

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Предраг М. Милановић

**ДОБИЈАЊЕ
НАНО-АЛУМИНИЈУМ-ОКСИДНИХ
ВЛАКАНА ЗА УКЛАЊАЊЕ АЗО БОЈА
ИЗ ВОДЕНИХ РАСТВОРА**

Докторска дисертација

Београд, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Predrag M. Milanović

**PREPARATION OF
ALUMINA NANOFIBERS FOR REMOVAL
AZO COLORS FROM
AQUEOUS SOLUTIONS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018.

МЕНТОРИ:

Проф. др Радмила Јанчић Хајнеман, редован професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Проф. др Александар Којовић, ванредан професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

Проф. др Весна Радојевић, редован професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Марија Вуксановић, научни сарадник
Иновациони центар Технолошко-металуршког факултета

Проф. др Душан Мијин, редован професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Потпис докторанда:

Датум одбране:

Захвалност

Докторска дисертација је рађена на Катедри за конструкционе материјале Технолошко-металуршког факултета у Београду, под руководством др Радмиле Јанчић - Хајнеман, редовног професора Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, и др Александара Којовића, ванредног професора Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.

Желео бих да се захвалим менторима др Радмили Јанчић - Хајнеман и др Александру Којовићу на указаној помоћи и подршци приликом израде ове докторске дисертације.

Ментору др Радмили Јанчић – Хајнеман, са којом сам започео свој научни рад током израде дипломског рада на основним студијама, а потом истраживања, на своје велико задовољство, успешно наставио у оквиру ове докторске дисертације, посебно се захваљујем, што ми је пружила прилику да се бавим научним радом, и имала пуно поверења у мене, све време током рада на докторској дисертацији.

Искрену захвалност дугујем др Марији Вуксановић, научном сараднику у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, без чије би свесрдне помоћи рад на овој теми био много тежи.

Захваљујем се и члановима комисије: редовном професору др Душану Мијину и редовном професору др Весни Радојевић, са Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, на пруженој помоћи и сугестијама током експерименталног рада и писања докторске дисертације.

Искрено се захваљујем својим родитељима Милану и Гордани, као и породици Праскало, на несебичној подршци и сваком виду помоћи током рада на докторској дисертацији. Посебно се захваљујем својој супрузи Јовани, на подршци, помоћи и разумевању током израде ове докторске дисертације, коју посвећујем нашим ћеркама, Софији и Наталији.

Предраг Милановић

Извод

Алуминијум-оксид има добра механичка и хемијска својства. Нановлакна, која имају структуру α – алуминијум-оксида, коришћена су као ојачање за металне, полимерне и керамичко матричне композите. У овом истраживању направљене су три серије нановлакна.

Нано влакана алуминијум-оксида припремљена су коришћењем прекурсора добијеног од алуминијум-хидроксид-хлорида, поливинил алкохола и воде коришћењем методе електропоређења. Масени однос коришћеног алуминијум-хидроксид-хлорида и полимера је 5/1. Припремљене су три серије нановлакна. Прва серија је добијена од 10% воденог раствора алуминијум-хидроксид-хлорида и поли винил алкохола са међусобним односом масе од 5:1. Друге две серије направљене су уз додатак од 1 мас. % $MgCl_2$ или 1 мас. % $FeCl_3$ у односу на садржај алуминијум-хидроксид-хлорида. Влакна су термички третирана на 1100 °C.

Нано влакна добијена електропоређењем су карактерисана ТГА/ДТА, XRD и СЕМЕП методама. Доказано је да додавање $FeCl_3$ снижава температуру појаве корунд структуре, док додавање $MgCl_2$ резултује формирањем мешовитих оксида који олакшавају процес синтеровања. Термичка обрада ових влакана је вршена на 700 и 900 °C.

Честице алуминијум-оксида са додатком гвожђа су припремљене сол-гел методом и испитане су њихове карактеристике у за адсорпцију боје *Reactive orange 16*. Промена концентрације је праћена коришћењем UV–vis спектрофотометра. Током израде дисертације анализирани су ефекти почетне концентрације боје *Reactive orange 16*, количине адсорбента и рН раствора на ефикасност обезбојења раствора. Ефикасност уклањања боје *Reactive orange 16* коришћењем алуминијум-оксидних честица са додатком гвожђа је износила преко 98% у временском периоду од 20 min при рН=3. Експериментални подаци су дали боље поклапање са Ленгмировом него са Фројдлиховом изотермом. Адсорпциона кинетика је добро описана моделом псеудо првог реда.

Кључне речи: керамичка влакна, електропоређење, адсорпција, *Reactive Orange 16*

Abstract

It is well known that alumina possesses good mechanical and chemical properties. Alumina nanofibers are very suitable materials for use as reinforcement in a great variety of high performance composite materials as well adsorbents for wide range of substances.

Nanosized alumina fibers were prepared from the aluminum chloride hydroxide/poly (vinyl alcohol)/water precursor using the electrospinning technique. The mass ratio of aluminum chloride hydroxide/polymer was 5/1. Three series of nanofibers were prepared. The first series was made from 10% water solution of the aluminium chloride hydroxide/poly vinyl alcohol with a mass ratio of 5:1. The other two series were made with addition of 1 wt. % of $MgCl_2$ or 1 wt. % of $FeCl_3$ regarding the aluminium chloride hydroxide content. The fibers were calcinated at 1100 °C.

Nanofibers were prepared using the electrospinning technique and they were characterized by the TGA/DTA, XRD and FESEM methods. It was proven that addition of $FeCl_3$ into the initial spinning solution lowers the temperature for the corundum structure formation while the addition of $MgCl_2$ results if the formation of mixed oxides that eases the sintering process. The were calcinated at 700 and 900 °C.

Ferric oxide doped alumina particles were prepared *via* the sol-gel method and their performance as Reactive orange 16 adsorbent was evaluated. The concentrations of the Reactive orange 16 were monitored using a UV-vis spectrophotometer. The effect of Reactive orange 16 concentrations, adsorbent quantity and pH on the solution decolorization efficiency was analyzed. The efficiency of the Reactive orange 16 removal using ferric oxide alumina doped exceeded 98% in 20 min at pH=3. The experimental data were fitted to the Langmuir equation better than to the Freundlich one. The pseudo-first-order model fits well with the experimental data for adsorption kinetics.

Keywords: Ceramic fibers, electrospining, adsorption, Reactive Orange 16

Садржај

1. Увод	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	5
2.1. Структура и својства алуминијум-оксида (Al_2O_3).....	5
2.1.1. Алуминијум(III)-оксид.....	5
2.1.1.1. Структура и својства оксида алуминијума	6
2.1.1.1.1. α - Al_2O_3	6
2.1.1.1.2. γ - Al_2O_3	8
2.1.1.1.3. η - Al_2O_3	10
2.1.1.1.4. χ - Al_2O_3	11
2.1.1.1.5. δ - Al_2O_3	11
2.1.1.1.6. κ - Al_2O_3	11
2.1.1.2. Фазне трансформације.....	12
2.2. Структура и својства гвожђе и алуминијум-оксида.....	15
2.2.1. Структура Fe_2O_3	15
2.2.2. Термодинамика система Fe_2O_3 - Al_2O_3	17
2.2.3. Растворљивост Fe_2O_3 у Al_2O_3	17
2.3. Керамичка влакна	18
2.3.1. Својства керамичких влакана.....	20
2.3.2. Добијање керамичких влакана	20
2.3.2.1. Основни процеси који прате синтеровање керамичких влакана	21
2.3.3. Примена керамичких влакана	22
2.4. Добијање алуминијум-оксидних влакана.....	22
2.4.1. Добијање микро алуминијум-оксидних влакана	22

2.4.1.1.	Сол-гел техника за добијање керамичких влакана	22
2.4.2.	Добијање материјала наноструктурног типа	23
2.4.2.1.	Добијање нановлакна	25
2.4.3.	Електропоређење	26
2.4.3.1.	Процес електропоређења	26
2.4.3.2.	Параметри процеса електропоређења	29
2.4.3.2.1.	Параметри раствора	31
2.4.3.2.2.	Параметри процеса	32
2.4.3.2.3.	Амбијентални параметри	33
2.4.3.3.	Добијање алуминијум-оксидних влакана електропоређењем	34
2.5.	Текстилне боје	35
2.5.1.	Структура и класификација боја	35
2.5.2.	Азо боје	36
2.5.3.	Синтетичка боја <i>C.I. Reactive Orange 16</i>	37
2.6.	Неопходност уклањања азо боја	37
2.6.1.	Методе уклањања боја из отпадних вода	38
2.6.1.1.	Физичке методе уклањања боја	39
2.6.1.1.1.	Адсорпција	39
2.6.1.2.	Биолошке методе	40
2.6.1.3.	Хемијске методе	41
2.6.2.	Унапређени процеси оксидације	41
2.6.2.1.	Фентон реакција	42
2.7.	Методе карактеризације	45
2.7.1.	Скенирајућа електронска микроскопија	45
2.7.2.	Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (<i>FTIR</i>)	

2.7.3.	Рентгенска дифракција.....	49
2.7.4.	Термогравиметријска анализа (ТГА) и диференцијална термална анализа (ДТА).....	50
2.7.5.	Фотоспектрометар	51
2.7.5.1.	Ефикасност деколаризације	52
2.7.5.2.	Адсорпциони кинетички модел	52
2.7.5.3.	Анализе равнотежног стања.....	53
2.7.6.	Ласерска дифрактометрија	54
3.	Експериментални део.....	56
3.1.	Материјал	57
3.2.	Добијање нано-алуминијум-оксидних влакана	57
3.2.1.	Добијање нано алуминијум-оксидних влакна електропоређењем	57
3.2.2.	Добијање нано алуминијум-оксидних влакна са додатком Fe ₂ O ₃ и MgCl ₂ електропоређењем	59
3.2.3.	Добијање алуминијум-оксидних честица сол-гел техником.....	60
3.3.	Уклањање азо боја из водених раствора	60
3.3.1.	Адсорпција	60
3.3.1.1.	Опис експеримента обезбојавања.....	61
3.3.2.	Фентон реакција.....	61
3.3.3.	Анализа спектрограма.....	62
3.4.	Карактеризација влакана и честица	64
3.4.1.	Скенирајућа електронска микроскопија	64
3.4.1.1.	Анализа слике	64
3.4.2.	Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (FTIR)	64
3.4.3.	Рентгенска дифракција.....	65

3.4.4.	Термогравиметријска анализа (ТГА) и диференцијална термална анализа (ДТА).....	65
3.4.5.	Фотоспектрометар.....	65
3.4.6.	Ласерска дифрактометрија.....	65
4.	Резултати и дискусија.....	66
4.1.	Карактеризација влакана и честица.....	66
4.1.1.	Рентгенска дифракција.....	66
4.1.1.1.	XRD влакана добијених електропредењем.....	66
4.1.1.2.	XRD влакана добијених електропредењем са додатком FeCl ₃ ...	68
4.1.1.3.	XRD влакана добијених електропредењем са додатком MgCl ₂ .	69
4.1.1.4.	XRD честица добијених сол-гел методом.....	70
4.1.2.	ТГА и ДТА.....	72
4.1.3.	SEM.....	74
4.1.3.1.	SEM влакана добијених електропредењем.....	74
4.1.3.2.	SEM влакана добијених електропредењем са додатком MgCl ₂ и FeCl ₃	76
4.1.3.3.	SEM честица добијених сол-гел техником.....	78
4.1.4.	Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (FTIR)	79
4.2.	Уклањање <i>C.I. Reactive Orange 16</i>	80
4.2.1.	Карактеризација адсорпције.....	80
4.2.1.1.	Утицај количине адсорбента.....	80
4.2.1.2.	Утицај рН на адсорпцију боје RO16 из воденог раствора.....	81
4.2.1.3.	Утицај масе адсорбента на уклањање боје RO16.....	83
4.2.1.4.	Анализа адсорпционог механизма.....	83
4.2.1.5.	Моделовање кинетике адсорпције.....	84
4.2.2.	Разградња RO16 услед Фентон реакције.....	87

4.3.	Анализа доступне површине честица и влакана	88
4.3.1.	Припрема SEM слике.....	89
4.3.2.	Обрада SEM слике са честицама	90
4.3.3.	Статистичка обрада података добијених анализом слике.....	92
4.3.4.	Анализа дистрибуције величине честица одређена методом ласерске дифрактометрије.....	93
4.3.5.	Анализа односа масе и површине	95
5.	Закључак	97
6.	Прилог А	99
6.1.	Анализа SEM слике честица добијених сол-гел техником.....	100
6.2.	Калибрација.....	101
6.3.	Обрада SEM слике са честицама	102
6.4.	Приказ статистичке обраде SEM слике са честицама	105
6.5.	Приказ резултатат статистичке обраде влакана уз помоћ програма Image Pro Plus	108
6.6.	Анализа односа масе и површине честица.....	109
6.7.	Анализа односа масе и површине влакана.....	110
7.	Литература	112

Преглед слика

Слика 1 Шематски приказ: а) структуре корунда у α - Al_2O_3 , б) поглед одозго на структуру и с) октохедрална структура α - Al_2O_3 [10].....	7
Слика 2 Шематски приказ структуре α -алуминијум-оксида [10].....	7
Слика 3 Кубна спинел структура гама фазе (O^{2-} јони-црвени, плаве сфере - тетраедарски координиран Al^{3+} јон, зелене сфере октаедарски координиран Al^{3+} јон) [13].....	8
Слика 4 Шематски приказ прва два слоја у структури γ -алуминијум-оксида (беле сфере су густо паковани јони кисеоника, црне и сиве сфере- октаедарски и тетраедарски координирани Al^{3+} јони, респективно) [7].....	9
Слика 5 Различити предложени модели јединичних ћелија γ -фазе [13].....	10
Слика 6 Шематски приказ структура: а) γ -алуминијум-оксида, б) η -алуминијум оксида (јони алуминијума су сиви, кисеоника црни, а водоника бели) [4]	11
Слика 7 Шематски приказ прва два слоја κ - Al_2O_3 (октаедарски Al јони су црни, а тетраедарски Al јони су сиви) [7].....	12
Слика 8 Шема АН и АОН фазних трансформација [22].....	13
Слика 9 Шематски приказ температурних интервала стабилности појединих фаза алуминијум-оксида [7]	14
Слика 10 Структура гвожђе(III)-оксида Fe_2O_3 [23].....	16
Слика 11 СЕМ слике гвожђе(III)-оксида (Fe_2O_3) и алуминијум-оксида (Al_2O_3) [24].	16
Слика 12 Псеудобинарни фазни дијаграм Fe_2O_3 - Al_2O_3 у ваздуху. Легенда: S = Спинел, L = течност, C = корунд, и H = хематит [25].....	17
Слика 13 Део фазног дијаграма за Al_2O_3 - Fe_2O_3 систем [26].....	18
Слика 14 Методе синтезе наноструктурних материјала [37]	24
Слика 15 Шематски приказ процеса електропоређења [49]	27
Слика 16 а) Хоризонтални уређај за електропоређење б) Вертикални уређај за електропоређење в) електропоређење са ротирајућим колектором [45].....	28
Слика 17 Шематски приказ процеса електропоређења [52]	29
Слика 18 Параметри који утичу на процес електропоређења [53].....	30
Слика 19 Структура органске боје [69]	35
Слика 20 Пример азо групе у азо боји.....	36

Слика 21 Структурна формула боје C.I. Reactive Orange 16 [71]	37
Слика 22. СЕМ-скенирајући електронски микроскоп [111]	46
Слика 23 Шематски приказ рада FTIR [114]	48
Слика 24 Приказ појав који се јављају приликом осветљења током осветљавања честица [123]	54
Слика 25 Шематски приказ уређаја за ласерску дифрактометрију [123]	55
Слика 26 Апаратура за електропоређење.....	58
Слика 27 Заблежени спектрограми у временском низу од 0-45 минута.....	62
Слика 28 Пример графика добијеног из програма за аутоматизацију анализе резултате великог броја спектрограма	63
Слика 29 XRD алуминијум-оксидних нановлакна калцинисаних на 1100 °С.....	67
Слика 30 XRD електропреденог влакна без додатака после термичке обраде на 800 °С и 900 °С	68
Слика 31 XRD електропреденог влакна са додатком FeCl ₃ после термичке обраде на 800 °С и 900 °С.....	69
Слика 32 XRD електропредених влакна са додатком MgCl ₂ после термичке обраде на 800 °С и 900 °С.....	70
Слика 33 XRD честица после третмана на 700 и 900 °С узорци без додатка FeCl ₃	71
Слика 34 XRD честица после третмана на 700 и 900 °С са додатком FeCl ₃	71
Слика 35 Приказ термогравиметријске анализе материјала сирових влакана и паралелни приказ диференцијалне термичке анализе материјала.....	73
Слика 36 ТГА и ДТА криве електропредених влакана добијених а) чистих алуминијум оксидних влакана, б) алуминијум оксидних влакана са додатком MgCl ₂ , в) алуминијум оксидних влакана са додатком FeCl ₃	74
Слика 37 Скенинг електронски микроснимци узорака а) сирове влакна, б) термички обрађена влакна и одговарајуће расподеле вредности пречника влакана в) расподела пречника за сирове влакна и г) расподела пречника за термички обрађена влакна.....	75
Слика 38 СЕМ фотографије керамичких влакана добијених електропоређењем и дистрибуција пречника влакана: а) PVA + Al ₂ (OH) ₅ Cl · 2,5 H ₂ O, б) PVA + Al ₂ (OH) ₅ Cl · 2,5 H ₂ O + MgCl ₂ , в) PVA + Al ₂ (OH) ₅ Cl · 2,5 H ₂ O + FeCl ₃	77

Слика 39 а) СЕМ фотографије алуминијум- оксидних честица добијених сол-гел техником и б) дистрибуција пречника честица	79
Слика 40 Поређење FTIR спектра алуминијум оксида при различитим температурама обраде: а) алуминијум оксидне честице, б) алуминијум оксидне честица са додатком гвожђа	80
Слика 41 Ефикасност обезбојавања (150 mg честица, рН 6,5, запремина 100 ml и концентрација 30 mg/L RO16).....	81
Слика 42 Утицај рН на ефикасност уклањања боје RO16 (100 mg честица, запремина 100 mL и концентрација 30 mg/L RO16)	82
Слика 43 Утицај масе адсорбента на уклањање боје RO16 (рН 3, запремина 200 ml и концентрација 30 mg/L RO16).....	83
Слика 44 Ефекат почетне концентрације RO16 боје на адсорпцију (рН 6,5, запремина 100 ml, 100 mg честица)	84
Слика 45 Резултати фитовања података о кинетици адсорпције у складу са једначинама псеудо првог и пресудо другог реда (рН 3, 100 mg честица, запремина 100 ml и концентрација 30 mg/L RO16)	85
Слика 46 Обезбојавање раствора са дефинисаним рН и додатком H ₂ O ₂ а) 10 mg честица, б) 100 mg честица.....	88
Слика 47 СЕМ слика над којом је извршена анализа	89
Слика 48 Приказ одређивања граничне вредности осветљености пиксела.....	90
Слика 49 Резултат раздвајања преклопљених честица.....	91
Слика 50 Приказ издвојених честица	92
Слика 51 а) Хистограм расподеле броја еквивалентних пречника б) Нормализовани хистограм броја еквивалентних пречника	93
Слика 52 Расподела величина честица	94

Преглед табела

Табела 1 Статистички параметри расподеле пречника сирових и термички третираних влакана алуминијум-оксида добијених електропредењем	76
Табела 2 Статистички параметри расподеле пречника влакана из другог сета експеримената.....	78
Табела 3 Израчунати коефицијенти за изотермну адсорпцију боје RO16.....	84
Табела 4 Фитовање параметара адсорпције RO16 према једначини псеудо првог и прсеудо другог модела	86

1. Увод

У последњих неколико деценија све је актуелнија примена наноструктурних материјала због њихових „нових“ физичких и хемијских својстава, у поређењу са „макро“ материјалима. Нано материјали и одговарајуће технике за њихово добијање имају свакодневну, врло значајну примену у физици, хемији и у другим областима. Врло често се за потребе решавања неког конкретног проблема дизајнирају материјали одређеног хемијског састава и начин његовог добијања сходно условима његове примене.

Азо боје имају широк спектар примене у многим областима индустрије као средства за бојење, услед низа позитивних својстава, као што су постојаност, отпорност на дејство светлости и разградњу самих боја. Од свих класа боја, које се користе, азо боје чине око 70 %, док је њихова примена најмасовнија у текстилној индустрији. Истовремено, азо боје представљају значајну групу загађујућих материја које могу да доведу до озбиљног загађења животне средине као и да утичу на здравље људи. Њихова токсичност и могућа канцерогена природа, представљају озбиљну опасност за живи свет. Због тога се константно развијају нове методе и материјали за уклањање ових загађујућих материја из животне средине.

У оквиру овог истраживања, као задатак постављено је уклањање азо боја из водених раствора, што је чест захтев у ситуацијама када се ове боје користе у индустрији. Алуминијум-оксид је добар сорбент и могуће га је користити за уклањање ових боја из раствора. Оптимизација процеса добијања алуминијум оксидних влакана, како би се добио сорбент одговарајућих својстава, представља тему овог истраживања.

Електропредење је једна од метода добијања врло финих влакана и омогућава производњу материјала у чијој су структури влакна нано пречника. Број публикација везаних за електропредење је увећан у претходних десетак година и тај метод постаје широко коришћен, због могућности контроле пречника влакана подешавањем услова извођења електропредења, као и могућности добијања влакана од разноврсних материјала. Због тога је овај метод изабран за припрему прекурсора керамичких алуминијум-оксидних влакана.

Термичком обрадом добијених влакана добијају се хидроксиди и оксиди алуминијума који имају различита механичка и сорпциона својства. Термичка обрада одређује која ће кристална структура настати и у зависности од хемијске природе површине могу се разликовати својства добијеног материјала. Када се термички обрађују влакна добијена електропоређењем на температурама од 1100 °C добија се структура α алуминијум-оксида. Допирањем састава алуминијум - оксида оксидом гвожђа температура овог прелаза се смањује. Са друге стране, додавање оксида гвожђа у структуру алуминијум-оксида мења сорпциона својства добијених влакана, чију промену треба пратити током уклањања азо боја из водених раствора.

Алуминијум-оксид има неколико кристалних облика, а облик корунда је један од најпожељнијих облика за ојачање композитних материјала због својих механичких својстава. Корунд је хемијски стабилан. Иако је алуминијум-оксид у облику корунда један од врло важних керамичких материјала због својих механичких својстава, његове адсорпционе карактеристике нису изражене. Са друге стране γ алуминијум-оксид поседује релативно добру хемијску стабилност и пожељну микроструктуру за коришћење у адсорбенсима.

Прекурсорска влакна могу се добити на неколико начина, коришћењем неколико различитих прекурсорских материјала, као што су алкоксиди, раствори соли или раствори полимера.

Третман отпадних, обојених вода представља значајан процес у заштити човека и очувању животне средине. Главне индустрије у којима настају обојене отпадне воде су текстилна индустрија и индустрија производње боја.

Највећу и најзаступљенију класу комерцијалних боја представљају азо боје. Азо боје поседују велику стабилност под утицајем сунчеве светлости, отпорне су на дејство микроба и при излагању повишеним температурама, што их чини тешко разградивим и проблематичним за уклањање приликом пречишћавања отпадних вода. Због своје постојаности и стабилности, боје могу опстати у води деценијама, уколико се те воде не подвргну пречишћавању.

Током последње деценије, истраживања на пољу хемијског третмана воде усмерена су у правцу развоја и оптимизације великог броја оксидационих процеса, познатих

под заједничком називом унапређени процеси оксидације (енгл. *advanced oxidation processes – AOPs*). *AOPs* су веома ефикасне и релативно нове методе оксидације/деградације многих органских и неорганских материја [1, 2]. Основна карактеристика метода које припадају групи унапређених процеса оксидације је генерисање хидроксил-радикала ($\cdot\text{OH}$), који могу брзо и неселективно да оксидују органске молекуле до нетоксичних продуката.

Посебан тип унапређених процеса оксидације су фотокаталитичке реакције. Ове реакције се иницирају дејством светлости и у присуству супстанци које се називају фотокатализатори. Показало се да катализатори на бази гвожђе(III)-оксида имају одлична фотокаталитичка својства. Због сличности структуре алуминијум и гвожђе оксида, могуће је направити мешовите оксиде коришћењем сол-гел поступка, као и електропредењем [3].

У оквиру ове докторске дисертације, као полазни материјали за синтезу катализатора коришћене су соли алуминијум-хидроксид-хлорид и гвожђе(III)-хлорид, а њиховом термичком обрадом добијен је прах, чији хемијски састав чине оксиди алуминијума и гвожђа. Каталитичка својства катализатора испитана су у реакцији фотодеградације синтетске боје *C.I. Reactive Orange 16* водоник-пероксидом помоћу сунчеве светлости.

Циљ истраживања у оквиру ове докторске дисертације је добијање нано-алуминијум-оксидних влакана погодних за уклањање азо боја из водених раствора. Поменути циљ постигнут је одређивањем оптималног начина припреме воденог раствора полимера и алуминијум-хидроксид-хлорида погодног за употребу приликом електропредења. После припреме електропредених влакана, вршена је њихова термичка обрада, испитиван је утицај додатка Fe_2O_3 и MgCl_2 у раствор за електропредење на структуру термички обрађених влакана. Тако добијена влакна поређена су са честицама добијеним сол-гел методом из истог раствора, као и сама електропредена влакна. Потом је вршена анализа њиховог могућег коришћења за уклањање азо боја из воденог раствора. У том циљу одређиван је утицај морфолошких и хемијских својстава сорбента на процес уклањања азо боја из воденог раствора. Утврђен је и математички модел процеса уклањања боје.

Додатно, испитан је утицај везаног Fe на могућност започињања и одвијања Фентон реакције.

У изради ове тезе коришћене су следеће методе карактеризације: Скенирајућа електронска микроскопија, Рентгенска дифракција, Термогравиметријска анализа (ТГА), Диференцијална термална анализа (ДТА), UV-vis спектрофотометрија.

