovi sepiolita dispergovani u apsolutnom alkoholu, zatim tretirani u ultrazvučnom kupatilu 10 min i naneti na mrežasti bakarni nosač presvučen ugljenikom.

#### 6.2.4. DIFERENCIJALNO TERMIJSKA ANALIZA (DTA)

Diferencijalno-termijska analiza uzorka sepiolita i uzorka sepiolita modifikovanih nanočesticama srebra je urađena na uređaju AMINCO, sa kompjuterskim kontrolerom i merenjem temperature, pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u atmosferi vazduha, do maksimalne temperature od 1000 °C.

#### 6.2.5. SPECIFIČNA POVRŠINA

Specifična površina uzorka ( $S_{BET}$ ), zapremina pora i raspodela veličina pora uzorka sepiolita i uzorka sepiolita modifikovanih nanočesticama srebra određena je na osnovu adsorpcionih izoterma azota na temperaturi tečnog azota, na uređaju Micrometrics ASAP 2020. Uzorak je degaziran u vakuumu, na temperaturi od 150 °C u toku 10 h, pa je na oslobođenu površinu sorbovan azot čistoće 99,9 %. Ukupna zapremina pora određena je pri  $p/p_0 = 0,998$ , zapremina mezopora na osnovu desorpcione izoterme po metodi BJH (Barrett, Joyner, Halenda)<sup>115</sup> dok je zapremina mikropora određena primenom  $\alpha_s$ -metode<sup>116</sup>.

#### 6.2.6. RASPODELA VELIČINA ČESTICA

Raspodela veličina čestica uzorka sepiolita je određena na uređaju za lasersko određivanje veličina čestica Mastersizer 2000 koji određuje veličine čestica u rasponu 0,02–2000  $\mu\text{m}$ . Uzorak je pripremljen dispergovanjem u vodi i tretiranjem u ultrazvučnoj kadi u toku 5 minuta.

### 6.2.7. UV VIS SPEKTROSKOPIJA

Spektri uzoraka prirodnog sepiolita modifikovanih nanočesticama srebra su snimljeni u ultraljubičastoj vidljivoj oblasti na uređaju Shimadzu UV1800 u opsegu talasnih dužina 300-600 nm. Uzorci su pripremljeni dispergovanjem 10 mg praha u 25 ml destilovane vode dok je slepa proba bila destilovana voda.

### 6.2.8. ANTIMIKROBNA SVOJSTVA

Antimikrobna aktivnost uzoraka sepiolita modifikovanih nanočesticama srebra je ispitivana na bakterijama *Escherichia coli* (ATCC 25922) i *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) kvantitativnom metodom. Bakterijski inokulumi su pripremljeni inkubacijom bakterija preko noći na 37 °C. Kao hranljiva podloga zasejanih kolonija mikroorganizama korišćen je sveži tripton soja bujon (TSB) sa 0,6 % ekstrakta kvasca (Institut za imunologiju i virusologiju, Torlak, Beograd)<sup>17</sup>.

Pripremljen je sterilni rastvor pufera kalijum-hidrogen fosfata (pH = 7,2) koji je inokuliran sa 0,1 ml inokula mikroorganizama. Alikvotni deo rastvora je unet u Petrijevu šolju i obložen sa tripton soja agarom sa 0,6 % ekstrakta kvasca (Torlak, Beograd). Posle 24 h inkubacije na 37 °C dobijena je nulta tačka, a nakon toga u epruvetu je dodato 0,005 g ispitivanog uzorka. Vršena je inkubacija u trajanju od 1 h u vodenom kupatilu na 37 °C. Po isteku perioda inkubacije određen je broj preostalih mikroorganizama. Smanjenje broja mikroorganizama (R) izračunato je po formuli:

$$R (\%) = [(CFU_{cont} - CFU) / CFU_{cont}] \cdot 100 \quad (20)$$

CFU<sub>cont</sub> (colony-forming unit) predstavlja broj kolonija mikroorganizama u kontrolnoj epruveti tj. u uzorku čistog sepiolita, dok CFU pokazuje broj kolonija mikroorganizama na modifikovanom uzorku.

### **6.3. ODREĐIVANJE SVOJSTAVA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA I SKROBA**

#### **6.3.1. ODREĐIVANJE MORFOLOGIJE**

Morfologija uzoraka papira ispitivana je metodom visokorezolucione skenirajuće elektronske mikroskopije (FESEM), na uređaju TESCAN MIRA 3 na 10 kV, pri čemu su uzorci napareni legurom Au–Pd, da bi se obezbedila provodljivost.

#### **6.3.2. ODREĐIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA**

Mehanička svojstva uzoraka papira dobijenih nanošenjem premaza na bazi sepiolita i skroba su određeni po standardnim procedurama u Fabrici hartije Beograd. Svi dobijeni rezultati predstavljaju srednju vrednost iz tri merenja.

Dužina kidanja uzoraka papira je određena upotrebom kidalice FRANK po standardu ISO 1924-1 pri konstantnoj brzini primenjenog opterećenja. Uzorci su pripremljeni isecanjem traka širine 15 mm.

Otpornost na pritisak (CMT) uzoraka papira je određena na uređaju za određivanje CMT-a (FRANK) po standardu ISO 7263.

Otpornost na pucanje uzoraka papira je određena na Mulen-ovom aparatu (FRANK) po standardu ISO 2758.

Gramatura uzoraka papira je određena prema standardu ISO 536 merenjem mase uzorka papira poznate površine.

Viskoelastična svojstva uzoraka papira su određena primenom uređaja Q800 TA Instruments DMA u zateznom modu. Uzorci pravougaonog oblika (35×7mm) su testirani

pod izoternskim uslovima na 35 °C sa konstantnom amplitudom od 20 μm i u opsegu frekvencije 0,1-10 Hz. Pre testiranja uzorci su osušeni.

## **6.4. ODREĐIVANJE SVOJSTAVA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA I PVB-a**

### **6.4.1. ODREĐIVANJE MORFOLOGIJE**

Morfologija uzoraka papira ispitivana je metodom visokorezolucione skenirajuće elektronske mikroskopije (FESEM), na uređaju TESCAN MIRA 3 na 10 kV, pri čemu su uzorci napareni legurom Au–Pd, da bi se obezbedila provodljivost.

### **6.4.2. ODREĐIVANJE TERMIČKIH SVOJSTAVA**

Termička svojstva uzoraka su određena primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) na uređaju TA Instrument DSC Q10 kalibrisanog standardom indijuma. Merenja su vršena u temperaturnom opsegu od 30 do 80 °C brzinom zagrevanja od 10 °C/min i sa protokom azota od 50 mL/ min. Temperatura transformacije je određena kao središna tačka između nagiba na DSC krivoj.

### **6.4.3. ODREĐIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA**

Maksimalna sila kidanja uzoraka papira je određena na mikrokidatici Shimadzu AG-Xplus. Sva testiranja su vršena na sobnoj temperaturi pri konstantnoj brzini opterećenja

od 10 mm/min. Dimenzije uzoraka su bile 100×15 mm a sva merenja su urađena na tri uzorka istog tipa.

Ispitivanje mehaničkih svojstava uzoraka papira nanoindentacijom je urađeno primenom uređaja Hysitron TI 950 Triboindenter sa Berkovich-ovim dijamantskim vrhom i uređajem za *in situ* SPM imaging (Hysitron, MN). Tvrdća i redukovani modul elastičnosti su izračunati iz dobijenih krivih primenom metode Oliver-a i Pharr-a<sup>118</sup>. Maksimalno opterećenje indentacije je podešeno na 0,5 mN za sve uzorke. Vreme opterećenja i relaksacije, kao i vreme zadržavanja na maksimumu sile je bilo 25 s. Testovi nanoindentacije su urađeni na devet pozicija za svaki uzorak. Srednja vrednost devet merenja je uzeta u daljoj analizi rezultata.

## **6.5. ODREĐIVANJE SVOJSTAVA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SEPIOLITA MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA I SKROBA**

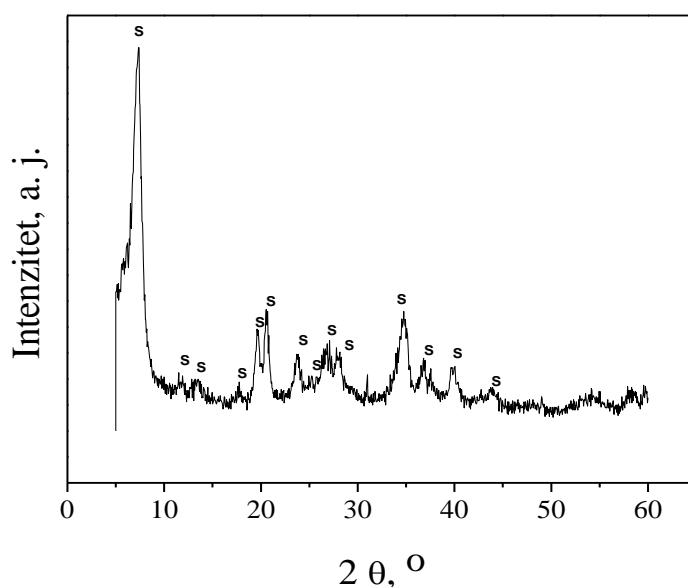
### **6.5.1. ODREĐIVANJE MEHANIČKIH SVOJSTAVA**

Maksimalna sila kidanja uzoraka papira je određena na mikrokidalici Shimadzu AG-Xplus. Sva testiranja su urađena na sobnoj temperaturi pri konstantnoj brzini opterećenja od 10 mm/min. Dimenzije uzoraka su bile 100×15 mm a sva određivanja svakog uzorka su urađena tri puta.

## 7. REZULTATI I DISKUSIJA

### 7.1. KARAKTERIZACIJA PRAHA SEPIOLITA

Na slici 20 je prikazan difraktogram praha sepiolita iz ležišta Tolića kosa<sup>119</sup>. Svi pikovi koji se uočavaju na ovom difraktogramu odgovaraju sepiolitskim pikovima, te se može zaključiti da je sepiolit glavna kristalna faza ovog prirodnog minerala

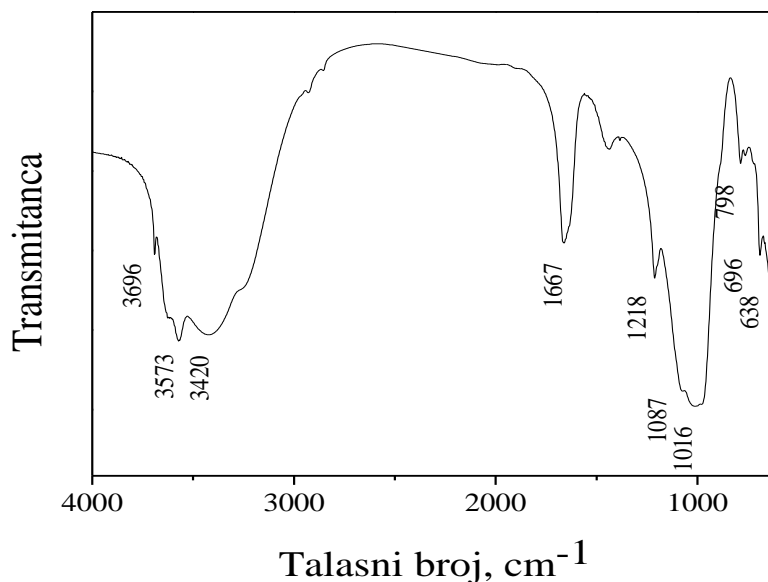


**Slika 20.** Difraktogram praha sepiolita iz ležišta Tolića kosa

Na FTIR spektru sepiolita (slika 21) mogu se uočiti tri oblasti karakteristične za sepiolit<sup>120,121</sup>.

- trake u oblasti 4000 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ , koje odgovaraju vibracijama Mg-OH grupe (3696  $\text{cm}^{-1}$ ), strukturno vezane vode (3573  $\text{cm}^{-1}$ ) i zeolitske vode (3420  $\text{cm}^{-1}$ )
- traka u oblasti 1700 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ , koja potiče od zeolitske vode (1667  $\text{cm}^{-1}$ )
- trake u oblasti 1200 – 600  $\text{cm}^{-1}$ , koje potiču od vibracija u rešetki sepiolita: široka traka na 1016  $\text{cm}^{-1}$  koja odgovara Si-O-Si vezama, trake na 1218, 1087 (rame) 798  $\text{cm}^{-1}$  koje potiču od Si-O veza i trake na 696 i 638  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju vibracijama Mg-OH veza.

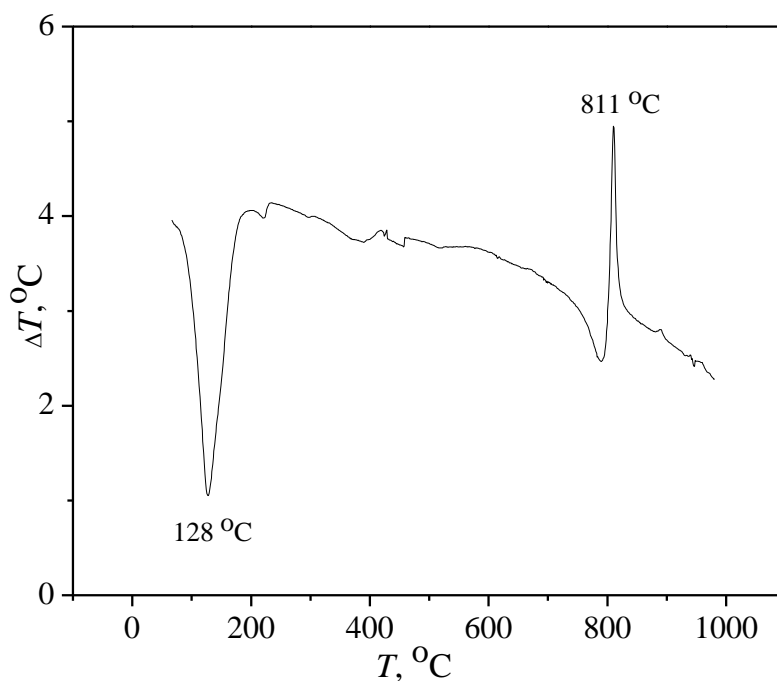




**Slika 21.** FTIR spektar sepiolita iz ležišta Tolića kosa

Diferencijalno-termijska analiza uzorka sepiolita iz ležišta Tolića kosa prikazana je na slici 22.

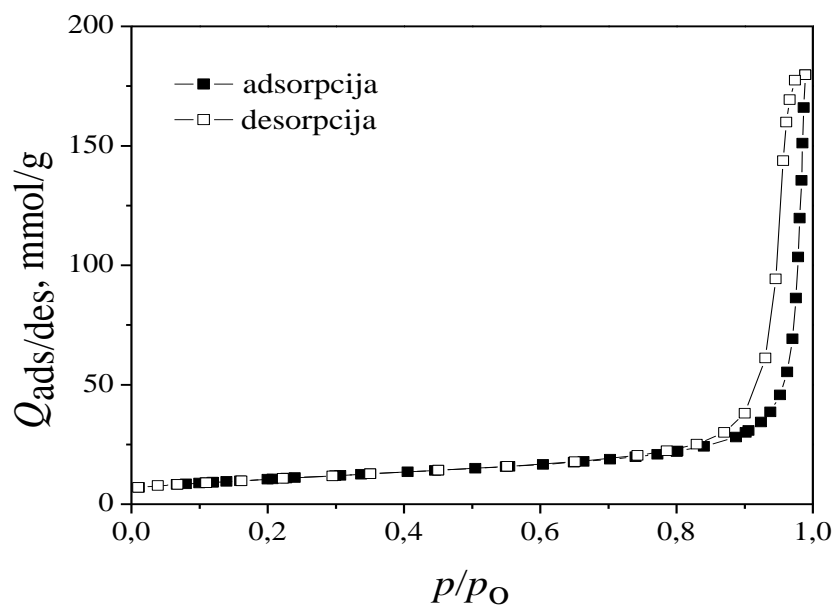
Na DTA krivoj svih uzoraka uočavaju se karakteristični pikovi za sepiolit: endotermni pik u temperaturnom opsegu 100-200 °C koji odgovara gubitku zeolitske vode, endotermni pikovi u intervalu od 200 do 600 °C usled gubitka vezane vode, i egzotermni pik u temperaturnom opsegu 800-900 °C koji odgovara faznoj promeni, odnosno obrazovanju enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ )<sup>115</sup>.



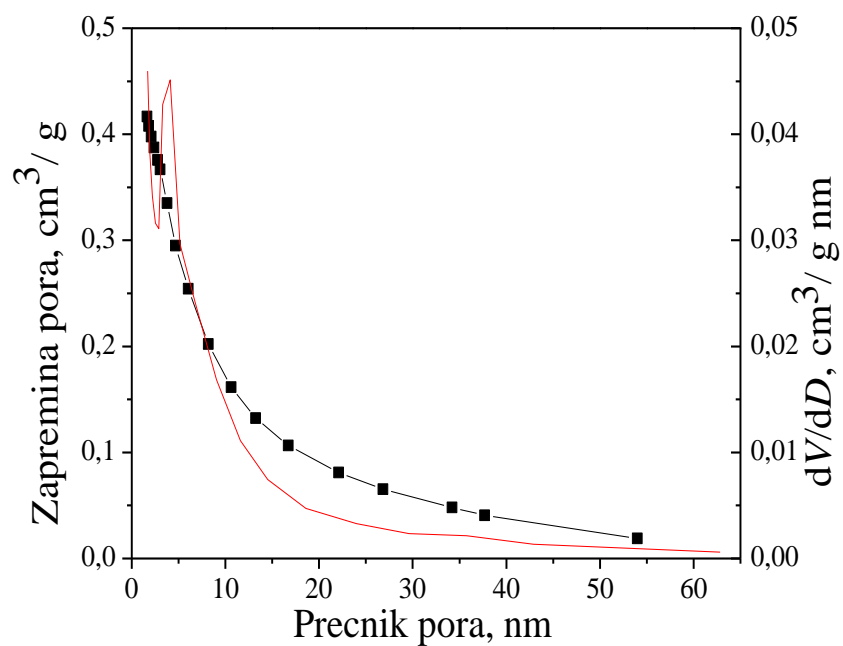
**Slika 22.** DTA sepiolita iz ležišta Tolića kosa

Na slikama 23 i 24<sup>119</sup> prikazane su adsorpcione i desorpcione krive pri adsorpciji azota i raspodela veličina pora na sepiolitu Tolića kosa. U tabeli 7 dat je prikaz teksturalnih karakteristika ovog sepiolita.

Na osnovu rezultata dobijenih određivanjem specifične površine i raspodele veličina pora može se zaključiti da je sepiolit iz ovog ležišta mezoporožan material, relativno visoke vrednosti specifične površine, srednjeg dijametra pora oko 6 nm ( $D_{\text{sred}}$ ), a da je prečnik pora koje zauzimaju najveću zapreminu oko 3,8 nm ( $D_{\text{max}}$ ).



Slika 23. Adsorpciona i desorpciona kriva pri adsorpciji azota na sepiolitu Tolića kosa

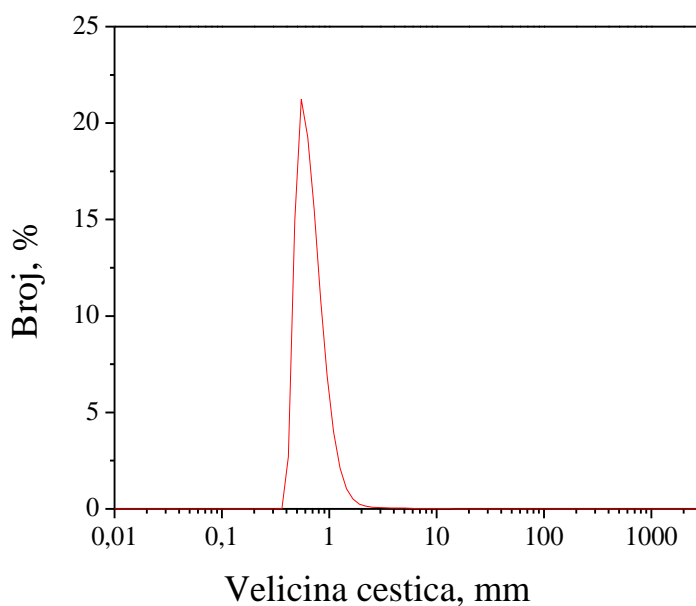


Slika 24. Zapremina i raspodela veličina pora sepiolita iz ležišta Tolića kosa

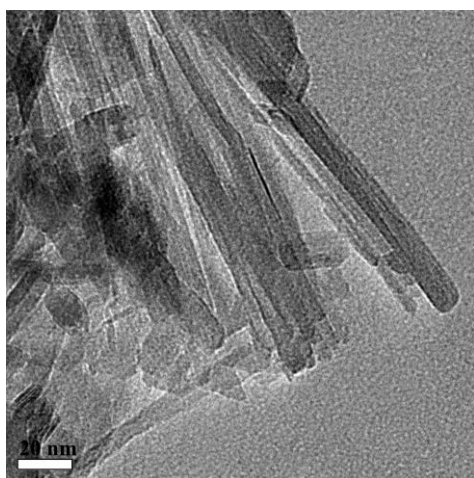
**Tabela 7.** *Teksturalne karakteristike sepiolita iz ležišta Tolića kosa.*

Uzorak	$S_p$ , m <sup>2</sup> /g	$V_{ukupno}$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_{mezopore}$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_{mikropore}$ , cm <sup>3</sup> /g	$D_{sred}$ , nm	$D_{max}$ , nm
Sepiolit	330.67	0.4309	0.4165	0.0504	5.94	3.79

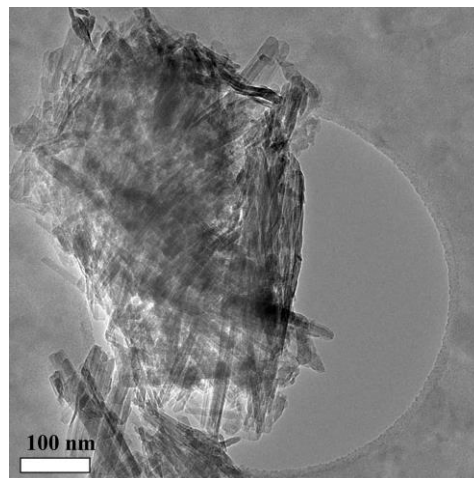
Raspodela veličina čestica ispitivanog sepiolita prikazana na slici 25<sup>119</sup> ukazuje da je veći deo čestica u intervalu veličine od 0,3 do 1 μm, a da je maksimum ove raspodele na 0,5 μm.