2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

2.1. СТРУКТУРА И СВОЈСТВА АЛУМИНИЈУМ-ОКСИДА (Al_2O_3)

Алуминијум-оксид (Al_2O_3) има више кристалних облика. Према неким ауторима постоји осам кристалних облика алуминијум-оксида, две фазе гама, две фазе капа, сигма, ета, делта, тета и најстабилнија алфа фаза. Све ове фазе, осим $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ стабилне су у различитим температурним интервалима. За разлику од $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ чију структуру чине хексагонално густо паковани јони кисеоника са јонима Al^{3+} који су распоређени у $2/3$ октаедарских места, у прелазне фазе алуминијум-оксида (*eng. transitional aluminas*) спада група оксида алуминијума као што су γ , η , χ , κ , δ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поред тога што се по структури разликују у односу на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ове фазе настају на нижим температурама у процесу дехидроксилације хидроксида и оксихидроксида алуминијума. Дефектна структура ових фаза, слабо изражена кристаличност као и постојање сличности њихових кристалних структура, отежавају њихову идентификацију [4, 5].

2.1.1. Алуминијум(III)-оксид

Алуминијум-оксид је неорганско хемијско једињење алуминијума које се јавља у више модификација. Под појмом алуминијум-оксида подразумевају се оксиди алуминијума хемијске формуле Al_2O_3 . Често се у литератури, као последица непостојања стандардне међународне номенклатуре, под појмом алуминијум-оксида подразумевају и оксихидроксидне и хидрооксидне фазе алуминијума.

Алуминијум-оксид, Al_2O_3 , се првенствено добија Бајеровим процесом (*eng. Bayer*) из 1889. године, а који је и данас најекономичнији поступак за синтезу алуминијум-оксида [6]. Утврђено је да постоји више тзв. прелазних фаза алуминијум-оксида које су стабилне при нормалним условима, и то су γ , η , χ , κ , δ , $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Прелазне фазе алуминијум-оксида настају као резултат неповратног прелаза из једне у другу фазу и то као последица повећања температуре [7]. Током загревања долази до промене у саставу хидроксида, постепено се уклања вода и долази до промене структуре кристала. На крају се добија $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8, 5]. Ова фаза је термодинамички

најстабилнија фаза оксида алуминијума и коначни је производ процеса калцинације у Бајеровом процесу [9]. Приликом термичке обраде долази до губитка масе који може износити од 15 до 34 мас. %. Кристали који се формирају у почетној фази задржавају свој облик тако да кристал који се добија на крају обраде може да има порозну структуру и веома велику специфичну површину. Последица овог ефекта је да су прелазне форме алуминијум-оксида веома површински активне, имају велике сорпционе капацитете, што их чини погодним у процесима адсорпције и хетерогене катализе.

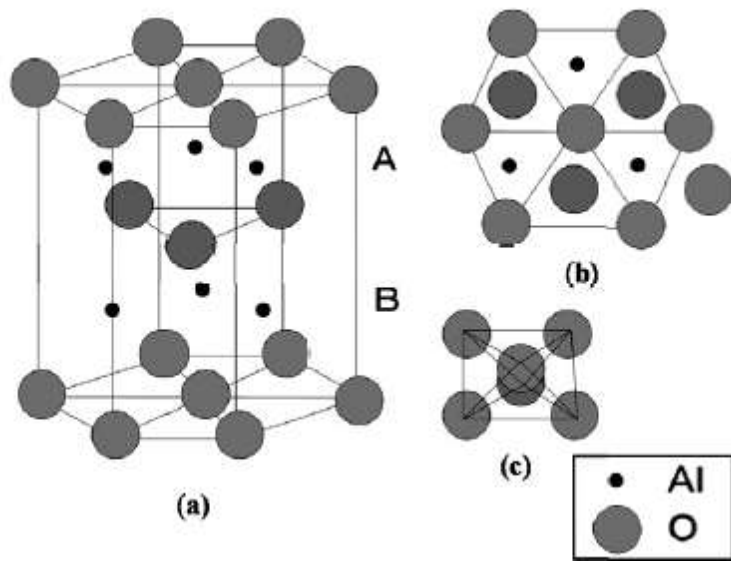
Добијање алуминијум-оксидних влакана нано величине је створило могућност за још већу употребу ових материјала. Како би се унапредила примена нано алуминијум-оксидних влакана као адсорбенса и као носача катализатора неопходно је добро разумети карактеристике ових материјала, пре свега у потребној структури прекурсора који се користи, као и условима накнадне термичке обраде којима се утиче на фазну трансформацију и финалну структуру прелазних фаза алуминијум-оксида [7].

2.1.1.1. Структура и својства оксида алуминијума

Разумевање појаве фазних трансформација и настанак појединих фаза оксида алуминијума није могуће без познавања њихових кристалних структура и међусобних разлика. Фазни прелази зависе, поред врсте кристалних структура, и од величина честица или кристалита, услова термичке обраде, као и додатка адитива. У овом поглављу ће бити приказане кристалне структуре најважнијих и најчешћих фаза алуминијум-оксида.

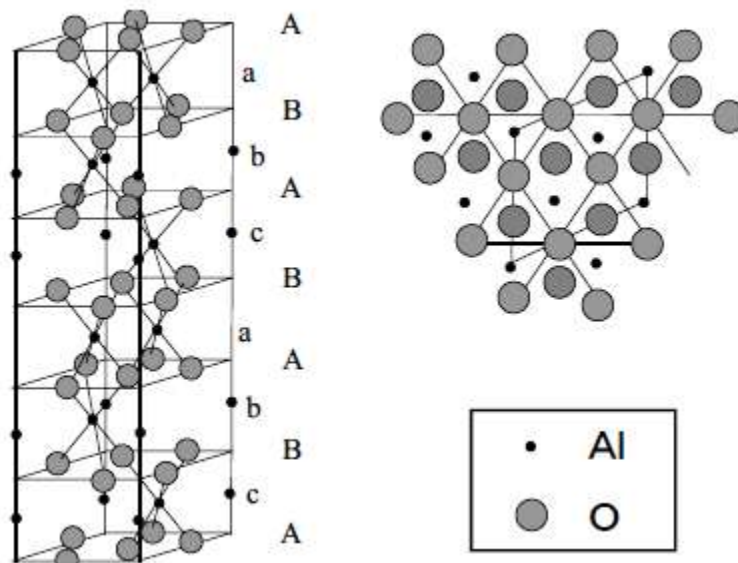
2.1.1.1.1. α -Al₂O₃

α -алуминијум-оксид (корунд) је једини стабилни оксид алуминијума. Одликује се великом тврдоћом (9 степени по Мосовој скали) што се објашњава хексагоналном кристалном структуром. Кристална решетка је формирана од слојева јона кисеоника и алуминијума и идеално се састоји од затвореног паковања (А и В равни) великих јона кисеоника (пречника 0,14 nm) постављених у односу на јоне алуминијума (пречника 0,053 nm) као што је приказано на Слици 1 [10].



Слика 1 Шематски приказ: а) структуре корунда у $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б) поглед одозго на структуру и с) октохедрална структура $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10]

Шематски приказ комплетне структуре α алуминијум-оксида приказан је на Слици 2.



Слика 2 Шематски приказ структуре α -алуминијум-оксида [10]

Веза коју они граде у кристалној решетки је јонска са вероватним уделом ковалентне што објашњава велику тврдоћу.

Једна од последица овакве решетке је и висока температура топљења (2040 °C), док је температура кључања 3300 °C. α -Al₂O₃ настаје услед калцинисања модификације гама (γ) на 1000 °C. Оваква структура је постојана на високим температурама и поседује добра механичка својства.

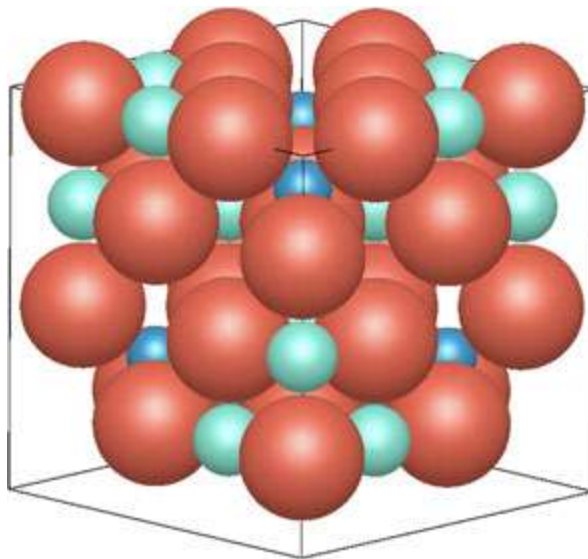
Алуминијум-оксид се у природи јавља као минерал корунд. Минерали који у својој кристалној решетки садржи примесе других метала су обојени, па тако јони хрома дају црвени боју (рубин), а гвожђа плаву (сафир).

Термодинамичка стабилност α -Al₂O₃ чини ову фазу погодном за коришћење у многим високотемпературним окружењима. Од осталих важних карактеристика α -Al₂O₃ су и хемијска инертност и висока чврстоћа. Модул еластичности и тврдоће су утврђени као ~440 и ~28 GPa, респективно [11].

2.1.1.1.2. γ -Al₂O₃

γ алуминијум-оксид је бели прах нерастворан у води а растворан у јаким киселинама.

Структура γ -Al₂O₃ фазе се најчешће представља као структура дефектног кубног спинела, опште формуле AB₂O₄, што је шематски приказано на Слици 3. Поред наведеног, структура се врло често објашњава и постојањем тетрагоналне дисторзије јединичне ћелије [12, 13].

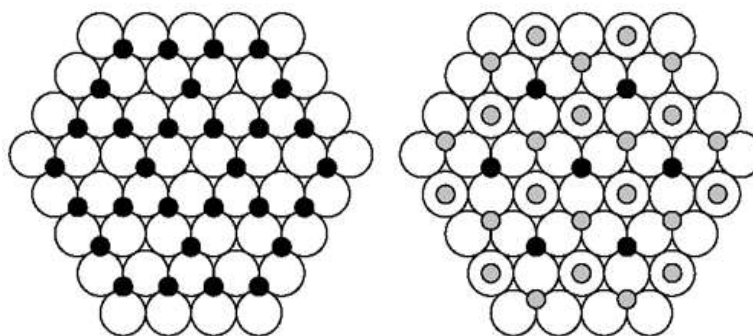


Слика 3 Кубна спинел структура гама фазе (O²⁻ јони-црвени, плаве сфере - тетраедарски координиран Al³⁺ јон, зелене сфере октаедарски координиран Al³⁺ јон) [13]

У зависности од прекурсора и методе добијања могуће је добити различите типове јединичних ћелија. Уколико се полази од аморфних прекурсора добијена решетка је кубни спинел [14], док ако се добија из бемита решетка γ - Al_2O_3 фазе може бити кубна, а може се формирати и тетрагонална дисторзија. Постоје објашњења где се структура γ - Al_2O_3 објашњава и као тетрагонална [15]. На Слици 3 приказана је кубна спинел структура где се Al^{3+} јони налазе у тетраедарским празнинама и у октаедарски координираним празнинама, док 32 кисеоникова јона образују ПЦК подрешетку.

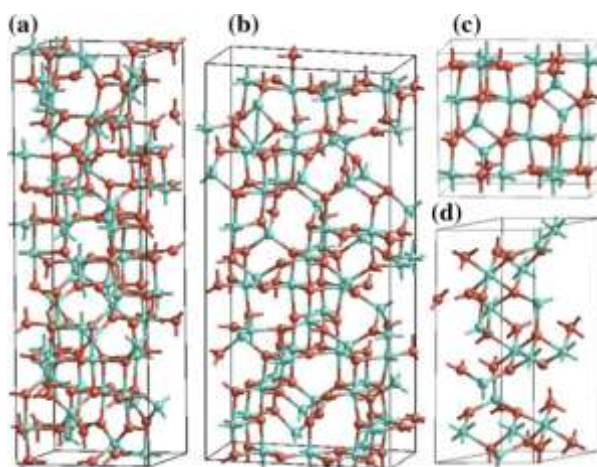
За структуру γ - Al_2O_3 је карактеристично да Al^{3+} јони заузимају $1/8$ тетраедарских и $1/2$ октаедарских празнина што у тетраедарској јединичној ћелији доводи до стварања интерстицијских положаја у којима се не налазе катјони. На Слици 3 је приказана јединична ћелија која садржи 4 примитивне ћелије Al_6O_8 . Одговарајући однос јона је остварен постојањем троструке примитивне ћелије ($\text{Al}_{18}\text{O}_{24}$) и постојањем две вакансије алуминијума. Математичким моделима је добијена описана структура јединичне ћелије која је састављена од укупно 40 атома ($\text{Al}_{16}\text{O}_{24}$), при чему у спинелној решетки постоје две две октаедарске Al^{3+} вакансије [7].

Кубна структура деформисаног спинела γ -фазе је састављена од густо пакованих слојева кисеоника поређаних као ABCABC, при којој јони кисеоника формирају површински центрирану кубну јединичну ћелију. На Слици 4 приказана су прва два слоја у структури γ -фазе [7].



Слика 4 Шематски приказ прва два слоја у структури γ -алуминијум-оксида (беле сфере су густо паковани јони кисеоника, црне и сиве сфере- октаедарски и тетраедарски координирани Al^{3+} јони, респективно) [7]

На Слици 5 приказани су различити предложени модели јединичних ћелија γ -фазе. Неслагања и разлике у погледу предложене структуре γ -фазе су резултат чињенице да још увек није добијен монокристал ове фазе који би се користио као стандард за структурну анализу.



Слика 5 Различити предложени модели јединичних ћелија γ -фазе [13]

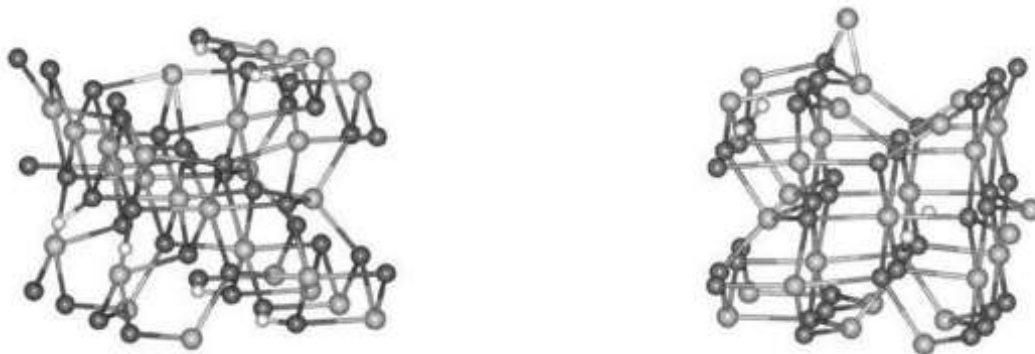
Услед ниске површинске енергије, односно велике површине, γ - Al_2O_3 се интензивно користи као носач катализатора [16]. Мала површинска енергија такође значи да је и површина γ фазе енергетски стабилна када је површина релативно велика у односу на запремину, нпр. код честица малих димензија [17]. Приликом примене на високим температурама проблем са коришћењем γ - Al_2O_3 је то што се трансформише у θ - Al_2O_3 на 700-800 °C [16].

2.1.1.1.3. η - Al_2O_3

Ета-алуминијум-оксид има кристалну структуру за коју се сматра да је кубна [18], типа деформисаног спинела. По структури η - Al_2O_3 је веома слична γ - Al_2O_3 и на основу дифрактограма врло их је тешко разликовати. γ -фаза не садржи хемијски везану воду, али пошто има велику специфичну површину може адсорбовати велику количину воде. Специфична површина једног грама η - Al_2O_3 може бити и до 2200 m^2 , док је густина ове фазе 3,63 g/cm^3 [18].

Сматра се да су фазе γ и η -алуминијум-оксида спинели и да су по структури врло блиски спинелу опште формуле AB_2O_4 [19]. На Слици 6 а) и б) шематски су

приказане структуре γ - и η - алуминијум-оксида. Током загревања алуминијум-оксида присуство катјонских вакансија у овим фазама омогућава дифузију јона алуминијума при фазним трансформацијама [7].



Слика 6 Шематски приказ структура: а) γ -алуминијум-оксида, б) η -алуминијум оксида (јони алуминијума су сиви, кисеоника црни, а водоника бели) [4]

2.1.1.1.4. χ - Al_2O_3

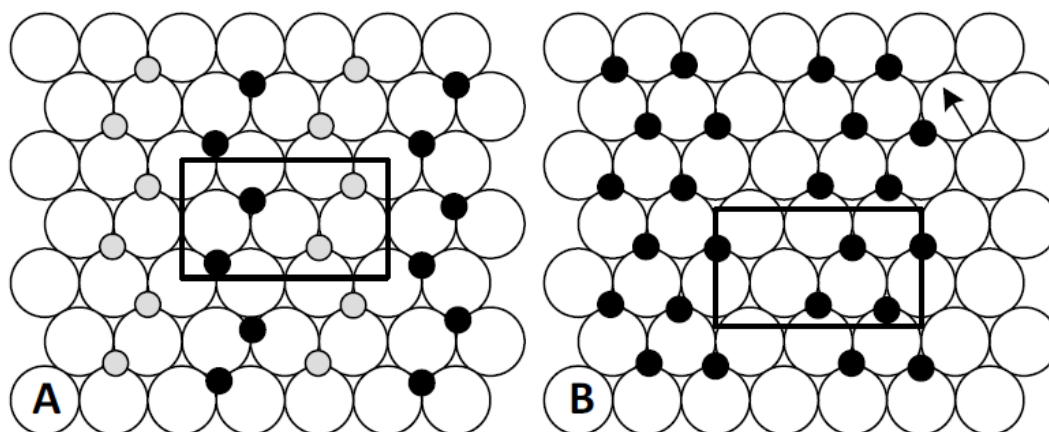
Чи алуминијум-оксид представља облик оксида алуминијума за који се сматра да има слојевиту хексагоналну структуру, најпростију у овом систему, са параметрима решетке $a=0,5674$ nm и $c=0,8612$ nm. Како се ова фаза добија загревањем гибсита анјони имају исти положај, док катјони заузимају октаедарске празнине у хексагоналним слојевима [20].

2.1.1.1.5. δ - Al_2O_3

Кристална решетка делта-алуминијум-оксида је састављена од тетрагоналне јединичне ћелије са параметрима $a=0,796$ nm и $b=1,170$ nm. У њој јони кисеоника налазе се на местима кубног густог паковања (ПЦК), док су у њиховим празнинама распоређени јони алуминијума [7].

2.1.1.1.6. κ - Al_2O_3

Карактеристика кристалне структуре Капа-алуминијум-оксида је орторомбична кристална решетка са густопакованим јонима кисеоника, при чему се сваки четврти јон алуминијума налази у тетраедарским положајима, а остали Al^{3+} јони су у октаедарским празнинама (Слика 7). Јони алуминијума који се налазе у тетраедарским положајима на кривудавај линији дуж [100] правца [7].



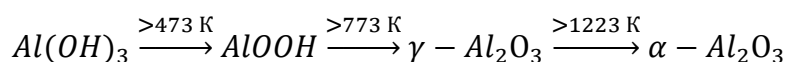
Слика 7 Шематски приказ прва два слоја κ - Al_2O_3 (октаедарски Al јони су црни, а тетраедарски Al јони су сиви) [7].

2.1.1.2. Фазне трансформације

Током процеса фазне трансформације алуминијум-хидроксида (АН) и алуминијум-оксихидроксида (АОН), у неки облик алуминијум-оксида настаје велики број метастабилних фаза. Ове трансформације су комплексне и одвијају се под утицајем великог броја параметара, док са друге стране, због сличности структура постоји и проблем њиховог разликовања.

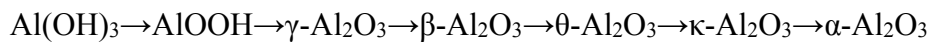
Процес фазних трансформација алуминијум-оксида још увек није довољно истражен и у литератури се налазе противречне информације [7]. Ради бољег сагледавања настанка и трансформација фаза алуминијум-оксида у овом делу ће бити описани процеси и дати подаци везани за појаве при фазној трансформацији АОН и АН у прелазне Al_2O_3 фазе.

Током калцинације алуминијум-хидроксида, на температури 473-673 К, долази до његове дехидратације тј. до издвајања два молекула воде и до стварања бемита (монохидрата алуминијума). На температури од око 773 К долази до издвајања преосталог молекула воде и настанка гама-алуминијум-оксида [21]:

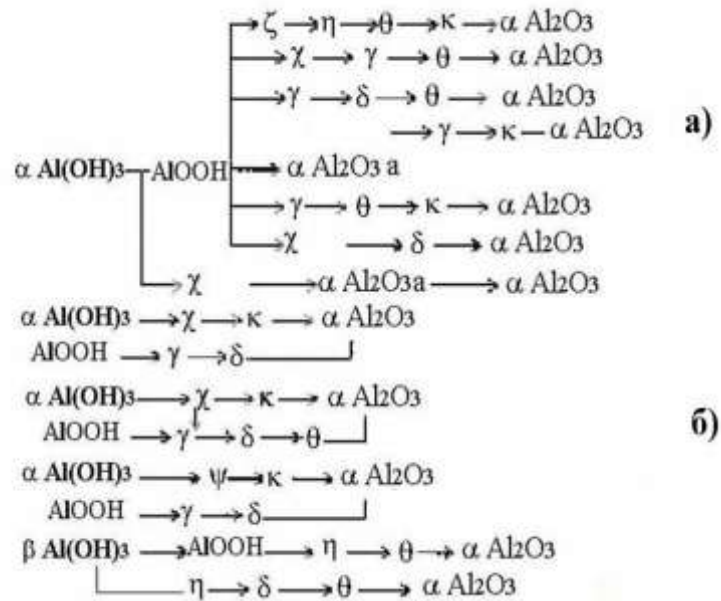


У опсегу температура од 773 до 1573 К истовремено постоје релативно стабилне модификације алуминијум-оксида (θ -алуминијум-оксида, β -алуминијум-оксида, κ -алуминијум-оксида). На нижим температурама настају θ и β модификације а κ на вишим температурама у односу на њих до температурама на којима се формира α -алуминијум-оксид. Као крајњи производ калцинације алуминијум-хидроксида добија се стабилни α -алуминијум-оксид који је задржава своју структуру до температура топљења.

Иако је процес фазних трансформација комплексан одређени аутори наводе следећи редослед фаза током термичке обраде $\text{Al}(\text{OH})_3$ [8]:



На Слици 8 приказана је шема могућих полиморфних трансформација током загревања различитих алуминијум-хидроксида и алуминијум-оксихидроксида [22].



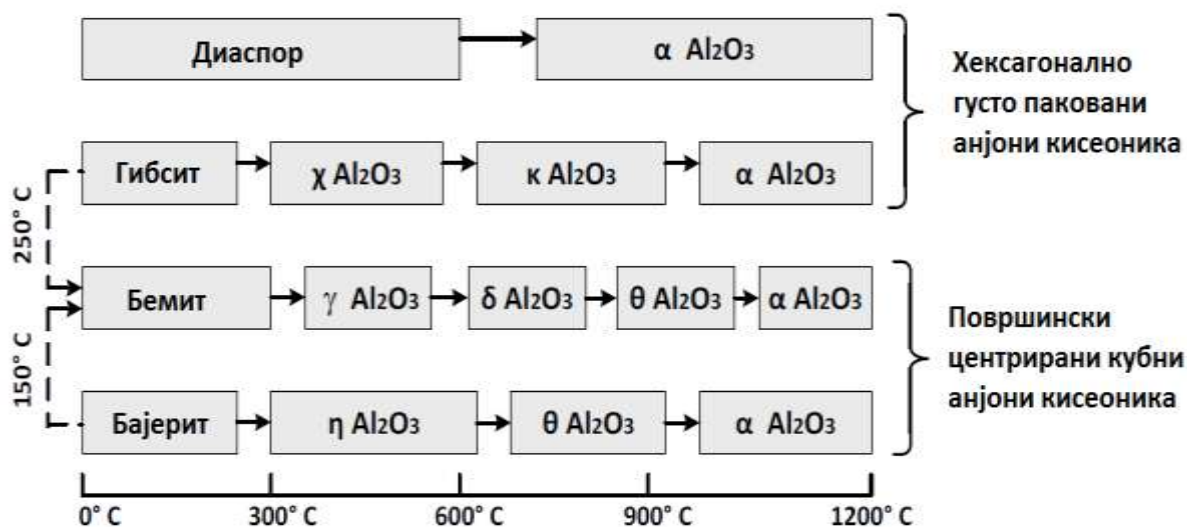
Слика 8 Шема АН и АОН фазних трансформација [22]

На приказаној шеми (Слика 8) види се комплексност могућих фазних трансформација које се могу јавити при загревању алуминијум-хидроксида и алуминијум-оксихидроксида, односно неке од метастабилних фаза. Са Сlike 8 може се видети да се при загревању гибсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$) може трансформисати или у бемит ($\text{AlO}(\text{OH})$), или у прелазну фазу алумине $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Из бемита, могу се

формирати различите прелазне фазе алуминијум-оксида као што су χ или γ . Дехидратацијом бајерита ($\text{Al}(\text{OH})_3$) долази до издвајања два молекула воде и настаје бемит, псеудобемит ($\text{AlO}(\text{OH})$) или η -алуминијум-оксид. Даљим загревањем псеудобемита добија се η -алуминијум-оксид, а након тога и други облици алуминијум-оксида [22, 7].

На шеми приказаној на Слици 9 приказане су забележене трансформације у зависности од температуре на којој се одвијају као и податке о температурном интервалу у којем су поједине фазе алуминијум-оксида стабилне [7]. У случају излагања довољно високим температурама, преко прелазних фаза настаје и стабилна фаза α - Al_2O_3 .

Путања по којој ће се одвијати процес фазних трансформација, као и кинетика фазних трансформација у највећој мери зависи од полазног материјала (нпр. величине честица) и од динамике термичке обраде (нпр. брзина загревања, типа атмосфере) [7].