**Slika 25.** *Raspodela veličina čestica sepiolita iz ležišta Tolića kosa*

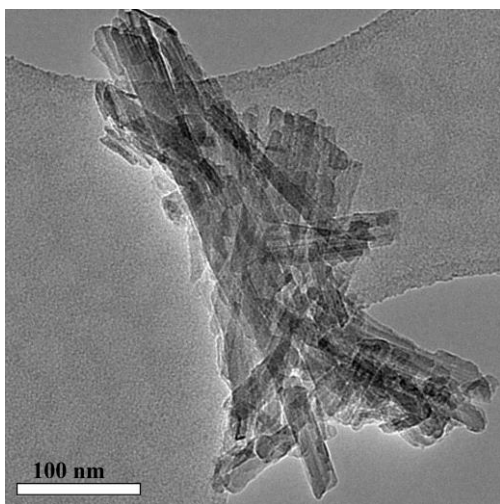
Na slici 26 su prikazani TEM mikrografi sepiolita iz ležišta Tolića kosa. Sa ovih mikrografa se može uočiti jasna vlaknasta struktura sepiolita pri čemu su vlakna širine do 10 nm (slika 28 a) i dužine do 200 nm (slika 28 b i c)



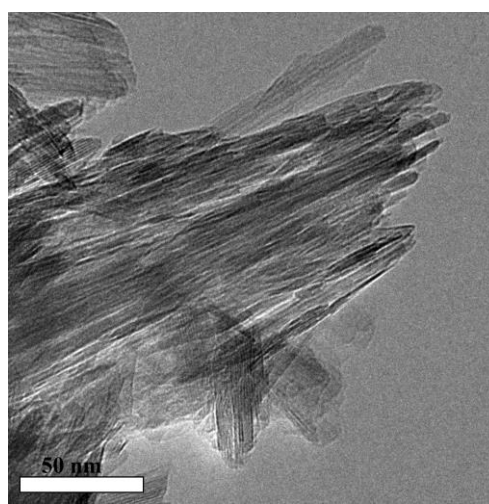
a)



b)



c)



d)

**Slika 26.** TEM mikrografija sepiolita iz ležišta Tolića kosa

## 7.2. SVOJSTVA PAPIRA OJAČANOG PREMAZIMA NA BAZI SEPIOLITA I SKROBA

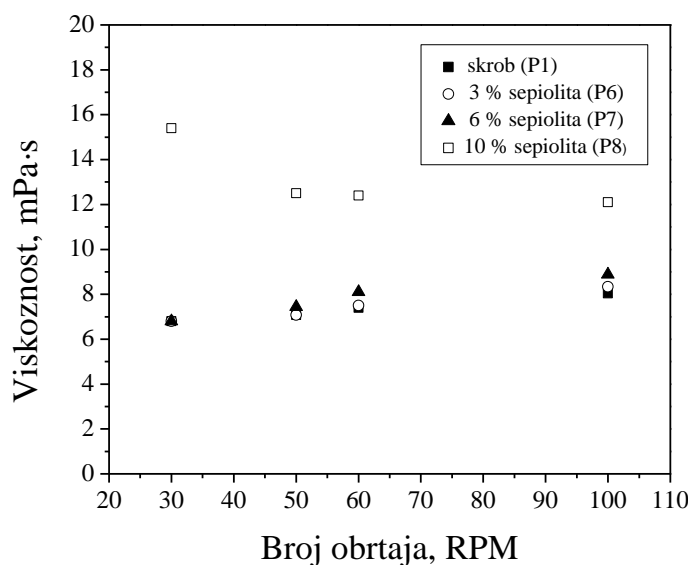
### 7.2.1. SASTAV I SVOJSTVA DISPERZIJA SEPIOLITA I SKROBA

U tabeli 8 su prikazani sastavi disperzija sepiolita i skroba koji su korišćeni za nanošenje na schrenz, kao i način njihove pripreme. Način pripreme disperzija sa naknadnim razblaživanjem ekvivalentnom količinom vode (uzorci P5-P10) je sličan načinu pripreme skroba u Fabrici hartije Beograd.

**Tabela 8.** *Sastav i način pripreme disperzija sepiolita i skroba*

Uzorak	Skrob, %	Sepiolit (u odnosu na skrob), %	Priprema
P1	16.66	0	bez razblaženja
P2	16.66	3	bez razblaženja
P3	16.66	6	bez razblaženja
P4	16.66	10	bez razblaženja
P5	16.66	0	sa razblaženjem
P6	16.66	3	sa razblaženjem
P7	16.66	6	sa razblaženjem
P8	16.66	10	sa razblaženjem
P9	16.66	10	razblaženje sepiolitom
P10	16.66	15	razblaženje sepiolitom

Viskoznosti disperzija čistog skroba i skroba sa različitim sadržajem sepiolita na 55 °C su prikazani na slici 27. Disperzija čistog skroba je nenjutnovski dilatantni fluid<sup>2</sup> tj. viskoznost disperzije raste sa porastom brzine smicanja, što je slučaj i sa uzorkom čistog skroba P1. Slično ponašanje i slične vrednosti viskoznosti su pokazale i disperzije sa 3 i 6 % sepiolita pa se može zaključiti da prisustvo sepiolita u ovim disperzijama nije dovelo do promene prirode viskoznosti. Najveću vrednost viskoznosti (16 mPa·s) je pokazala 10 %-tna disperzija, međutim viskoznost ove disperzije opada sa porastom brzine smicanja što je tipično za pseudoplastične fluide u koje se svrstava i disperzija sepiolita<sup>122,123</sup>. Ovakva promena prirode viskoznosti sa porastom udela sepiolita u disperziji može imati uticaj na nanošenje disperzije na papir, kao i na očekivana mehanička svojstva papira.



**Slika 27.** Viskoznost disperzija čistog skroba i disperzija skroba sa različitim sadržajem sepiolita na 55 °C

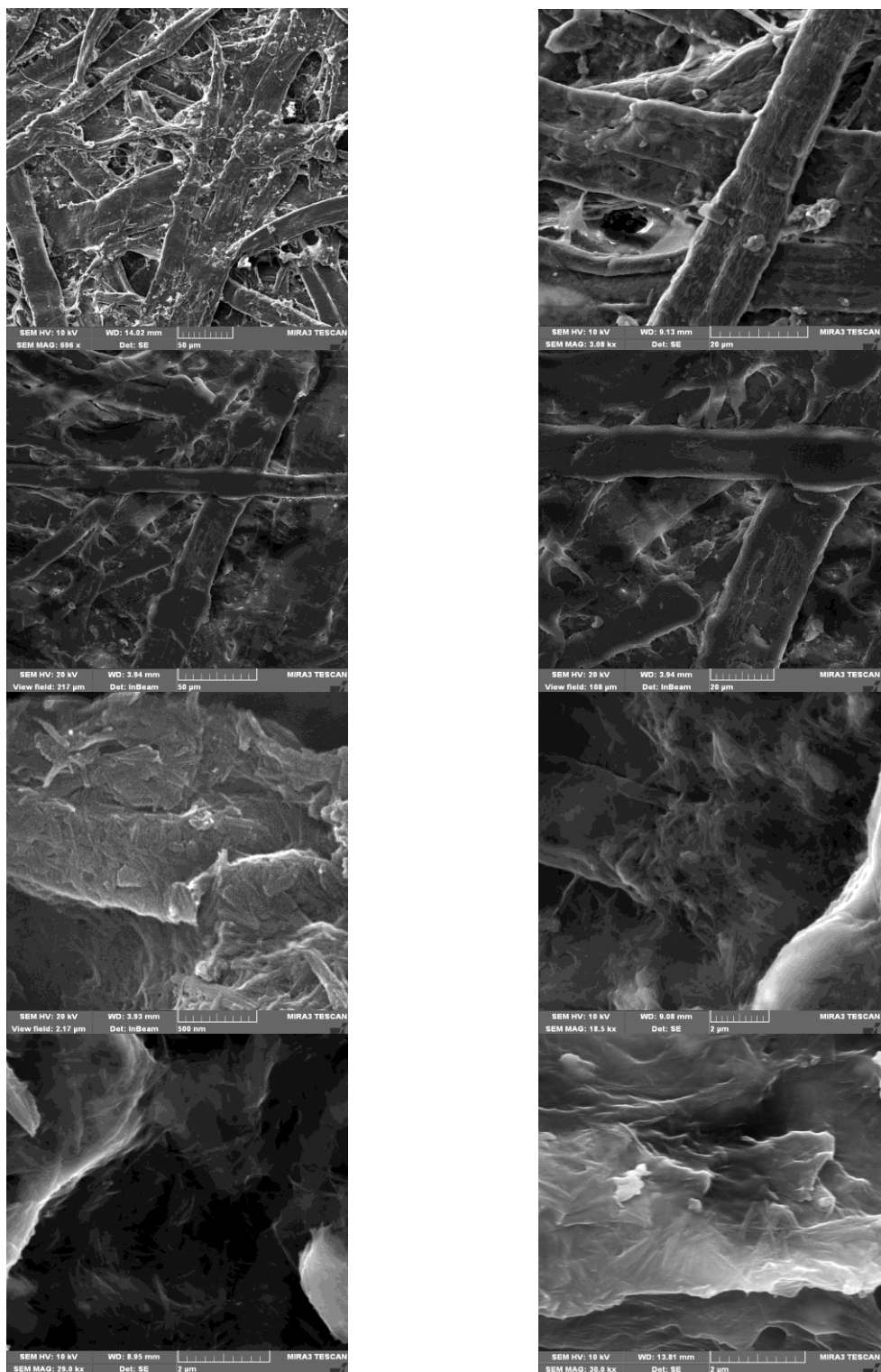
## 7.2.2. MORFOLOGIJA I MEHANIČKA SVOJSTVA OJAČANOG PAPIRA

Na slici 28 su prikazani mikrografi uzoraka papira na koji je nanešena disperzija skroba sa 10 % sepiolita. Na slikama se uočava da se najviše disperzije zadržalo na mestu ukrštanja celuloznih vlakana, a pri većim uvećanjima na tim mestima mogu se uočiti deaglomerisana i homogeno raspoređena nanovlakna sepiolita. Zadržavanje sredstava za ojačavanje papira na mestima gde se vlakna ukrštaju indirektno vodi do povećanja kontaktne površine a samim tim i do povećanja jačine papira<sup>2</sup>.

Naime, kada se rastvor skrobe nanese na površinu papira, linearni makromolekuli amiloze i razgranati makromolekuli amilopektina vezuju se za negativno naelektrisana celulozna vlakna formirajući vodonične veze sa hidroksilnim grupama na površini vlakana. Prilikom sušenja dolazi do supstitucije vodoničnih veza celuloza-voda sa vezama celuloza-skrob. Ukoliko makromolekul ima manju molarnu masu, može se direktno vezati za jedno vlakno, a ukoliko je makromolekul veće molekulske mase, preko svojih segmenata se vezuje za nekoliko vlakana. Na taj način u celini obuhvataju mesto ukrštanja vlakana. Kontaktna površina postaje veća., a papir čvršći.

Nanočestice sepiolita dispergovane i skrobu dodatno povećavaju čvrstoću nastalog nanokompozita i posredno papira. U cilju ispitivanja poboljšanja mehaničkih svojstava schrenza, izvršena su ispitivanja gramature, dužine kidanja, otpornosti na pucanje i tpornosti na pritisak.





**Slika 28.** Mikrografi schrenza ojačanog disperzijom sepiolit-skrob (P8) pri različitim uvećanjima

Gramatura papira, odnosno masu jedinične površine papira je važno svojstvo papira. Najpreciznije se određuje merenjem mase uzorka poznate površine i izračunava prema jednačini<sup>124</sup>.

$$G = m / A \quad (21)$$

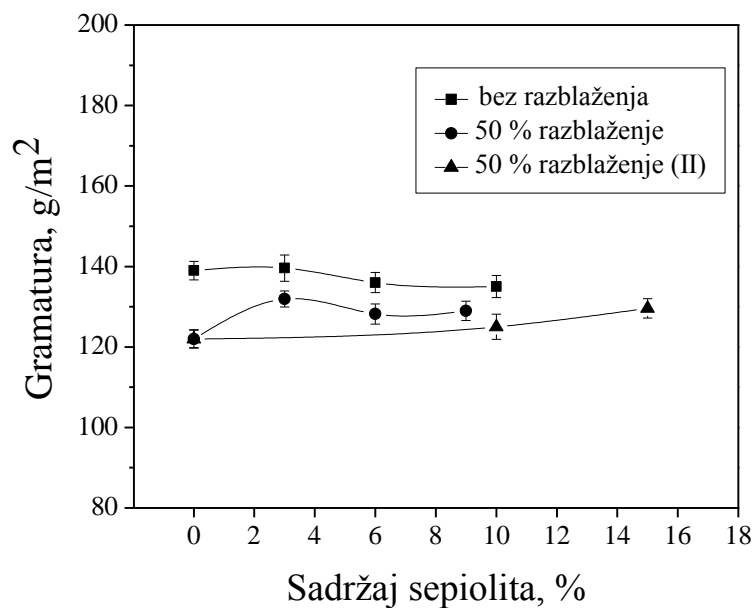
$m$  – masa uzorka papira, g

$A$  – površina uzorka papira, m<sup>2</sup>

$G$  – gramatura, g/m<sup>2</sup>

Osim što svrstava papir u određenu klasu za adekvatnu namenu, mnoga mehanička svojstva papira kao što su zatezna čvrstoća, otpornost na pucanje, otpornost na pritisak itd., direktno zavise od gramature<sup>2</sup>. Na slici 29 je prikazan uticaj sadržaja sepiolita kao i načina pripreme disperzije na gramaturu papira.

Kada se disperzija čistog skroba nanosi na papir u industrijskim uslovima gramatura papira se povećava 7-10 %<sup>2</sup>. Gramatura schrenza (110 g/m<sup>2</sup>) se nakon nanošenja čistog skroba povećala na 122 g/m<sup>2</sup> i to kod uzorka koji su pripreman sa razblaženjem (P5), slično kao u industriji. Kod uzorka koji je pripreman bez razblaženja(P1) gramatura se povećala za 20 % tj. na oko 140 g/m<sup>2</sup>. Prisustvo sepiolita i disperziji skroba je dovelo do blagog porasta gramature papira u odnosu na kontrolni uzorak i to u seriji eksperimenata sa naknadnim razblaženjem disperzija pre nanošenja na papir (P6-P10). Kod uzoraka koji su dobijeni u eksperimentima bez naknadnog razblaženja disperzija (P2-P4) nije došlo do značajnog povećanja gramature papira. Pored toga, ovi uzorci su pokazali i veće vrednosti gramature u odnosu na uzorke iz serija sa razblaženjima. Ovi rezultati su očekivani jer je razblaženje smanjilo viskoznost disperzija i koncentraciju čestica sepiolita. Niže koncentracije sepiolita u razblaženim disperzijama koje su nanešene na papir su dovele do nižih vrednosti gramature u odnosu na uzorke na koje su nanešene disperzije bez razblaženja. Smanjenjem koncentracije suspenzija dolazi i do lakšeg prodiranje kroz papir i nešto slabijeg zadržavanja na površini uzoraka.



**Slika 29.** Uticaj sadržaja sepiolita i načina pripreme disperzije na gramaturu papira

Svojstva papira koja zavise od zatezanja ispituju se pomoću kidalice sa dinamometrom, na kojoj se vrši zatezanje konstantnom brzinom. Dužina kidanja je izračunata dužina papirne trake uniformne širine na kojoj dolazi do kidanja pod uticajem sopstvene težine i izračunava se pomoću sledeće jednačine<sup>125</sup>:

$$DK = F_{\text{kid}} / (G \times b) \times 10^6 \quad (22)$$

$DK$  – dužina kidanja, m

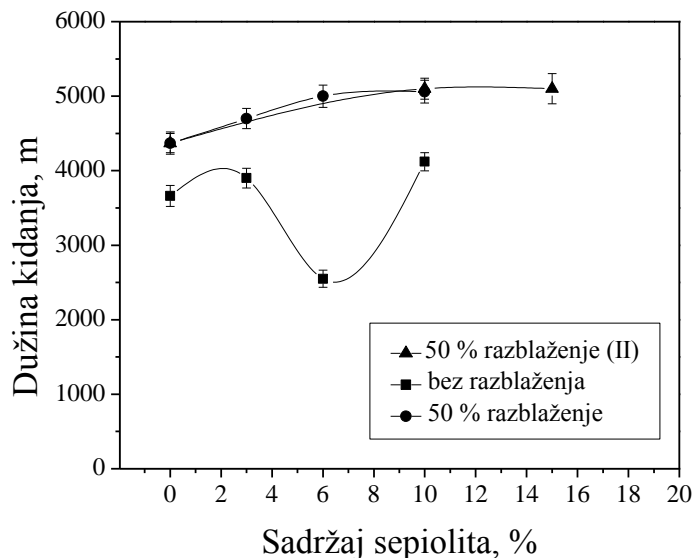
$F_{\text{kid}}$  – sila prekinuća, N

$G$  – gramatura, g/m<sup>2</sup>

$b$  – širina uzorka, mm

Na slici 30 je prikazan uticaj sadržaja sepiolita i načina pripreme disperzije na dužinu kidanja. Za uzorke pripremljene sa razblaženjem (P5-P10) vrednosti dužine kidanja

ispitivanih uzoraka su rasle sa povećanjem sadržaja sepiolita i to do 20 %. Uzorci pripremljeni bez razblaženja (P2-P4) su pokazali nešto niže vrednosti dužine kidanja, ali su

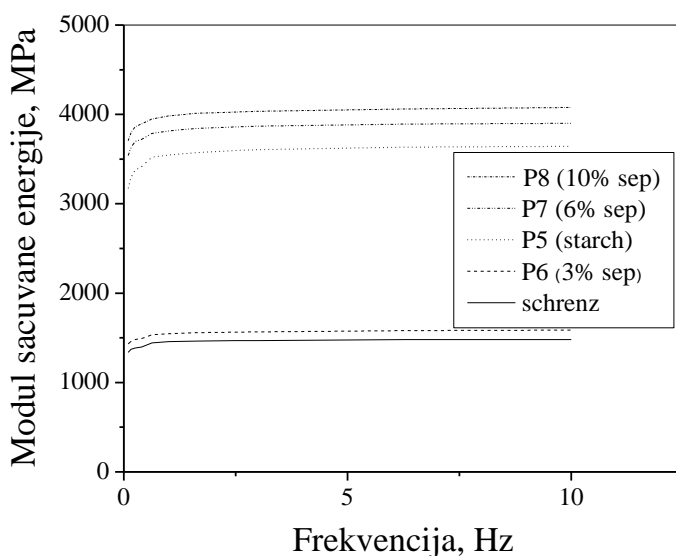


**Slika 30.** Uticaj sadržaja sepiolita i načina pripreme disperzije na dužinu kidanja

one isto rasle sa porastom sadržaja sepiolita, osim za uzorak koji je u disperziji sadržao 6 % sepiolita.

Rezultati ispitivanja dinamičko-mehaničkom analizom (DMA) su prikazani na slici 31. Dinamičko-mehanička analiza je jedna od najznačajnijih metoda koje se koriste za proučavanje viskoelastičnih svojstava polimera i polimernih materijala<sup>126,127</sup>. Princip metode se zasniva na primeni oscilatorne sile na uzorak i analizi deformacije materijala u funkciji frekvencije, vremena ili temperature. Papir svrstamo u vrstu kompozitnih materijala a premaze koji su korišćeni u nanokompozite skroba, te je primena ove metode ispitivanja mehaničkih svojstava svrsishodna. Testirani su uzorci schrenz-a i uzorci P5-P8, u zateznom modu i dobijene su vrednosti sačuvane energije u opsegu frekvencija od 0,1- 10 Hz. Svi uzorci su pokazali slično ponašanje, u kratkom periodu su postigli maksimalnu vrednost modula sačuvane energije koja je ostala konstantna u čitavom opsegu frekvencija. Schrenz, uzorak papira bez premaza je pokazao vrednost modula sačuvane energije od 1470 MPa. Premazivanje papira disperzijom čistog skroba (uzorak P5) je ovu vrednost

povećalo na 3600 MPa, dok su kod uzoraka papira sa 6 i 10 % sepiolita izmerene vrednosti 3880 i 4040 MPa, respektivno. Dodatkom sepiolita došlo je do povećanja viskoelastičnih svojstava papira i do 20 %.