Слика 9 Шематски приказ температурних интервала стабилности појединих фаза алуминијум-оксида [7]

Корунд се најлакше добија трансформацијом диаспора због сличности њихових структура. Током ове трансформације прераспоређивање атома је мало и сходно томе је за формирање нуклеуса α -алуминијум-оксида у диаспору потребна је

минимална количина енергије. Као последица наведеног процес преласка диаспора у корунд се одвија на температури између 587 и 597 °C [8].

Процес дехидратације и прелазак гибсита у γ -алуминијум-оксид може ићи по две путање – директно и преко бемита. Оба начина трансформације се могу одвијати истовремено а заступљеност једног или другог процеса зависи од разних процесних параметара.

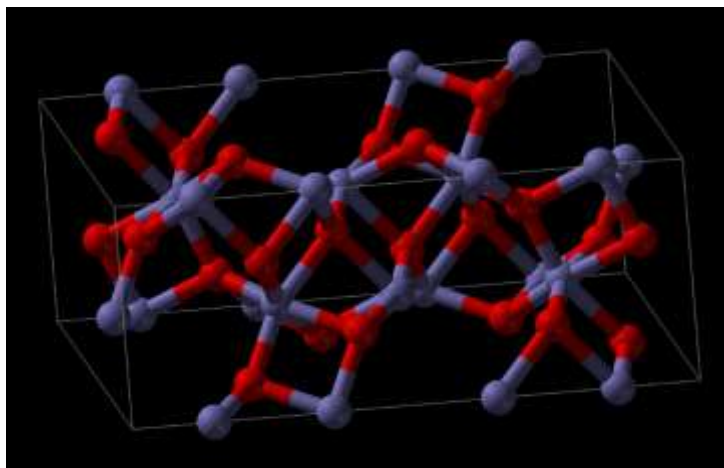
Трансформација бајерита у γ -алуминијум-оксид, слично као и код бајерита, може се одвијати различитим механизмима. Приликом загревања бајерит се трансформише у бемит, док се са даљим повећањем температуре одвија његова дехидратација и настанак γ - Al_2O_3 . Истовремено се у врло широком температурном опсегу одвија и прелазак бајерита у η -алуминијум-оксид. Бемит настаје загревањем гибсита и бајерита на температурама од 200-500 °C или старењем аморфног алуминијум-хидроксида. На температурама од 300 до 400 °C долази до дехидратације бемита, која се завршава са трансформацијом у γ - Al_2O_3 [7].

2.2. СТРУКТУРА И СВОЈСТВА ГВОЖЂЕ И АЛУМИНИЈУМ-ОКСИДА

2.2.1. Структура Fe_2O_3

Гвожђе(III)-оксид је неорганска супстанца хемијске формуле Fe_2O_3 , познат као хематит. То је један од три најзаступљенија оксида гвожђа, поред гвожђе (II) оксида (FeO) и гвожђе(II,III) оксида (Fe_3O_4).

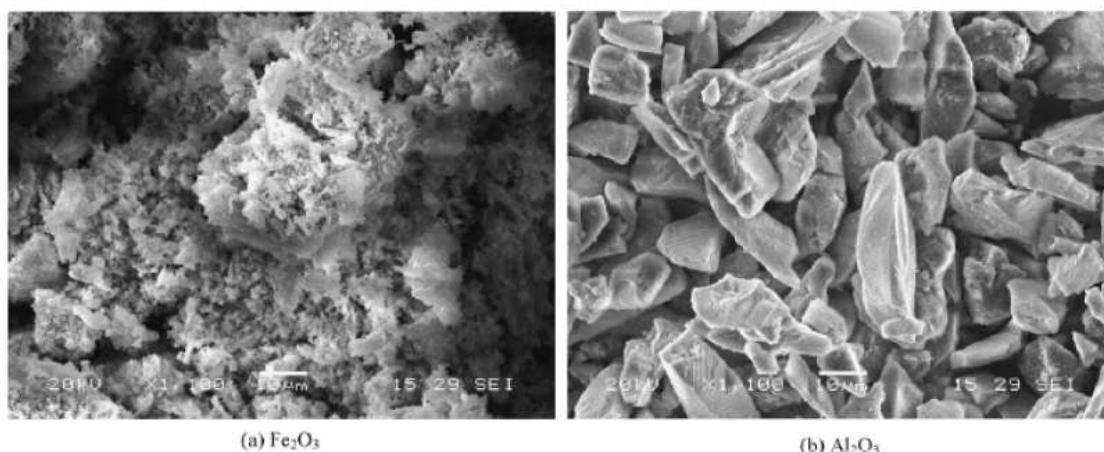
Гвожђе(III)-оксид се појављује у различитим облицима. Најчешћи су α и γ гвожђе оксиди који формирају октаедарну кристалну решетку, где је сваки атом Fe окружен са шест атома кисеоника (Слика 10).



Слика 10 Структура гвожђе(III)-оксида Fe_2O_3 [23]

α - Fe_2O_3 има ромбоедалну структуру, врло сличну корунду (α - Al_2O_3), док γ - Fe_2O_3 има кубну структуру и метастабилан је. Гама фаза се добија из алфа фазе на високим температурама.

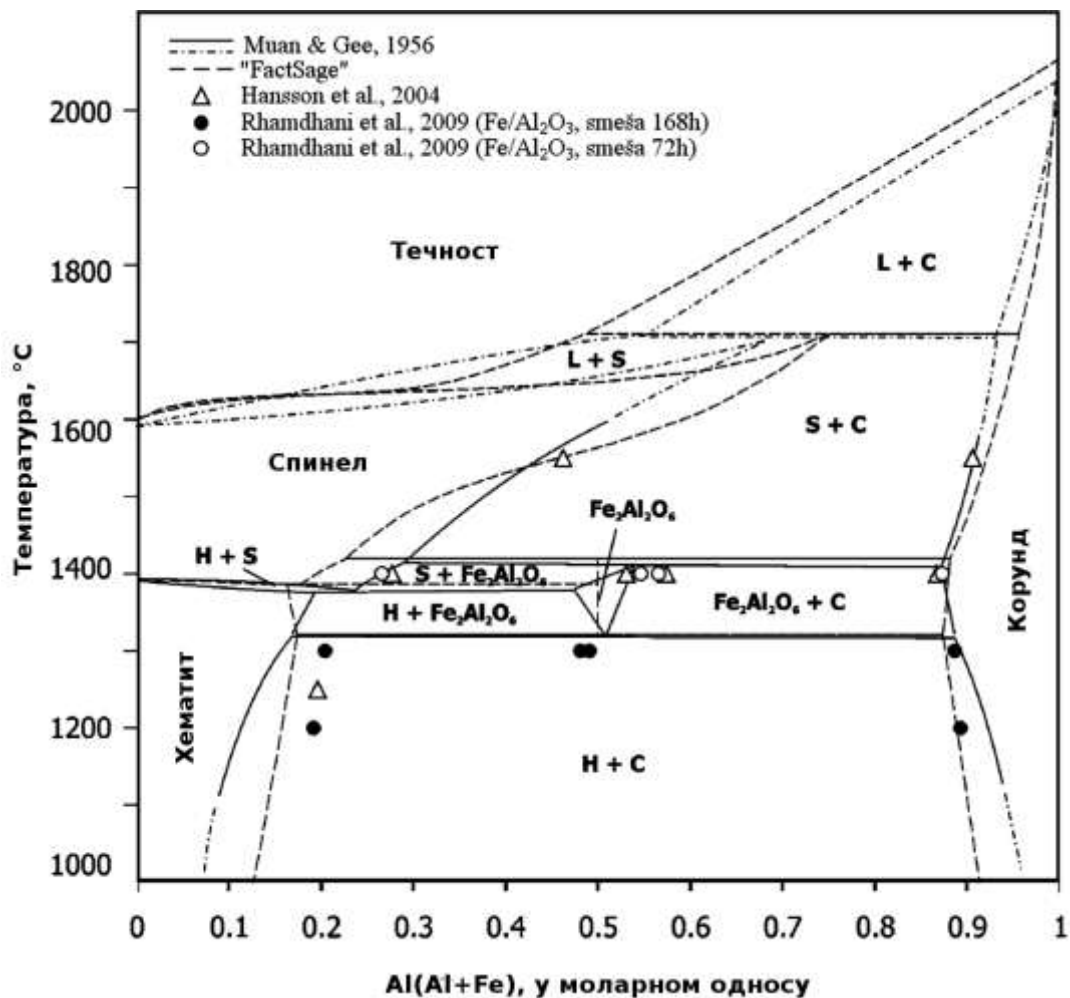
Алуминијум-оксид и гвожђе оксид имају сличне карактеристике што је последица сличних кристалних структура. На Сlici 11 [24], приказана је СЕМ слика оксида гвожђа и оксида алуминијума. Са слике се може видети да се честице гвожђе оксида групишу и стварају агрегате, док се честице алуминијум-оксида јављају у облику иглица са глатком површином. Оксиди Al_2O_3 и Fe_2O_3 су нерастворни у киселим и базним растворима, па осим промене боје услед њиховог присуства, они немају значајан негативан ефекат на сам раствор, и стога су погодни за коришћење [24].



Слика 11 СЕМ слике гвожђе(III)-оксида (Fe_2O_3) и алуминијум-оксида (Al_2O_3) [24].

2.2.2. Термодинамика система $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

На Слици 12 приказан је псеудобинарни фазни дијаграм $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. На температури од 1200 °С, присутне су само фазе хематита и корунда. Према презентованом фазном дијаграму растворљивост алуминијум-оксида у фази хематита, као и гвожђа у фази корунда расте са повишењем температуре.

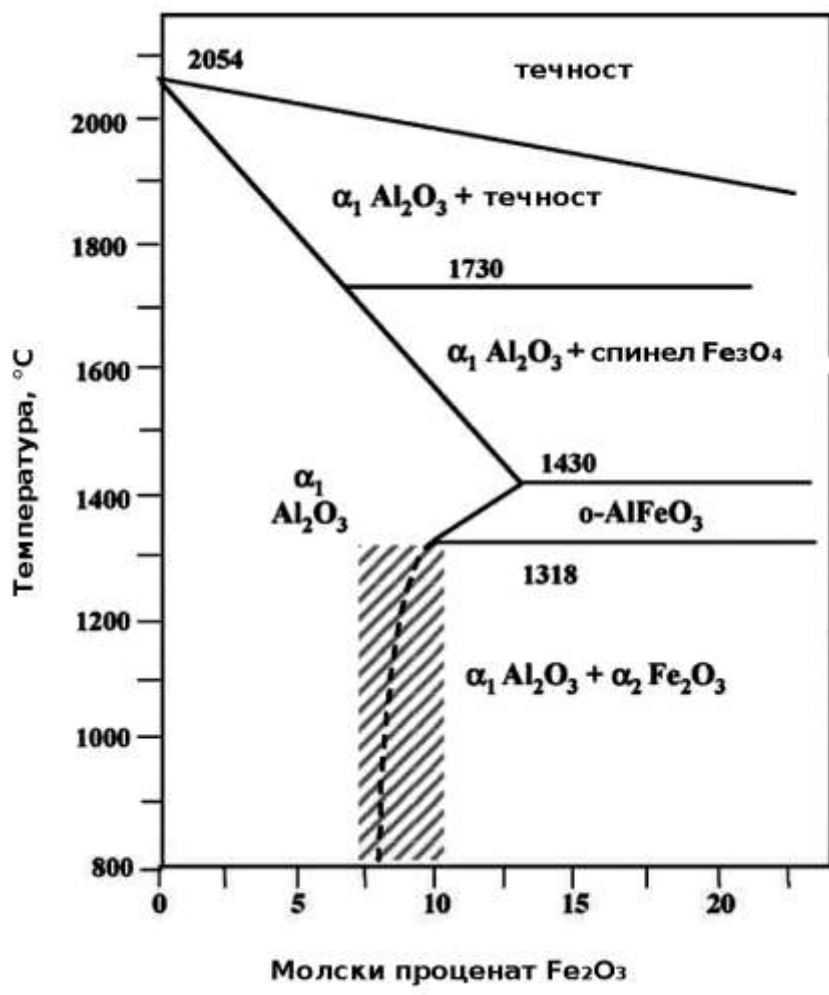


Слика 12 Псеудобинарни фазни дијаграм $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ у ваздуху. Легенда: S = Спинел, L = течност, C = корунд, и H = хематит [25].

2.2.3. Растворљивост Fe_2O_3 у Al_2O_3

Систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ је доста изучаван али граница растворљивости $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ матрици на температури испод 1200 °С је недовољно прецизно одређена. Максимална вредност је процењена на око 10 mol %, али она се ретко постиже [26,

27]. Искусствено је закључено да су избор синтезе и термичке обраде врло важни за добијање α -(Fe, Al) $_2$ O $_3$ чврстих раствора.



Слика 13 Део фазног дијаграма за Al₂O₃-Fe₂O₃ систем [26]

Због сличности параметара кристалне решетке α - Al₂O₃ и α - Fe₂O₃ (изоструктурни кристали), често се користе мале честице α - Al₂O₃ као нуклеациони агенси при добијању бемита [28].

2.3. КЕРАМИЧКА ВЛАКНА

Керамички материјали су неоргански, неметални материјали који се састоје од једињења металних и неметалних елемената повезаних јонским и/или ковалентним везама. Најчешће су то оксиди, нитриди и карбиди и у уобичајене керамичке

материјале спадају алуминијум-оксид (Al_2O_3), силицијум-диоксид (SiO_2), силицијум-карбид (SiC) и силицијум-нитрид (Si_3N_4). У зависности од начина везивања атома у кристалној структури долази до великих разлика у својствима различитих керамичких материјала. Као општа карактеристика керамичких материјала се може навести да су они веома тврди и крти, да имају малу пластичност, док су са друге стране добри термички и електрични изолатори са великом отпорношћу на корозију и хабање при чему имају високу температуру топљења.

Керамички материјали могу се поделити у две групе: традиционална и индустријска керамика. Под појмом традиционалне керамике подразумева се конгломерат хемијских једињења садржаних у минералима глине (нпр. порцелан) као и у цементу и стаклу [8]. Традиционална керамика састављена је од три основне компоненте: глине, силицијум диоксида (SiO_2) и фелдспата [8]. Ова керамика је своју примену нашла у производњи опека и плочица у грађевинарству, као и у добијању електроизолационог порцелана. Производи из групе индустријске керамике су састављени од чистих једињења од којих су најважнији Al_2O_3 , SiC , ZrO_2 и Si_3N_4 . Индустријска керамика користи се за израду делова, или њиховог облагања, који су током употребе изложени високим температурама или изузетно абразивним условима коришћења. Керамичке материјале одликује мала пластичност, па се ради формирања керамичких производа користе технике базирање на пресовању влажних честица или праха у жељени облик, или се облик формира ливењем, после чега се добијени облици суше и термички обрађују.

Облик влакана за керамичке материјале носи читав низ погодности. У облику влакана могуће је искористити у најбољој мери њихова повољна механичка својства, минимизовати утицај несавршености на механичка својства и максимално повећати специфичну површину. Традиционално оксидна керамичка влакна добијају се топљењем и брзим хлађењем веома чистих оксида алуминијума и силицијума. На овај начин се постижу топлотна и изолациона својства и висока стабилност на температурама већим од $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Осим добијања керамичких влакана из растопа, користе се и други начини формирања керамичких влакана [29].

Алуминијум-оксидни наноматеријали су од посебног интереса и тренутно се њихово добијање и примена интензивно изучава. Структуре добијене од алуминијум-оксидних наноматеријала варирају од 1-димензионалних влакана до тродимензионалне матрице. Међу њима, једнодимензионални наноматеријали, познати као нано влакна, су најинтересантнији за примену у напредним катализаторима, адсорбентима, композитним материјалима и керамици [30-32]. У овој тези, пажња је фокусирана на алуминијум-оксидна нановлакна са циљем сагледавања могућности њихове примене у уклањању азо боја из водених раствора.

2.3.1. Својства керамичких влакана

Керамички материјали имају низ позитивних својстава, међу којима се издвајају: јачина, резистентност на абразију, задржавање чврстоће на високим температурама, као и отпорност на корозију. Многи су добри електрични изолатори али имају и одређене недостатке. За разлику од метала знатно су кртији. Отуд керамички материјали имају малу толеранцију на концентрацију напона, попут рупа или малих пукотина. Изразито су отпорни на високе температуре и неповољно окружење у односу на метале и полимере.

2.3.2. Добијање керамичких влакана

Најчешће примењиване методе добијања оксидних керамичких влакана су:

- Извлачење оксидних керамичких влакана из растопа
- Извлачење керамичких влакана из суспензије
- Сол-гел поступак за добијање керамичких влакана
- Добијање алуминијум-оксидних влакана из алкоксида
- Добијање колоидног сола за извлачење алуминијум-оксидних влакана коришћењем $\text{Al}(\text{NO})_3$
- Добијање колоидног сола за извлачење алуминијум-оксидних влакана коришћењем AlCl_3
- Метода електропредења

Након формирања влакана она се термички обрађују у циљу добијања одговарајуће кристалне структуре и спајања добијених честица од којих су сирова влакна

формирана. Током топлотне обраде долази до промене хемијског састава и кристалне структуре влакна, док се при обради на вишим температурама смањује порозност. У овом поглављу биће приказани основни подаци везани за термичку обраду влакана.

2.3.2.1. Основни процеси који прате синтеровање керамичких влакана

Синтеровање је процес међусобног повезивања честица збијеног праха на високој температури, при чему се повезивање одвија у чврстој фази. Након што се из неорганског гела uklони течност, он се термички обрађује да би се повећала густина. Током загревања гела, у зависности од начина његове припреме, дешавају се промене у структури гела и оне су карактеристичне за одређене температурне интервале [33]:

- 100-200 °C десорбција физички адсорбоване воде из микроспора
- 300-500 °C разлагање органских једињења при чему настаје CO₂
- 400-500 °C колапс малих пора у гелу
- 700-900 °C колапс већих пора у гелу
- 100-700 °C дехидратација и полимеризација

Веома значајан фактор је потпуна дехидратација пре него што дође до затварања пора и уклањања органских компонената да би се избегло њихово заробљавање у порама [34].

Загревањем константном брзином формираних „сирових“ влакана могуће је праћење промене унутрашње структуре. Термичке анализе (ТГА/ДТА) прате промене приликом константне брзине загревања и на основу њих помажу у идентификовању процеса који у дефинисаном температурном опсегу одвијају. Такође, на основу брзине деформације, и промена брзине деформације узорка у функцији од температуре, могуће је претпоставити и механизме процеса који преовлађује [8].

2.3.3. Примена керамичких влакана

Карактеристике керамичких влакана одређују њихову могућу примену. У зависности од хемијског састава и начина производње керамичка влакна могу имати различите примене. Као одлучујући параметри за избор керамичких влакана за неку одређену примену су чврстоћа влакана, модул еластичности влакна, али и облик у коме су она доступна. За употребу влакана, пожељна својства керамичких влакана могу се одредити према морфолошким својствима, пре свега према пречнику и дужини влакана, затим према механичким својствима тј. у односу на вредности чврстоће и модула еластичности, према отпорности на утицај средине у експлоатационим условима.

2.4. ДОБИЈАЊЕ АЛУМИНИЈУМ-ОКСИДНИХ ВЛАКАНА

Контролисана производња и добијање жељене структуре влакана омогућава дизајнирање материјала жељених својства. У зависности од примене бира се оптимална величина честица и структура материјала која утиче на побољшања у карактеристикама самог материјала (нпр. велика додирна површина обезбеђује ефикасније катализаторе и филтере, мала честица омогућава добијање глаткијих површина, и др.)

Алуминијум - оксид могуће је обликовати различитим техникама како би се добио сорбент са великом површином. Сол-гел техника је стандардна техника којом се добијају влакна и честице микро величине, док се у последње време за добијање влакана нано величине распрострањено користи електропредење.

2.4.1. Добијање микро алуминијум-оксидних влакана

2.4.1.1. Сол-гел техника за добијање керамичких влакана

Сол - гел метод је једноставан, брз и економичан метод који се користи за синтезу различитих оксида [35]. Сол-гел техника добијања керамичких влакана има низ предности у односу на конвенционалне методе (извлачење из растопа, извлачење из суспензије). Примена сол-гел технике омогућила је добијање влакана

контролисаног хемијског састава под условима који су мање захтевни него техником извлачења из растопа [36].

Сол-гел техника се базира на томе да се одабиром услова извођења процеса омогући прелазак сола у гел. Неопходно је да се из флуида могу формирати влакна извлачењем, која ће прећи у гел током извлачења и задржати постигнути облик.

Процес преласка сола у гел је комплексан и током њега се одвијају следеће трансформације: хидролиза, полимеризација, нуклеација и раст. Чврсте честице у раствору (примарне честице) представљају катјоне метала М, и називају се још и прекурсорима.

У току процеса хидролизе, катјони метала М окружују се диполним молекулима воде, формирајући слој типа $M(H_2O)_n$. Као последица бимолекуларног додавања јона, повезују се два или више катјона и лиганди у процесу полимеризације. Лиганди који се најчешће јављају су: O^{2-} - кисеонични мостови, OH^- - хидроксилни мостови и A^- -анјони. Најважнији параметри који утичу на поменуте процесе су рН, температура (формирање комплекса је лакше загревањем) и концентрација металних јона, као и природа анјона.

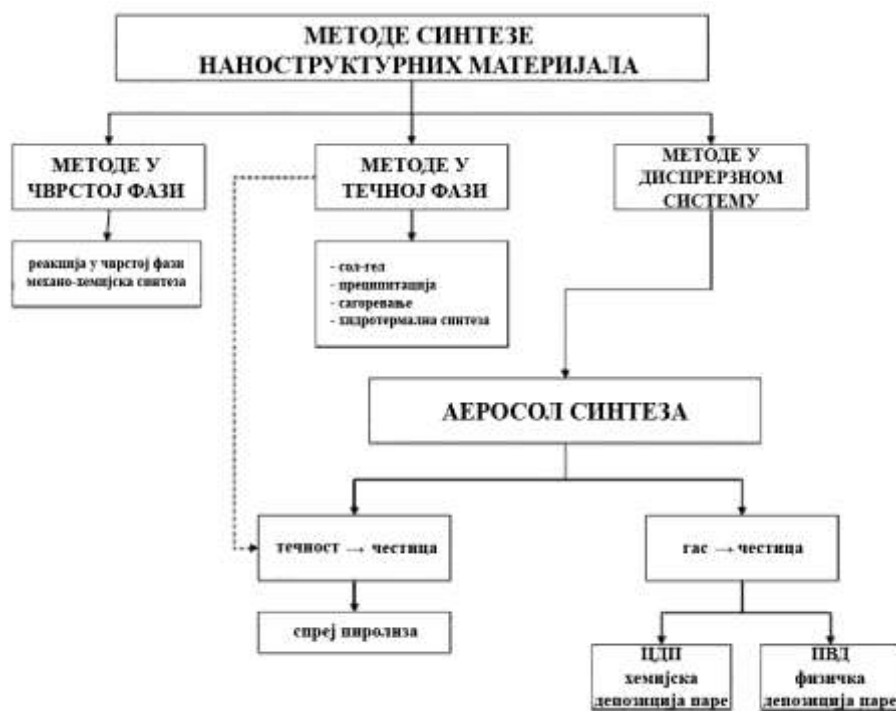
Током формирања сол-гел честица, истовремено са хидролизом и полимеризацијом, одвијају се и процеси нуклеације и раста. Нуклеација представља прву фазу током које долази до повезивања честица које се налазе у раствору и формирања језгра, док раст представља стабилни пораст величине језгра [8].

2.4.2. Добијање материјала наноструктурног типа

Ултрафине честице тј. наночестице реда величине од неколико nm до 100 nm, као и fine честице реда величине од 100 nm до 1000 nm су од великог научног интереса с обзиром на то да су њихова својства знатно различита од својстава које поседују материјали микронских димензија. Из тог разлога развијен је и велики број различитих техника за добијање ултрафиних и финих честица које поседују захтеване морфолошке карактеристике. Један од основних начина систематизације ових метода базира се на чињеници да ли се наноструктурни материјали добијају

уситњавањем крупних зрна основног материјала или се наноструктуре формирају у процесу нуклеације, раста и агрегације атома или примарних честица. Исто тако, методе синтезе наноструктурних материјала могу се посматрати са аспекта да ли се оне дешавају у чврстој, течној или гасовитој фази [37] што је шематски приказано на Слици 14. Генерално, постоје четири опште методе за добијање наноматеријала:

1. механохемијске методе,
2. синтеза из течне фазе,
3. синтеза из парне, односно гасне фазе и
4. методе формирања *in situ*.



Слика 14 Методе синтезе наноструктурних материјала [37]

Оваквом поделом су обухваћене и конвенционалне методе синтезе, које се заснивају на класичним реакцијама у чврстој фази као и савремене методе синтезе реакцијама у течној фази и дисперзном систему које су управо и предмет научно-истраживачких испитивања.

Конвенционалан начин добијања наноструктурних прахова, и посебно функционалних материјала, јесте реакција у чврстој фази [38, 39]. Она се базира на

стварању контакта између чврстих прекурсорских компоненти (оксида или соли метала), њиховог мешања и термичког третмана на високим температурама у циљу поспешивања дифузије атома или јона током хемијске реакције. У зависности од температуре одвијања реакције и контактне површине одвијаће се и дифузија атома.

2.4.2.1. Добијање нановлакна

Бројне технике као што су *drawing* [40], синтеза према узорку [41], фазна сепарација [42], самоградња [43], електропредење [44] су коришћене за добијање нано влакана последњих година [45].

Drawing је процес сличан предењу у индустрији влакана, којим се могу добити дугачка влакна али процес је такав да не омогућава истовремено добијање више влакана. Ипак, само вискозно-еластични материјали који могу издржати велике деформације погодни су за добијање овом методом.

Синтеза према узорку, користи нанопорозне мембране као узорак за прављење нановлакна пуних (влакана) или шупљих (цевстих) облика. Најважнија карактеристика ове методе је што се њом могу добијати нанометарска влакна цевчице различитих материјала, као што су електронски проводљиви полимери, метали и полупроводници. Са друге стране, овом методом се не могу добити посебна/одвојена нановлакна.