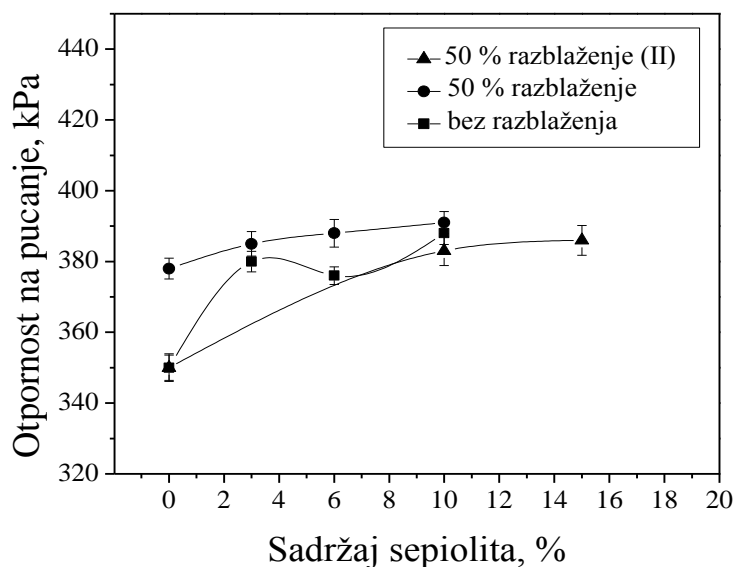


**Slika 31.** Modul sačuvane energije uzoraka papira (P5-P8) i schrenz-a u zavisnosti od različitih frekvencija

Otpornost na pucanje predstavlja hidrostatički pritisak izražen u kPa, potreban da izazove pucanje papirnog uzorka<sup>124</sup>. Za određivanje otpornosti na pucanje se koristi Mulenov aparat pa se ova vrednost često naziva i Mulen test. Ovo mehaničko svojstvo je važno kod ispitivanja ambalažnog papira jer pokazuje sposobnost papira da izdrži težinu sadržaja koji je u njemu.

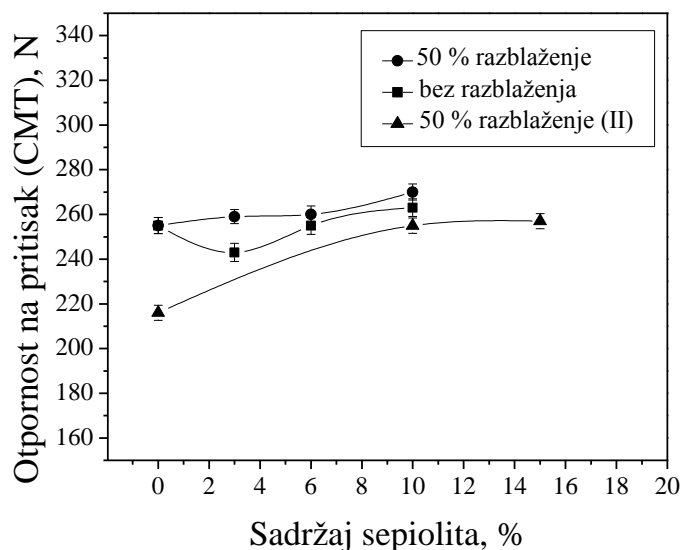
Sa slike 32 na kojoj je prikazan uticaj sadržaja sepiolita i načina pripreme disperzije na otpornost na pucanje, se može uočiti da su uzorci papira pripremljeni razblaženjem imali veću vrednost otpornosti na pucanje koja raste sa porastom udela sepiolita u disperziji. Uzorci pripremljeni bez razblaženja (P2-P4) i uzorci pripremljeni razblaženjem sepiolitom (P9 i P10) takođe su pokazali povećanje vrednosti otpornosti na pucanje. Najveću vrednost

od 391 kPa je imao uzorak sa 10 % sepiolita u disperziji skroba koja je korišćena kao premaz.



**Slika 32.** Uticaj sadržaja sepiolita i načina pripreme disperzije na otpornost na pucanje

Otpornost papira na pritisak ili Concora Medium Test (CMT) <sup>128</sup> predstavlja važno mehaničko svojstvo papira koji se koristi za talasasti karton. Sa grafika uticaja sadržaja sepiolita na otpornost na pritisak (CMT) (slika 33) može se uočiti da povećanje udela sepiolita u disperzijama dovodi do povećanja vrednosti CMT-a za sve uzorke, osim za uzorak sa 3 % sepiolita koji je pripremljen bez razblaženja. Najveće vrednosti CMT-a su takođe postignute u seriji sa razblaženim uzorcima i ove vrednosti su oko 20 % veće od vrednosti za schrenz.



**Slika 33.** Uticaj sadržaja sepiolita i načina pripreme disperzije na otpornost na pritisak

Yan i saradnici<sup>74</sup> i Yoon i saradnici<sup>72</sup> su u svojim istraživanjima takođe proučavali uticaj modifikacije skroba na mehanička svojstva papira. Oni su koristili kompozit na bazi kaolinske gline i skroba ali kao punioc u proizvodnji papira. Dobijeni papir je imao bolju zateznu jačinu i otpornost na pucanje u odnosu na papir kod koga je korišćen samo skrob kao punioc, ali je dodatak više od 10 % kaolina uticao na smanjenje ovih vrednosti. Ali i saradnici<sup>71</sup> su istraživali uticaj katjonskog skroba modifikovanog boraksom na mehanička svojstva papira i zaključili da modifikacija utiče na poboljšanje mehaničkih svojstava dok na ostala ne utiče negativno.

Prema prezentovanim rezultatima može se zaključiti da je primenom skroba modifikovanog nanočesticama sepiolita došlo do poboljšanja dužine kidanja, otpornosti na pucanje i otpornosti na pritisak ojačanog papira.

Poboljšanje mehaničkih svojstava papira primenom skroba modifikovanog nanočestičnim sepiolitom je posledica načina i uslova modifikacije. Ultrazvučno dispergovanje sepiolita u vodi dovodi do deaglomeracije vlakana, a samim tim i do povećanja stabilnosti disperzije. Unošenjem skroba u takvu disperziju i njenim

zagrevanjem dolazi do solvatacije amiloze i amilopektina i dezintegracije granula skroba<sup>62</sup>. Kako je sepiolit homogeno raspoređen u disperziji, između lanaca amiloze i amilopektina smeštaju se sepiolitska vlakna, istovremeno se povezujući svojim silanolnim grupama sa hidroksilnim grupama lanaca vodoničnim vezama<sup>129</sup>. Nanošenjem ovog kompozita na površinu papira celulozna vlakna bivaju dodatno ojačana nanočesticama sepiolita. S obzirom da se najveći deo disperzije zadržava na mestima ukrštanja vlakana, mehanička svojstva na koja disperzija ima najviše uticaja su otpornost na pucanje i pritisak, a nešto manji na dužinu kidanja.

Na mehanička svojstva ispitivanih uzoraka uticaj ima i viskoznost disperzija u trenutku nanošenja na papir. Vrednosti viskoznosti disperzija sa 3 i 6 % sepiolita (P6 i P7) su slične vrednostima viskoznosti čistog skroba što je omogućilo njihovo prodiranje kroz papir. Disperzija sa 10 % sepiolita (P8) je imala vrednost viskoziteta i reološka svojstva slična disperziji čistog sepiolita zbog čega je više disperzije zaostalo na površini papira, a što je dovelo i do nešto više vrednosti otpornosti na pucanje.

Ovaj način modifikacije skroba kao pomoćnog sredstva za ojačavanje papira ne utiče samo na poboljšanje kvaliteta finalnog proizvoda već i na unapređenje koncepta formiranja polimer/glina nanokompozita. Punioci u nanokompozitima koji imaju veliku specifičnu površinu i male dimenzije, kao što je sepiolit, imaju tendenciju ka spontanoj aglomeraciji pri čemu su aglomerati u obliku gomilica ili snopova. Ovo se dešava zbog dejstva Van der Waals-ovih sila, jonskih interakcija i/ili vodoničnih veza. U ovakvim slučajevima dolazi do formiranja klasičnih mikrokompozita i slabe interakcija između organske i neorganske faze<sup>130</sup>. Ultrasonifikacija koja je primenjena u toku ovih eksperimenata je obezbedila više energije i prouzrokovala separaciju i bolju disperziju sepiolita u rastvoru skroba. Individualna nanovlakna sepiolita su se kompletno dispergovala u matriksu skroba (slika 28) pri čemu je došlo do formiranja raslojene morfologije nanokompozita. Raslojena morfologija nanokompozita obezbeđuje najveću moguću dodirnu površinu između punioca i polimera, a samim tim i optimalna svojstva materijala<sup>131</sup>.



### **7.3. SVOJSTVA PAPIRA OJAČANOG PREMAZIMA NA BAZI SEPIOLITA I PVB-a**

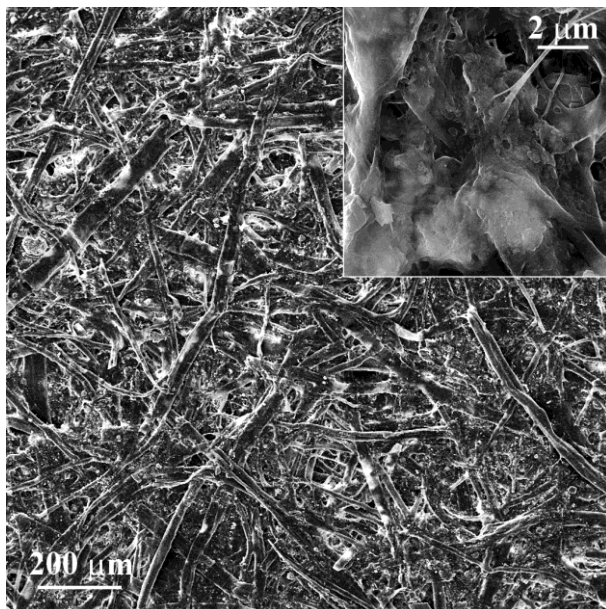
#### **7.3.1. MORFOLOGIJA I TERMIČKA SVOJSTVA OJAČANOG PAPIRA**

Glavni razlog pripreme i proučavanja nanokompozita na bazi sepiolita i PVB-a je bio njegova primena za ojačavanje papira. Pored toga, sepiolit kao nanopunilo u matriksu PVB-a još uvek nije dovoljno istražen. Hassan i saradnici<sup>14</sup> su metodom elektrospininga pripremili nanokompozitna PVB vlakna ojačana čistim sepiolitom i ultrazvučno funkcionalizovanim sepiolitom. Sepiolit je funkcionalizovan amino- silanima u vodenom rastvoru ultrazvučnim tretmanom, nakon čega je dispergovan u alkoholnom rastvoru PVB-a. Nanokompozitna vlakna na bazi PVB-a i funkcionalizovanog sepiolita dobijena elektrospinoivanjem su pokazala značajno poboljšanje termo-mehaničkih svojstava.

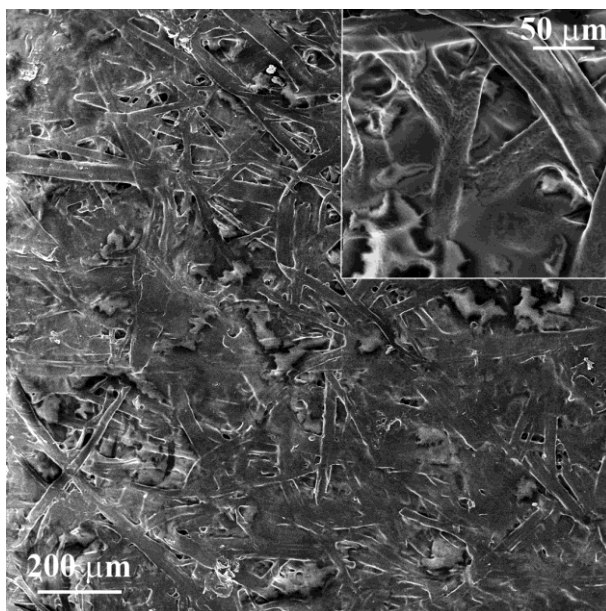
Da bi se, kao i slučaju škroba, obezbedila što veća dodirna površina neophodno je homogena raspodela nanovlakana sepiolita u matriksu PVB-a.

Na slikama 34 i 35 su prikazani mikrografi schrenza i schrenza ojačanog čistim polivinil-butiralom. Sa ovih mikrografa se može uočiti da je PVB penetrirao između celuloznih vlakana i formirao sloj na površini papira.

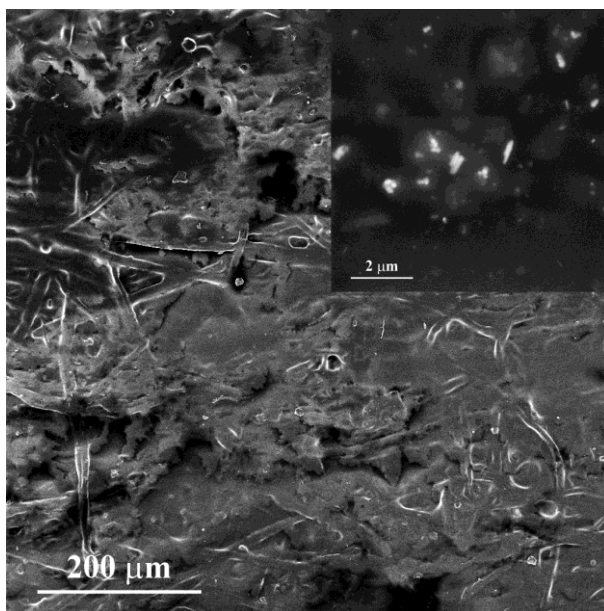
Mikrografi schrenza ojačani sa polivinil-butiralom koji je sadržao 1, 3 i 5 % sepiolita su prikazani na slikama 36, 37 i 38, respektivno. Agregati nanovlakana sepiolita se mogu uočiti na uzorku papira ojačanog PVB-om koji je sadržao 1 % sepiolita (slika u slici). Uzorci schrenz-a sa ojačanog PVB-om koji je sadržao 3 i 5 % sepiolita, takođe sadrže agregate sepiolita, ali oni nisu homogeno distribuirani na površini papira. Razlog nehomogene distribucije sepiolita kod ovih uzoraka može biti način pripreme premaza na bazi sepiolita i PVB-a. Kao to je pokazano u prethodnim ispitivanjima svojstava papira ojačanih premazima na bazi sepiolita i škroba, tretiranje ultrazvučnom sondom bi moglo obezbediti više energije i bolje dispergovanje sepiolita u matriksu polivinil-butirala.



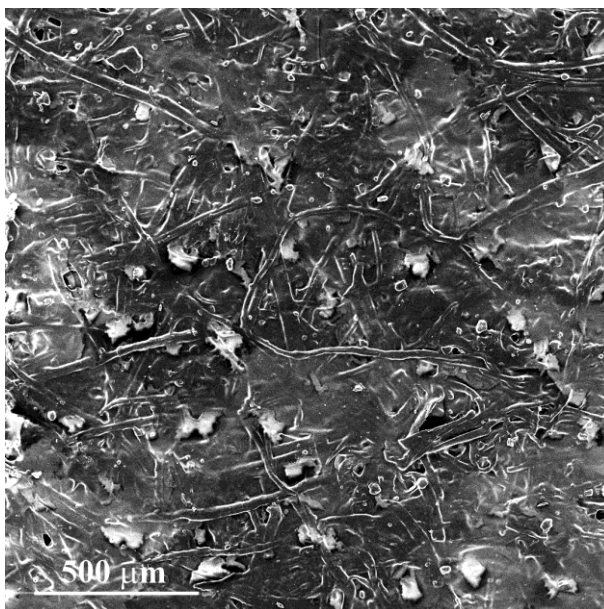
**Slika 34.** *Mikrograf schrenza*



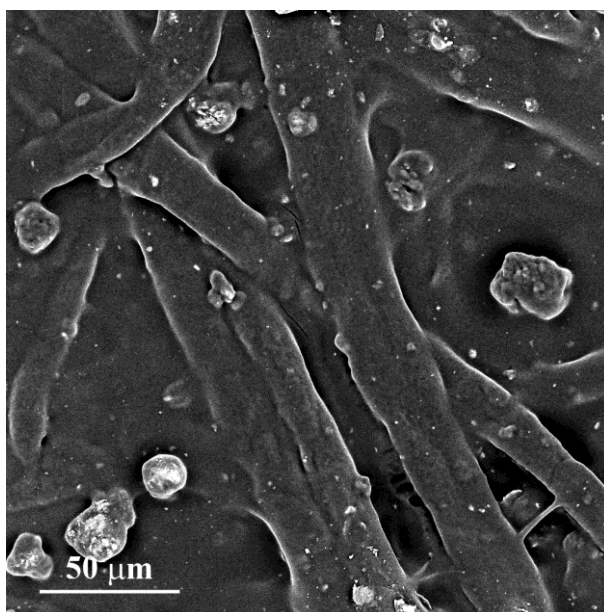
**Slika 35.** *Mikrograf schrenza ojačanog PVB-om*



**Slika 36.** *Mikrograf schrenza ojačanog PVB/sep 1%*

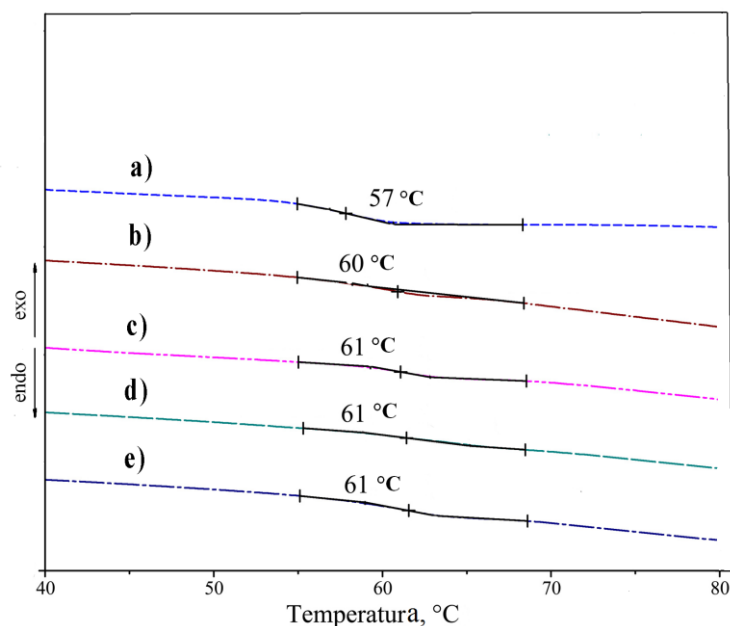


**Slika 37.** *Mikrograf schrenza ojačanog PVB/sep 3%*



**Slika 38.** Mikrograf schrenza ojačanog PVB/sep 5%

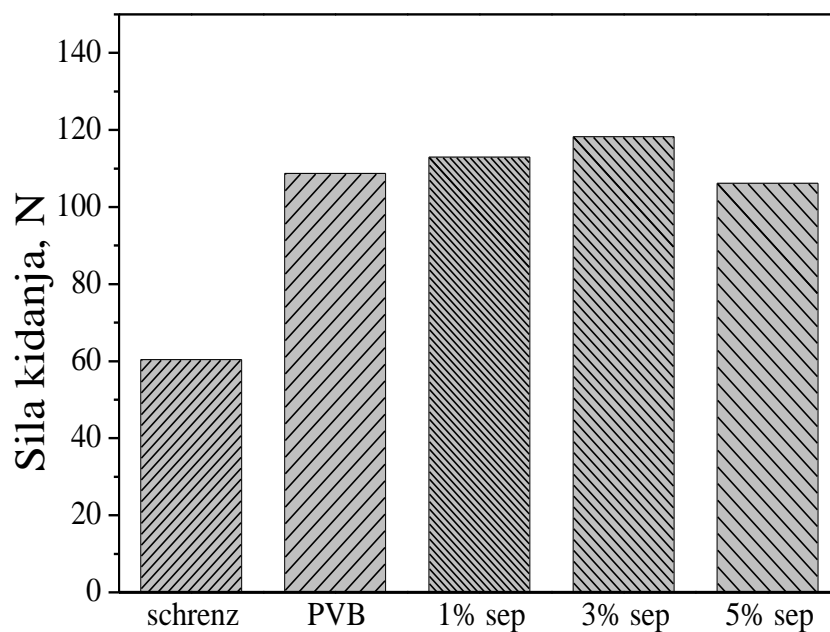
Diferencijalno skenirajuća kalorimetrijska analiza je urađena u cilju ispitivanja uticaja sepiolita na temperaturu transformacije kompozita na bazi polivinil-butirala. DSC krive čistog PVB-a i schrenza sa premazima na bazi PVB-a i sepiolita su prikazane na slici 39. Temperatura transformacije filma PVB-a se pomera ka nižim temperaturama u odnosu na čist PVB, odnosno na PVB bez rastvarača ( $T_g = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>114</sup>. Razlog ovog smanjenja je najverovatnije prisustvo zaostalog rastvarača, koji zatim deluje kao plastifikator i smanjuje vrednost temperature transformacije. Uzorak papira na koji je nanešen rastvor čistog PVB-a je povećao temperaturu transformacije na približno 61 °C Sa porastom sadržaja sepiolita u PVB-u,  $T_g$  uzoraka se ne menja značajno. Ovi rezultati ukazuju da prisustvo sepiolita u PVB premazima koji su nanošeni na papir, ne pokazuju značajan uticaj na temperaturu transformacije.