Фазна сепарација састоји се од растварања, гелирања, екстракције коришћењем другог растварача, замрзавања и сушења у пени са нанопорама. Овај процес захтева релативно дуго време за пренос чврстог полимера у нано-порозну пену.

Самоградња (*self-assembly*) је процес у којем се појединачне, већ постојеће компоненте организују у жељене обрасце. Међутим, слично фазном раздвајању, самоградња изискује пуно времена за обраду континуираних полимерних нановлакна.

Електропредење је метода добијања нано влакана у јаком електричном пољу и погодна је за добијање појединачних нано влакана из различитих полимера. Ово је једини метод који се може даље развијати за масовну производњу појединачних континуалних нановлакна.

Треба нагласити да добијени материјали различитим методама могу значајно разликовати по својим карактеристикама. Такође, неке методе су погодније за добијање одређених класа материјала од других [45].

2.4.3. Електропоређење

Електропоређење је распрострањена технологија која се користи за формирање континуалних влакана у електростатичком пољу. Овом методом се могу добити и полимерна влакна са пречницима у интервалу од 2 nm до неколико микрометра (док теоретски посматрано не постоји ограничење у њиховој дужини) коришћењем полимерних раствора или растопа природних и синтетичких полимера [44, 46].

Овако добијена, електро поредена нановлакна одликују се малим пречницима и великом површином у односу на микро влакна. Најзначајније предности су: висока специфична површина, равномерна порозност, могућност контролисања њиховог састава, као и могућност да се од њих могу формирати разни облици [47].

Електропоређење се може вршити из растопа или раствора и тиме омогућава коришћење широког спектра полимерних материјала за процесирање [48].

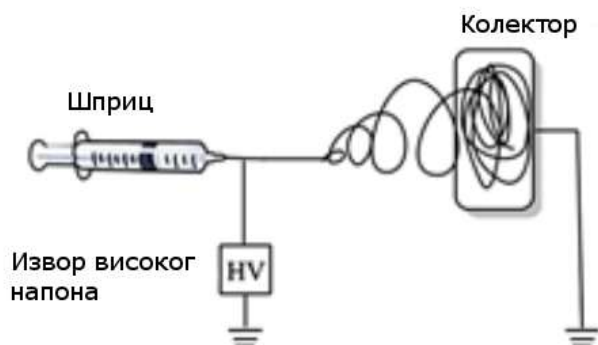
Коришћење процеса електропоређења омогућава контролисано добијање алуминијум-оксидних влакана из раствора који садржи водорастворни полимер.

2.4.3.1. Процес електропоређења

Формирање влакана врши се применом електростатичке силе на полимерни раствор или растоп. Да би се покренуо процес формирања влакана електропоређењем неопходан је напон од неколико десетина kV.

Да би се полимери користили у процесу електропоређења морају се растворити у растварачима пре самог процеса електропоређења до добијања хомогеног раствора. Код процеса електропоређења, полимерни раствор који се одржава помоћу сопственог површинског напона на крају капиларне цеви је подвргнут електричном пољу и електрично наелектрисање је индуковано на површини течности дејством електричног поља. Процес је базиран на принципу одбојних електричних сила које морају да надјачају слабије силе површинског напона наелектрисаног полимерног раствора. Када примењено електрично поље достигне критичну вредност, одбојне електричне силе превазилазе силе површинског напона и наелектрисани млаз

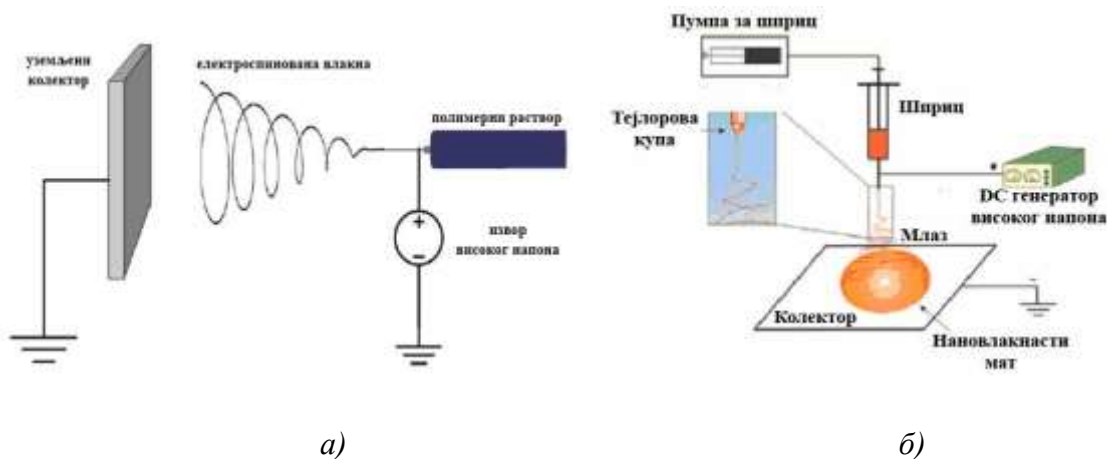
раствора бива избачен из врха млазнице. Током пута кроз простор између капиларног врха и колектора долази до испаравања растварача, остављајући за собом полимерно влакно на колектору. На Слици 15 шематски је приказан овај процес.

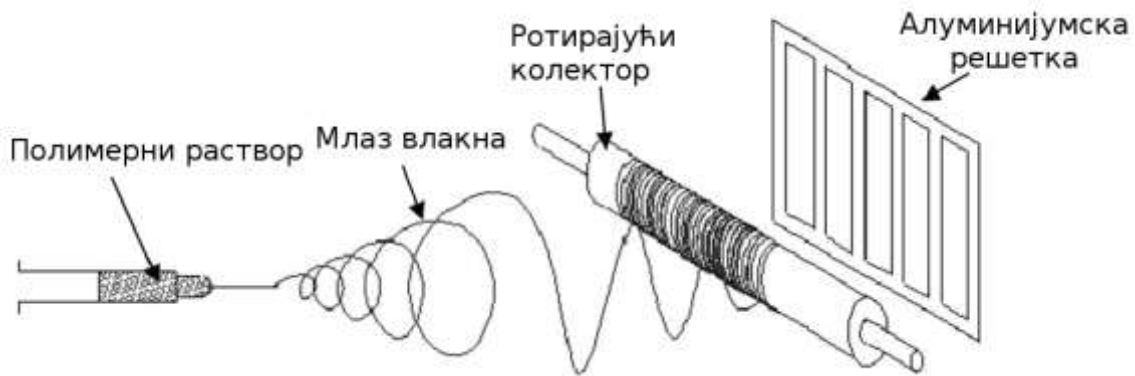


Слика 15 Шематски приказ процеса електропоређења [49]

Постоје два стандардна типа уређаја за електропоређење:

- Хоризонтални, Слика 16 а);
- Вертикални, Слика 16 б) и
- са ротирајућим колектором, Слика 16 в)

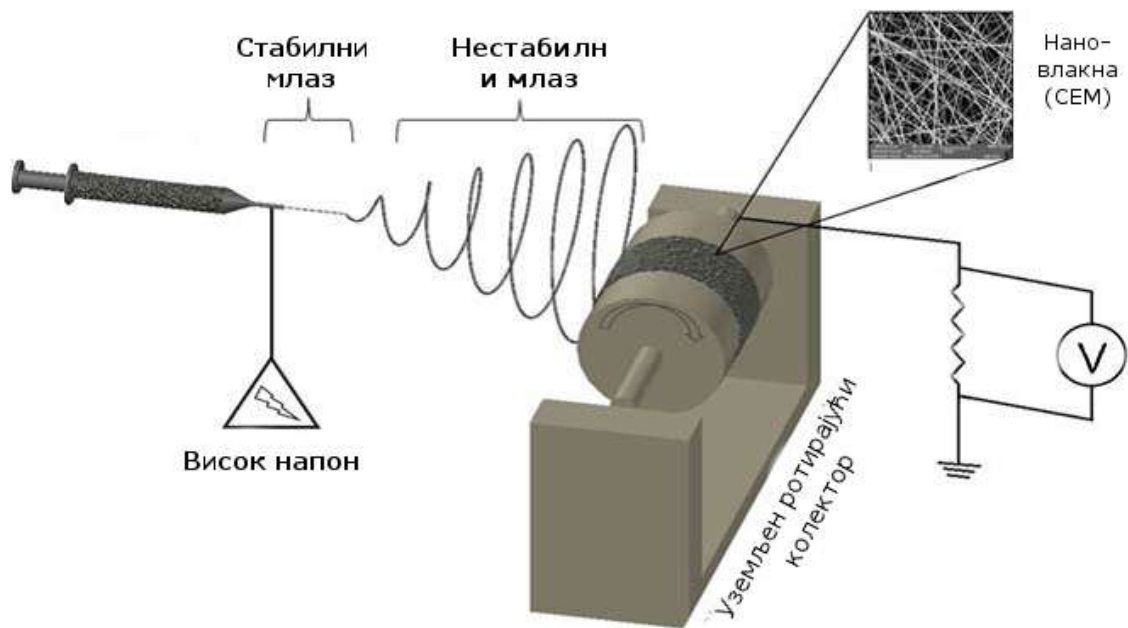




в)

Слика 16 а) Хоризонтални уређај за електропоређење б) Вертикални уређај за електропоређење в) електропоређење са ротирајућим колектором [45]

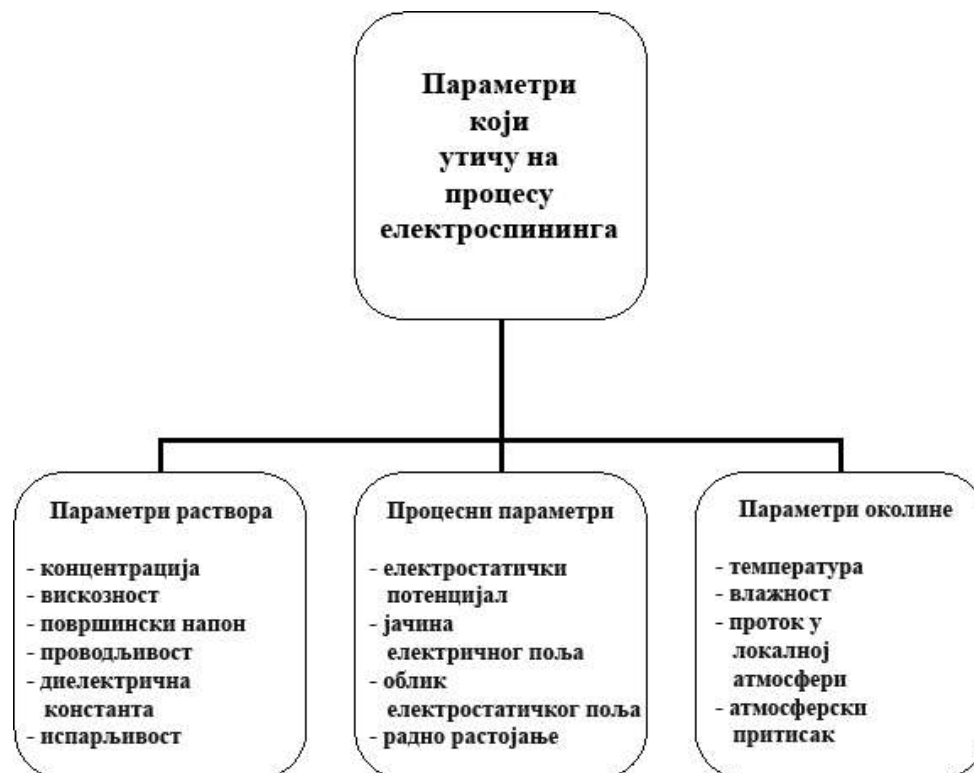
Систем за електропоређење чине три главне компоненте: извор високог напона, млазница (нпр. врх пипете) и колекторске плоче (то је најчешће метални екран, плоча или ротирајућа осовина) спојеног на електроду супротног поларитета који користи извор високог напона како би се добила разлика у потенцијалу одређеног поларитета у прекурору. Припремљени прекурсор се уводи у млазницу за електропоређење. При електропоређењу на врху млазнице се капљица прекурсора електростатички наелектрише деловањем електричног поља високог напона који настаје између игласте млазнице и супротно наелектрисане електроде те се преобликује у капљицу купастог облика. Када електрична сила премаши критичну вредност (површински напон), прекурсор бива избачен с врха купе формирајући млаз. Тај млаз у коме је електрично наелектрисање, поступно се истеже у дугу нит услед интензивне интеракције с електричним пољем и силом одбијања, услед исте врсте набоја унутар млаза [50]. Млаз је једино стабилан на млазници док се између колектора и млазнице јавља нестабилност (Слика 17) [51].



Слика 17 Шематски приказ процеса електропоређења [52]

2.4.3.2. Параметри процеса електропоређења

Електропоређење је осетљив и још увек недовољно изучен процес. Иако се електропоређење најчешће изводи на собној температури и под атмосферским условима цео процес електропоређења је под утицајем бројних параметара. Ови параметри, како појединачно тако и заједно утичу на стабилност процеса, као и на пречник влакна, а шематски су представљени на Слици 18:



Слика 18 Параметри који утичу на процес електропоређења [53]

Процес електропоређења се одиграва под утицајем неколико параметара – параметри раствора, процесни параметри и амбијентални параметри [54].

У најважније параметре раствора спадају:

- молекулска маса и вискозност,
- површински напон раствора,
- проводљивост раствора,
- диелектрични ефекат раствора.

Процесне параметре чине:

- примењени напон,
- проток раствора,

врста колектора,

- пречник игле,
- растојање између врха млазнице и колектора.

Сваки од ових параметара значајно утиче на морфологију влакана добијених електропредењем и одговарајућим подешавањем ових параметара добијају се нановлакна жељених пречника и морфологије [54]. Уз наведено су такође значајни и параметри околине који укључују влажност и температуре те имају велики утицај на морфологију и пречник добијених влакана [55, 56].

2.4.3.2.1. Параметри раствора

Један од најважнијих утицаја на резултат процеса електропредења имају параметри раствора [57]. Формирање влакана током електропредења је условљено вискозношћу раствора, као и то да растворени полимер мора имати довољну молску масу. Приликом излетања млаза полимерног раствора из игле, полимерни ланци бивају растегнути на путу до колектора. Преплетаји полимерних ланаца спречавају распадање млаза и обезбеђују континуални ток. Испреплетаност полимерних ланаца је директно условљена молекулском масом полимера, а како вискозност зависи од количине преплетаја вискозност зависи од молекулске масе. Поред одабира полимера одговарајуће молске масе, вискозност раствора се може повећати и повећањем концентрације полимера у раствору, која ће обезбедити довољан број преплетаја ланаца [57]. Уколико нема довољно преплетаја уместо влакана настаће зрна.

Када је вискозност довољно висока, наелектрисање млаза може у потпуности да растегне раствор, чиме се обезбеђује равномерна распрострањеност растварача по полимеру на самом млазу. Интеракције између раствора и наелектрисања на млазу одређују расподелу пречника влакана [58].

Потребно је и додатно нагласити да је за електропредење неопходно користи хомогене растворе да би се обезбедили константни услови самог извођења процеса електропредења. Ово је изузетно важно имајући у виду да се додацима кроз раствор могу добити влакна као носиоци одређених супстанци [49].

Површински напон раствора мора бити мањи од електричне силе да би уопште дошло до формирања млаза. Када млаз крене ка колектору, површински напон утиче на смањење контактне површине по јединици масе раствора. У случају високе концентрације растварача, они ће се под утицајем површинског напона скупљати у сферичне агломерате. На овај феномен може се утицати повећањем

вискозности раствора додатком растварача са ниским површинским напоном, чиме се појачава интеракција између растварача и полимера [59].

Диелектрична константа раствора има значајан утицај на процес електропоређења. Раствор веће вредности диелектричне константе даје влакна мањег пречника и спречава формирање зрна.

2.4.3.2.2. Параметри процеса

Излагање раствора високом напону је кључни елемент процеса електропоређења. Овим излагањем се индукује наелектрисање у раствору које ће уз дејство електричног поља иницирати електропоређење у тренутку када електростатичка сила превазиђе површински напон раствора. Када је напон довољно велики, капљица на врху игле се трансформише у Тејлорову купу која означава почетак електропоређења [60].

Контролисањем напона могуће је контролисати и сам ток процеса електропоређења, тако да коришћењем великог напона убрзава се проток кроз млаз и већа запремина раствора ће бити повучена ка колектору. Уколико проток кроз млаз није усаглашен са протоком раствора кроз иглу долази до дестабилизације Тејлорове купе. Високи напон утиче и на морфологију, проузрокујући смањење пречника влакана и брже испаравање растварача. Смањење напона резултира финим влакнима малог пречника јер се смањује брзина млаза ка колектору и продужава његово путовање. Поред наведеног контролом напона могуће је утицати на својства влакана, од морфологије, преко уређености структуре па до самог начина слагања влакана [61].

Као што је већ наведено неопходна је усклађеност протока прекурсора кроз млаз влакна са протоком кроз иглу да би се обезбедило стабилан процес електропоређења, односно у зависности од коришћеног напона потребно је обезбедити и одговарајући проток раствора. Са порастом протока, расте и пречник насталих влакана и повећава се могућност стварања зрна јер се из игле извлачи већа количина раствора [61]. Додатно, велики проток подразумева да већа количина растварача излази из игле, отежавајући сушење влакана. Крајњи исход тога могу бити слепљена влакна. Нижи проток је повољнији јер обезбеђује довољно времена за сушење растварача, али са друге стране, овиме се смањује продуктивност добијања влакана. Брзину протока раствора је параметар који се мора одабрати као

компромис између брзине одвијања процеса електропредења и карактеристика самих влакана.

Поред параметара који се могу мењати током извођење самог процеса електропредења, одабир колектора, игле кроз коју се дозира прекурсор, као и њихов међусобни положај може значајно утицати на процес формирања влакана.

Колектор је обично направљен од материјала који проводи електричну струју у циљу формирања поља између извора напона и колектора. Најчешће се користе уземљене алуминијумске фолије које се постављају на статичне плоче или цилиндри који ротирају.

Одабиром мањег унутрашњег пречника игле може се спречити запушавање и стварање зрна на електропреденим влакнима. Запушавање игле се спречава јер је мања количина раствора изложена атмосферским условима. Смањење унутрашњег попречног пресека игле утиче на смањење пречника насталих влакана услед раста површинског напона капљице формиране на врху игле. За исти напон, потребна је јача Кулонова сила за формирање млаза, успорава се млаз и продужава време истезања млаза на путу до колектора, што обезбеђује мале пречнике формираних влакана. Са друге стране, уколико је пречник игле превише мали, неће моћи да се формира млаз и процес електропредења неће бити изведен [62].

Као што је напоменуто, време путовања млаза од млазнице до колектора утиче на морфологију насталих полимерних влакана. Растојања врха игле од колектора директно утиче на време путовања млаза и на јачину електричног поља у коме се врши процес електропредења. Уколико је растојање превише мало, поље ће бити јако и убрзаваће млаз ка колектору, а истовремено ће путања млаза бити краћа. То може резултовати слепљивањем влакана на спојевима и настајање мреже или чак филма у случају недовољног испаривања растварача. Повећањем растојања долази до пораста пречника влакана услед слабљења електричног поља [62].

2.4.3.2.3. Амбијентални параметри

Утицај амбијенталних параметара (температура и влажност ваздуха) се, пре свега, огледа на брзину испаравања растварача и вискозност полазног раствора.

Повећање температуре околине и раствора утиче на морфологију формираних влакана кроз утицај на смањење вискозности и повећање растворљивости полимера, односно повећање температуре резултује уједначеним растезањем раствора и формирањем глатких влакана. Кулонове силе појачавају истезање раствора ниже вискозности и веће покретљивости молекула услед веће температуре, смањујући пречнике влакана [62].

Са друге стране висока влажност проузрокује кондензацију воде из околног ваздуха по површини влакана [61], док ниска влажност поспешује испаравање растварача. Уколико је брзина испаравања растварача већа од брзине протока, долази до запушавања млазнице [54].

Сви описани ефекти утичу на морфологију формираних влакана.

2.4.3.3. Добијање алуминијум-оксидних влакана електропоређењем

Алуминијум-оксида влакна су једна од често коришћених керамичких материјала која су нашла своју употребу у композитним материјалима пројектованих за примену, између осталог, и за адсорпционе процесе. Како адсорпција зависи од доступне површине, нановлакна добијена електропоређењем су погодна за примену у овим процесима [63].

У односу на стандардан процес електропоређења добијање алуминијум-оксидних влакана се изводи у два корака: сам процес електропоређења и неопходна термичка обрада, током које долази до формирања, у зависности од услова термичке обраде, неког од облика Al_2O_3 описаних у Поглављу 2.1. У току припреме прекурсора за сам процес електропоређења, у раствор полимера велике дужине као носилац јона алуминијума најчешће се додаје алуминијум-хидроксид-хлорид. Током електропоређења настаје влакно које задржава своју форму захваљујући полимерним ланцима [45]. Одабир полимера је врло важан имајући у виду спрегу зависности између типа полимера, његовог удела у раствору и вискозности, као једног од један од основних параметара раствора [45].

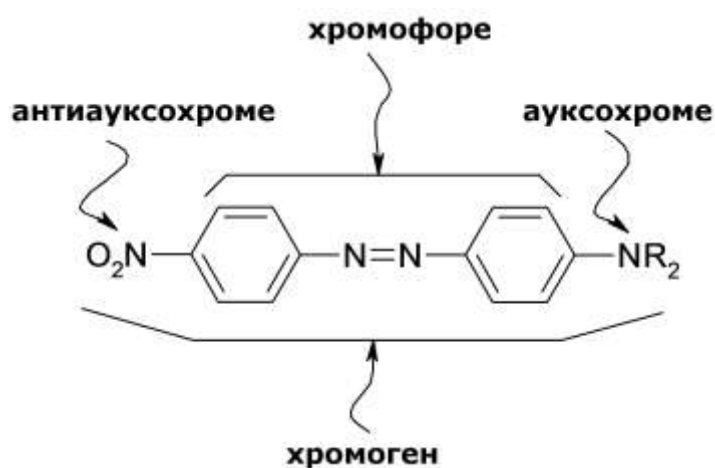
Током термичке обраде полимери се уклањају првенствено сагоревањем, док се истовремено стварају кристалне структуре довољно чврсте да задрже постојећи облик влакна [64].

2.5. ТЕКСТИЛНЕ БОЈЕ

Текстилне боје су једињења која апсорбују светлост у видљивом делу спектра, таласне дужине од 400 - 700 nm. Боје су комплексне стабилне ароматичне молекулске структуре које се тешко могу разградити. Тренутно постоји комерцијално више од 100.000 боја (од којих азо боје представљају око 70 %), а годишње се произведе преко милион тона боје, од којих су 50 % текстилне боје [65, 66]. Највећи потрошач боја је текстилна индустрија која користи две трећине укупне производње боја [67].

2.5.1. Структура и класификација боја

Саставни елементи структура органских боја су хромофора, ауксохрома и антиауксохрома (Слика 19). Најзначајнији структурни елемент боје, који је и одговоран за апсорпцију светлости, је хромофора и према чијем се садржају боје најчешће и класификују [68]. Хромофора представља делокализован систем електрона са коњугованим двоструким везама и најважнији представници су азо (-N=N), карбонил (-C=O), метин (-CH=) и нитро (-NO₂) групе. Ауксохроме су електрон-донорске групе (амино, алкиламино, диалкиламино, хидрокси група), док су антиауксохроме електрон-акцепторске групе [68, 69].



Слика 19 Структура органске боје [69]

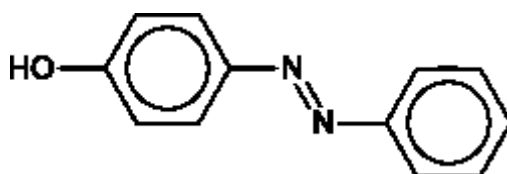
Боје се могу класификовати према [69]: хемијској структури на азо, нитро, нитрозо, антрахинске, индигоидне, трифенилметил, и антрахинонске, и према употреби на

киселе, реактивне, базне, пигменте, водонепропусне, дисперзне, азоинске, прехранбене, итд.

2.5.2. Азо боје

Азо боје представљају најзначајнију групу органских боја које чине око 70% укупне количине синтетички произведених боја [68]. Своју најзначајнију примену су нашле у текстилној индустрији, за бојење памука, свиле, коже, вуне, полиамидних, акрилних, полиолефинских, полиестарских, вискозних и целулозно ацетатних влакана. Такође, азо боје се користе у прехранбеној, и у фармацеутској индустрији, у индустрији козметичких препарата и средстава, у „*inkjet*“ мастилима штампача, итд.

У својој структури азо боје које садрже најмање једну азо групу (-N=N-) између ароматичних прстенова уз присуство електрон-донорских група (Слика 20). Најчешће садрже једну азо групу (моноазо), али могу да садрже и две (диазо), три (триазо), а ређе четири (тетраксиазо) или више (полиазо) група.



Слика 20 Пример азо групе у азо боји

Азо боје се синтетишу да буду постојане приликом употребе обојених материјала. Услед своје велике стабилности према утицају сунчеве светлости, и постојаности на повишеним температурама, представљају велики изазов за уклањање приликом пречишћавања отпадних вода. Због своје постојаности и стабилности, оне могу остати у води дужи временски период уколико се те воде не пречишћавају.