**Slika 39.** DSC krive čistog PVB-a (a), schrenz/PVB (b), schrenz/PVBsep1 % (c), schrenz/PVBsep3 % (d) i schrenz/PVBsep5 % (e)

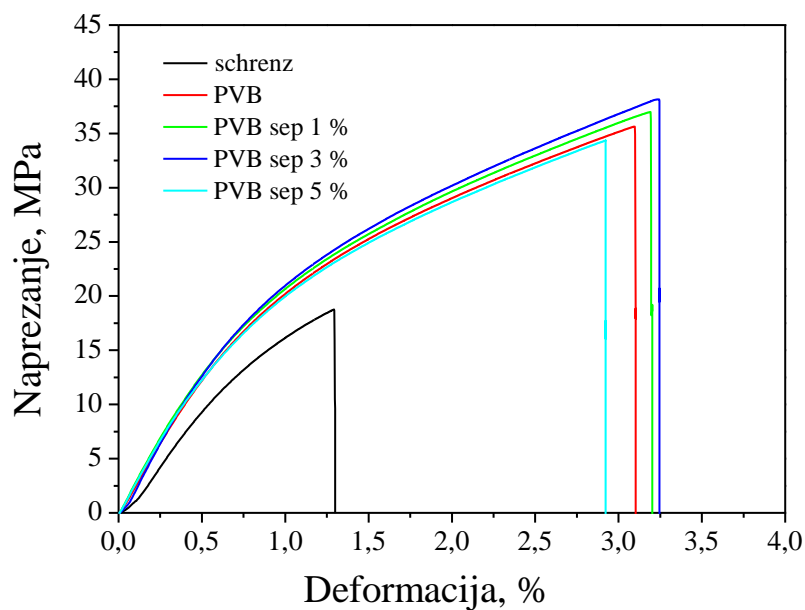
### 7.3.2. MEHANIČKA SVOJSTVA OJAČANOG PAPIRA

Uticaj sadržaja sepiolita u PVB-u na maksimalnu silu kidanja uzoraka je prikazan na slici 40. Vrednost sile kidanja uzoraka na koji je nanešen čist PVB je bila za oko 50 % veća u odnosu na silu kidanja schrenz-a. Dodatak 1 i 3 % sepiolita u rastvor PVB-a je povećao silu kidanja uzoraka za 4 i 9 %, respektivno, dok je dodatak 5 % neočekivano smanjio silu kidanja za 5 % u odnosu na papir sa PVB-em. Razlog ovog smanjenja može biti nehomogeno dispergovanje čestica sepiolita u rastvoru PVB-a. Kao i u slučaju premaza na bazi skroba i sepiolita povećanje sadržaja sepiolita nije linearno uticalo na poboljšanje mehaničkih svojstava papira.



**Slika 40.** Uticaj sadržaja sepiolita u PVB-u na silu kidanja

Krive zavisnosti naprezanja od deformacije uzoraka schrenza i schrenza ojačanog čistim PVB-em i PVB-em i sepiolitom su prikazane na slici 41, dok su parametri dobijeni iz ovih krivih predstavljeni u tabeli 9.



**Slika 41.** Krive zavisnosti naprezanja od deformacije uzoraka papira

**Tabela 9.** Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava kidalicom

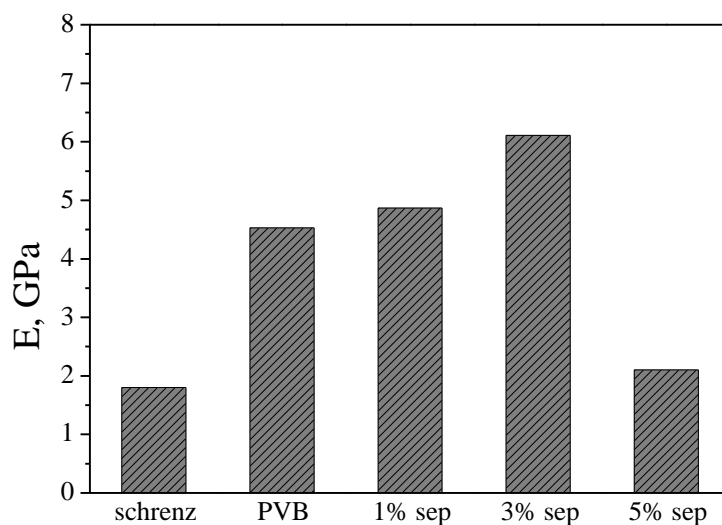
	Sila kidanja, N	TEA, J/ m <sup>2</sup>
schrenz	60,37	9,28
PVB	108,74	48,15
1 % sep	112,99	51,70
3 % sep	118,25	53,65
5 % sep	106,16	43,54

Apsorbovana zatezna energija (tensile energy absorption, TEA) predstavlja rad koji je potrebno uložiti da bi se uzorak papira koji je izložen naprezanju pokidao. Ova energija predstavlja integrisanu površinu krive zavisnosti naprezanja od deformacije i izražava se kao energija po jedinici površine uzorka papira (TAPPI T494). Prema dobijenim rezultatima ispitivanih uzoraka može se zaključiti da nanošenje PVB na schrenz povećava vrednost TEA za oko pet puta u odnosu na čist schrenz. Prisustvo 1 i 3 % sepiolita dodatno utiče na povećanje vrednosti apsorbirane zatezne energije i do 10 %. S druge strane, kao i kod sile kidanja, vrednost TEA za uzorak na koji je nanešen PVB sa 5 % sepiolita opada.

Rezultati ispitivanja nanoindentacijom su prikazani u tabeli 10, dok su sila-dubina penetracije krive tipične za ove testove prikazane na slici 44. Dobijene krive su kontinualne i bez prekida u oba dela ispitivanja, i u fazi opterećenja i u fazi relaksacije. Plastični otisak indenta za uzorak papira ojačan premazom PVB-a sa 3 % sepiolita je prikazan na slici 45. Prema rezultatima prikazanim na slikama 42 i 43, redukovani modul elastičnosti za uzorak papira sa PVB-em se povećao za 150 %, a čvrstoća za 75 % u odnosu na čist schrenz. Dodatak 1 % nanočestica sepiolita u PVB je doveo do blagog porasta ovih veličina, dok je dodatak 3 % sepiolita doveo do povećanja redukovanog modula elastičnosti od 35 % i tvrdoće od 78 %. Uzorak papira ojačan PVB-em koji je sadržao 5 % sepiolita pokazao je mnogo manje vrednosti ovih ispitivanih svojstava, približne vrednostima za schrenz.

**Tabela 10.** Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava nanoindentacijom

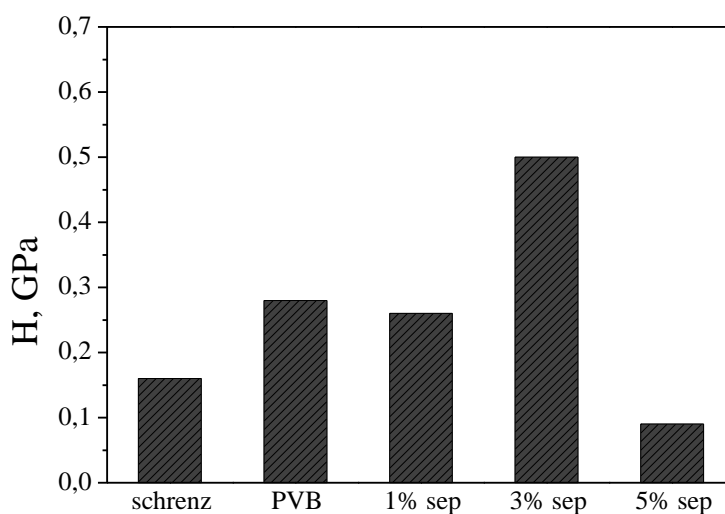
	$E_r$ , GPa	St. dev.	H, GPa	St.dev.
schrenz	1,80	0,42	0,16	0,07
PVB	4,53	2,8	0,28	0,22
1 % sep	4,87	1,46	0,26	0,09
3 % sep	6,11	0,84	0,50	0,11
5 % sep	2,10	0,97	0,09	0,06

**Slika 42.** Srednje vrednosti redukovanih modula elastičnosti dobijenih nanoindentacijom

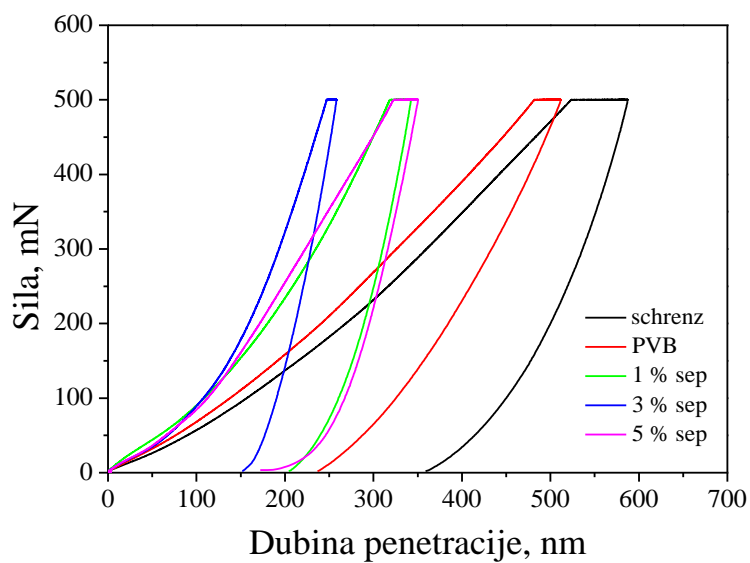
Charitidis i saradnici<sup>113</sup> su takođe koristili nanoindentaciju za proučavanje mehaničkih svojstava nanokompozita na bazi PVB i višeslojnih ugljeničnih nanocevi. Kompoziti sa 1, 3 i 5 % nanopunioca su pokazali poboljšanje mehaničkih svojstava u odnosu na čist PVB matriks, s tim što je kod uzorka sa 5 % došlo do naglog smanjenja tvrdoće i redukovanog modula elastičnosti. Autori ovu pojavu objašnjavaju činjenicom da



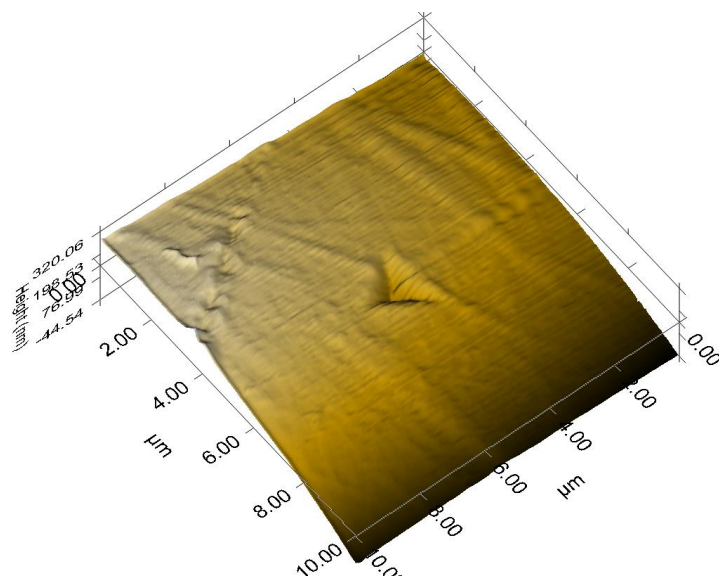
pri manjim koncentracijama karbonskih nanotuba postoji dobra interakcija na granici faza nanopunioca i PVB-a kao matriksa što ne ometa rastezanje ovih molekula. Sa porastom koncentracije nanopunioca preko određene granice (u ovom slučaju 3 %), dolazi do aglomeracije njegovih čestica što dovodi do povećanja krutosti kompozita i narušavanja mehaničkih svojstava na nanonivou. Moguće je da iz istog razloga pri većim koncentracijama sepiolita u PVB-u (5 %) dolazi do aglomeracije nanočestica. Naime, pri koncentracijama višim od neke kritične neminovni su međučestični kontakti i stvaranje agregata koji postaju mehanički defekti u nastalom nanokompozitu<sup>132-138</sup>.



**Slika 43.** Srednje vrednosti tvrdoće dobijenih nanoindentacijom



**Slika 44.** Sila-dubina penetracije krive za različite uzorke papira



**Slika 45.** Otisak indentacije na schrenz-u ojačanom sa PVB/sep

Da bi se ocenila mehanička svojstva papira ojačanog PVB/sepiolitom primenjene su dve metode: ispitivanje mikrokidalicom i nanoindentacija. Rezultati koji su dobijeni ovim

metodama su u saglasnosti i međusobno se dopunjuju. Uzorak papira ojačan sa PVB-em i kome je dispergovano 3 % sepiolita je primenom obe metode pokazao najbolja mehanička svojstva. To je posledica sinergetskog dejstva polimernog matriksa- polivinil-butirala i čestica sepiolita na nanonivou a koncentracija sepiolita od 3 % u polivinil-butiralu se pokazala kao optimalna za ovaj sistem. Primena ovog sistema kao sredstva za ojačanje papira bi rezultirala boljim kvalitetom finalnog proizvoda.

## 7.4. KARAKTERIZACIJA SEPIOLITA MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA

### 7.4.1. SEPIOLIT MODIFIKOVAN NANOČESTICAMA SREBRA DOBIJENIH REDUKCIJOM UV ZRACIMA

Za dobijanje nanočestica srebra dispergovanih na površini sepiolita korišćene su četiri metode redukcije: UV zračenje, redukcija natrijum-borhidridom, redukcija formaldehidom i redukcija metil-alkoholom. U zavisnosti od metode i uslova redukcije dobijeno je šesnaest uzoraka modifikovanog sepiolita.

U tabeli 11. su prikazani parametri pripreme modifikovanog sepiolita srebrom dobijenog redukcijom UV zracima kao i oznake uzoraka.

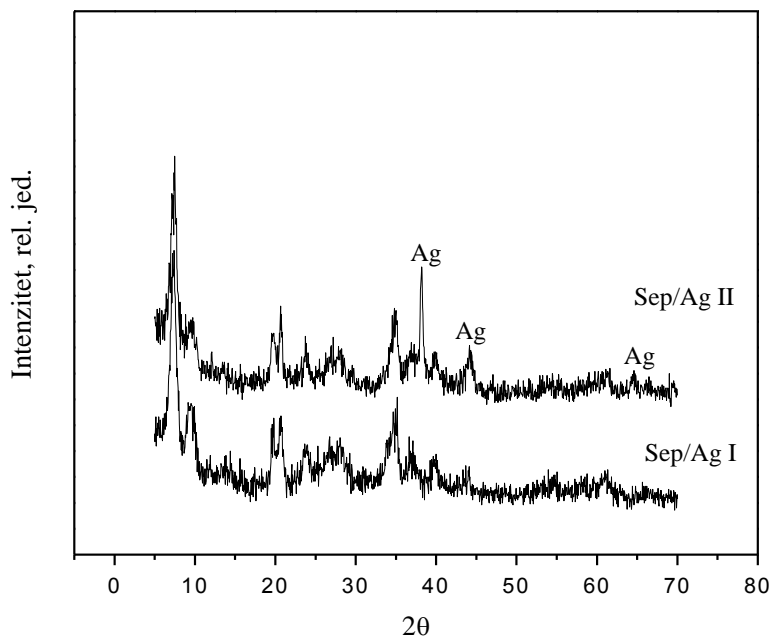
**Tabela 11.** *Uzorci sepiolita modifikovanog srebrom dobijenim redukcijom UV zracima*

Redni broj	Uzorak sepiolita	Sadržaj srebra, %	Redukciono sredstvo	Trajanje redukcije,h	Oznaka uzorka
1.	Sepiolit prah	5,0	UV- zraci	2	Sep/Ag I
2.	20 %-na disperzija pH = 7,3	5,0	UV- zraci	2	Sep/Ag II

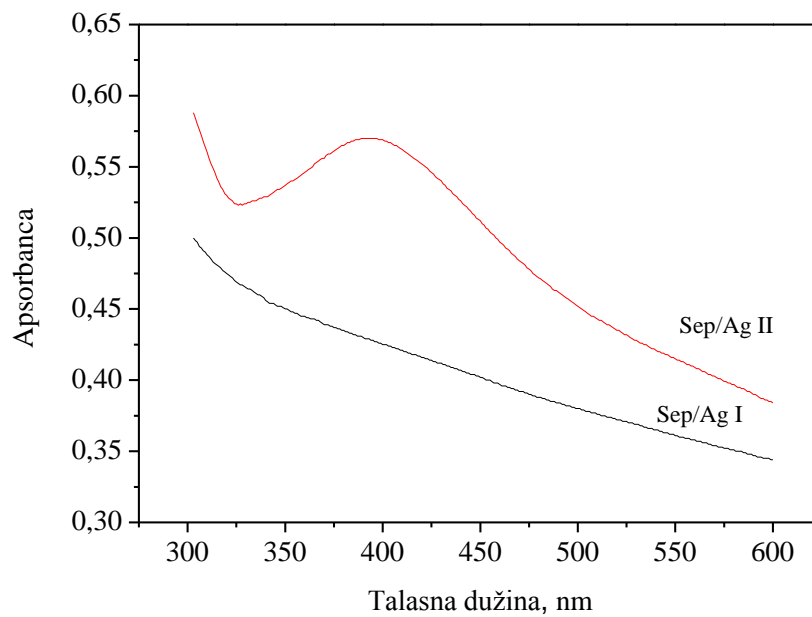
Za ovu metodu redukcije izabrani su uzorci praha sepiolita bez ikakvog prethodnog tretmana i disperzija sepiolita tretirana ultrazvučno čija je pH vrednost podešena na ~ 7, s tim što je korišćena količina srebra bila ista.

Difraktogrami prahova ovako modifikovanih sepiolita dati su na slici 46. Kod oba uzorka uočavaju se pikovi karakteristični za sepiolit što ukazuje da je modifikovani sepiolit zadržao polaznu strukturu. Na difraktogramu uzorka modifikovanog iz disperzije, Sep/Ag II, mogu se uočiti i pikovi srebra na 38 °, 44 ° i 64 ° (PDF 73-6976) koji odgovaraju kristalografskim ravnima (111), (200) i (220), respektivno. S obzirom da ovih pikova nema na uzorku Sep/Ag I možes se zaključiti da na prahu sepiolita koji nije ultrazvučno tertian nije došlo do dispergovanja i redukcije srebra.

Da bi se utvrdilo prisustvo nanočestica srebra snimljeni su i apsorpcioni spektri ovih uzoraka (slika 47) u oblasti talasnih dužina od 300 do 600 nm. Apsorpcioni spektar uzorka Sep/Ag I u ovoj oblasti ne pokazuje nikakve karakteristične promene i sličan je apsorpcionom spektru nemodifikovanog sepiolita, dok se na apsorpcionom spektru uzorka Sep/Ag II uočava apsorpcioni pik na 395 nm. Položaj ovog pika ukazuje na postojanje nanočestica srebra. Gustav Mie<sup>139</sup> je još 1908. godine utvrdio postojanje široke trake u apsorpcinim spektrima nanočestica sferičnog oblika koje su najintenzivnije u spektrima plemenitih metala. Ova pojava je nazvana površinska plazmonska traka (the surface plasmon band, SPB), ali se može sresti i naziv Mie-va rezonanca, po autoru koji je najviše doprineo objašnjenju ove pojave. Ovaj fenomen rasipanja svetlosti je posledica kolektivne rezonance provodnih elektrona nanočestica većih od 2 nm<sup>140,141</sup>. Položaj, maksimum absorbance i širina površinske plazmonske trake su njene osnovne karakteristike i za nanočestice srebra zavise od veličine i oblika čestica a nalaze se u rasponu talasnih dužina od 395 do 510 nm<sup>142-145</sup>.



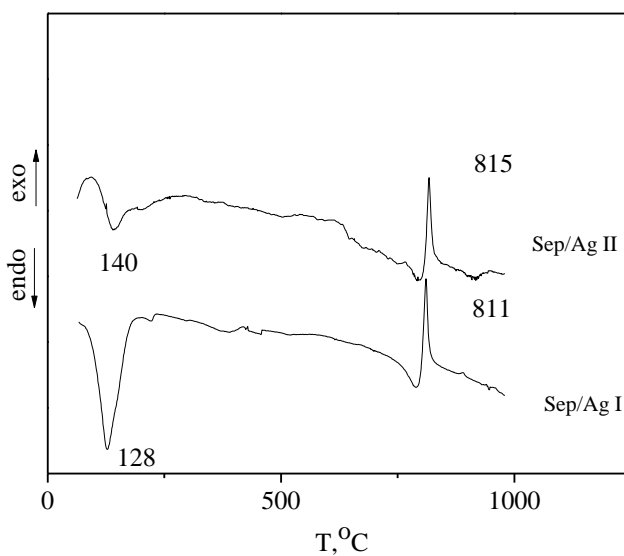
**Slika 46.** Difraktogrami uzoraka sepiolita modificiranih srebrom dobijenim redukcijom UV zracima



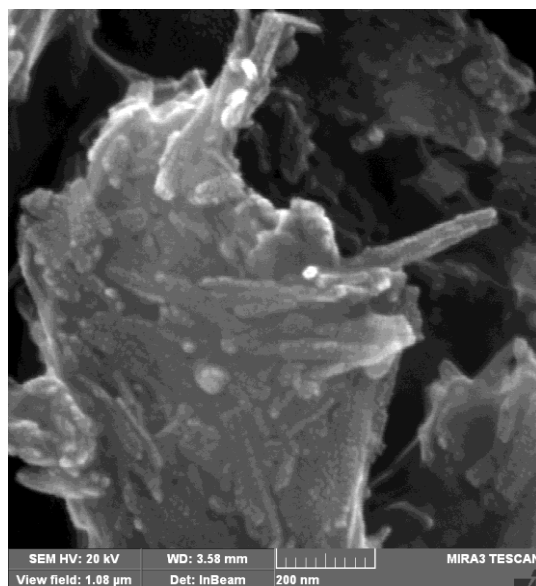
**Slika 47.** Apsorpcioni spektri sepiolita modificiranog nanočesticama srebra dobijenim redukcijom UV zracima

Diferencijalno termijska analiza uzoraka Sep/Ag I i Sep/Ag II su prikazani na slici 48. Na DTA krivama ovih uzoraka uočava se da nema bitnijih promena u odnosu na termičke osobine čistog sepiolita (slika 22) što ukazuje da nije došlo do strukturnih promena polaznog uzorka odnosno prirodnog minerala sepiolita. Jedino se može primetiti da je došlo do smanjenja intenziteta pika koji odgovara gubitku zeolitske vode kod uzorka u odnosu na prirodni sepiolit, kao i da je pik pomeren ka višoj temperaturi (140 °C). Ova promena može se objasniti otežanim uklanjanjem zeolitske vode iz kanala u strukturi sepiolita usled prisustva dispergovanih čestica srebra.

Mikrograf praha sepiolita modifikovanog nanočesticama srebra dobijenih redukcijom UV zracima (Sep/Ag II) je prikazan na slici 49. Uočava se karakteristična sepiolitska struktura, ali i čestice sfernog oblika, veličine do 20 nm za koje se može pretpostaviti da nanočestice srebra ili aglomerati nanočestica srebra.



**Slika 48.** DTA sepiolita modifikovanog nanočesticama srebra dobijenih redukcijom UV zracima



**Slika 49.** Mikrograf uzorka Sep/Ag II

#### 7.4.2. SEPIOLIT MODIFIKOVAN NANOČESTICAMA SREBRA DOBIJENIH REDUKCIJOM NATRIJUM-BORHIDRIDOM

U tabeli 12 su prikazani parametri pripreme modifikovanog sepiolita srebrom dobijenih redukcijom  $\text{NaBH}_4$  kao i oznake uzoraka.

Redukcija natrijum-borhidridom je vršena na prahu sepiolita i na ultrazvučno dispergovanim disperzijama. Izabrane su tri pH vrednosti disperzija (~ 4, ~ 7 i ~ 10), kao i tri vrednosti koncentracije srebra (1, 2,5 i 5 %) na pH ~ 10.

**Tabela 12.** Uzorci sepiolita modifikovanog srebrom redukovanim natrijum-borhidridom

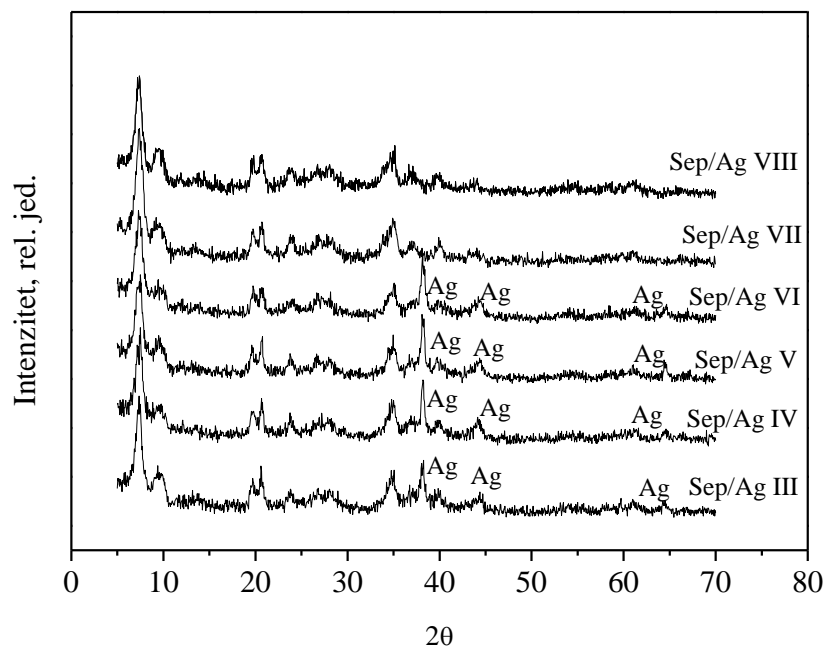
Redni broj	Uzorak sepiolita	Sadržaj srebra, %	Redukciono sredstvo	Trajanje redukcije, h	Oznaka uzorka
1.	Sepiolit prah	5,0	$\text{NaBH}_4$	1	Sep/Ag III
2.	20 %-na disperzija pH = 7,3	5,0	$\text{NaBH}_4$	1	Sep/Ag IV

3.	20 %-na disperzija pH = 3,7	5,0	NaBH <sub>4</sub>	1	Sep/Ag V
4.	20 %-na disperzija pH = 10,6	5,0	NaBH <sub>4</sub>	1	Sep/Ag VI
5.	20 %-na disperzija pH = 10,6	2,5	NaBH <sub>4</sub>	1	Sep/Ag VII
6.	20 %-na disperzija pH = 10,6	1,0	NaBH <sub>4</sub>	1	Sep/Ag VIII

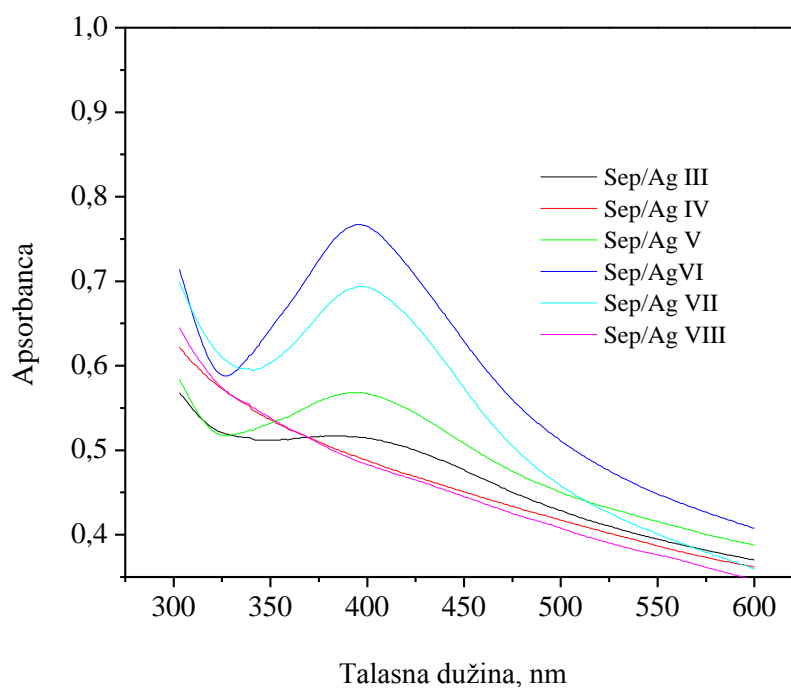
Na difraktogramima ispitivanih uzoraka (slika 50) uočava se prisustvo pikova karakterističnih za srebro i to samo na uzorcima koji su sadržali 5 % srebra. Ovi pikovi su intenzivniji kod uzoraka gde je redukcija vršena iz disperzija, dok su nešto manje intenzivni kod uzorka Sep/Ag III kada je korišćen prah sepiolita. Ultrazvučnim dispergovanjem postiže se homogena raspodela vlakana sepiolita kao i stabilnost disperzije što omogućava i homogenu precipitaciju srebra iz rastvora srebro-nitrata a kasnije tokom redukcije i ravnomernu raspodelu nanočestica srebra.

Apsorpcioni spektri ovih uzoraka prikazani su na slici 51. Spektri uzoraka Sep/Ag IV i Sep/Ag VIII nisu pokazali karakteristični pik koji ukazuje na nanočestice srebra. Iako je na difraktogramu uzorka Sep/Ag IV uočeno prisustvo srebra, moguće je da prilikom redukcije nije došlo do formiranja nanočestica i njihovog dispergovanja na površinu sepiolita. Kod uzorka Sep/Ag VIII količina srebra od 1 % nije bila dovoljna da bi došlo do dispergovanja na sepiolitu. Spektri ostalih uzoraka imaju apsorpcioni pik na 395 nm što nedvosmisleno ukazuje na prisustvo čestica nanosrebra i to sfernog oblika<sup>146-148</sup>.



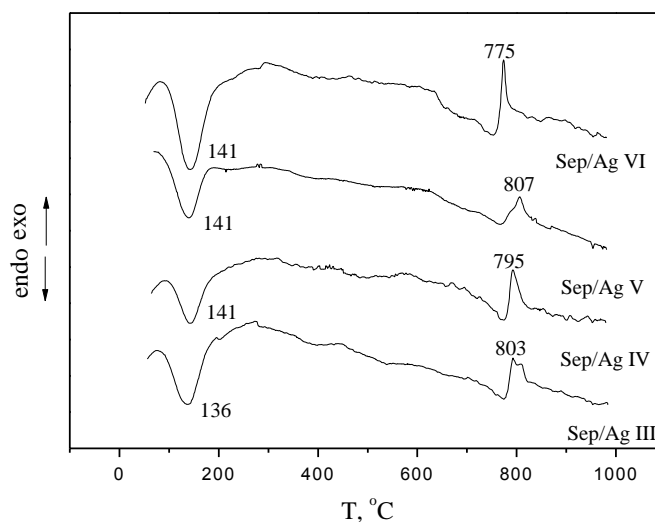


**Slika 50.** Difraktogrami uzoraka sepiolita modificiranih srebrom dobijenim redukcijom natrijum-borhidridom



**Slika 51.** Apsorpcioni spektri sepiolita modificiranog nanočesticama srebra dobijenim redukcijom natrijum-borhidridom

Intenzitet ovih pikova raste sa koncentracijom prisutnih čestica srebra. Ovaj intenzitet je najmanji kod uzorka praha sepiolita Sep/Ag III što je u saglasnosti sa rendgenskom analizom. Nešto veći intenzitet pika je na spektru uzorka Sep/Ag V, zatim Sep/Ag VII i najintenzivniji kod Sep/Ag VI. Kod uzorka Sep/Ag V redukcija je izvođena pri pH vrednosti 3, pa iako je koncentracija srebra bila maksimalna nije došlo do formiranja veće količine nanočestica srebra. Količina ovih nanočestica kod Sep/Ag VI i Sep/Ag VII je u saglasnosti sa polaznom količinom srebra koje je redukovano. pH vrednost oko 10 i polazna koncentracija srebra od 5 % su optimalni uslovi za dispergovanje nanočestica srebra dobijenih redukcijom  $\text{NaBH}_4$  na površinu sepiolita.

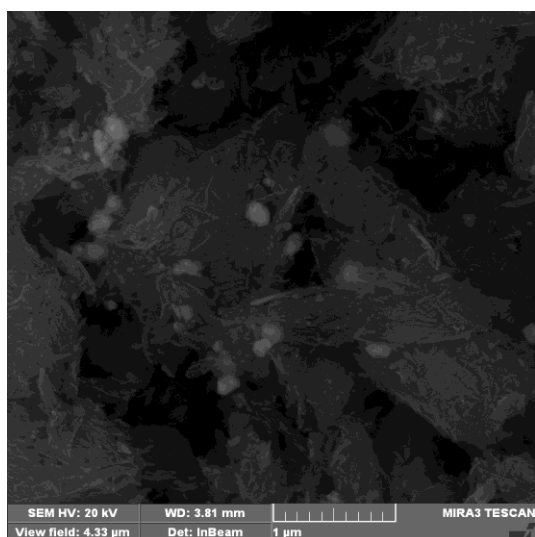


**Slika 52.** DTA sepiolita modificovanog nanočesticama srebra dobijenih redukcijom natrijum-borhidridom

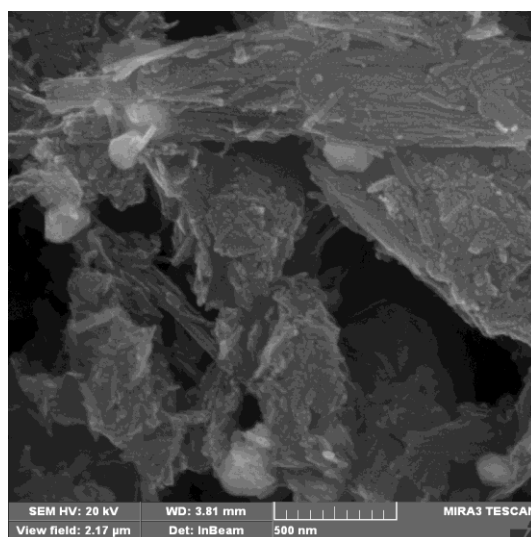
Na slici 52 su prikazane DTA krive uzoraka sepiolita Sep/Ag III, Sep/Ag IV, Sep/Ag V i Sep/Ag VI. Može se uočiti da je, kao i kod prethodne serije uzoraka došlo do blagog pomeranja ka višim temperaturama endotermnog pika koji odgovara otežanom gubitku zeolitske vode. Kod uzorka Sep/Ag III, kod koga je redukcija vršena direktno na prahu sepiolita, egzotermni pik na 803 °C je manjeg intenziteta kao posledica manjeg sadržaja  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Si}^{4+}$  u uzorku<sup>149</sup>. Slično smanjenje intenziteta ovog pika se uočava i kod uzorka Sep/Ag V što može biti posledica niže pH vrednosti na kojoj je vršena redukcija (~

3,5). Kod oba uzorka dolazi i do širenja pika što ukazuje na otežanu faznu transformaciju sepiolita.

Na slikama 53, 54 i 55 su prikazani SEM i TEM mikrografi uzoraka Sep/Ag VI i Sep/Ag VII.

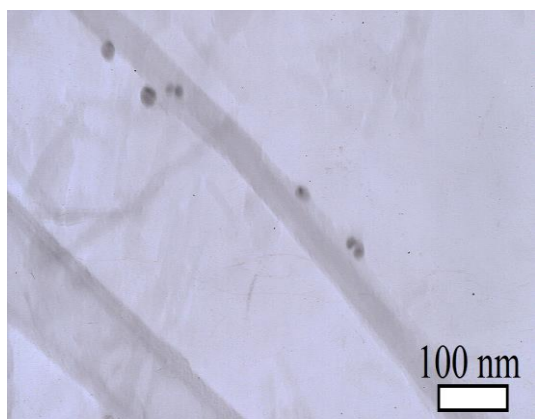


a)

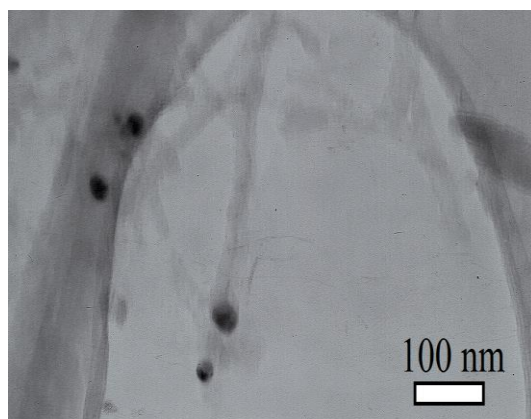


b)

**Slika 53.** Mikrografi uzoraka Sep/Ag VI (a) i Sep/Ag VII (b)



**Slika 54.** TEM uzorka Sep/Ag VI



**Slika 55.** TEM uzorka Sep/Ag VII

Na SEM mikrografijama ovih uzoraka se uočavaju veći agregati čestica srebra na sepiolitskim vlaknima, dok se na mikrografima snimljenim transmisionim elektronskim mikroskopom može primetiti da su se nanočestice srebra (do 10 nm) dispergovale na pojedinačnim vlaknima sepiolita.

### 7.4.3. SEPIOLIT MODIFIKOVAN NANOČESTICAMA SREBRA DOBIJENIH REDUKCIJOM METIL-ALKOHOLOM

U tabeli 13 su prikazani parametri pripreme modifikovanog sepiolita srebrom dobijenih redukcijom CH<sub>3</sub>OH kao i oznake uzoraka.

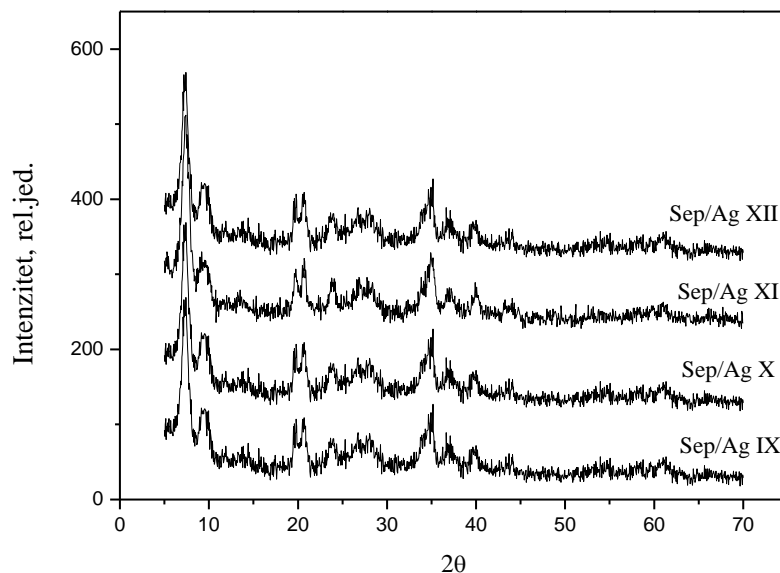
Redukcija metil-alkoholom je vršena na ultrazvučno dispergovanim disperzijama. Izabrane su dve pH vrednosti disperzija (~ 7 i ~ 10), kao i tri vrednosti koncentracije srebra (1, 2,5 i 5 %) na pH ~ 10.

**Tabela 13.** *Uzorci sepiolita modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom metil-alkoholom*

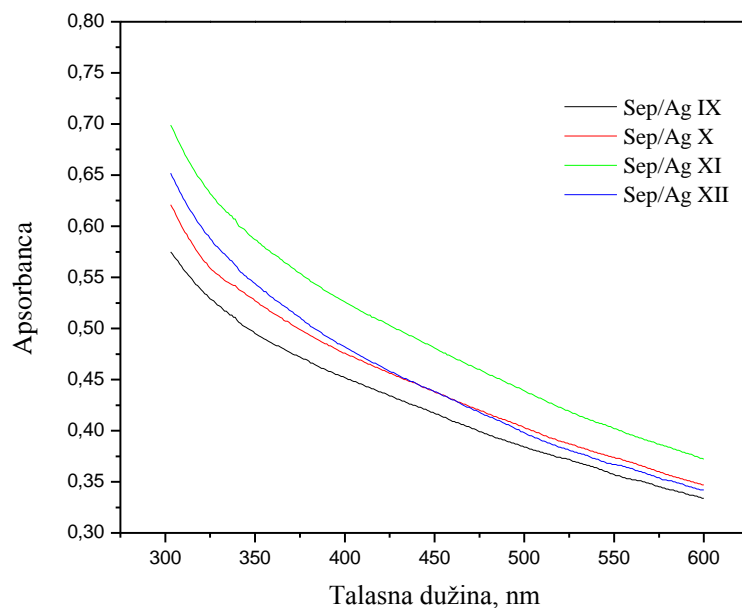
Redni broj	Uzorak sepiolita	Sadržaj srebra, %	Redukciono sredstvo	Trajanje redukcije, h	Oznaka uzorka
1.	20 %-na disperzija pH = 7,3	5,0	CH <sub>3</sub> OH,80°C	3	Sep/Ag IX
2.	20 %-na disperzija pH = 10,6	5,0	CH <sub>3</sub> OH,80°C	3	Sep/Ag X
3.	20 %-na disperzija pH = 10,58	2,5	CH <sub>3</sub> OH,80°C	3	Sep/Ag XI
4.	20 %-na disperzija pH = 10,6	1,0	CH <sub>3</sub> OH,80°C	3	Sep/Ag XII

Na difraktogramima ovih uzoraka (slika 56) ne uočavaju se pikovi koji odgovaraju srebru. Takođe, apsorpcioni spektri ova četiri uzorka (slika 57) ne pokazuju apsorpcioni pik karakterističan za prisustvo nanočestica srebra.

Neki autori<sup>150,151</sup> su korišćenjem metil-alkohola kao redukcionog sredstva za redukciju srebro-nitrata, dobili nanočestice srebra na neorganskom nosaču. Iako je metil-alkohol redukciono sredstvo srednje jačine i redukcija je trajala 3 h pri različitim koncentracijama srebra i različitim pH vrednostima, XRD i UV VIS analiza su pokazale da na sepiolitu nije došlo do dispergovanja nanočestica srebra



**Slika 56.** Difraktogrami uzoraka sepiolita modificovanih srebrom dobijenog redukcijom metil-alkoholom



**Slika 57.** *Apsorpcioni spektri sepiolita modificovanog nanočesticama srebra dobijenog redukcijom metil-alkoholom*

#### **7.4.4. SEPIOLIT MODIFIKOVAN NANOČESTICAMA SREBRA DOBIJENIH REDUKCIJOM FORMALDEHIDOM**

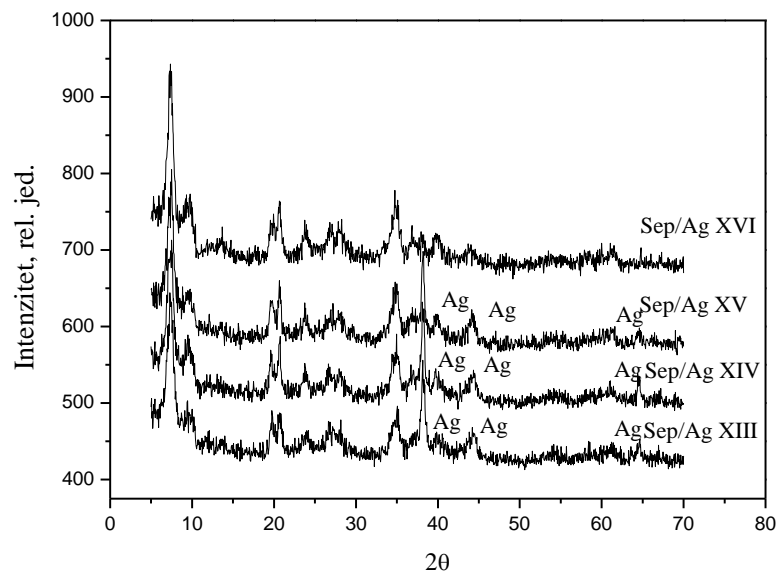
Parametri pripreme modificovanog sepiolita srebrom koje je dobijeno redukcijom HCHO kao i oznake uzoraka su prikazani u tabeli 14.