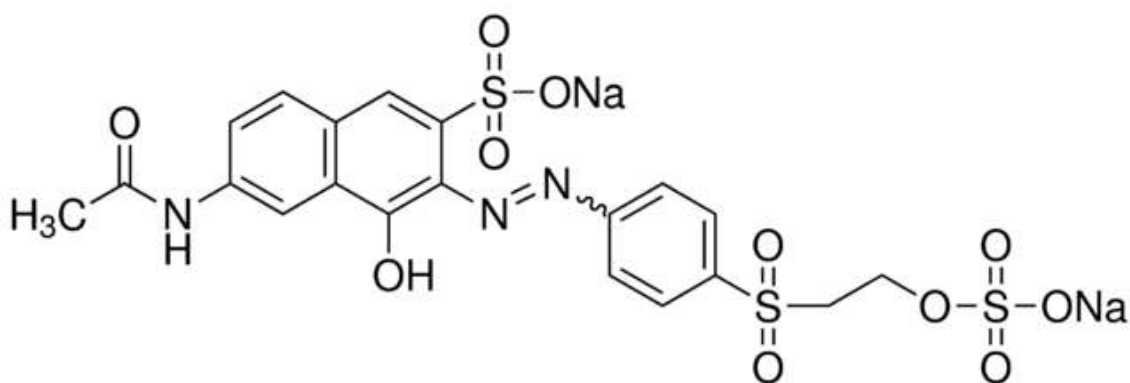
Током производње синтетичких боја, постоје одређени губици који се процењују на 1-2 %, док процењени губици током њихове примене износе 1-10 %, [70]. Ове количине боје могу да изазову велика загађења и да имају озбиљне последице по човеково здравље.

Већина азо боја је токсична, са канцерогеним и мутагеним својствима и могу се сматрати великом претњом за човекову околину и човека у њој.

2.5.3. Синтетичка боја *C.I. Reactive Orange 16*

C.I. Reactive Orange 16 боја (RO16) је анјонска моноазо боја ($C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$, MW=617,54 g/mol) која се користи у текстилној индустрији за бојење памука и вискозних влакана и у индустрији папира. Добро је растворна у води (120 g/L на 20 C). На Слици 21 је приказана структурна формула ове боје.

Ова боја је комерцијално доступна под називима: *Bezactive Orange V-3R*, *Reactiv Orange 16* или *Remazol Brilliant Orange 3R* и продаје се у облику наранџастог праха.



Слика 21 Структурна формула боје *C.I. Reactive Orange 16* [71]

2.6. НЕОПХОДНОСТ УКЛАЊАЊА АЗО БОЈА

Еколошка свест човечанства довела је до све интензивнијег обраћања пажње на неопходност заштите животне средине и природних ресурса. Посебно место заузима брига о спречавању неконтролисаног искоришћавања водених ресурса и о пречишћавању већ загађених вода, који су настали као последица нерационалног понашања све већег броја становника на земљи, као и интензивног развоја технологије и индустрије [72, 73].

Иако је вода најраспрострањенији природни ресурс (70,8 %), доступна као површинска, подземна и атмосферска вода, подаци показују да је само 0,8 % слатких вода активно у обезбеђивању живота на земљи и упућују на то да је

исцрпљивање воде услед неконтролисаног и нерационалног коришћења, у еколошком погледу апсолутно неприхватљиво [72-74].

Неопходна је одговорност целокупног становништва о рационалној потрошњи воде и брига да се вода „позајмљена“ из природе, у потребној мери пречисти да њено враћање природи не омета одвијање „хидролошког циклуса“, којим је обезбеђено непрестано самообнављање воде [74].

Међу бројним индустријским процесима, индустрија производње боја и пигмената и текстилна индустрија, као корисник боја и пирмената у процесима бојења и штампања текстилних материјала, представљају озбиљне загађиваче воде, с обзиром да отпадне материје из индустрије, углавном завршавају у водама. У циљу решавања овог проблема, све ригорозније су мере примене поступака за пречишћавање отпадних вода. Потреба за проналажењем што ефикаснијих, економски и технички прихватљивих поступака за пречишћавање отпадних вода, је веома актуелна, упркос постојању великог броја метода [74]. Истраживања су усмерена у неколико праваца, нпр, хемијске, физичке, биолошке методе итд., а услед низа предности, које ће детаљно бити описане у наставку ове докторске дисертације, све актуелнији је научноистраживачки рад уложен на проналажењу најбољег начина за уклањање боја коришћењем алумине као адсорбента, који је посебно погодан за уклањање азо боја, великих загађивача вода.

2.6.1. Методе уклањања боја из отпадних вода

Физичке и хемијске методе, као што су хемијска коагулација/флокулација, озонизација, оксидација, филтрација, јонска размена, зрачење, преципитација, адсорпција [75, 76] и електрохемијске методе [77-79] широко се користе за деколоризацију раствора боја. Ове методе су веома скупе, у примени имају оперативних проблема, врло често су енергетски захтевне и формирају опасне нуспродукте [70, 80, 81]. Иако физичке и хемијске методе обезбеђују значајно уклањање боја, оне су неповољне, пошто се ефикасност уклањања боје разликује од врсте боје која се налази у отпадној води, а и то су скупе методе [82, 83].

2.6.1.1. Физичке методе уклањања боја

Под физичким методама уклањања боја често се примењују процеси филтрирања уз примену филтера и мембрана (нанофилтрација, реверзна осмоза, електродијализа), као и разне технике адсорпције. Најважнији недостаци мембранских процеса су то што им је ограничен век трајања пре појављивања мембранског загађења, и због тога цена замене мора бити укључена у било коју анализу њихове економске исплативости.

2.6.1.1.1. Адсорпција

Адсорпција је процес који се одвија када се гасовити или течни раствор (адсорбент) акумулира на површини неког чврстог материјала (адсорбат) при чему се формира филм молекула. Према литературним подацима, адсорпција течне фазе је једна од најпопуларнијих метода за уклањање загађујућих материја из отпадних вода. Овај процес даје атрактивну алтернативу за третман контаминираних вода, нарочито ако је сорбент јефтин и не захтева додатни предтретман пре његове примене. Такође, правилним дизајном процеса адсорпције се ствара висококвалитетни отпад погодан за даљи третман. Адсорпција је познати процес сепарације равнотеже и ефикасна метода за примену деконтаминације воде [84]. Утврђено је да је адсорпција супериорнија у односу на друге технике за поновно коришћење воде у смислу почетних трошкова, флексибилности и једноставности дизајна, једноставности рада и неосетљивости на токсичне загађујуће материје. Обезбојављање је резултат два механизма: адсорпције и јонске размене [85] и под утицајем је многих физичко-хемијских фактора, као што су интеракција боје/сорбента, површина сорбента, величина честица, температура, рН, и време контакта [86].

Адсорпција је процес који је последица енергије површине материјала. Процес адсорпције се одвија спонтано уз смањење слободне енергије система.

Параметри који могу утицати на адсорпцију су следећи:

- Површина и структура адсорбента
- Величина честица адсорбента
- Маса адсорбента
- Утицај почетне концентрације
- Утицај брзине мешања

- рН раствора боје
- Температура

У зависности од веза које постоје између честица адсорбента и адсорбата могу се разликовати два начина адсорпције на чврстим површинама:

- 1) Физичка адсорпција (физисорпција),
- 2) Хемијска адсорпција (хемисорпција).

Физисорпција је последица Ван дер Валсових привлачних сила између честица адсорбата и површине адсорбента. Током физисорпције не долази до значајне прерасподеле густине електрона ни у молекулу адсорбата ни на површини адсорбента. Ослобођена енергија при физисорпцији је веома мала, и она се адсорбује кроз вибрације решетке адсорбента и расута је као топлота коју прихватају честице адсорбата. Физичка адсорпција је најчешће реверзибилан процес који не захтева велику енергију активације.

Хемисорпција је процес код кога се честице адсорбата хемијским везама везују за адсорбент. Ове везе могу варирати од јонских до ковалентних. За разлику од физисорпције где је могуће формирање више слојева, као последица хемијских веза, хемисорпција се одиграва само до формирања једног слоја. Брзина хемисорпције се повећава растом температуре што је последица значајније енергије активације процеса. Из тог разлога је овај процес у већини случајева иреверзибилан.

2.6.1.2. Биолошке методе

Методе био-разградње као што су деколоризација гљивицама, деградација микробима, адсорпција микробима и системи за биоремедиацију најчешће се примењују на третман индустријских отпадних вода, јер многи микроорганизми као што су бактерије, квасци, алге и гљивице могу акумулирати и деградирати различите загађиваче [87-89]. Међутим, њихова примена је често ограничена због техничких проблема. Према Bhattacharyya и Sarma K.G. [90], биолошки третман захтева велику површину и ограничен је осетљивошћу на разне промене услова, као што је токсичност неких хемикалија, и мање је флексибилан у пројектовању и раду. Такође, биолошки третман није способан за добијање задовољавајуће

елиминације боје с тренутним конвенционалним процесима биодеградиције [91]. Иако су многи органски молекули деградирани, многи други су постојани због своје комплексне хемијске структуре и синтетичког органског порекла [86]. Конкретно, због њихове ксенобиотске природе, азо боје нису потпуно деградиране.

Биолошки третман је најчешће неефикасан код обезбојавања и разградње боја, јер је већина синтетичких боја хемијски и фотолитички стабилна, па су најчешће слабо биодеградабилне у аеробним условима [92, 93]. Такође, боје се најчешће синтетишу да буду стабилне наспрам микроорганизама, јер се на тај начин продужава време живота супстрата на који се боја примењује.

2.6.1.3. Хемијске методе

Хемијске методе укључују коагулацију или флокулацију у комбинацији са флотацијом и филтрацијом, флокулацијом са Fe(II)/Ca(OH)_2 , електрофлотацијом, електрокинетичком коагулацијом, конвенционалним методама оксидације помоћу оксидационих средстава (озона), зрачења или електрохемијских процеса. Ове хемијске технике су често скупе, и иако се боје уклањају, акумулација концентрованог муља ствара проблем његовог уклањања. Постоји и могућност да се узрокује секундарни проблем загађења због прекомерне употребе хемикалија. У последње време, друге успешне технике, познате као напредни процеси оксидације, који се заснивају на стварању врло моћних оксидационих средстава као што су хидроксил-радикали, успешно су примењени на деградацију загађујућих материја. Иако су ове методе ефикасне за третман вода загађених бојама, оне су веома скупе и комерцијално непривлачне [94]. Велика потрошња електричне енергије и хемијских реагенса су чести изазови хемијских метода.

2.6.2. Унапређени процеси оксидације

Унапређени процеси оксидације представљају комбинацију физичких и хемијских метода за пречишћавање воде и различитих површина [95, 96]. У питању су деструктивне технике базиране на формирању различитих реактивних јона (OH^\cdot , O_2^- , H_2O_2 , O_3 , и др.), које доводе до деградације органских загађујућих супстанци без генерисања отпада или је његова количина знатно умањена [97].

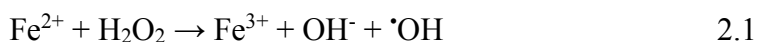
Унапређени процеси оксидације који се најчешће користе у третману вода су: озонизација, Фентонов реагенс, хетерогена и хомогена фотокатализа (УВ или ВИС), електрохемијски процеси, сонолиза, суперкритична оксидација ваздухом, као и третман енергетичком плазмом [98].

Један од често коришћених типова унапређених процеса оксидације су фотокаталитичке реакције. Карактеристично за ове реакције је да се иницирају помоћу излагања светлости самог раствора, као и фотокатализатора. Фотокаталитичке реакције се састоје у фото-ексцитацији фотокатализатора, при чему долази до стварања електрона и шупљина који могу да мигрирају до површине катализатора, где су електрони доступни за процесе редукције, док су шупљине слободне за оксидационе процесе. Други вид фотокаталитичких реакција се базира на стварању хидроксил-радикала. Главна предност фотокаталитичке реакције је, пре свега, деградација загађивача уз настајање производа који нису опасни по околину (CO_2 , H_2O).

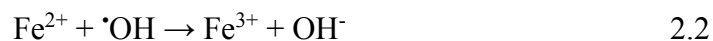
2.6.2.1. Фентон реакција

Процес класичне Фентон реакције је први пут забележен 1894. године од стране Фентона [99]. Да би се разумела Фентон реакција неопходно је описати Фентонов реагенс. Фентонов реагенс представља каталитичку оксидациону смешу јона гвожђа и водоник пероксида. За овај реагенс је карактеристичан оксидациони процес разлагања водоник пероксида где се као катализатор користе јони гвожђа [100]. Иако се уместо гвожђа могу користити као катализатори и неки други метали (бакар, хром, кобалт, итд.) под Фентоновим реагенсом стандардно се подразумева мешавина феро јона и водоник-пероксида у киселом раствору или суспензији [100-105].

Први корак ланчане реакција је настајање хидроксил-радикала реакцијом водоник-пероксида и Fe^{2+} у киселој средини:

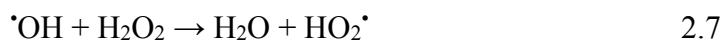
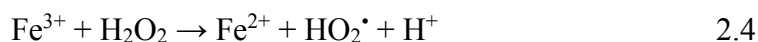
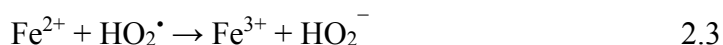


док се реакција завршава реакцијом између Fe^{2+} и хидроксид радикала:



Настали хидроксил-радикал (Једначина 2.1), поред реакције према Једначини 2.2, може реаговати са присутним органским једињењима [106], при чему може разложити скоро свако органско једињење [102, 105].

Фентон реакција се осим једначинама (2.1) и (2.2), које представљају почетак процеса, може представити и следећим једначинама [101-104,106]:



Фери јон Fe^{3+} у киселој средини може реаговати са водоник-пероксидом при чему се катализатор (Fe^{2+}) регенерише уз настајање хидропероксил-радикала (Једначине 2.3,2.4).

Једначинама 2.3 до 2.7 су приказане могуће реакције Fe^{2+} и Fe^{3+} јона и H_2O_2 у раствору без јона и молекула (нпр. органских једињења) са којима би могли да реагују. Такође, поменути реакцијама су описани механизми настајања хидроксипероксил ($\text{HO}_2\cdot/\cdot\text{OH}$)- и хидроксил-радикала.

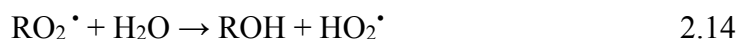
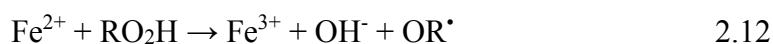
Органска једињења у описаном систему реагују са $\cdot\text{OH}$ радикалима на три могућа начина. У зависности од оксидационо-редукционог потенцијала генерисаних органских радикала у реакције ће се одвијати према Једначинама од 2.8 до 2.11 [107]:.





Реакцијама према Једначинама 2.8 и 2.9 стварају се фери-јони, чиме је заокружен каталитички циклус Фентоновог процеса.

Као производ реакције Једначина 2.11 добија се и органски пероксид. Настали производ реакције (H_2O_2) може да реагује са фери јоном, по сличном механизму описаном у Фентон реакцији Једначина 2.12. Од посебног значаја је реакција H_2O_2 са раствореним кисеоником, која се одвија по Дорфмановом механизму, једначине 2.13 и 2.14 [108]. Реакције описане Једначинама 2.3 и 2.9 представљају регенерисање водоник-пероксида помоћу пероксид-радикала, чиме се доприноси редукцији потрошње оксиданата у процесима третирања воде помоћу Фентон и фото-Фентон метода [101]:



Настали органски радикали омогућавају продужетак реакције, односно да реакција буде ланчана.

Оптимална вредност рН за Фентонов процес је око 3, јер на уколико је $pH < 2,5$ настаје фери-хидроксо комплекс који споро реагује са пероксидом, што доводи до споријег настанка хидроксил радикала.

Ефикасност Фентонове реакције, поред рН, првенствено зависи од односа концентрација фери јона и водоник пероксида. Ако је гвожђе присутно у релативно малим количинама, брзина реакције зависи од брзине регенерације Fe^{2+} јона из Fe^{3+} (Једначине 2.4-2.6) [101]. Ако је H_2O_2 присутан у вишку $[Fe^{2+}]$ је релативно мала у односу на $[Fe^{3+}]$, онда је реакција приказана Једначином 2.4 генерално много спорија од реакције Једначина 2.1.

Утицај видљиве и ултраљубичасте светлости на брзину разградње органских једињења уз помоћу Фентоновог реагенса може бити велики и процеси који га прате се називају фото-Фентон реакција [107, 109]. За разлику од класичног Фентон

процеса настали фери јон Fe^{3+} и комплекс $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ апсорбују светлост при чему настаје почетни Fe^{2+} јон [102, 110]:



Овако настали фери јон реагује са H_2O_2 дајући нови $\cdot\text{OH}$ радикал и фери јон (Једначина 2.1), чиме се процес даљ одвија према већ приказаном механизму Фентоновог процеса.

2.7. МЕТОДЕ КАРАКТЕРИЗАЦИЈЕ

Алуминијум-оксидна влакна и честице добијена су електропредењем и сол-гел техником, а с обзиром да су за њихово карактерисање коришћене методе:

- скенирајућа електронска микроскопија (СЕМ)
- рентгенска дифракција
- термогравиметријска анализа (ТГА)
- диференцијална термална анализа (ДТА)
- фотоспектрометрија,

у наставку следи опис принципа рада наведених метода.

2.7.1. Скенирајућа електронска микроскопија

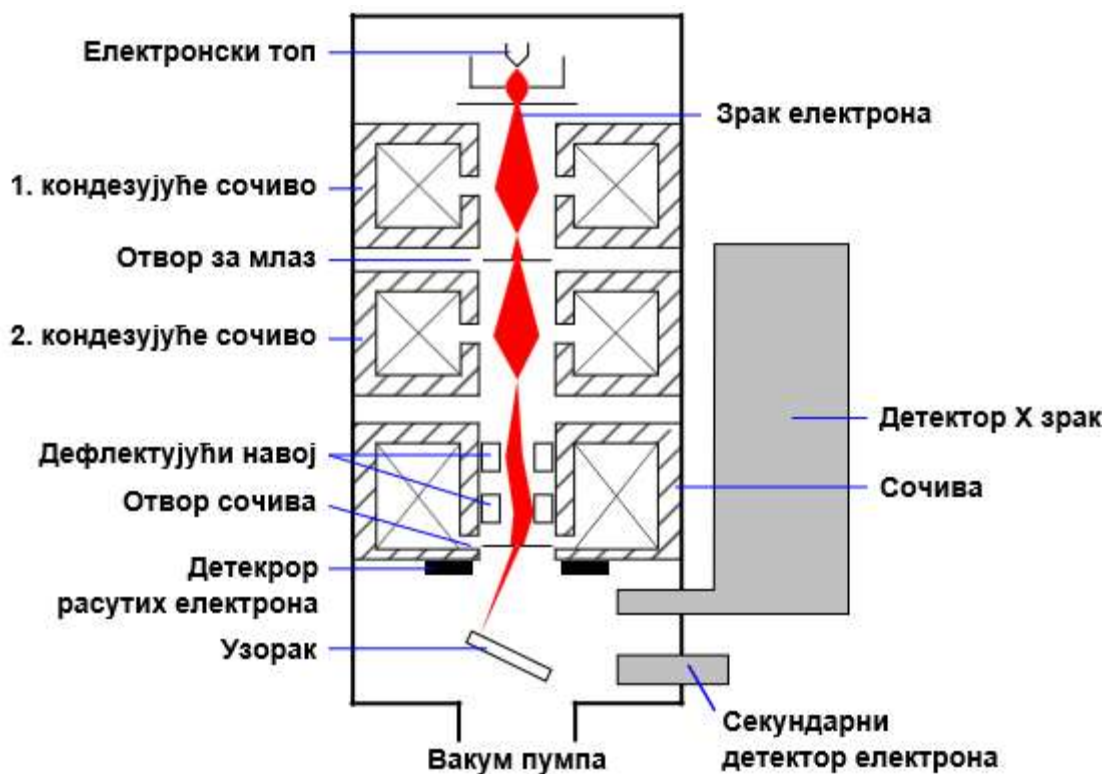
Оптичка микроскопија је једна од метода испитивања макроскопских детаља просторне структуре материјала. Са друге стране, коришћење таласних својстава електрона у електронском микроскопу омогућује истраживање финих детаља структуре и до неколико међуатомских растојања (0,1 nm).

Електронски микроскоп је тип микроскопа који користи интеракцију електрона са материјом за стварање слике испитиваног објекта. Омогућава далеко веће увећање и моћ разлагања од нормалног оптичког микроскопа, и до два милиона пута, што обезбеђује детекцију мањих објеката и детаља. Постоји више врста електронских микроскопа:

- Трансмисиони,
- рефлексни,

- скенирајући електронски микроскоп (СЕМ) и
- скенирајући тунел микроскоп.

Скенирајући микроскопи користе се за изузетно прецизно одређивање површинске и просторне структуре материјала. На Слици 22 приказан је принцип рада скенирајућег електронског микроскопа.



Слика 22. СЕМ-скенирајући електронски микроскоп [111]

При интеракцији упадних електрона са атомима испитиваног материјала долази до њиховог расејања или до јонизације атома узорка. Продукт јонизације су секундарни електрони, који су увек праћени карактеристичним Х-зрацима који настају у рекомбинационим процесима у самом атому. Енергија секундарних електрона је мала, реда величине 50 eV, што ограничава њихово детектовање само са дубине до 10 nm. Број секундарних електрона зависи од угла између упадног снопа и површине узорка, тако да се њиховим детектовањем добија информација о облику површине узорка.

Расејани електрони имају већу енергију, што омогућава добијање информација са дубине од 300 nm. На основу чињенице да атоми различитих хемијских елемената различито расејавају електроне добија се контрастна слика на којој су добро распознатљиви сегменти сачињени од различитих атома. Мапирањем детектованог сигнала добијају се подаци о геометријском саставу узорка, као на пример распоред кристалита у поликристалу.

Детекцијом карактеристичних X-зрака који могу да се емитују и са дубине до 1000 nm добијају се подаци о квантитативном саставу узорка.

Електронски микроскопи су захтевни у погледу техничке подршке јер захтевају екстремно стабилан напон и струју, ултра-вакумски систем (узорци морају бити у вакууму како молекули који се налазе у ваздуху не би ометали електронски сноп) и стално хлађење детекторског система водом. Због велике осетљивости на вибрације и спољна магнетна поља морају се држати у посебним просторијама.

СЕМ-ом се обично снимају проводни материјали док је за непроводне материјале потребна посебна припрема. Уобичајена техника припреме непроводних материјала је наношење нанометарског слоја проводног материјала као што су злато и сребро на узорак, или њиховим распрскавањем по узорку. Ова друга метода може да оштети осетљивије узорке, па се у зависности од самог узорка користе различити начини припреме [112].

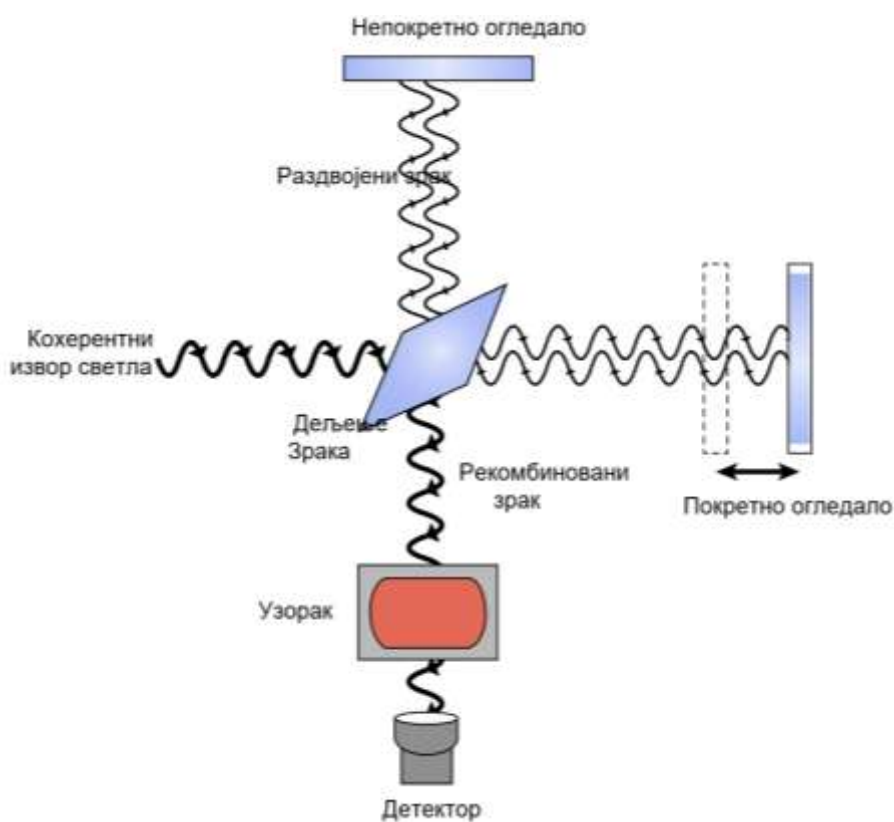
Скенирајући електронски микроскоп са емисијом поља (field emission scanning electron microscope – СЕМЕП) обезбеђује бољу резолуцију у целом опсегу коришћеног напона. СЕМЕП је суштински СЕМ који уместо класичне катодне емисије изводи помоћу јаких поља. Практично, то значи да је могуће добити већа увећања, односно добијене слике су чистије и са више детаља. Савремени уређаји високе резолуције за скенирајућу електронску микроскопију базиране на емисији јаког електромагнетног поља постижу резолуције до 1,5 nm, при знатно мањим напонима, што их чини погодним за материјале осетљиве на сноп електрона.

2.7.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (FTIR)

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (FTIR) се користи за квалификацију и квантификацију успостављених хемијских веза што се доводи

у везу са коришћеним узорком и вршеном модификацијом. За разлику од дисперзионог инфрацрвеног спектрометра, код *FTIR* посматрају се све фреквенције инфрацрвене спектроскопије обрађене Фуријеовом трансформацијом [113].

FTIR спектрометар се састоји из три основна дела: извора зрачења, интерферометра и детектора. Извор зрачења је исти као код дисперзивног спектрометра, стим што његово хлађење мора бити интензивније у циљу стабилности приликом коришћења већих снага зрачења. Шематски приказ рада уређаја инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом је приказан на Слици 23.



Слика 23 Шематски приказ рада *FTIR* [114]

За разлику од дисперзивних спектрометара где је коришћен монохроматор, у *FTIR* спектрометрима се користи интерферометар у циљу дељења снопа зрачења ради стварања разлике оптичког пута између различитих снопова и њиховог рекомбиновања. Овакав интерферентни сигнал се анализира детектором где се мере интерференциони сигнали који садрже инфрацрвене спектралне информације настале после проласка зрачења кроз узорак [115].

2.7.3. Рентгенска дифракција

Наночестице карактерише периодична просторна уређеност структурних јединица, као и код кристала, што омогућава да се коришћењем појаве дифракције таласа на кристалној решетки идентификује структура и одреде њени основни параметри.

Постоји неколико метода дифракције које се међусобно разликују по врсти узорка, типу упадног зрачења и детектору који се користи. Различитим експерименталним методама се добијају и различити подаци о узорку који се посматра, па свака од метода има и своју намену.

За испитивање карактеристика различитих материјала најчешће се користи дифракција X-зрака, односно дифрактометар за прах као инструмент. У најпростијем случају, један дифрактометарски систем чине извор високог напона, рентгенска цев, једнокружни гониометар са узорком у центру и уређај за регистровање интензитета. Дифрактометри за прах су данас углавном аутоматизовани, што значи да се овим операцијама управља помоћу рачунара.

Дифракција је феномен скретања таласног фронта при наиласку на препреку или отвор реда величине таласне дужине упадног таласа. С обзиром да је међуатомско растојање у кристалима реда величине нанометра, за упадни талас користе се X-зраци, чије таласне дужине леже у интервалу од 0,1 nm до 10 nm [116].

Принцип функционисања заснива се на излагању узорка дејству X-зрака под различитим упадним угловима. На основу ефекта Брагове дифракције долази до преламања X-зрака на атомима кристалне решетке. У случају позитивне интерференције зрака, на заклону се јављају дифракциони максимуми на основу којих је могуће одредити растојање између две суседне кристалографске равни и константу кристалне решетке. Релација између одговарајућих параметара је дата следећом једначином:

$$2d \sin \theta = n\lambda, n = 1,2,3.. \quad 2.16$$

где је d - растојање између дифракционих максимума, θ - упадни угао, n - ред дифракционог максимума, а λ таласна дужина упадног зрака.

X-зраци представљају електромагнетне таласе велике фреквенције који настају у рентгенској цеви када се брзи електрони сударају са атомима тако да се електрони који се налазе у вишим енергетским нивоима поремете. Енергија која се ослобађа при њиховом прелазу из виших у ниже енергетске нивое ослобађа се у облику X-зрака. Расипање и дифракција X-зрака са низа паралелних атомских равни у кристалу неке кристалне решетке које су удаљене између себе за растојање d “рефлектоваће” рентгенски зрак таласне дужине λ само ако он падне под упадним углом θ који задовољава Брагову једначину. Након припреме спрашени узорак се изложи дејству X-зрака. Сви зраци дифрактовани са погодном оријентисаних равни у узорку, а под одговарајућим углом θ , након проласка кроз систем прореза детектују се детектором. Импулси се појачавају помоћу анализатора висине импулса, а помоћу филтера или монохроматора одстрањује се нежељено зрачење. Угаона брзина којом се креће детектор је два пута већа од брзине кретања узорка, тако када је узорак у положају θ , детектор региструје импулсе у положају 2θ [116].

2.7.4. Термогравиметријска анализа (ТГА) и диференцијална термална анализа (ДТА)

Термогравиметријска анализа ТГА је техника термалне анализе у којој се прати промена масе приликом загревања у функцији повећања температуре односно у функцији времена. ТГА пружа информацију о фазним прелазима, укључујући и испаравање, сублимацију, апсорпцију, адсорпцију и десорпцију, као и о промени кристалне структуре материјала. Пошто промена масе зависи од температуре и времена, резултати термогравиметријских испитивања се могу користити при праћењу кинетике реакције.

Диференцијална термална анализа ДТА је техника термалне анализе којом се врши мерење температурних разлика између термички инертног еталона и испитиваног узорка, током њиховог загревања под идентичним условима. Ове температурске разлике се јављају као последица одвијања различитих процеса у узорку. Физички и хемијски процеси погодни за ову врсту анализе су: фазне трансформације, десорпција адсорбованих гасова и пара, пиролитичке хемијске реакције, као и термички активирани реакције са гасовима из атмосфере. ДТА крива приказује температурске разлике између испитиваног узорка и термички стабилног еталона у функцији температуре.

2.7.5. Фотоспектрометар

Ультраљубичасто-видљива спектроскопија представља апсорпциону спектроскопију/спектрометрију или рефлектујућу спектроскопију/спектрометрију ултраљубичасте и видљиве спектралне области. То значи да област деловања код ове спектроскопије припада видљивој и суседним, блиској ултравиолетној и блиској инфрацрвеној области. Апсорпција у видљивој области директно зависи од боје компонената, које су укључене у ову врсту спектроскопије. У овој области, електромагнетни спектри молекула одговарају електронским прелазима, до којих долази при апсорпцији датог зрачења. Ова техника је комплементарна са флуоросцентном спектроскопијом, код које се процес флуоресценције одвија кроз прелазе између побуђених стања и основног стања, док насупротив томе, до апсорпције долази при прелазима из основног стања ка побуђеним стањима. Молекули који садрже π -електроне или неvezане електроне (n -електроне) могу да апсорбују енергију у облику ултраљубичастог или видљивог зрачења током побуде електрона ка вишим анти-везним молекулским орбиталама. Што се лакше побуђују електрони, то се апсорбује светлост веће таласне дужине. Спектроскопска анализа најчешће се изводи у раствору, мада је могуће анализирати и гасовите и чврсте супстанце [117].

Ламбер-Беров закон подразумева да је апсорбанција раствора директно пропорционална апсорбујућим врстама присутним у раствору и дужини оптичког пута. Из тог разлога, UV/Vis спектроскопија се може применити и за одређивање концентрације апсорбената у раствору. За квантитативну анализу код одређивања концентрације апсорбујућих компонената користи се Ламбер-Беров закон у облику [117]:

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon c L \quad 2.17$$

где је A мерена апсорбанција, I_0 интензитет побуде светлости дате таласне дужине, I интензитет пропуштене светлости, L дужина пута кроз узорак, и c концентрација дате апсорбујуће врсте. За сваку врсту и таласну дужину ϵ је константа које се назива моларна апсорптивност или екстинкциони коефицијент.

2.7.5.1. Ефикасност деколаризације

Ефикасност деколаризације (DE%) се рачуна према следећој једначини:

$$DE(\%) = \frac{A_i - A_t}{A_i} * 100 \quad 2.18$$

при чему је A_i , почетна апсорпција (оптичка густина) апсорбансе боје у раствору и A_t је апсорбанса у времену t . [118]

Адсорпциони капацитет у равнотежи је, q_e (mg/g), се рачуна према следећој једначини:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad 2.19$$

где је C_0 почетна концентracија боје (mg/L), C_e концентracија боје у равнотежи (mg/L), V запремина раствора који се испитује (L), и m маса коришћеног адсорбента (mg). [119]

2.7.5.2. Адсорпциони кинетички модел

У циљу бољег разумевања адсорпционог процеса боје RO16, два кинетичка модела су коришћена за упоређивање са добијеним резултатима [119].

Једначине псеудо првог реда и псеудо другог реда [120] су коришћене за анализу података о кинетици уклањања боје. Линеаризовани облик модел псеудо првог реда је дефинисан једначином:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad 2.20$$

где су q_t и q_e количине боје адсорбоване у тренутку t односно у равнотежи и где је k_1 коефицијент једначине псеудо првог реда.

Модел псеудо другог реда је дефинисан једначином [120]:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad 2.21$$

где је k_2 коефицијент једначине псеудо другог реда.

2.7.5.3.Анализе равнотежног стања

Експерименти за одређивање кинетике су рађени са концентрацијама боје RO16 од 15, 30, 45 и 60 mg/l. За сваку наведену концентрацију су испитивани равнотежни услови са 100 mg честица тако што су честице убациване у раствор боје и у временским интервалима од 5 минута је одређивана адсорбанса. Количина везаног RO16 је рачунато према опису из претходног поглавља [119].

Адсорпциона изотерма је одређена у равнотежи на дефинисаном рН. Сви експерименти су извођени при различитим концентрацијама RO16 али са константном количином честица (100 mg честица).

Адсорпциони капацитет честица се често описује са Ленгмировим изотермама [121]:

$$q_e = \frac{Q_{max}bC_e}{1 + bC_e} \quad 2.22$$

као и Фројдливим изотермама [121]:

$$q_e = KC_e^n \quad (6)$$

У поменутих једначина C_e је равнотежна концентрација боје у раствору mg/L, q_e је количина боје адсорбована по јединици масе адсорбента у равнотежи mg/g, Q_{max} је максимални једнослојни капацитет адсорпције mg/g, b је Ленгмирова константа изражена у L/mol, а K и n су Фројдлихове изотермне константе [122].

Ленгмиров модел се може приказати и у линеаризованом облику:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}} \quad 2.23$$

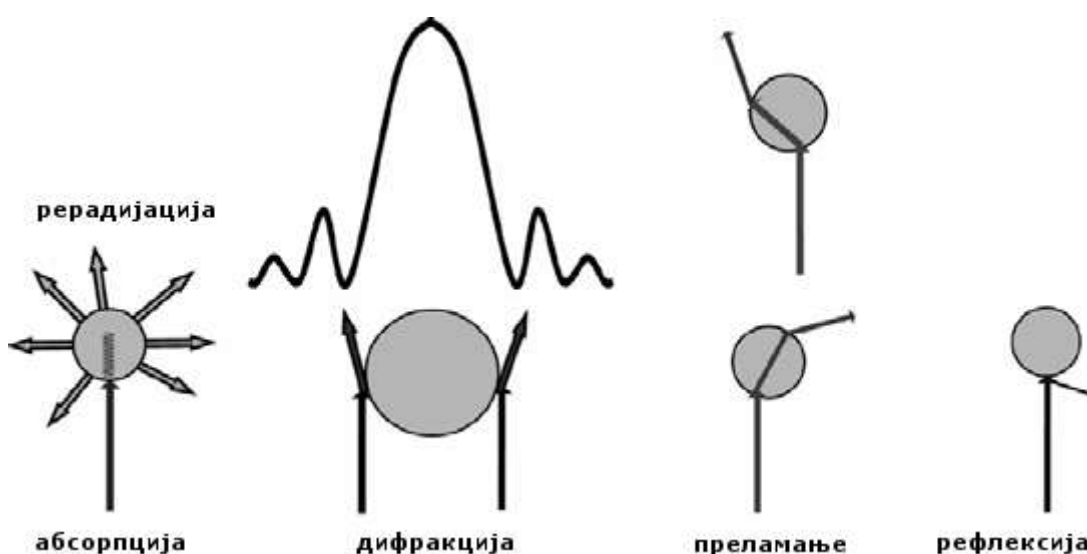
док се Фројдлихов модел у линеаризованом облику приказује као:

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad 2.24$$

2.7.6. Ласерска дифрактометрија

Ласерска дифрактометрија (ЛД) се заснива на ефекту да је просторни распоред дифрактване светлости функција величине честица анализираниог узорка.

Методом ласерске дифрактометрије мере се интензитети и растојања дифракционих прстенова (просторни углови и правац упадне светлости). Главни проблем код ласерске дифрактометрије чине појаве које се јављају током осветљавања честица (рефлексија, преламање, апсорпција и ре-радијација). На Слици 24 приказани су наведени феномени.



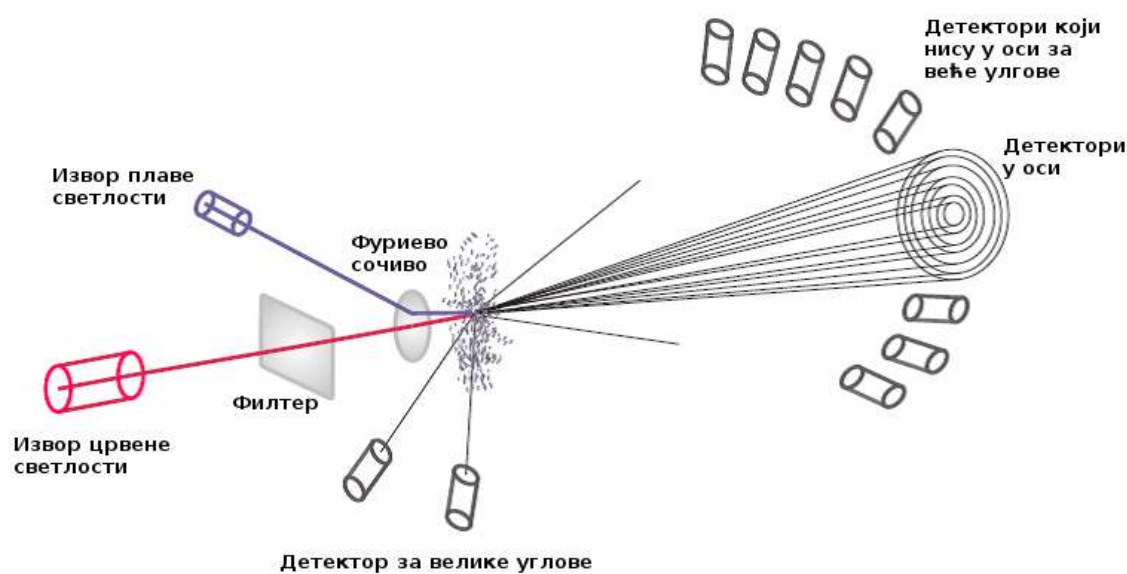
Слика 24 Приказ појав који се јављају приликом осветљења током осветљавања честица [123]

Иако се ова метода назива ласерска дифракција, услед наведених ефеката, осветљене честице у суштини расејавају светлост. За разлику од дифрактване светлости која се простире под малим угловима у односу на правац простирања упадне светлости, расејање је комплексније – светлост се простире у свим правцима [123] при чему мање честице дају дифузније дифракционе слике.

Просторни распоред расејане светлости зависи од односа величине честице (D) и таласне дужине упадне светлости (λ) и он се за исти узорак мења у зависности од таласне дужине упадне светлости. Расејања су специфична у зависности од односа D/λ и то: Фраунхоферово за честице најмање 5 до 6 пута веће од λ , Миово за однос D/λ око 1 и Рејлијево уколико су величине честица много мања од λ ;

Имајући у виду да мале честице расејавају светлост која је слабијег интензитета ка већим угловима, док веће честице расејавају светлост која је релативно јачег интензитета ка мањим угловима, као и то да се различити спектри добијају од светлости исте таласне дужине која је различито поларизована са варирањем радних параметара (таласне дужине светлости, интензитета светлости, њене поларизованости) може се одредити тип расејања и сходно томе израчунати дистрибуцију величина честица анализираних узорка [123].

Конструкција уређаја који раде на принципу ласерске дифрактометрије подразумева и постављање додатних детектора за светлост расејану бочно и уназад ради добијања потребних информација о односу расејане светлости ка свим правцима. Шематски приказ уређаја за ласерску дифрактометрију је приказан на Слици 25 [123].



Слика 25 Шематски приказ уређаја за ласерску дифрактометрију [123]

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

С обзиром да је циљ истраживања докторске дисертације комплексан, јер обухвата добијање нано алуминијум-оксидних влакана и њихову примену за уклањање азо боја, експериментални рад састојао се из неколико фаза.

У првој фази задатак је био добијање и карактеризација нано алуминијум-оксидних влакана. Стога су у експерименталном делу најпре описане методе коришћене за добијање нано алуминијум-оксидних влакана техником електропоређења, као и методе за карактерисање добијених влакана. У циљу оптимизације процеса, односно снижавања температуре на којој је потребно вршити термичку обраду, вршено је и модификовање основног процеса добијања нано влакана додатком хематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) или магнезијум-хлорида (MgCl_2) у прекурсор. Овим додавањем је постигнуто и присуство оксида гвожђа и магнезијума у термички обрађеним влакнима.

Имајући у виду чињеницу да је поступак добијања нано алуминијум-оксидних влакана електропоређењем веома дуготрајан (нпр. за добијање 0,5 грама влакана потребан је цео дан), идеја за наставак експерименталног истраживања, базирана је на томе да се прелиминарни резултати везани за сорпцију азо боје, најпре ураде са алуминијум-оксидним честицама микро димензија, с обзиром да се, нпр. 15 г честица добија у једној шаржи, што је неупоредиво брже у поређењу са временом неопходним за добијање исте количине влакана. Тиме се знатно побољшава продуктивност експерименталног рада. У наставку рада приказане су и методе за добијање и карактерисање микро честица, као и методе карактерисања уклањања азо боје. Додатно у експерименталном делу описана је метода извођења Фентон реакције.

У трећој фази рађена је математичка анализа статистичких података добијених анализом СЕМ фотографија микро честица и нано влакана у циљу процене понашања нано алуминијум-оксидних влакана за уклањање азо боје, на основу резултата добијених за микро честице.

3.1. МАТЕРИЈАЛ

У процесу добијања алуминијум-оксидних влакана и честица, као и за њихову карактеризацију коришћени су следећи материјали:

- Алуминијум-хидроксид-хлорид (Locron L) у кристалном облику, $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5 \times 2,5 \text{ H}_2\text{O}$, садржи 23,5 % Al_2O_3 , 8,18% Cl, са моларним односом Al/Cl од 2/1, *Clariant company*.
- Поливинил алкохол (PVA), Mowiol 18-88, $M = 130,000 \text{ g/mol}$, Sigma Aldrich.
- Reactive Orange 16* (RO16), садржај боје 50%, Sigma Aldrich.
- Натријум-хидроксид (NaOH), 40,00 g/mol
- Хлороводонична киселина (HCl), 36,46 g/mol
- Водоник-пероксид (H_2O_2)
- Дејонизована вода, добијена из дејонизатора произвођача *Milipore Waters Milli-Q*.

3.2. ДОБИЈАЊЕ НАНО-АЛУМИНИЈУМ-ОКСИДНИХ ВЛАКАНА

Иницијално су истраживане могућности добијања нано алуминијум-оксидних влакана електропредењем. Варирањем састава прекурсора, процесних параметара електропредења и услова термичке обраде утврђена је оптималан поступак добијања нано алуминијум-оксидних влакана.

У циљу смањивања величине добијених зрна $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, снижавањем температуре фазне трансформације из γ у α фазу, вршена су два сета експеримената где су у прекурсор су додавани или хематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) или магнезијум-хлорид (MgCl_2). Додатком мале количине гвожђе оксида обезбеђено је стварање корунда на нижој температури уз задржавање добрих механичких својстава.

3.2.1. Добијање нано алуминијум-оксидних влакна електропредењем

Поступак припреме влакана је изабран тако да се омогући припрема смеше жељеног удела. Припремљен је 10 мас. % водени раствор полимера поливинил алкохола и додата је одговарајућа количина алуминијум-хидроксид-хлорида да се добије масени однос алуминијум-хидроксид-хлорид 5:1 у односу на полимер у

смеси. Раствор је мешан на лабораторијској магнетној мешалици 1 час на 30 °C. Раствор је коришћен 2-3 дана након припреме.

Апарат за електропредење који се користи за експерименте у овом раду био је Electrospinner CH-01 (Linari Engineering, Italy) приказан на Слици 26. За дозирање процеса електропредења коришћен је пластични шприц запремине 20 ml, са отвором игле од 0,8 mm, при чему је проток раствора био 20 ml/h.



Слика 26 Апаратура за електропредење

У експериментима коришћено је високонапонско напајање (SPELMANN PCM50P120, USA) са могућностима генерисања напона од 30 kV. Раствори су дозирани пумпом са шприцем (*syringe pump*) R100E (Razel Scientific Instruments, USA). Напон који се примењује у експериментима вариран је у опсегу од 20 kV до 28 kV, а масени проток од 0,5 до 3 ml/h. Напон потребан за постизање стабилног процеса био је 28 kV при протоку од 0,5 ml/h и удаљености између игле и колектора од 15 cm.

Експеримент је извођен у ваздуху на температури 23 °C и релативној влажности у опсегу од 40-60%. Уземљена алуминијумска фолија је постављена испод игле, а преко ње је постављен филтер папир како би се обезбедило сакупљање влакана. Коришћен је филтер папир који приликом сагоревања не оставља пепео. Тако добијена влакна су термички третирана на 1100 °C у трајању од 1 часа.

3.2.2. Добијање нано алуминијум-оксидних влакна са додатком Fe₂O₃ и MgCl₂ електропоређењем

Поступак за добијање алуминијум-оксидних влакна са додатком Fe₂O₃ који је коришћен се базира на већ поменутом поступку добијања нано алуминијум-оксидних влакана електропоређењем. Приликом извођења овог експеримента припремљене су три серије влакана:

1. Прва серија влакана је направљена коришћењем раствора, као у претходном експерименту, у 10 мас. % водени раствор полимера додата је одговарајућа количина алуминијум-хидроксид-хлорида да се добије масени однос алуминијум-хлорид хидроксида 5:1 у односу на полимер у смеси.
2. Друга серија влакана је добијена коришћењем раствора из прве серије, уз додаток одговарајуће количине MgCl₂ која обезбеђује 1 мас. % MgCl₂ у односу на садржај алуминијум-хидроксид-хлорида и
3. Трећа серија влакана је добијена коришћењем раствора из прве серије уз додавање одговарајуће количине FeCl₃ тако да се добије 1wt. % FeCl₃ у поређењу са садржајем алуминијум-хидроксид-хлорида.

Сви раствори су мешани на лабораторијској магнетној мешалици 1 час на 30 °C. Тако припремљени раствори су затим остављена 2-3 дана да би се добили провидни раствори.

Коришћена је иста опрема описана у претходном поглављу. Напон примењен у експериментима варирао је од 28 kV (за прву серију влакана) до 30 kV (за другу и трећу серију влакана). Масени проток варирао од 0,3 ml/h за прву серију влакана до 0,1 ml/h за још две серије влакана. И у овој серији експеримента удаљеност између игле и колектора (алуминијумске фолије) је била 15 cm.

Добијена влакна су сушена и затим термички третирана на 800 и 900 °C током 2h на ваздуху.

3.2.3. Добијање алуминијум-оксидних честица сол-гел техником

Коришћена је и сол-гел техника за добијање алуминијум-оксидних честица.

Припремљене су две серије честица. Припремљен је водени раствор алуминијум-хидроксид-хлорида са додатком FeCl_3 као носиоца оксида гвожђа је припремљен поступком коришћеним као и приликом добијања нано алуминијум-оксидних влакана са додатком Fe_2O_3 и MgCl_2 електропоређењем без додавања поливинил алкохола [3]. Тако припремљени раствор је сипан у петри шољу и остављен да гелира. Добијени гел је самлевен и третиран на температури од 700 °C и 900 °C током 2 h на ваздуху.

За разлику од процеса добијања алуминијум-оксидних нано влакана електропоређењем, у процесу добијања честица сол-гел техником није коришћен поливинил алкохол. Као што је раније наведено, разлог додавања полимера у прекурсор за електропоређење је то што он омогућава добијање влакна (подешавањем вискозности прекурсора и стварањем структуре која спречава распадање формираног влакна). С обзиром да у процесу добијања честица сол-гел техником не постоји потреба за подешавањем вискозности, нити за стварањем полимерне структуре, током припрема раствора није коришћен поливинил алкохол.

3.3. Уклањање азо боја из водених раствора

3.3.1. Адсорпција

У циљу одређивања адсорпционих карактеристика припремљених алуминијум-оксидних влакана са додатком честица Fe направљени су одређени експерименти са одговарајућим честицама.

Уклањање боје из водених раствора је испитивано извођењем серије експеримената. Сет експеримената је изведен без подешавања рН вредности (рН 6,5), као и са подешавањем рН вредности (рН 3, 4, 5 и 9) у циљу одређивања

адсорпционих карактеристика узорка за уклањање боје из раствора. Експерименти су извођени под следећим условима: 100 mL раствора, 30 mg/L концентрација боје, 25 °C, 100 mg честица добијених сол-гел методом.

3.3.1.1. Опис експеримента обезбојавања

Стандардни раствор RO16 припремљен је растварањем 30 mg боје RO16 у 0,5 L у дејонизованој води. За сваки појединачни сет мерења, узимано је 50 mL припремљеног раствора, који је разблаживан додавањем дејонизоване воде до укупне запремине од 100 mL. Овако припремљен раствор има рН око 6,5. Уколико су се мерења радила на некој другој вредност рН раствора, она је прилагођавана на жељену вредност додавањем разблаженог раствора HCl или NaOH.

Из припремљеног раствора је узимана потребна количина узорка ради анализе на UV-vis спектрофотометру и одређивања вредности концентрације боје RO16. у односу на које је вршено одређивање ефикасности обезбојавања. Раствор се све време налази у чаши на магнетној мешалици, и меша се на 500 обртаја у минути магнетног дугмета. У тренутку додавања у припремљен раствор тачно дефинисане количине узорка испитиваних влакана/честица започето је и мерење времена. На сваких 5 минута је узиман пипетом узорак у две епрувете за центрифугу и након центрифугирања на 1200 rpm у трајању од 1 минута пипетом је течни део из епрувета преношен у кивету UV-спектрометра. Ради спречавања губитка честица из процеса адсорпције, талог после центрифугирања је враћан у чашу, као и течност која је испитивана на UV-спектрометру.