Redukcija formaldehidom je slično kao i kod redukcije metil-alkoholom vršena na ultrazvučno dispergovanim disperzijama. Izabrane su dve pH vrednosti disperzija (~ 7 i ~ 10), kao i tri vrednosti koncentracije srebra (1, 2,5 i 5 %) na pH ~ 10.

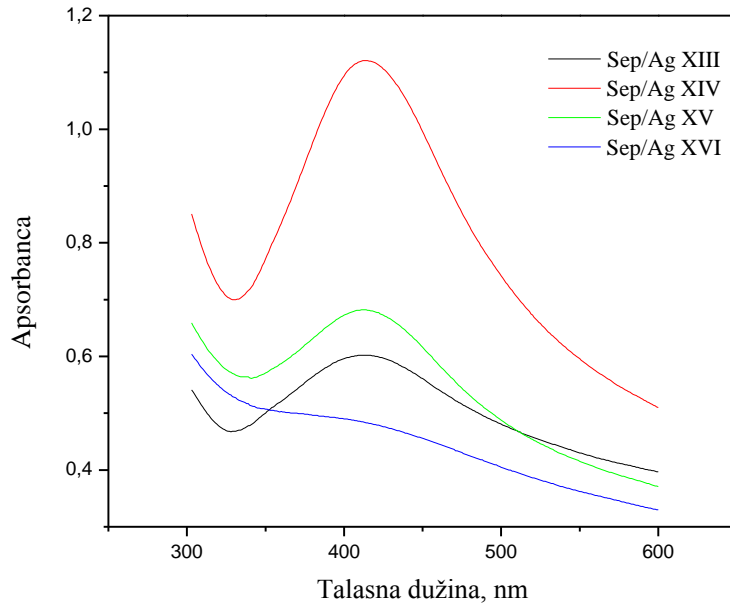
**Tabela 14.** *Uzorci sepiolita modificovanog srebrom dobijenog redukcijom formaldehidom*

Redni broj	Uzorak sepiolita	Sadržaj srebra, %	Redukciono sredstvo	Trajanje redukcije, h	Oznaka uzorka
1.	20 %-na disperzija pH = 7,3	5,0	HCHO	3	Sep/Ag XIII
2.	20 %-na disperzija pH = 10,6	5,0	HCHO	3	Sep/Ag XIV
3.	20 %-na disperzija pH = 10,6	2,5	HCHO	3	Sep/Ag XV
4.	20 %-na disperzija pH = 10,6	1,0	HCHO	3	Sep/Ag XVI

Na difraktogramima ispitivanih uzoraka koji su prikazani na slici 57 uočava se prisustvo pikova karakterističnih za srebro kod uzoraka koji su sadržali 5 i 2,5 % srebra dok kod uzorka Sep/Ag XVI koji je sadržao 1 % srebra nije moguće uočiti ove pikove. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima UV VIS spektroskopije (slika 59). Apsorpcioni spektri uzoraka Sep/Ag XIII, Sep/Ag XIV i Sep/Ag XV su pokazali apsorpcioni pik na 415 nm. Pomeranje apsorpcionog pika ka višim vrednostima talasnih dužina u odnosu na seriju uzoraka gde je srebro redukovano UV zracima ili NaBH<sub>4</sub> ukazuje na povećanje veličine nanočestica srebra<sup>152</sup>. Intenzitet ovih pikova je sličan kod uzoraka Sep/Ag XIII i Sep/Ag XV bez obzira na različit sadržaj srebra i različite pH vrednosti tokom procesa redukcije, dok je ovaj pik najintenzivniji kod uzorka koji je sadržao 5 % srebra pri pH vrednosti ~10. S obzirom da intenzitet apsorpcionog pika ukazuje na količinu prisutnih nanočestica srebra može se zaključiti da su to ujedno i optimalni uslovi za za dispergovanje nanočestica srebra dobijenih redukcijom formaldehidom na površinu sepiolita.

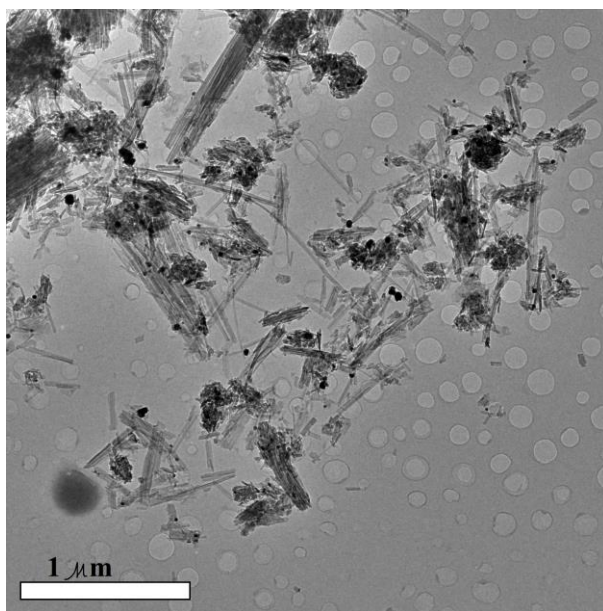


**Slika 58.** Difraktogrami uzoraka sepiolita modificiranih srebrom dobijenog redukcijom formaldehidom

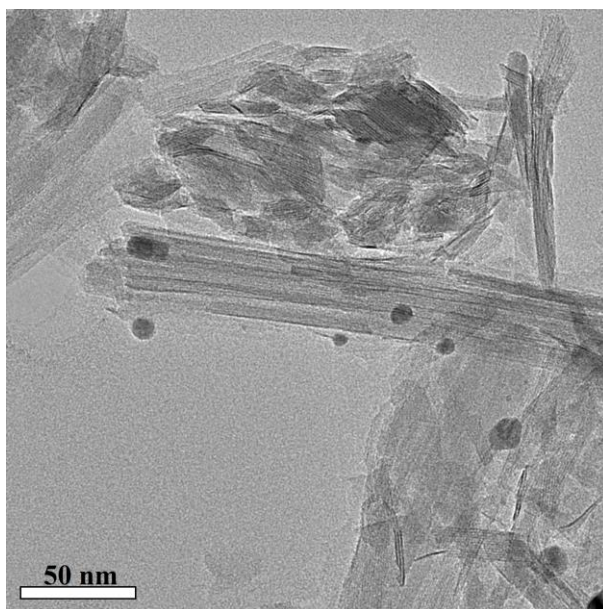


**Slika 59.** Apsorpcijski spektri sepiolita modificiranog nanočesticama srebra dobijenog redukcijom formaldehidom





a)



b)

**Slika 60.** TEM mikrografije uzorka Sep/Ag XIV

Prisustvo nanočestica srebra je potvrđeno i transmisijom elektronskom mikrografijom (slika 60) i to na uzorku Sep/Ag XIV. Na mikrografu pri manjim uvećanjima uočavaju se agregati čestica srebra relativno homogeno raspoređeni po površini

speiolita. Pri većim uvećanjima mogu se primetiti nanočestice srebra prečnika od 4 do 10 nm dispergovane na sepiolitskim vlaknima. Sličnu raspodelu veličina nanočestica srebra su dobili i Pecharomann i saradnici<sup>3</sup> prilikom dispergovanja čestica metala (Cu, Ag, Au, Ni, Co i Fe) na površinu sepiolita za optičke i magnetne primene. Iako je redukcija vršena na povišenoj temperaturi u redukcionoj atmosferi čestice redukovanog srebra se slično disperguju na površinu vlakana sepiolita kao i prilikom hemijske redukcije.

## **7.5. ANTIMIKROBNA SVOJSTVA SEPIOLITA MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA**

U tabelama 15 i 16 prikazani su rezultati antimikrobne aktivnosti sepiolita modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom UV zracima. Određen je broj kolonija mikroorganizama (CFU) u nultoj tački (0 h) i posle 1 h kontakta mikroorganizama sa uzorcima. Da bi se utvrdilo antibakterijsko dejstvo uzoraka određeno je smanjenje broja mikroorganizama (R %) u skladu sa jednačinom 18. Radi boljeg sagledavanja antimikrobnih efekata rezultati su prikazani i na slici 61.

*Staphylococcus aureus* (*S. Aureus*) je Gram-pozitivna bakterija iz grupe stafilokoka dok je *Escherichia coli* (*E. Coli*) Gram-negativna bakterija koja pripada rodu *Escherichia* i porodici *Enterobacteriaceae*. Osnovna razlika između Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija je u sastavu ćelijskog zida usled čega dolazi do različitog bojenja istog (metoda po H.K. Gram-u, 1884. god.). Gram-negativne bakterije imaju jedan sloj lipopolisaharida koji pokriva njihov ćelijski zid dok Gram-pozitivne nemaju taj sloj, usled čega se prve boje crveno a druge ljubičasto.

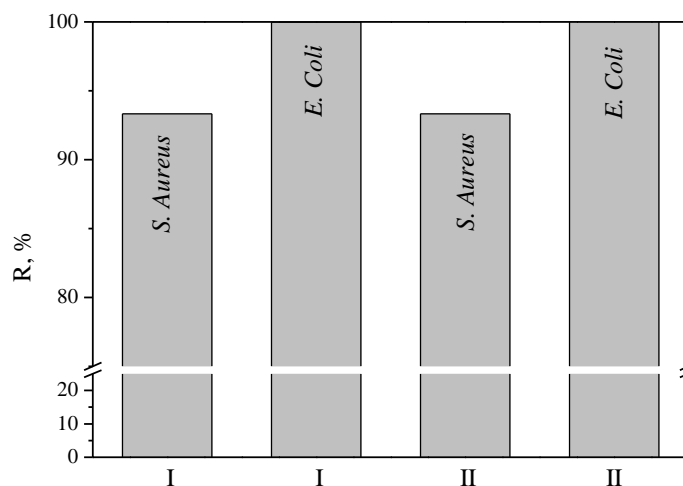
Uzorci Sep/Ag I i Sep/Ag II su pokazali identično smanjenje broja vidljivih kolonija bakterije *S. Aureus* od 93, 33 %, kao i bakterije *E. Coli* od približno 100 %. Bez obzira na način redukcije i prisustvo nanočestica srebra antimikrobna aktivnost ovih uzoraka je ista, što bi moglo da ukazuje na činjenicu da srebro ima jaka baktericidna svojstva bez obzira na oblik u kom se nalazi.

**Tabela 15.** Antimikrobna aktivnost na *S. Aureus sepiolita* modificovanog srebrom dobijenog redukcijom UV zracima

Uzorak	Sadržaj Ag(g) u uzorku	Broj mikrobnih kolonija		Smanjenje broja mikroorganizama, R ( % )
		t = 0 h	t = 1 h	
Kontrola	0	$1,5 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$	0
Sep/Ag I	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$1,0 \times 10^3$	93,33
Sep/Ag II	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$1,0 \times 10^3$	93,33

**Tabela 16.** Antimikrobna aktivnost na *E. Coli sepiolita* modificovanog srebrom dobijenog redukcijom UV zracima

Uzorak	Sadržaj Ag (g) u uzorku	Broj mikrobnih kolonija		Smanjenje broja mikroorganizama, R ( % )
		t = 0 h	t = 1 h	
Kontrola	0	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	0
Sep/Ag I	$2,38 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	$1,0 \times 10$	99,99
Sep/Ag II	$2,38 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	0	100

**Slika 61.** Smanjenje broja bakterija *S.aureus* i *E. Coli* za uzorke I i II

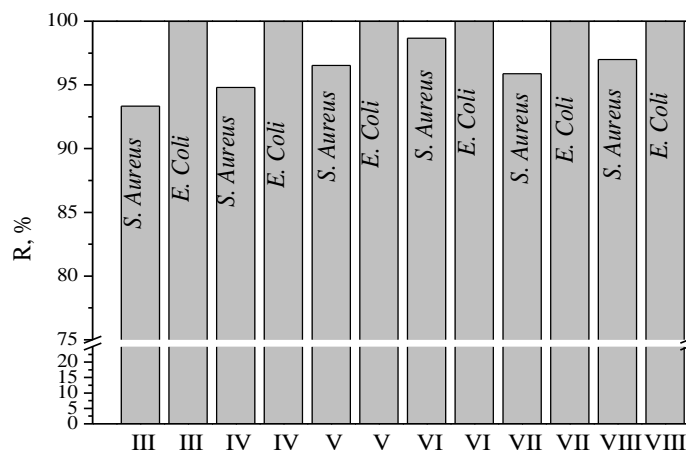
Rezultati antimikrobne aktivnosti sepiolita modificiranog srebrom dobijenog redukcijom  $\text{NaBH}_4$  su prikazani u tabelama 17 i 18 i na slici 62. Uočava se da je kod uzorka Sep/Ag VI došlo do najvećeg smanjenja broja *S. Aureus* od skoro 99 %, dok su najmanju aktivnost prema ovoj bakteriji pokazali uzorci Sep/Ag III i Sep/Ag IV. Ovi rezultati su donekle u skladu sa prisustvom nanočestica srebra u ovim uzorcima. Što se tiče baktericidne aktivnosti na *E. Coli* ispitivanih uzoraka, uočava se da su svi uzorci pokazali jako antimikrobno dejstvo na ovu bakteriju, te je došlo do smanjenja od skoro 100 % u svim eksperimentima.

**Tabela 17.** Antimikrobna aktivnost na *S. Aureus* sepiolita modificiranog srebrom dobijenog redukcijom natrijum-borhidridom

Uzorak	Sadržaj Ag(g) u uzorku	Broj mikrobnih kolonija		Smanjenje broja mikroorganizama, R ( % )
		t = 0 h	t = 1 h	
Kontrola	0	$1,5 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$	0
Sep/Ag III	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$1,0 \times 10^3$	93,33
Sep/Ag IV	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$7,8 \times 10^2$	94,80
Sep/Ag V	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$5,2 \times 10^2$	96,53
Sep/Ag VI	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$2,0 \times 10^2$	98,67
Sep/Ag VII	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$6,2 \times 10^2$	95,87
Sep/Ag VIII	$0,495 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$4,5 \times 10^2$	97,00

**Tabela 18.** Antimikrobna aktivnost na *E. Colli sepiolita* modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom natrijum-borhidridom

Uzorak	Sadržaj Ag (g) u uzorku	Broj mikrobni kolonija		Smanjenje broja mikroorganizama, R ( % )
		t = 0 h	t = 1 h	
Kontrola	0	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	0
Sep/Ag III	$2,38 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	$2,0 \times 10$	99,98
Sep/Ag IV	$2,38 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	$1,0 \times 10$	99,99
Sep/Ag V	$2,38 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	0	100
Sep/Ag VI	$2,38 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	0	100
Sep/Ag VII	$1,22 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	$1,0 \times 10$	99,99
Sep/Ag VIII	$0,495 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	0	100

**Slika 62.** Smanjenje broja bakterija *S.aureus* i *E. Coli* za uzorke III-VIII

U tabelama 19 i 20 i na slici 63 su prikazani rezultati ispitivanja antimikrobne aktivnosti sepiolita modifikovanog srebrom koje je dobijeno redukcijom  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Iako nije dokazano prisustvo nanočestica srebra ni u jednom od ovih uzoraka uočava se dobra

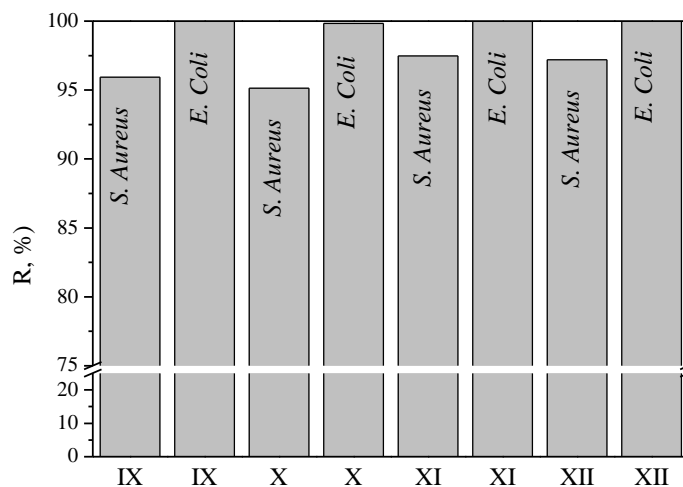
antimikrobna aktivnost ovih uzoraka i na bakteriju *S. Aureus* a posebno na bakteriju *E. Coli*.

**Tabela 19.** Antimikrobna aktivnost na *S. Aureus sepiolita* modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom metil-alkoholom

Uzorak	Sadržaj Ag(g) u uzorku	Broj mikrobnih kolonija		Smanjenje broja mikroorganizama, R ( % )
		t = 0 h	t = 1 h	
Kontrola	0	$1,5 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$	0
Sep/Ag IX	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$6,1 \times 10^2$	95,93
Sep/Ag X	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$7,3 \times 10^2$	95,13
Sep/Ag XI	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$3,8 \times 10^2$	97,47
Sep/Ag XII	$0,495 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$4,2 \times 10^2$	97,20

**Tabela 20.** Antimikrobna aktivnost na *E. Coli sepiolita* modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom metil-alkoholom

Uzorak	Sadržaj Ag (g) u uzorku	Broj mikrobnih kolonija		Smanjenje broja mikroorganizama, R ( % )
		t = 0 h	t = 1 h	
Kontrola	0	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	0
Sep/Ag IX	$2,38 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	0	100
Sep/Ag X	$2,38 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	$1,7 \times 10^2$	99,83
Sep/Ag XI	$1,22 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	0	100
Sep/Ag XII	$0,495 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	0	100



**Slika 63.** Smanjenje broja bakterija *S.aureus* i *E. Coli* za uzorke IX-XII

Rezultati prikazani u tabelama 21 i 22 i na slici 64 pokazuju antimikrobnu aktivnost uzoraka sepiolita modifikovanog srebrom koje je redukovano formaldehidom. Do najvećeg smanjenja broja *S. Aureus* od skoro 99 % je došlo kod uzorka Sep/Ag XIII i Sep/Ag XV, a do najmanjeg kod uzorka Sep/Ag XVI. Uzorak Sep/Ag XIV je pokazao smanjenje broja mikroorganizama od 97 %. U slučaju *E. Coli*, svi uzorci su pokazali vrlo dobro baktericidno dejstvo.

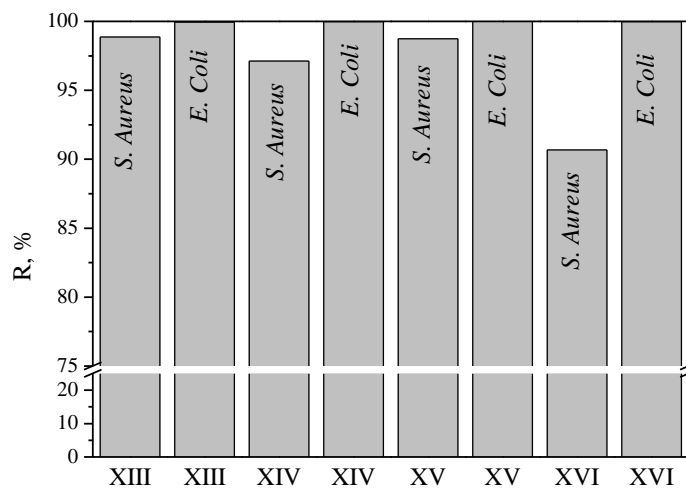
**Tabela 21.** Antimikrobna aktivnost na *S. Aureus* sepiolita modifikovanog srebrom dobijenog redukcijom formaldehidom

Uzorak	Sadržaj Ag(g) u uzorku	Broj mikrobnih kolonija		Smanjenje broja mikroorganizama, R (%)
		t = 0 h	t = 1 h	
Kontrola	0	$1,5 \times 10^4$	$1,5 \times 10^4$	0
Sep/Ag XIII	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$1,7 \times 10^2$	98,87

Sep/Ag XIV	$2,38 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$4,3 \times 10^2$	97,13
Sep/Ag XV	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$1,9 \times 10^2$	98,73
Sep/Ag XVI	$0,495 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^4$	$1,4 \times 10^3$	90,67

**Tabela 22.** Antimikrobna aktivnost na *E. Coli* sepiolita modificovanog srebrom dobijenog redukcijom formaldehidom

Uzorak	Sadržaj Ag (g) u uzorku	Broj mikrobnih kolonija		Smanjenje broja mikroorganizama, R ( % )
		t = 0 h	t = 1 h	
Kontrola	0	$1 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	0
Sep/Ag XIII	$2,38 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	$5,0 \times 10$	99,95
Sep/Ag XIV	$2,38 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	$1,0 \times 10$	99,99
Sep/Ag XV	$1,22 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	0	100
Sep/Ag XVI	$0,495 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^5$	$1,0 \times 10$	99,99



**Slika 64.** Smanjenje broja bakterija *S.aureus* i *E. Coli* za uzorke XIII-XVI

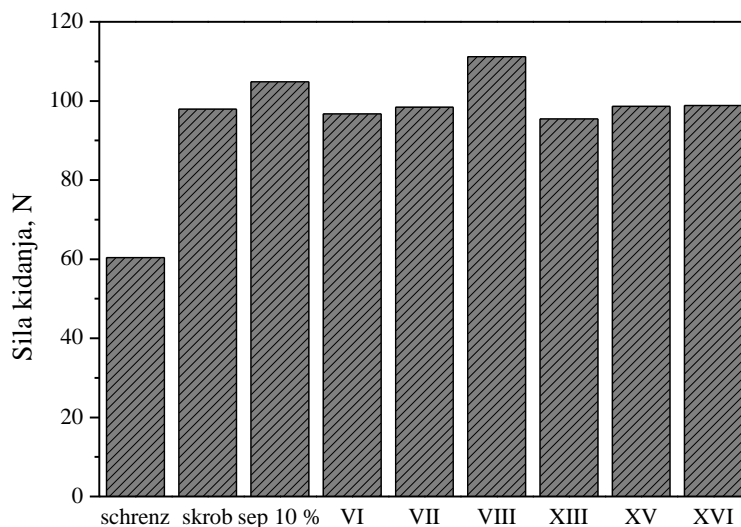


Rezultati dobijeni ispitivanjem antimikrobnih svojstava modifikovanih sepiolita nanočesticama srebra su u skladu sa podacima koji se mogu naći u literaturi, a koji navode da su materijali na bazi srebra efikasniji prema *E. coli* u odnosu na *S. Aureus*<sup>153-159</sup>. Razlika u osetljivosti bakterija prema srebru je najverovatnije posledica različite građe ćelijskog omotača.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da sepiolit modifikovan nanočesticama srebra pokazuje brzu i dobru antimikrobnu aktivnost i da može biti upotrebljen kao neorganski antimikrobni agens. Uočeno je da srebro u svakom obliku, ili jonskom ili u obliku nanočestica smanjuje broj vidljivih kolonija bakterija. Velika specifična površina sepiolita kao i prisustvo kanala, imaju presudnu ulogu u sprečavanju aglomeracije nanočestica srebra dispergovanih na vlaknima. Na taj način povećana je slobodna površina srebra koja dolazi u kontakt sa bakterijama što omogućava njegovo efikasno i već dobro poznato antimikrobno dejstvo.