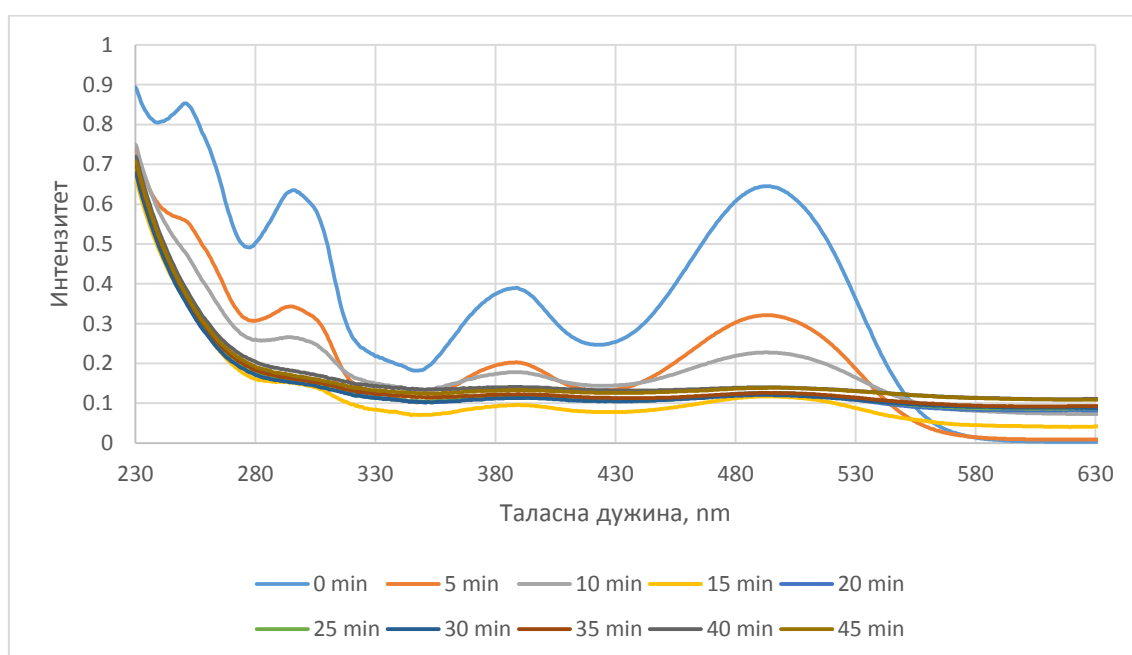
3.3.2. Фентон реакција

Експерименти у којима је очекивано одвијање Фентон реакције вршени су са алуминијум-оксидним честицама припремљеним са додатком Fe на рН 3, и на светлу и у мраку. Експерименти су извођени са 10 и са 100 mg узорка.

Процедура њиховог извођења се разликује од процедуре описане у поглављу 3.3.1.1 у томе што је додавана одговарајућа количина 0,5 mol/dm³ 30% H₂O₂ пре подешавања рН раствора, и у томе што су експерименти извођени у мраку прекривањем чаше са раствором и узорком картонском кутијом.

3.3.3. Анализа спектрограма

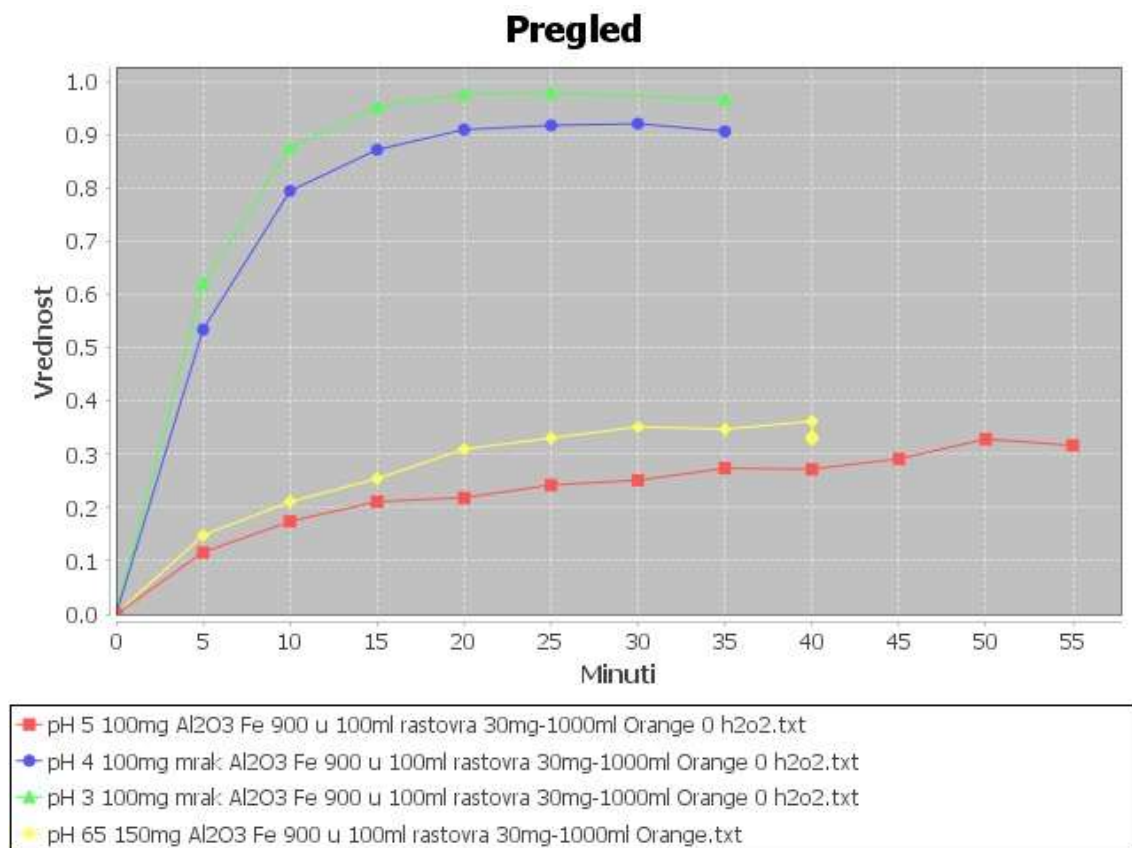
Како је рађен релативно велики број спекрометријских анализа, ради убрзавања процеса анализе података, направљен је програм у програмском језику Java који је омогућио праћење резултата „у реалном времену“. Наиме, специјализовани програм UVProbe који управља радом спекрофотометра подразумевано снима спектрограм у фајлу са власничким форматом података (src), и класично се од оператера очекује да ручно/визуелно изврши читавање вредности одређених пикова и забележи их за даљу обраду података. Пример једног сета мерења у времену је приказан на Слици 27.



Слика 27 Забележени спектрограми у временском низу од 0-45 минута

Направљени програм је аутоматизовао обраду података на тај начин што је из низа тачака спектрограма препознавао пик карактеристичан за RO16 (за таласну дужину од око 490 nm) и базну вредност (за таласну дужину од око 700 nm). На основу вредности за спектрограм почетног узорка (пре адсорпције), и за спектрограм одговарајућег узорка рачуна се ефикасност деколоризације. На основу израчунатих вредности програм генерише график са вредностима деколоризације за тренутни сет експеримената и за изабране упоредиве узорке (Слика 28). На овај начин се један спектрограм приказује као тачка на графику, док се низ спектрограма, на пример са Слике 27 види као једна линија. За правилан рад програма, од оператера

се очекује да очитани спектрограм снимци у текстуални фајл са називом у дефинисаном формату. Овим софтверским решењем је постигнуто праћење одвијања обезбојавања узорка у реалном времену, чиме је омогућено и препознавање тренутка када је сам процес обезбојавања и завршен.



Слика 28 Пример графика добијеног из програма за аутоматизацију анализе резултате великог броја спектрограма

Услед великог броја експерименталних података који су требали да се процесирају током одређивања кинетичког модела реакције (кофицијената модела псеудо првог и псеудо другог реда, и одговарајућих кофицијената корелације), у програм су имплементирани програмски модули за математички оптимизацију и статистику [124]. Фитовање је рађено коришћењем математичких алата за минимализацију нормализоване суме квадрата грешке у оригиналним једначинама које описују моделе (Једначина 2.20 и Једначина 2.21) варирањем параметара (k_1 , k_2). Квалитет добијених вредности је одређен рачунањем кофицијента корелације (R^2). Контрола израчунатих параметара је урађена и фитовањем линеаризованог модела.

3.4. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ВЛАКАНА И ЧЕСТИЦА

3.4.1. Скенирајућа електронска микроскопија

Морфологија влакана снимљена је техником скенирајуће електронске микроскопије помоћу СЕМЕП, MIRA 3 TESCAN електронског микроскопа при радном напону од 20 kV и напаравања узорака златом. Узорци су снимани при увеличању од 2.000-10.000 пута у зависности од карактеристичних величина које су биле предмет снимања.

3.4.1.1. Анализа слике

Дигитална обрада и анализе слике је изузетно сложен и нумерички захтеван задатак, који се најчешће обавља уз помоћ специјализованих софтверских пакета. У овом раду коришћен је софтвер *Image Pro Plus 6.0*, компаније Media Cybernetics, као и библиотеке за програмски језик Python. Софтверски пакет у себи има уграђен велики број морфолошких филтера који омогућавају бољу припрему слике за аутоматску сегментацију објеката на слици и разних мерења над препознатим објектима. Филтери који омогућавају уклањања шума и издвајање одређених детаља су, уз филтере за детекцију ивица, основни алати за обраду слике и њену анализу. *Image Pro Plus* са својим уграђеним алатима за ручно и аутоматско мерење површина, пречника, дужина и њихову основну статистичку обраду се показао као ефикасан алат за обраду и анализу СЕМ фотографија.

Поред поменутог комерцијалног софтвера, коришћене су и библиотеке за програмски језик Python које, у комбинацији са осталим математичким алатима доступним кроз сам Python, омогућава обраду и анализу слика на ниском нивоу и разноврсну статистичку обраду. Коришћена је библиотека *scikit-image*, која је у суштини колекција алгоритама за обраду слика доступна под отвореном лиценцом.

3.4.2. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (FTIR)

За карактеризацију честица и влакана је коришћен спектрометар Nicolet 6700 (Thermo Scientific) у моду са ослабљеном тоталном рефлексијом (*attenuated total reflectance* - ATR). Спектри су добијени од 64 снимања на резолуцији од 4 cm⁻¹,

исправљени ATR. Nicolet 6700 FT-IR спектрометар је опремљен са OMNIC софтвером који снима спектре у опсегу таласних дужина од 2,5 μm до 20 μm .

3.4.3. Рентгенска дифракција

Анализа узорака рађена током израде ове дисертације је извршена на уређају Bruker D8 Advance diffractometer у Bragg-Brentano трансмисионом моду θ/θ са примаром germanium (Ge (111)) monochromator типа Johansson ($\text{CuK}\alpha_1$ radiation). Напон и струја на аноди су 40 kV и 30 mA, респективно. Дифракциони подаци су прикупљени коришћењем *scintillation* бројача типа NaI (TI) и *scan-step* методе у опсегу од 2θ дифракционог угла од $10\text{-}90^\circ$, са угаоним кораком од $0,05^\circ$ и брзином снимања од 6 s по кораку.

3.4.4. Термогравиметријска анализа (ТГА) и диференцијална термална анализа (ДТА)

Термогравиметријска анализа (ТГА) и диференцијална термална анализа (ДТА) су извођене континуално (у опсегу $30 - 1100^\circ\text{C}$) на уређају SDT Q600 TGA/DSC (TA instruments). Брзина грејања је $20^\circ\text{C}/\text{min}$ и маса узорка је била око 10 mg. Атмосфера пећи се може сматрати сувом и са протоком од $100\text{ cm}^3/\text{min}$.

3.4.5. Фотоспектрометар

Концентрација боје RO16 одређивана је коришћењем спектрофотометра UV-Vis Shimadzu 1700, на таласној дужини од 493 nm.

3.4.6. Ласерска дифрактометрија

Дистрибуција величине честица је одређена и коришћењем уређаја Mastersizer 2000, који ради на принципу анализе дифрактоване ласерске светлости. Коришћени уређај Mastersizer 2000 одређује дистрибуцију честица у распону од $0,02\text{-}2000\ \mu\text{m}$.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

4.1. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ВЛАКАНА И ЧЕСТИЦА

Добијена нано алуминијум-оксидна влакна и честице окарактерисани са аспекта изгледа површине и димензија влакана/честица, кристалне структуре и термичких анализа.

Морфологија влакана је испитивана помоћу СЕМЕП, МІРА3 ТЕССАН електронског микроскопа на 20kV. Дифракција X-зрака је коришћена за одређивање кристалографске фазе добијене у термички третираним узорцима влакана и честица. Коришћени су софтверски алати за анализу слика да би се добила расподела пречника код сирових и термички третираних влакана, као и расподела величина честица, а на основу чега је одређен и однос површина између термички обрађених влакана и честица. Термогравиметријска анализа (ТГА) и диференцијална термална анализа (ДТА) су симултано извођене (у распону температура од 30-1100°C) на SDT Q600 TGA/DSC инструменту (TA Instruments). Брзина загревања је била 20 °C min⁻¹, а маса узорка је била око 10mg. Атмосфера пећнице се састојала од ваздуха протока 100 cm³ min⁻¹. XRD образац је снимљен помоћу Ital Structure APD2000 дифрактометра X-зрака у Bragg-Brentano геометрији користећи CuK α радијацију ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) и "step-scan" начин рада (опсег: 20-75° 2 θ , време корака: 0,50s, ширина корака: 0,02°).

4.1.1. Рентгенска дифракција

У циљу испитивања кристалне структуре узорака урађена је рентгенска дифракција влакана и честица. Добијени XRD узорака су приказани у наставку.

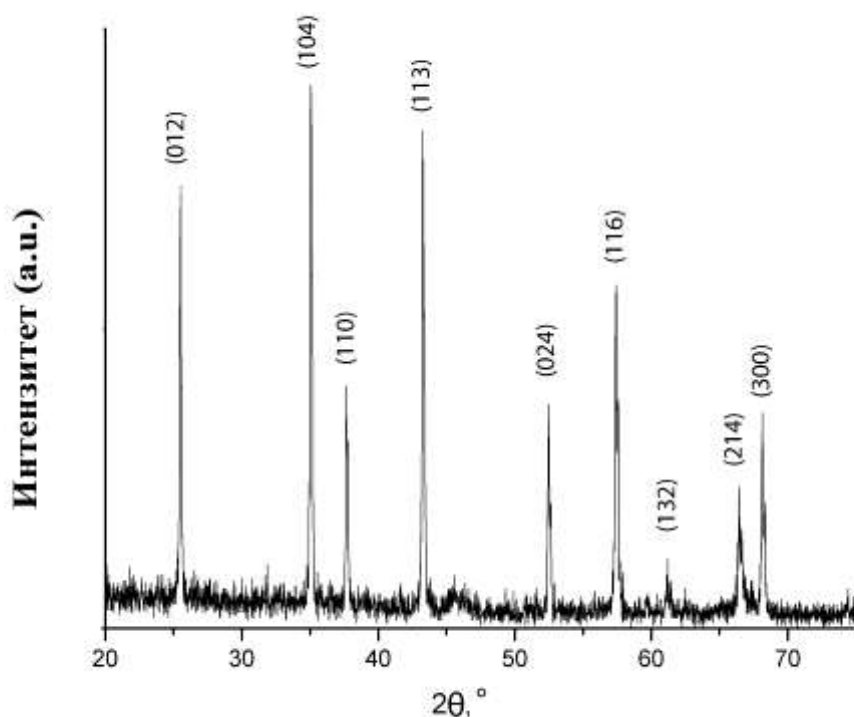
4.1.1.1. XRD влакана добијених електропредењем

XRD влакана добијених електропредењем, пре термичке обраде, нису имала кристалну структуру препознатљиву на XRD.

На Слици 29 је приказан XRD алуминијум-оксидних нановлакна калцинисаних на 1100°C. Структура корунда у влакнима је потврђена поређењем XRD података са

стандард картом 93096-ICSD. За апроксимативну фазну анализу коришћен је програм *Powder Cell*. Параметри ћелије јединице ($a=0,4758$ nm, $c=1,2992$ nm) α - Al_2O_3 (ICSD 93096) су добијени методом најмањих квадрата користећи програм *LSUCRIPC*. Просечна величина кристалита α - Al_2O_3 влакана је око 207 nm. Просечна величина кристалита је процењена од два најинтензивнија дифракциона врха α - Al_2O_3 (104) и α - Al_2O_3 (113) равни помоћу Scherrer формуле користећи одговарајућу инструменталну резолуциону функцију за ZnO као стандард.

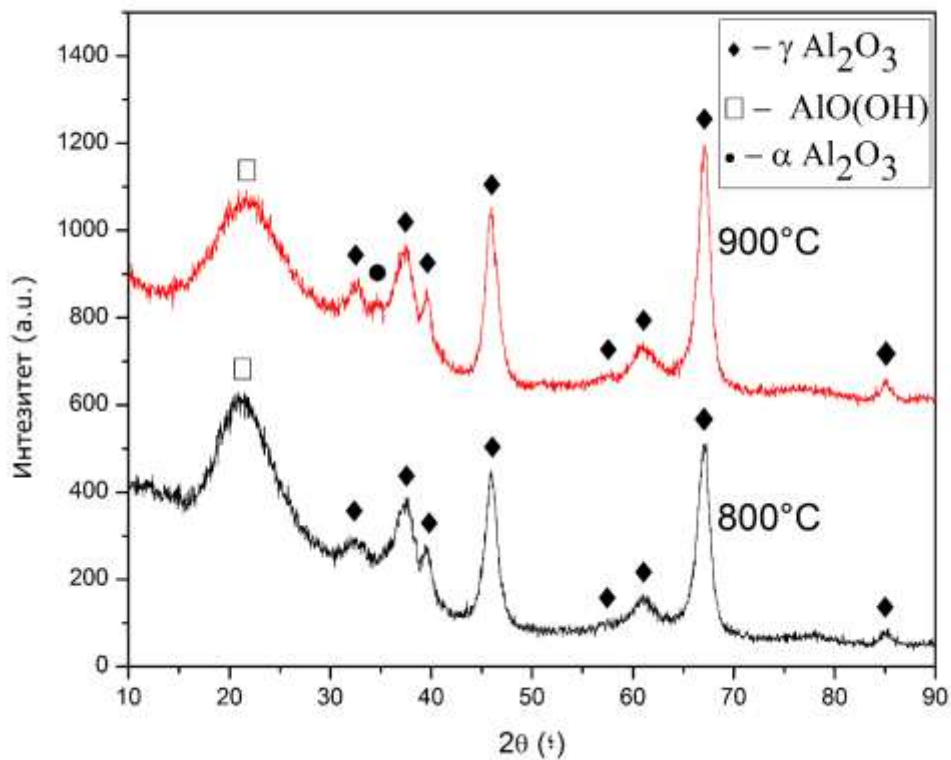
На *XRD* алуминијум-оксидних нановлакна калцинисаних на 800 °C уочено је да је материјал малих кристала. Само је γ - Al_2O_3 фаза (ICSD 30267) препозната у узорку, али постоје неколико ширих пикова који се могу приписати бемиту [125].



Слика 29 *XRD* алуминијум-оксидних нановлакна калцинисаних на 1100 °C

У циљу утврђивања кристалне структуре влакана испод и изнад температуре фазне трансформације уочене на ДТА кривама у поглављу 4.1.1 урађена је *XRD* анализа. Резултати ове анализе приказани су на сликама 30, 31 и 32.

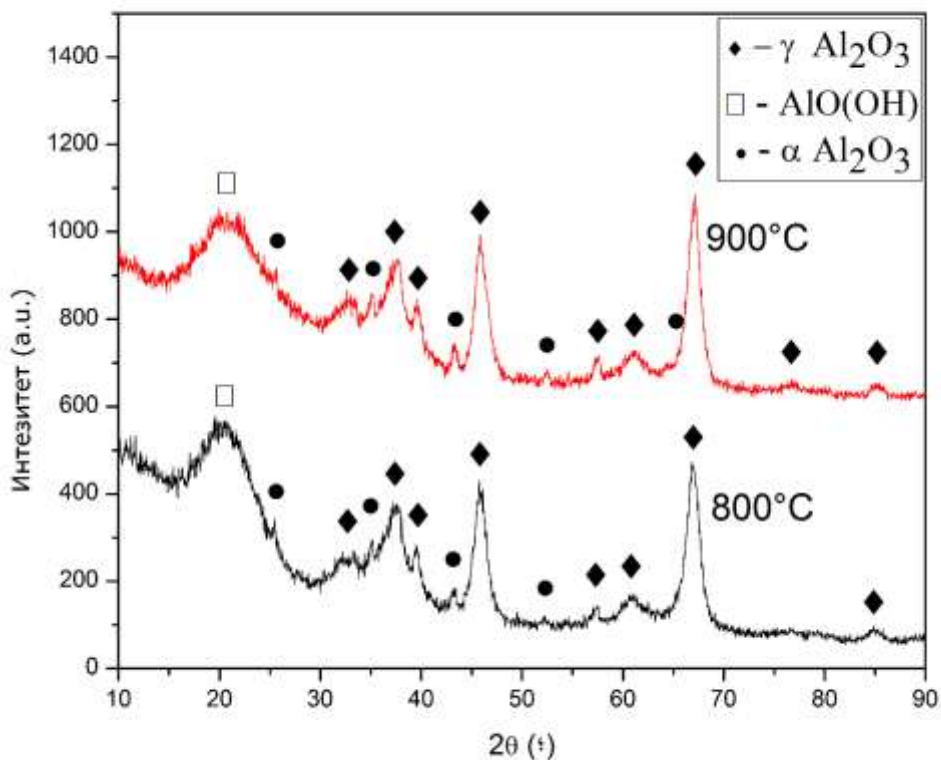
Рендгенска структурна анализа влакана без додатака је приказана на Слици 30 и на њој су означене и маркиране препознате фазе. Доминантна структура у узорку после термичке обраде на 800 °C је γ – Al_2O_3 (PDF-2 79-1558) и $\text{AlO}(\text{OH})$ (PDF-2 72-1268). Дифракциони пик на 900 °C је боље изражен и има благо ужу полуширину. Препознате фазе у узорку су γ – Al_2O_3 (PDF-2 79-1558), алуминијум-хидроксида (PDF-2 84-0175) и мала количина α - Al_2O_3 (PDF-2 74-1081) што указује да је већ започета кристализација корунда.



Слика 30 XRD електропреденог влакна без додатака после термичке обраде на 800 °C и 900 °C

4.1.1.2. XRD влакана добијених електропређењем са додатком FeCl_3

XRD електропреденог влакна са додатком FeCl_3 после термичке обраде на 800 °C и 900 °C је приказана на Слици 31.

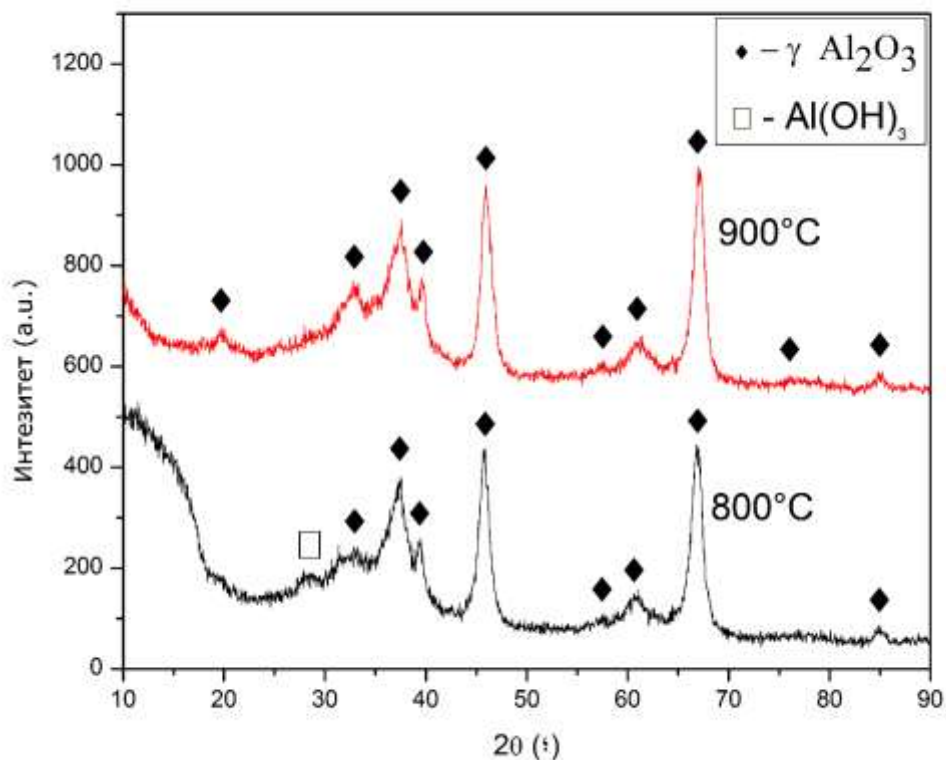


Слика 31 XRD електропреденог влакна са додатком $FeCl_3$ после термичке обраде на $800\text{ }^\circ\text{C}$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$

Узорак влакна са додатком $FeCl_3$, има већи садржај α - Al_2O_3 (PDF-2 74-1081), односно одговарајући пик је израженији, посебно на $900\text{ }^\circ\text{C}$. Доминантна фаза је γ - Al_2O_3 (PDF-2 79-1558) и $AlO(OH)$ (PDF-2 72-1268) као и у влакну без додатака. Ово указује додаток оксида гвожђа олакшава формирање корунда.

4.1.1.3. XRD влакана добијених електропоређењем са додатком $MgCl_2$

XRD електропреденог влакна са додатком $MgCl_2$ после термичке обраде на $800\text{ }^\circ\text{C}$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$ је приказана на Слици 32.