## **7.6. MEHANIČKA SVOJSTVA PAPIRA SA PREMAZOM NA BAZI SKROBA I SEPIOLITA MODIFIKOVANOG NANOČESTICAMA SREBRA**

U cilju određivanja uticaja sepiolita koji je modifikovan nanočesticama srebra na mehanička svojstva papira, napravljeni su uzorci papira istim postupkom kao kod ispitivanja mehaničkih svojstava papira sa premazima na bazi skroba i sepiolita. Odabrani su reprezentativni uzorci sepiolita sa srebrom, od kojih je kod nekih dokazano prisustvo nanočestica srebra (Sep/Ag VI, Sep/Ag VII, Sep/Ag XIII, Sep/Ag XV), a kod nekih nije (Sep/Ag VIII, Sep/Ag XVI). Vrednosti sile kidanja za ispitivane uzorke, kao i za uzorke schrenza, schrenza sa skrobom i schrenza sa skrobom i sepiolitom kao kontrolnim uzorcima, su prikazani na slici 65.



**Slika 65.** Sila kidanja papira sa premazom na bazi skroba i sepiolita modifikovanog nanočesticama skroba

Pored već ispitano pozitivnog uticaja sepiolita na mehanička svojstva papira, može se uočiti da modifikacija sepiolita dispergovanjem srebra na njegovu površinu ne utiče značajno na vrednosti sile kidanja. Kod svih uzoraka je došlo do neznatnog smanjenja vrednosti sile kidanja u odnosu na silu kidanja papira sa skrobom i nemodifikovanim sepiolitom., dok je kod uzorka Sep/Ag VIII čak došlo do povećanja od 5 % u odnosu na silu kidanja papira sa skrobom i nemodifikovanim sepiolitom. Uzorak Sep/Ag VIII je redukovan natrijum-borhidridom. sadržao je 1 % srebra i nije dokazano prisustvo nanočestica srebra. Moguće je da veći sadržaj srebra dispergovanog na sepiolitu otežava smeštanje sepiolitskih vlakana između lanaca amiloze i amilopektina prilikom razgradnje skroba, te je onemogućeno njegovo homogeno raspoređivanje po čitavoj površini papira.

Svi uzorci sepiolita modifikovani srebrom su pokazali dobra antibakterijska svojstva, a svi uzorci papira koji su ojačani premazima na bazi skroba i modifikovanog sepiolita dobra mehanička svojstva. Kombinovanjem ispitanih svojstava moguće je dobiti antibakterijski papir poboljšanih mehaničkih svojstava.

## 8. ZAKLJUČAK

U okviru ove disertacije ispitana su:

- svojstva disperzija skroba sa nanočestičnim sepiolitom i mehanička svojstva papira na čiju površinu su nanešene ove disperzije,
- svojstva nanostrukturnih premaza na bazi sepiolita i polivinil butirala i mehanička svojstva papira sa ovim premazom i
- modifikacija sepiolita dispergovanjem nanočestica srebra na površinu sepiolita i primena za poboljšanje mehaničkih i antibakterijskih svojstava papira.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata došlo se do sledećih zaključaka:

- Povećanje sadržaja sepiolita u disperziji skroba dovodi do promene prirode viskoznosti ove disperzije. Disperzija čistog skroba je nenjutnovski dilatantni fluid a dodatkom ultrazvučno tretiranih nanočestica sepiolita postaje pseudoplastični fluid.
- Skenirajućom elektronskom mikroskopijom je pokazano homogeno dispergovanje nanovlakana sepiolita na uzorcima papira na kojima je nanešena disperzija na bazi skroba i sepiolita.
- Prisustvo sepiolita u disperzijama koje su korišćene za ojačavanje papira značajno utiče na gramaturu, dužinu kidanja, otpornost na pritisak i otpornost na pucanje papira. Ultrazvučno dispergovanje sepiolita u vodi dovodi do deaglomeracije vlakana i povećanja stabilnosti disperzije. Unošenjem skroba u takvu disperziju, zatim zagrevanjem i razgradnjom amiloze i amilopektina, dolazi do smeštanja sepiolitskih vlakana između ovih lanaca. Sepiolit se vodoničnim vezama povezuje svojim silanolnim grupama sa hidroksilnim grupama lanaca, a nanošenjem ovog kompozita na površinu papira celulozna vlakna bivaju dodatno ojačana nanočesticama sepiolita.

- Način pripreme disperzija sepiolita i skroba takođe utiče na mehanička svojstva papira. Uzorci papira na koje su nanešene ultrazvučno tretirane disperzije, a zatim pripremljene slično industrijskom postupku, su pokazale najbolja mehanička i viskoelastična svojstva. Primenom skroba modifikovanog nanočesticama sepiolita došlo je do poboljšanja dužine kidanja, otpornosti na pucanje i otpornosti na pritisak ojačanog papira. Dužina kidanja se povećava sa povećanjem sadržajem sepiolita do 20 %, otpornost na pucanje do 10 % a otpornost na pritisak do 20 %
- Prisustvo nanočestica sepiolita u premazima za papir na bazi polivinil butirala ne utiče na vrednost tačke transformacije polivinil butirala.
- Dodatkom različitih količina sepiolita vrednosti sile kidanja i apsorbovane zatezne energije su povećane do 10 % u odnosu na uzorke papira sa čistim PVB-em.
- Mehanička svojstva papira ojačanog PVB/sepiolitom su ispitana mikrokidalicom i nanoindentacijom. Obe metode su pokazale da uzorak papira ojačan sa PVB-em u kome je dispergovano 3 mas. % sepiolita ima najbolja mehanička svojstva, što je posledica dobre interakcije čestica sepiolita i polimernog matriksa, polivinil butirala.
- Na osnovu karakterizacije sepiolita modifikovanog nanočesticama srebra rendgenskom difrakcionom analizom, infracrvenom analizom i diferencijalno termijskom analizom utvrđeno je da sepiolit ne menja strukturu bez obzira na postupak redukcije jona srebra.
- Prisustvo srebra na površini sepiolita potvrđeno je skenirajućom elektronskom mikroskopijom i transmissionom elektronskom mikroskopijom.
- Prisustvo nanočestica srebra na površini sepiolita je utvrđeno kod uzoraka kod kojih su joni srebra u disperziji sepiolita redukovani UV zracima, natrijum-borhidridom i

formaldehidom. Redukcija metil-alkoholom nije dovela do formiranja nanočestica srebra.

- Optimalni uslovi za dispergovanje nanočestica srebra dobijenih redukcijom upotrebom  $\text{NaBH}_4$  ili HCHO na površinu sepiolita su pH  $\sim 10$  i polazna koncentracija jona srebra 5 % .
- Sepiolit modifikovan nanočesticama srebra pokazuje dobru i brzu antimikrobnu aktivnost i prema Gram-pozitivnoj bakteriji *S. Aureus* i prema Gram-negativnoj bakteriji *E. Coli*. Srebro na sepiolitu, i u jonskom i u obliku nanočestica, smanjuje broj vidljivih kolonija bakterija.
- Prisustvo srebra dispergovanog na površini sepiolita koji je korišćen zajedno sa skrobom za ojačavanje papira ne utiče negativno na mehanička svojstva papira.
- Uzorci sepiolita modifikovanog srebrom su pokazali dobra antibakterijska svojstva, a svi uzorci papira koji su ojačani premazima na bazi skroba i modifikovanog sepiolita dobra mehanička svojstva, čime je pokazano da se na ovaj način dobija antibakterijski papir poboljšanih mehaničkih svojstava.

## 9. LITERATURA

1. J. L. Martin Vivaldi, J. Cano Ruiz, "Contribution to the study of sepiolite II. Some considerations regarding the mineralogical formula", *Clays Clay Miner.* **4** (1956) 173–176.
2. S. Jovanovic, M. Krgovic, *Pomocna sredstva u proizvodnji papira*, Tehnolosko-metalurski fakultet, Belgrade, 2010.
3. C. Pecharroman, A. Esteban-Cubillo, I. Montero, J.S. Moya, "Monodisperse and Corrosion-Resistant Metallic Nanoparticles Embedded into Sepiolite Particles for Optical and Magnetic Applications", *J .Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 3043-3049.
4. J. L. Martin Vivaldi, J. Cano Ruiz, "Contribution to the study of sepiolite: III. The dehydratation process and the types of water molecules", *Clays Clay Miner.* **446** (1956) 177-180.
5. B. Nady, W.F. Bradley, "The structural scheme of sepiolite", *Amer. Mineral.* **40** (1955) 885–892.
6. K. Brauner, A. Preisinger, "Struktur und Entstehung des Sepioliths", *Tschermaks Miner. Petz. Mitt.* **6** (1956) 120–140.
7. E. Galan, A. Singer, "Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These Nanomaterials", Elsevir, Amsterdam (2011).
8. J.J. Fahey, M. Ross, J.M. Axelrod, "Loughlinite, a new hydrous sodium magnesium silicate", *Am. Mineral.* **45** (1960) 270.
9. M.Ž. Trifunović, "Karakterizacija sepiolita ležišta Goleš. Sorpcione osobine i procena mogućnosti primene", Magistarski rad, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1999).
10. H. Yalcin, O. Bozokaya, "Sepiolite-paligorskite from the Hekimhan Region (Turkey)", *Clays Clay Miner.* **43** (1995) 705-717.
11. A.M. Elprince, A.S. Mashhady, M.M. Aba-Husayn, "The occurrence of pedogenic palygorskite (attapulgit) in Saudi Arabia", *Soil. Sci.* **28** (1979) 211-218.
12. V. Jović, M. Kovačević, S. Đurić, M. Ršumović, V. Poharc-Logar, "Sepiolit i paligorskit iz okoline Pranjana", *Vatrostalni materijali*, 24 (1994) 7-10.

13. S.A. McLean, B.L. Allen, J.R. Craig, "The occurrence of sepiolite and attapulgite on the southern High Plains", *Clays Clay Miner.* **20** (1972) 143-149.
14. G. Millot, *Geologie des Argiles*. Masson & Cie, Paris (1964) 510.
15. A. Singer, W.F.A. Kirsten, C. Buhmann, "Occurrence of the sepiolite in the Northern Transvaal, South Africa", *S. Afr. J. Geol.* **95** (1992) 165-170.
16. A. Singer, "Palygorskite and sepiolite group minerals", *Minerals in soil Environments*, Soil Sci. Soc. Amer. Madison, USA (1989) 829-872.
17. [www.ruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/sepiolite.pdf](http://www.ruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/sepiolite.pdf)
18. [www.britannica.com/EBchecked/topic/120723/clay-mineral/80135/Sepiolite-and-palygorskite](http://www.britannica.com/EBchecked/topic/120723/clay-mineral/80135/Sepiolite-and-palygorskite)
19. C. Serna, J.L. Alrichs, J.M. Serratos, "Folding in sepiolite crystals", *Clays Clay Miner.* **23** (1975) 452-457.
20. H.S. Nagata, S. Shimoda, T. Sudo, "Dehydration of bound water on sepiolite", *Clays Clay Miner.* **23** (1974) 285-293.
21. A. Presinger, "X-ray study of the structure of sepiolite", *Mineralog. Institute, Universitat Wien, Austria*.
22. R. Ruiz, J.C. del Moral, C. Pesquera, I. Benito, F. Gonzalez, "Reversible folding in sepiolite: study by thermal and textural analysis", *Thermochim. Acta* **279** (1996) 103- 110.
23. G. M. Clarke, "Special clays", *Ind. Miner.* **216** (1985) 25-51.
24. G. M. Clarke, "Sepiolite: the Spanish mineral", *Ind. Clays.* **85**(1989).
25. H. Veda, M. Hamayoshi, "Sepiolite as a deodorant mineral: an ESR study of its properties", *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 4997–5002.
26. M. Molina-Sabio, J.C. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso, "Adsorption of NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S on activated carbon and activated carbon–sepiolite pellets", *Carbon* **42** (2004) 423–460.
27. V. Marjanović, S. Lazarević, I. Janković-Častvan, B. Potkonjak, Đ. Janačković, R. Petrović, "Chromium (VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolite" *Chem. Eng. J.* **166(1)** (2011) 198–206.

28. S. Lazarević, I. Janković-Častvan, D. Jovanović, S. Milonjić, Dj. Janačković, R. Petrović, "Adsorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  ions onto natural and acid-activated sepiolites", *Appl. Clay Sci.*, **37** (2007) 47-57.
29. S. Lazarević, I. Janković-Častvan, Ž. Radovanović, B. Potkonjak, Đ. Janačković, R. Petrović, "Sorption of  $Cu^{2+}$  and  $Co^{2+}$  ions from aqueous solutions onto sepiolite: an equilibrium, kinetic and thermodynamic study", *J. Serb. Chem. Soc.* **76** (2011) 101-112.
30. A. Garcia Sanchez, E. Alvarez Ayuso, O. Jimenez De Blas, "Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates", *Clay Minerals*, **34(3)** (1999) 469-477.
31. A. Özcan, E.M. Öncü, A. S. Özcan, "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite", *Colloid Surface A* **277** (2006) 90–97.
32. M. Alkan, Ö. Demirbaş, S. Çelikçapa, M. Doğan, "Sorption of Acid Red 57 from aqueous solution onto sepiolite", *J. Hazard. Mater.* **B116** (2004) 135–145.
33. A. Tabak, E. Eren, B. Afsin, B. Caglar, "Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions", *J. Hazard. Mater.* **161** (2009) 1087–1094.
34. M. Uğurlu, "Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite", *Micropor. Mesopor. Mat.* **119** (2009) 276–283.
35. E. Demirbas, M. Z. Nas, "Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite", *Desalination* **243** (2009) 8–21.
36. M. Alkan, Özkan Demirbaş, M. Doğan, "Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite", *Micropor. Mesopor. Mat.* **101** (2007) 388–396.
37. M. Alkan, S. Çelikçapa, Ö. Demirbaş, M. Doğan, "Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite", *Dyes Pigments* **65** (2005) 251–259.
38. E. Sabah, M. S. Çelik, "Interaction of pyridine derivatives with sepiolite", *J. Colloid Interf. Sci.* **251** (2002) 33–38.



39. S. Akyüz, T. Akyüz, A. E. Yakar, "FT-IR spectroscopic investigation of adsorption of 3 - aminopyridine on sepiolite and montmorillonite from Anatolia", *J. Mol. Struct.* **565-566** (2001) 487–491.
40. N. Öztürk, T. E. Köse, "A kinetic study of nitrite adsorption onto sepiolite and powdered activated carbon, Desalination" **223** (2008) 174–179.
41. S. Balci, Y. Dinçel, "Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method", *Chem. Eng. Process.* **41** (2002) 79–85.
42. S. Balci, "Nature of ammonium ion adsorption by sepiolite: analysis of equilibrium data with several isotherms", *Water Res.* **38** (2004) 1129–1138.
43. E. Sabah, M. Majdan, "Removal of phosphorus from vegetable oil by acidactivated sepiolite", *J. Food Eng.* **91** (2009) 423–427.
44. J. Lemić, M. Tomašević-Čanović, M. Djuričić, T. Stanić, "Surface modification of sepiolite with quaternary amines", *J. Colloid Interface Sci.* **292** (2005) 11-19.
45. B. Erdogan, S. Demirci, Y. Akay, "Treatment of sugar beet juice with bentonite, sepiolite, diatomite and quartz to remove color and turbidity", *Appl. Clay Sci.* **11** (1996) 55-67.
46. G. Kaynak, M. Ersoz, H. Kara, "Investigation of the properties of oil at the bleaching unit of an oil refinery", *J. Colloid Interf. Sci.* **280** (2004) 131-138.
47. E. Sabah, M. Celik, "Sepiolite: An Effective Bleaching Adsorbent for the Physical Refining of Degummed Rapeseed Oil", *J. Am. Oil Chem. Soc.* **82** (2005) 911-916.
48. C. He, E. Makovicky, B. Osbáček, Thermal treatment and pozzolanic activity of sepiolite, *Appl. Clay Sci.* **10** (1996) 337–349.
49. J. C. González, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, "Sepiolite-based adsorbents as humidity controller", *Appl. Clay Sci.* **20** (2001) 111–118.
50. M. M. Dojčinović, D.S. Simić, M.L. Martić, "Sepiolit-domaća mineralna sirovina za mala i srednja preduzeća i zaštitu životne sredine", *Hem. ind.*, **56** (2002) 30-34
51. N. Lazić, M. Dojčinović, D. Vučelić, V. Ivanović, "Mineral sepiolit, novo pojačavajuće punilo u gumi", *Jugoslovenski kongres inženjera plastičara i gumara*, Jagodina (1998.)

52. Lj. Trumbulović, Lj. Pavlović, Z. Aćimović, A. Prstić, Z. Čeganjac, "Sinteza i karakterizacija kordieritne keramike od nestandardnih sirovina za primenu u livarstvu", *Metalurgija- Journal of Metallurgy*, **8 (2)** (2002)
53. C. Viseras, A. Lopez-Galindo, "Pharmaceutical applications of some Spanish clays sepiolite, palygorskite, bentonite: some preformulation studies", *Appl. Clay Sci.* **14** (1999) 69–82.
54. M. Dojcinović, M. Mitrović, V. Vucelić, D. Vucelić, "Sorption characteristics of paper produced from sepiolite", *J.Serb.Chem. Soc.* **66** (2001) 385-396.
55. M. Aramendia, V. Borau, J. Corredor, J. Marinas, J. Ruiz, F. Urbano, "Characterization of the Structure and Catalytic Activity of Pt/Sepiolite Catalyst", *J. Colloid Interface Sci.*, **227** (2000) 469-475.
56. V. Peinado, L. García, Á. Fernández, P. Castell, "Novel lightweight foamed poly(lactic acid) reinforced with different loadings of functionalised sepiolite" *Compos. Sci. Technol.*, **101** (2014), 17–23
57. E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, F. Fernandes, *Fibrous clay mineral–polymer nanocomposites*, *Handbook of Clay Science. Part A: Fundamentals* (second ed.), Elsevier, Amsterdam (2013), 721–741
58. Y. Zheng, Y. Zheng., "Study on sepiolite-reinforced polymeric nanocomposites" *J. Appl. Polym. Sci.*, **99** (2006), 2163–2166
59. <http://www.hse.gov.uk/lau/lacs/37-2.htm>
60. P. Suárez, M.C. Quintana, L. Hernández, "Determination of bioavailable fluoride from sepiolite by "in vivo" digestibility assays" *Food Chem. Toxicol.* **46(2)** (2008) 490-493.
61. L. Hogben, "Printing, Paper and Playing Cards". P.A. Bennett., (ed.) *Books and Printing: A Treasury for Typophiles*. New York: The World Publishing Company, 1951. pp. 15–31. p. 17. & Mann, George. *Print: A Manual for Librarians and Students Describing in Detail the History, Methods, and Applications of Printing and Paper Making*. London: Grafton & Co., 1952. p. 77
62. S. Jovanović, M. Krgović, D. Ošap, "Primena prirodnih i sintetskih polimera u proizvodnji papira " *Hem. Ind.* **61(4)** (2007)171-185.

63. <http://www.monografias.com/trabajos44/celulosa-madera/celulosa-madera.shtml>
64. D. Eklund, T. Lindstrom, Paper Chemistry-An Introduction, DT Paper Science Publications-Grankulla/Finland, 1991.
65. S. Jovanović, J. Đonlagić, Hemija makromolekula, Univerzitet u Beogradu-Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd 2004.
66. R.L. Kearney, H.W. Maurer, Starch and starch products in paper coating, Tappi Press, Atlanta 1990.
67. S. Jovanović, M. Krgović, D. Ošap, "Štetne supstance i njihovo uklanjanje iz mase papira i voda kružnog toka", Hem. Ind. **62(4)** (2008)251-263.
68. F.L.Kurrle, Process for enhancing sizing efficiency in filled papers, U.S.Patent 5, 514, 212 (1996).
69. M. Laleg, Swollen starch-latex compositions for use in papermaking, U.S.Patent 2, 005, 252,629 (2005).
70. K. Koivunen, H. Alatalo, P. Silenius, H. Paulapuro, "Starch granules spot-coated with aluminum silicate particles and their use as fillers for papermaking", J. Mater. Sci. **45** (2010) 3184-3189.
71. I. Ali, S. Rehman, S. H. Ali, A. Javaid, "The effect of borax-modified starch on wheat straw-based paper properties", J. Appl. Polym. Sci. **128** (2012) 3672-3677.
72. S.Y. Yoon, Y. Deng, "Clay–starch composites and their application in papermaking" J. Appl. Polym. Sci. **100** (2006) 1032-1038.
73. S.Y. Yoon, Y. Deng, "Experimental and modeling study of the strength properties of clay-starch composite filled papers", Ind. Eng. Chem. Res. **46** (2007) 4883-4890.
74. Z. Yan, Q. Liu, Y. Deng, A. Ragauskas, "Improvement of paper strength with starch modified clay", J. Appl. Polym. Sci. **97** (2005) 44-50.
75. Y. Zhao, Z. Hu. A. Ragauskas, Y. Deng, "Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler", Tappi J. **4(2)** (2005) 3-10.
76. I. Filipović, S. Lipanović, "Opća i anorganska hemija", Školska knjiga, Zagreb (1992)
77. A. Fleischer, J. Lander, Zinc–Silver Oxide Batteries, Wiley, New York (1971)

78. P. Suresh, D.H. Nagaraju, A.K. Shukla, N. Munichandraiah, "Analysis of ac impedance of AgO–Zn cells: effects of state of charge: temperature and cycle life", *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 3262-3272.
79. A. E. Gorodetskyi, R. Kh. Zalavutdinov, V. L. Bukhovets, I. I. Arkhipov, A. P. Zakharov, E. E. Mukhin, A. G. Razdobarin, S. Yu. Tolstyakov, A. A. Sitnikova, "Structural-phase transformations at annealing of highly reflective mirrors based on aluminum and silver", *J. Surf. Inv.* **6(5)** (2012) 865-872.
80. T.L. Chiu, J.H. Lee, Y.P. Hsiao, C.F. Lin, C.C. Chao, M.K. Leung, D.H. Wan, H.L. Chen, H.C.Ho, "Absorptive and conductive cavity cathode with silver nanoparticles for low-reflection organic light-emitting devices", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 095102 (6pp).
81. G. Tsutsumanovaa, L. Lyutovb, A. Tzoneva, S. Russeva, Ordering of silver flowerlike nanosheet structures on an aluminium substrate *Mater. Lett.*, **62(20)**, (2008) 3588–3590.
82. A. Salehi-Khojin, H.M. Jhong, B.A. Rosen, W. Zhu, S. Ma, P.J.A. Kenis, R.I. Masel, "Nanoparticle Silver Catalysts That Show Enhanced Activity for Carbon Dioxide Electrolysis" *J Phys Chem C* **117** (2013) 1627-1632.
83. H.J. Zhai, D.W. Sun, H.S. Wang, "Catalytic properties of silica/silver nanocomposites" *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6(7)** (2006) 1968-1972.
84. <http://en.wikipedia.org/wiki/Silver>
85. J.S. Kim, E. Kuk, K. N. Yu, J.H. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, S.H. Kim, Y.K. Park, Y.H. Park, C.Y. Hwang, Y.K. Kim, Y.S. Lee, D.H. Jeong, M.H. Cho, "Antimicrobial effects of silver nanoparticles", *Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med.*, **3** (2007) 95-101.
86. M. Fang, J.H. Chen, P.H. Yang, H.F. Hildebrandt, "Antibacterial activities of inorganic agents on six bacteria associated with oral infections by two susceptibillity tests", *Int. J. Antimicrob. Agents* **27** (2006) 513-517.
87. S. Saint, J.G. Elmore, S.D. Sullivan, S.S. Emerson, T.D. Koepsel, "The efficacy of silver alloy-coated urinary catheters in preventing urinary tract infection: a meta-analysis", *Amer. Journal of Med.* **105 (3)** (1998) 236–241.

88. A. Wadhera, M. Fung, "Systemic argyria associated with ingestion of colloidal silver" *Dermatol. Online J* **11(1)** (2005) 12.
89. Y. Matsumura, K. Yoshikata, S.I. Kunisaki, T. Tsuchido, "Mode of Bactericidal Action of Silver Zeolite and its Comparison with that of Silver Nitrate", *Appl. Environ. Microbiol.* **69 (7)** (2003) 4278-4281.
90. I. Sondi, B. Salopek-Sondi, "Silver Nanoparticles as a Antimicrobial Agent: A Case Study on E coli as a Model for Gram-negative Bacteria", *J. Colloid Interface Sci.*, **275** (2004) 177-182.
91. T.N.C. Wells, P. Scully, G. Paravicini, A.E.I. Proudfoot, M.A. Payton, "Mechanism of Irreversible Inactivation of Phosphomannose Isomerases by Silver Ions and Flamazine", *Biochemistry* **34(24)** (1995) 7896-7903.
92. R.B. Thurmann, C.P. Gerba, "The Molecular Mechanisms of Copper and Silver Ion Disinfections of Bacteria and Viruses", *Crit. Rev. Environ. Control*, **18** (1998) 295-315.
93. C. Pecharroman, F. Esteban-Betegon, J. F. Bartolome, G. Richter, J.S. Moya, "Theoretical Model of Hardening in Zirconia-Nickel Nanoparticle Composites", *Nano Lett.* **13** (2002) 46.
94. M. Darroudi, M. Bin Ahmed, k. Shameli, A.H. Abdullah, N.A. Ibrahim, "Synthesis and Characterization of UV-irradiated silver/montmorillonite nanocomposites", *Solid State Sci.*, **11** (2009) 1621-624.
95. P. Praus, M. Turicova, V. Machovic, S. Studentova, M. Klementova, "Characterization of silver nanoparticles deposited on montmorillonite", *Appl. Clay Sci.*, **49** (2010) 341-345
96. R.X. Dong, C.C. Chon, J.J. Lin, "Synthesis of immobilized nanoparticles on ionic silicate clay and observed low-temperature melting", *J. Mater. Chem.*, **19** (2009) 2184-2188.
97. M. Bin Ahmad, M. Darroudi, K. Shameli, N.A. Ibrahim, "Synthesis and Characterization of Silver/Clay Nanocomposites by Chemical Reduction Method", *Am. J. Appl. Sci.*, **6** (2009) 1909-1914.

98. M. Oćwieja, A. Popov, Z. Adamczyka, M. Morgaa, A. Ramanavicieneb, A. Ramanavicius, "Deposition of silver nanoparticles from suspensions containing tannic acid", *Colloid Surface A* **477** (2015) 70–76.
99. S.D. Domínguez, A.B. Murcia, A.L. Solano, D.C. Amoros, "Inorganic materials as supports for palladium nanoparticles: Application in the semi-hydrogenation of phenylacetylene", *J. Catal.* **257(1)** (2008) 87–95.
100. L. Madaleno, R. Pyrz, A. Crosky, L.R. Jensen, J.M. Rauhe, V. Dolomanova, A.M. M. Viegas de Barros Timmons, J.J.C. Pinto, J. Norman, "Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite–carbon nanotube hybrids", *Compos. Part A- Appl. S.* **44** (2013) 1–7
101. S. Duquesne, C. Magniez, G. Camino, "Multifunctional barriers for flexible structure: textile, leather, and paper", *Springer Series Materials Processing* (2007)
102. C. Hogstrand, C.M. Wood, "The toxicity of silver to marine fish" The 4 th international conference proceedings: transport, fate and effects of silver in the environment, University of Wisconsin System, Sea Grant Institute, August 1996 109-112.
103. S.M. Hussain, K.L. Hess, J.M. Gearhart, K.T. geiss, J.J. Schlager "In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells", *Toxicol. in Vitro*, **19** (2005) 975-983.
104. L. Braydich-Stolle, S. Hussain, J.J. Schlager, M.C. Hofmann, "In Vitro Cytotoxicity of Nanoparticles in Mammalian Germline Stem Cells", *Toxicol. Sci.*, **88 (2)**, (2005) 412-419.
105. S.M. Hussain, A.K. Javorina, A.M. Schrand, H.M. Duhart, S.F.Ali, J.J. Schlager, "The Interaction of Manganese Nanoparticles with PC-12 Cells Induces Dopamine Depletion", *Toxicol. Sci.*, **92 (2)** (2006) 456-463.
106. J. Mišović, T. Ast, "Instrumentalne metode hemijske analize", TMF, Beograd 1989.
107. K.S. Chou, C.Y. Ren, "Synthesis of nanosized particles by chemical reduction method", *Mater. Chem. and Phys.*, **64** (2000) 241-246.

108. M. Mishra, Y. Yagci, "Handbook of Vinyl polymers", Taylor and Francis (2009).
109. D. Stojanović, M. Zrilić, R. Jančić-Heinemann, I. Živković, A. Kojović, P. Uskoković, R. Aleksić, "Mechanical and anti-stabbing properties of modified thermoplastic polymers impregnated multiaxial p-aramid fabrics", *Polym. Adv. Technol.* **24** (2013) 772-776.
110. M. Hajian, M. Reisi, G. A. Koohmareh, A. R. Zanjani Jam, "Preparation and characterization of Polyvinylbutyral/Graphene Nanocomposite", *J. Polym. Res.* **19** (2012) 9966.
111. C. H. Cho, M. S. Cho, J. H. Sung, H. J. Choi, "Preparation and characterization of poly(vinylbutyral)/Na<sup>+</sup>-montmorillonite nanocomposite", *J. Mat. Sci.* **39** (2004) 3151 – 3153.
112. D. Pistek, D. Merinska, Z. Dujkova, M. Tupy, "The mechanical and optical properties of the PVB nanocomposites with modified nanofiller", *Advances in Sensors, Signals and Materials* (2010)
113. C.A. Charitidis, E.P. Koumoulos, M. Giorcelli, S. Musso, P. Jagadale, A. Tagliaferro, "Nanomechanical and tribological properties of carbon nanotube/polyvinyl butyral composites" *Polym. Compos.* **34** (11) (2013) 1950-1960.
114. S.A. Ben Hassan, D. Stojanovic, A. Kojovic, I. Jankovic-Castvan, Dj. Janackovic, P. Uskokovic, R. Aleksic, "Preparation and characterization of poly(vinyl butyral) electrospun nanocomposite fibers reinforced with ultrasonically functionalized sepiolite" *Cer. Inter*, **40** (1) (2014) 1139-1146.
115. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms", *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373-380.
116. K.S.W. Sing, "The Use of Gas Adsorption for the Characterization of Porous Solids", *Colloids Surf.*, **38** (1989) 113-124.
117. M. Radetić, V. Ilić, V. Vodnik, S. Dimitrijević, P. Jovančić, Z. Šaponjić, J.M. Nedeljković, "Antibacterial effect of silver nanoparticles deposited on

- coronated polyester and polyamide fabrics", *Polym. Adv. Technol.* **19** (2008) 1816-1821.
118. W.C. Oliver, G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564-1583.
119. I. Jankovic-Castvan, S. Lazarevic, D. Stojanovic, P. Zivkovic, R. Petrovic, Dj. Janačković, "Improvement of the mechanical properties of paper by starch coatings modified with sepiolite nanoparticles" *Starch*, **67** (2015) 373–380.
120. F. R. Cannings, "An infrared study of hydroxyl groups on sepiolite". *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 1072-1074.
121. C. Serna, J. L. Alrichs, J. M. Serratos, "Folding in sepiolite crystals". *Clays Clay Miner.* **23** (1975) 452-457.
122. J. Santaren, *Sepiolite: a mineral thickener and rheology additive*, *Modern Paint and Coatings* (1993), p. 98-72
123. E. Isci, I. Turutoglu, "Stabilization of the mixture of bentonite and sepiolite as a water based drilling fluid", *J. Petrol. Sci. Eng.* **76 (1-2)** (2011) 1-5.
124. M. Krgović, D. Ošap, V. Konstantinović, O. Perviz, P. Uskoković, *Ispitivanje grafičkih materijala*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2006.
125. <http://www.tappi.org/content/SARG/T494.pdf>
126. D. Stojanović, A. Orlović, S. Marković, V. Radmilović, P. Uskoković, R. Aleksić, "Nanosilica/PMMA composites obtained by the modification of silica nanoparticles in a supercritical carbon dioxide-ethanol mixture", *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 6223-6232.
127. D. Aitken, S.M. Burkinshaw, R. Cox, J. Cantherall, R.E. Litchfield, D.M. Price N.G. Todd, "Determination of the Tg of wet acrylic fibers using DMA" *J. Appl. Polym. Sci: Appl. Polym. Symp.* **47** (1991) 263-269.
128. F. D. Long, G. G. Maltenfort, "A New Test for Corrugating Medium" *Fibre Containers* **37** (12) (1952).
129. F. Chivrac, E. Pollet, M. Schmutz, L. Averous, "Starch nano-biocomposites based on needle-like sepiolite clays" *Carbohydr. Polym.* **80** (2010) 145-153.



130. E. Billoti, Polymer/Sepiolite Clay Nanocomposites, PhD Dissertation, School of Engineering and Materials Science, Queen Mary University of London, 2009.
131. I.J. Chin, T. Thurn-Albrecht, H. C. Kim, T.P. Russell, J., Wang, "On exfoliation of montmorillonite in epoxy", *Polymer* **42** (2001), 5947-5952.
132. Y. Li, T. Yu, T. Pui, P. Chen, L. Zheng, K. Liao, "Fabrication and characterization of recyclable carbon nanotube/polyvinyl butyral composite fiber" *Compos. Sci. Technol.* **71** (2011) 1665-1670.
133. K.T. Kim, W.H. Jo, "Noncovalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes using graft copolymer with naphthalene and its application as a reinforcing filler for poly(styrene-co-acrylonitrile)" *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.* **48** (2010) 4184-4191.
134. G.S. Zhuang, G.X. Sui, Z.S. Sun, R. Yang, "Pseudoreinforcement effect of multiwalled carbon nanotubes in epoxy matrix composites" *J. Appl. Polym. Sci.*, **102** (2006) 3664-3672.
135. R. Ribeiro, S. Banda, Z. Ounaies, H. Ucisik, M. Usta, H. Liang, "A tribological and biomimetic study of PI-CNT composites for cartilage replacement" *J. Mater. Sci.*, **47** (2012) 649-658.
136. M. Nadler, J. Werner, T. Mahrholz, U. Riedel, W. Hufenbach, "Effect of CNT surface functionalisation on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy-composites" *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* **40** (2009) 932-937.
137. B. Fiedler, F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, M.C.M. Nolte, K. Schulte, "Fundamental aspects of nano-reinforced composites", *Compos. Sci. Technol.* **66** (2006) 3115-3125.
138. K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, M. Claes, G. Dupin, P. Krawczak, "Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbatch route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition", *Express Polym. Lett.* **2** (2008) 735-745.
139. G. Mie, "Contribution to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions" *Ann. Phys.* **25** (1908) 377-445.

140. P. Mulvaney, "Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles", *Langmuir* **12** (1996) 788-800.
141. C.F. Bohren, D.R. Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles", New York, Wiley (1998) 275.
142. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, A. Fojtik, "Silver atoms and clusters in aqueous solution: Absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag ions", *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 4589-4594.
143. A.S. Grijalva, R.H. Urbina, J.F.R. Silva, M.A. Borja, F.F.C. Barraza, A.P. Amatillas, "Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol", *Phys. E.* **27** (2005) 104-112.
144. R. Khordad, M.R. Vakili, A.R. Bijanzadeh, "Investigation of size distribution of silver nanoparticles", *Superlatt. Microstruc.* **51** (2012) 223-231.
145. G.Y. Liu, C. Liu, L. Chen, Z. Zhang, "Adsorption of cations onto the surfaces of silver nanoparticles", *J. Colloid Interf. Sci.* **257** (2003) 188-194.
146. F.H. Abd El-kader a, N.A. Hakeem, I.S. Elashmawi, A.A. Menazea, "Synthesis and characterization of PVK/AgNPs nanocomposites prepared by laser ablation", *Spectrochim. Acta A* **138** (2015) 331-339.
147. A. Hebeish, M.K. El-Bisi, A. El-Shafei, "Green synthesis of silver nanoparticles and their application to cottonfabrics" *Int. J. Biol. Macromol.* **72** (2015) 1384-1390.
148. F. Hajiesmaeilbaigi, A. Mohammadalipour, J. Sabbaghzadeh, S. Hoseinkhani, H.R. Fallah, "Preparation of silver nanoparticles by laser ablation and fragmentation in pure water" *Laser Phys. Lett.* **3(5)** (2006) 252-256.
149. S. Lazarević, "Proučavanje uticaja različitih postupaka modifikacije na fizičko-hemijske karakteristike i sorpciona svojstva sepiolita", Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2012.
150. N. Aihara, K. Torigoe, K. Esumi, "Preparation and Characterization of Gold and Silver Nanoparticles in Layered Laponite Suspensions" *Langmuir*, **14(17)** (1998) 4945-4949.

151. J. Liu, J. B. Lee, D. H. Kim, Y. Kim, "Preparation of high concentration of silver colloidal nanoparticles in layered laponite sol " *Colloids Surf. A*, **302** (2007) 276-279.
152. F.K. Liu, Y.C. Hsu, M.H. Tsai, T.C. Chu, "Using  $\gamma$ -irradiation to synthesize Ag nanoparticles" *Mater. Lett.*, **61** (2007) 2402-2405.
153. A. Mo, J. Liao, W. Xu, S. Xian, Y. Li, S. Bai, "Preparation and antibacterial effect of silver-hydroxyapatite/titania nanocomposite thin film on titanium" *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 435–438.
154. Q. Chang, H. He, Z. Ma, "Efficient disinfection of Escherichia coli in water by silver loaded alumina" *J. Inorg. Biochem.* **102** (2008) 1736–1742.
155. J.S. Kim, E. Kuk, K.N. Yu, J.H. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, S.H. Kim, Y.K. Park, Y.H. Park, C.Y. Hwang, Y.K. Kim, Y.S. Lee, D.H. Jeong, M.H. Cho, "Antimicrobial effects of silver nanoparticles", *Nanomedicine* **3** (2007) 95–101.
156. S. Shrivastava, T. Bera, A. Roy, G. Singh, P. Ramachandrarao, D. Dash, "Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles" *Nanotechnology* **18** (2007) 225103.
157. W.K. Son, J.H. Youk, T.S. Lee, W.H. Park, "Preparation of antimicrobial ultrafine cellulose acetate fibers with silver nanoparticles" *Macromol. Rapid Commun.* **25** (2004) 1632–1637.
158. M. Kostić, N. Radić, B. M. Obradović, S. Dimitrijević, M. M. Kuraica, P. Škundrić, "Silver-loaded cotton/polyester fabric modified by dielectric barrier discharge treatment", *Plasma Process. Polym.* **5** (2008) 58–67.
159. M. Radetić, V. Ilić, V. Vodnik, S. Dimitrijević, P. Jovančić, Z. Šaponjić, J. M. Nedeljković, "Antibacterial effect of silver nanoparticles deposited on corona-treated polyester and polyamide fabrics", *Polym. Adv. Technol.* **19** (2008) 1816–1821.

## **Biografija autora**

Ivona Janković-Častvan je rođena 11.9.1971. godine u Jagodini gde je završila osnovnu i srednju školu. Školske 1990/91 upisala je Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, smer Neorganska hemijska tehnologija . Na ovom smeru je diplomirala 2001. godine sa temom “Dobijanje kompozitnih materijala na bazi kalcijum-hidroksiapatita” pod mentorstvom dr Đorđa Janačkovića .

Školske 2002/03 je upisala poslediplomske studije na Tehničkom fakultetu u Čačku, smer Savremeni materijali. Magistarsku tezu pod nazivom “Proučavanje formiranja kordijerita iz gelova sintetisanih nehidrolitičkim sol-gel postupkom”, rađenu pod mentorstvom prof. dr Branke Jordović, odbranila je 2008. godine. Eksperimentalni deo teze je odrađen na Katedri za neorgansku hemijsku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu.

Od 2002. angažovana je kao istraživač-pripravnik na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na katedri za NHT, zatim kao istraživač saradnik, a trenutno kao stručni savetnik.

Ivona Janković-Častvan je do sada učestvovala u istraživanjima u okviru osam domaćih i dva međunarodna naučno-istraživačka projekta. Do sada je objavila 13 radova u vrhunskim vodećim časopisima međunarodnog značaja (M21), 2 rada u časopisima vodećeg međunarodnog značaja (M22), 10 radova u časopisima međunarodnog značaja (M23), 1 rad u časopisu nacionalnog značaja, 4 rada saopštena na skupu međunarodnog značaja štampanih u celini, 10 radova saopštenih na skupovima međunarodnog značaja štampanih u izvodu, 15 radova saopštenih na skupu nacionalnog značaja štampana u celini, 12 radova saopštenih na skupu nacionalnog značaja štampana u izvodu. Učestvovala je u realizaciji 13 elaborata i studija.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а Мр Ивона Јанковић Частван  
Број индекса или пријаве докторске дисертације \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

СВОЈСТВА НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРИЈАЛА НА БАЗИ СЕЛИСЛИТА И ПРИМЕНА У ИМАЈСТРИЈИ ПАПИРА

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена докторска 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/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 05. 09. 2016

Ивона Частван

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторске дисертације

Име и презиме аутора Мр Ивона Јанковић Частван

Број индекса или пријаве докторске дисертације \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов докторске дисертације СВОЈСТВА НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРИЈАЛА НАБАЗА СЕРИЦИОЛА И ПРИМЕНА У ИНДУСТРИЈИ

Ментор Проф. др Горђе Јанковић  
ПАЦИРА

Потписани/а Мр Ивона Јанковић Частван

Изјављујем да је штампана верзија моје докторске дисертације 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, 05.09.2016.

Ивона Частван

Прилог 3.

### Изјава о коришћењу

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

СВОЈСТВА НАНОСТРУКТУРНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРИЈАЛА  
НА БАЗИ СЕРИСИЛИТА И ПРИМЕНА У ИЦД УСТРОЈЧ ПАПИРА

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 крају).

Потпис докторанда

У Београду, 05. 09. 2016.

Јанка Милевић