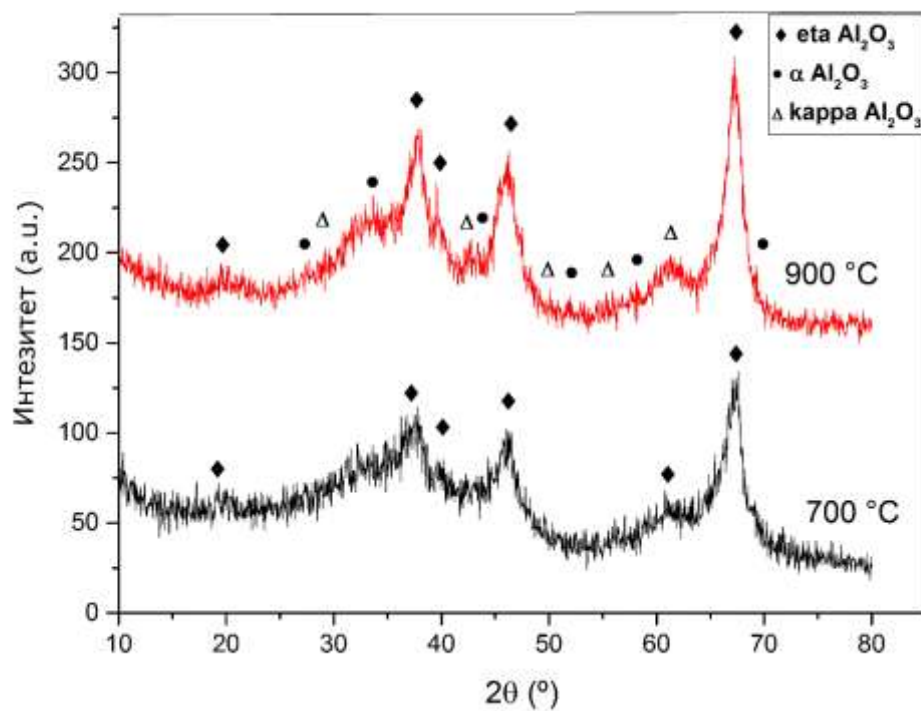


Слика 32 XRD електропредених влакна са додатком MgCl_2 после термичке обраде на 800°C и 900°C

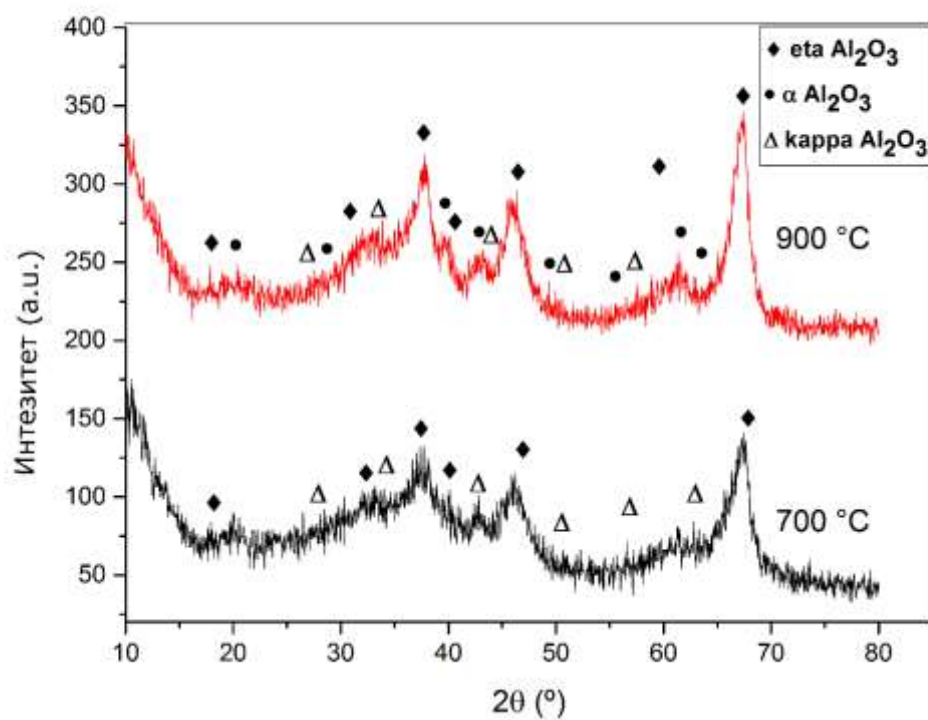
У влакнима са додатком MgCl_2 α - Al_2O_3 није детектован, већ су детектовани γ - Al_2O_3 (PDF-2 79-1558) и $\text{Al}(\text{OH})_3$ (PDF-2 77-0250). Ове структуре омогућавају лакше синтеровање влакана у каснијим фазама термичке обраде.

4.1.1.4. XRD честица добијених сол-гел методом

XRD термички обрађених честица добијених сол-гел методом са и без додатка FeCl_3 је приказан на Слици 33 и Слици 34.



Слика 33 XRD честица после третмана на 700 и 900 °C узорци без додатка FeCl_3



Слика 34 XRD честица после третмана на 700 и 900 °C са додатком FeCl_3

Према Слици 33 у алуминијум-оксидним честицама третираних на 700 °C детектован је η – Al_2O_3 (PDF-2 77-0396). Са повећањем температуре термичке обраде на 900 °C доминантне фазе су η – Al_2O_3 (PDF-2 77-0396), κ – Al_2O_3 (PDF-2 73-1199) и α - Al_2O_3 (PDF-2 74-1081).

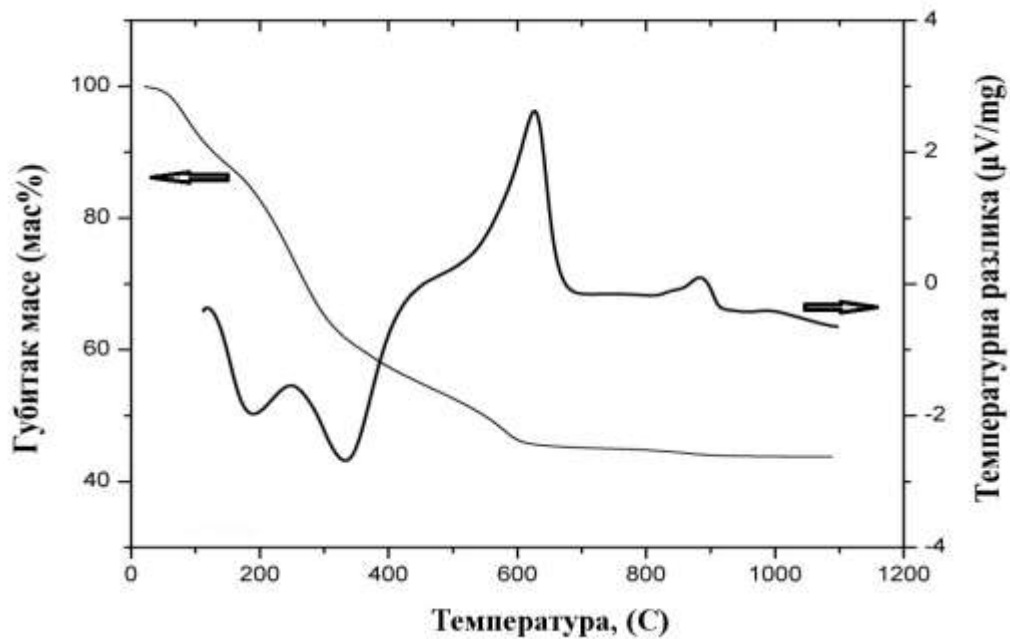
XRD честица са додатком FeCl_3 (Слика 34) показује да су на 700 °C доминантне фазе η – Al_2O_3 (PDF-2 77-0396) и κ – Al_2O_3 (PDF-2 73-1199). У алуминијум-оксидним честицама са додатком FeCl_3 третираних на 900 °C доминанте фазе су η – Al_2O_3 (PDF-2 77-0396), κ – Al_2O_3 (PDF-2 73-1199) и α - Al_2O_3 (PDF-2 74-1081)

Садржај α - Al_2O_3 у честицама без и са додатком FeCl_3 , третираних на 900 °C, је процењен на око 18 % односно на 25%.

4.1.2. ТГА и ДТА

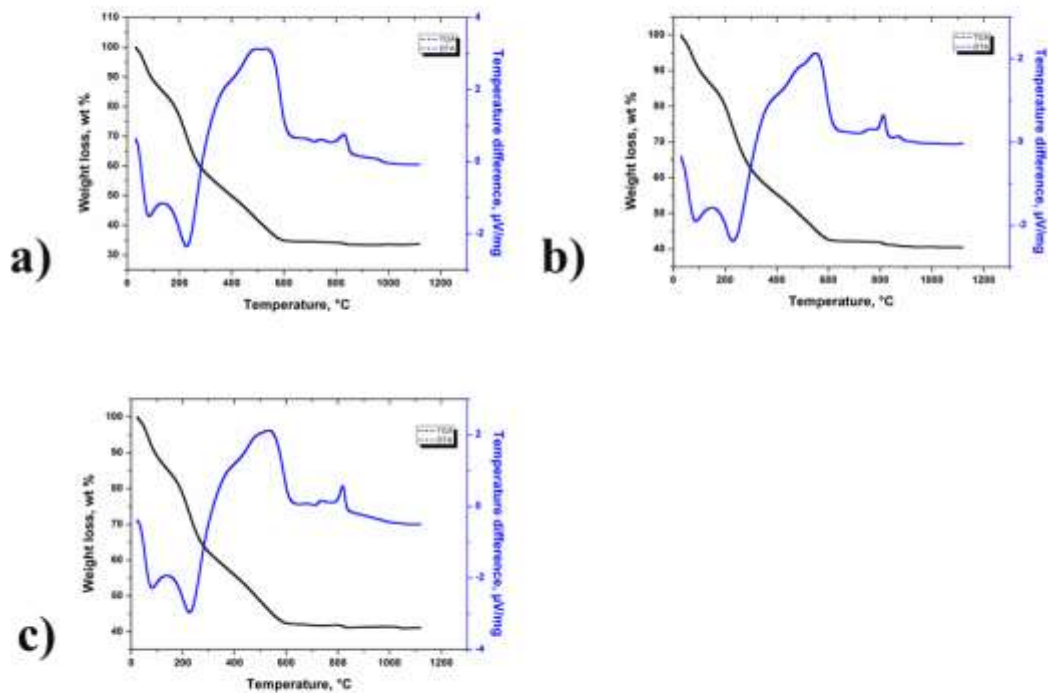
Понашање сирових електропредених влакана током термогравиметријске анализа је приказан на Сликама 35 и 36.

На Слици 35 приказано је понашање сирових влакана добијених у првом сету експеримената током загревања. Први велики губитак масе се може приписати губитку воде која је преостала у саставу. Значајан губитак масе у интервалу од 100-360 °C се може приписати одстрањивању поливинилалкохола који испарава до 420 °C. Термичка деградација поливинилалкохола се достиже до 460 °C, што одговара трећем губитку масе [126]. Коначни губитак масе на температурама до 709 °C може бити приписан коначној дехидратацији компонената на бази алуминијум-оксида које претходе кристализацији на 579 °C [127]. Врх на 857 °C може одговарати фазном прелазу и настанку структуре алфа-алуминијум-оксида.



Слика 35 Приказ термогравиметријске анализе материјала сирових влакана и паралелни приказ диференцијалне термијске анализе материјала

Резултати термогравиметријске анализе другог сета експеримената дају скоро идентичне резултате у погледу уклањања/деградације *PVA* и воде из саме структуре сирових влакана - *PVA* се елиминише до 400 °C а уклањање воде је до скоро 600 °C. Уочљива је разлика између понашању узорака у фазној трансформација између 800 °C и 900° која одговара формирању корунда. Температура кристализације (са ДТА криви) је врло слична у сва три случаја (531,5 °C, 550 °C и 532 °C, респективно). Температуре фазне трансформације су различите: за чиста влакна је 830 °C, док је за влакна са додатком $MgCl_2$ и $FeCl_3$ значајно нижа - 813 °C и 819 °C респективно.

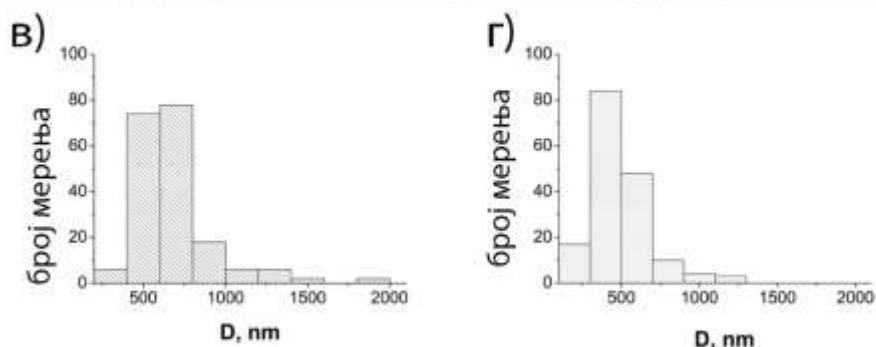
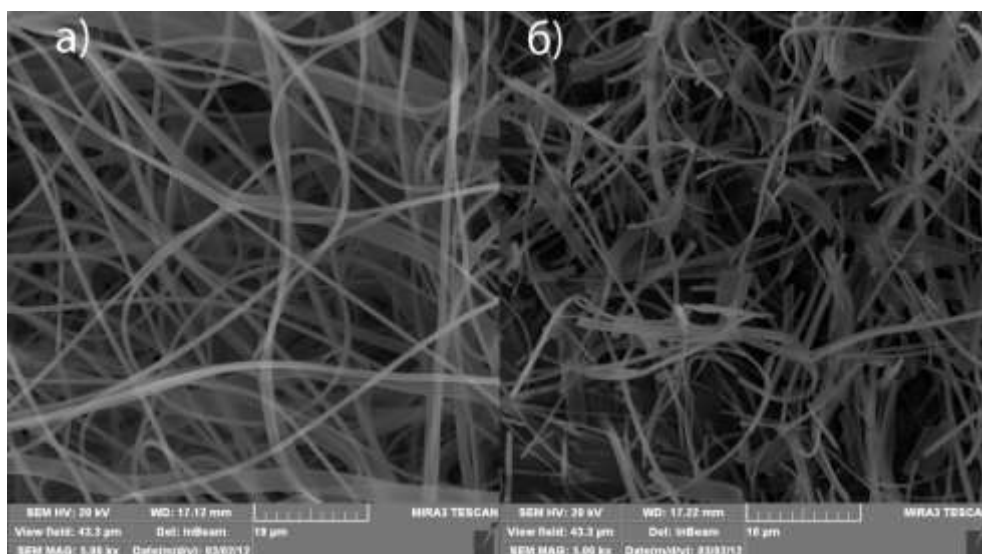


Слика 36 ТГА и ДТА криве електропредених влакана добијених а) чистих алуминијум оксидних влакана, б) алуминијум оксидних влакана са додатком $MgCl_2$, с) алуминијум оксидних влакана са додатком $FeCl_3$.

4.1.3. SEM

4.1.3.1. SEM влакана добијених електропоређењем

Слика 37 показује SEM микрографију добијених влакана електропоређењем. На Слици 37 а) приказана су сирова влакна добијена у експерименту, а на Слици 37 б) термички обрађена влакна. Са слика је јасно уочљиво да су влакна добро формирана и да су услови омогућили настанак влакана без присуства капи у морфологији.



Слика 37 Скенинг електронски микроснимци узорака а) сирова влакна, б) термички обрађена влакна и одговарајуће расподеле вредности пречника влакана в) расподела пречника за сирова влакна и г) расподела пречника за термички обрађена влакна

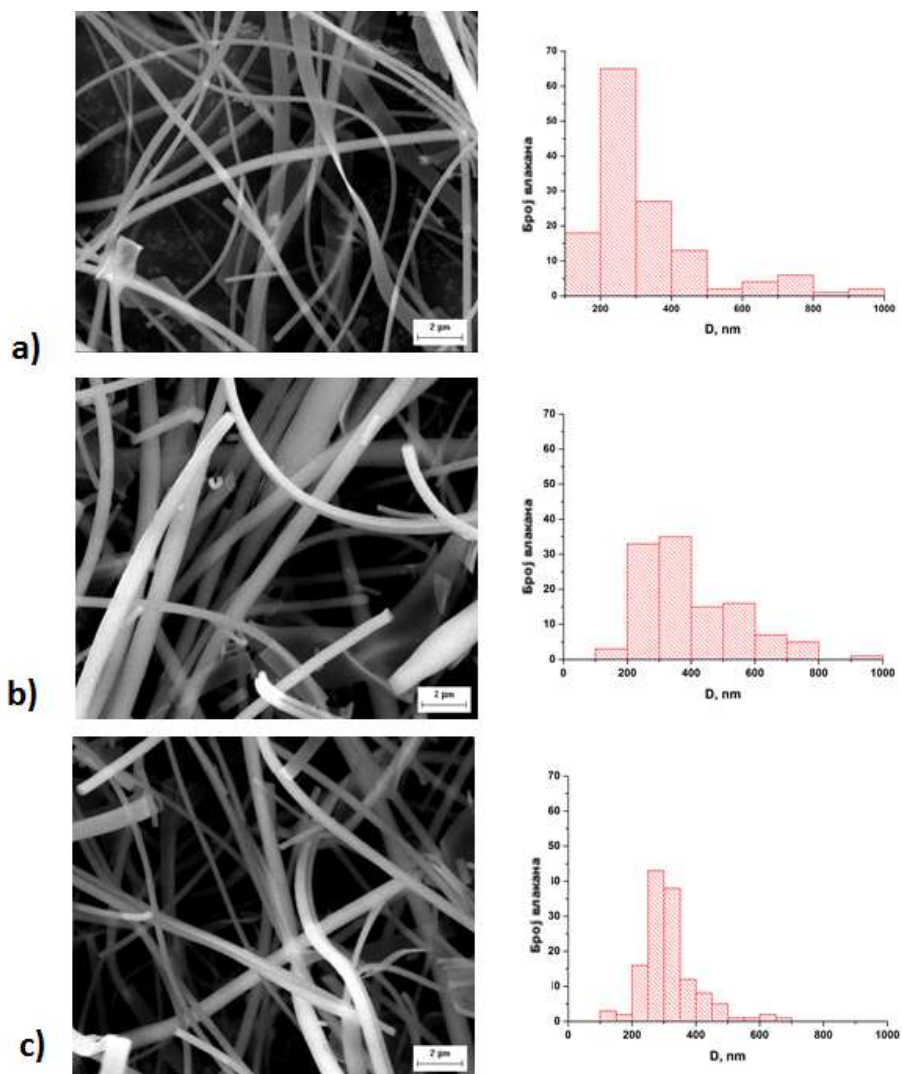
Анализе слике је коришћена за мерење пречника влакана. У Табели 1. приказана је расподела пречника влакана добијена из SEM слика. Пречници сирових влакана су у опсегу 0,364 до 2,431 μm , док термички третирана влакна имају пречнике у опсегу од 0,205 до 1,2 μm . Средњи пречник сирових влакана је 0,702 μm , а термички третираних је 0,479 μm . Средњи пречник влакана је током термичког третмана смањен за 32 % због губитка поливинил алкохола и скупљања услед промене кристалне структуре.

Табела 1 Статистички параметри расподеле пречника сирових и термички третираних влакана алуминијум-оксида добијених електропоређењем

	<i>Сирова влакна</i>	<i>Al₂O₃ влакна</i>
Средња вредност пречника, μm	0,7020	0,4795
Стандардна грешка, μm	0,0300	0,0139
Медијана, μm	0,6626	0,4446
Стандардна девијација, μm	0,2957	0,1787
Варијанса, μm	0,0874	0,0319
Опсег, μm	2,0675	1,0067
Минимална вредност, μm	0,3638	0,2049
Максимална вредност, μm	2,4314	1,2116

4.1.3.2. СЕМ влакана добијених електропоређењем са додатком MgCl_2 и FeCl_3

СЕМ фотографије влакана и графици расподеле пречника влакана су приказани на Слици 38.



Слика 38 СЕМ фотографије керамичких влакана добијених електропређењем и дистрибуција пречника влакана: а) PVA + Al₂(OH)₅Cl · 2,5 H₂O, б) PVA + Al₂(OH)₅Cl · 2,5 H₂O + MgCl₂, в) PVA + Al₂(OH)₅Cl · 2,5 H₂O + FeCl₃.

Статистички параметри расподеле пречника влакана из сета експеримената са додатком MgCl₂ и FeCl₃ су дати у табели 2.

Табела 2 Статистички параметри расподеле пречника влакана из другог сета експеримената

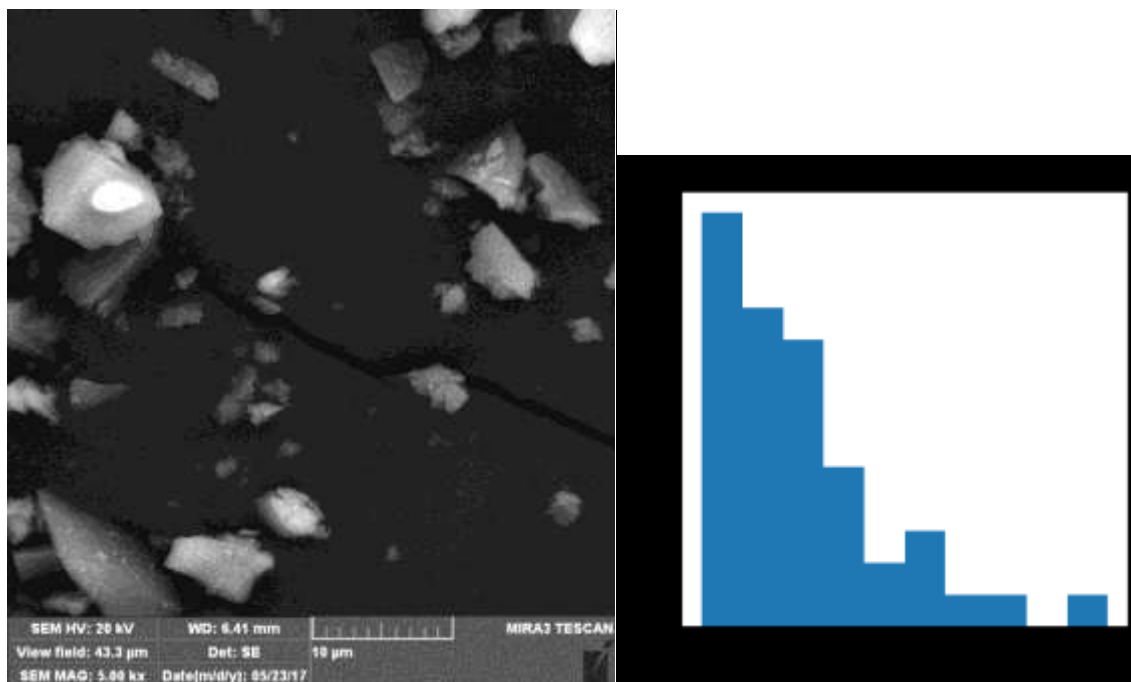
	<i>PVA</i> + $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2,5$ H_2O , μm	<i>PVA</i> + $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2,5$ $\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2$	<i>PVA</i> + $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2,5$ $\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3$
Средња вредност пречника, μm	0,326	0,329	0,315
Стандардна грешка, μm	0,277	0,352	0,302
Стандардна девијација, μm	0,163	0,153	0,089
Варијанса	0,027	0,023	0,008
Опсег, μm	0,816	0,801	0,549
Минимална вредност, μm	0,143	0,101	0,124
Максимална вредност, μm	0,959	0,903	0,674
Број влакана	138	115	132

Измерени пречници влакана су опсегу од 101 до 959 nm. Статистички гледано средњи пречник влакана је нешто мањи за влакна где је FeCl_3 додат.

Генерално, добијени пречници нано влакана су димензија погодних за употребу као адсорбенти [128], као и ојачања у полимерним матрицама [129].

4.1.3.3. СЕМ честица добијених сол-гел техником

СЕМ фотографија честица добијених сол техником са додатком FeCl_3 и график расподеле пречника влакана су приказани на Слици 39.



а)

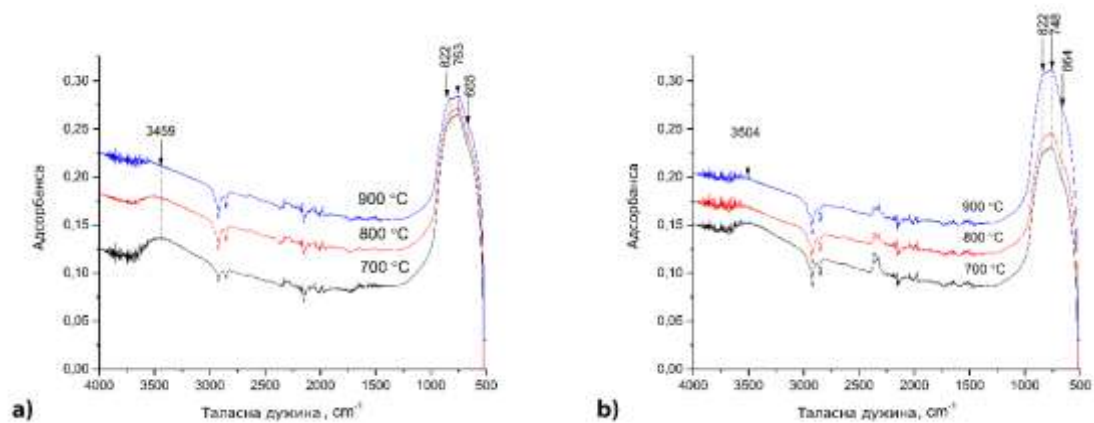
б)

Слика 39 а) SEM фотографије алуминијум- оксидних честица добијених сол-гел техником и б) дистрибуција пречника честица

Детаљна анализа SEM фотографија је приказана у поглављу 4.3.

4.1.4. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (FTIR)

На Слици 40 приказани су FTIR спектри за алуминијум оксидне честице термички обрађене на различитим температурама без и са додатка FeCl_3 .



Слика 40 Поређење FTIR спектра алуминијум оксида при различитим температурама обраде:

а) алуминијум оксидне честице, б) алуминијум оксидне честица са додатком звожђа

Карактеристични пикови алуминијум оксидних честица који су присутни у опсегу $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ могу се приписати О-Н групама. Пикови на 822 , 763 и 628 cm^{-1} су показатељи присуства Al – O везе [130] која постоји у псеудо бемитној структури [130]. Фреквенце забележене на 630 cm^{-1} и на 763 cm^{-1} одговарају издуживању везе Al–O, односно њиховом увртању [131]. FTIR спектри алуминијум оксидних честица показују разлику пикова на ≈ 600 и $\approx 800 \text{ cm}^{-1}$, што се објашњава вибрацијама везе Al–O у тетраедарном, односно октаедарном окружењу. Ова разлика упућује на постојање структурне разлике у процесу добијања алуминијум оксидних честица.

4.2. Уклањање *C.I. REACTIVE ORANGE 16*

4.2.1. Карактеризација адсорпције

У циљу праћења промена концентрације боје RO16 у раствору у зависности од процесних параметара вршени су низови експеримената коришћењем спектрофотометра. Добијени резултати и закључци добијени на основу њих су приказани у наставку.

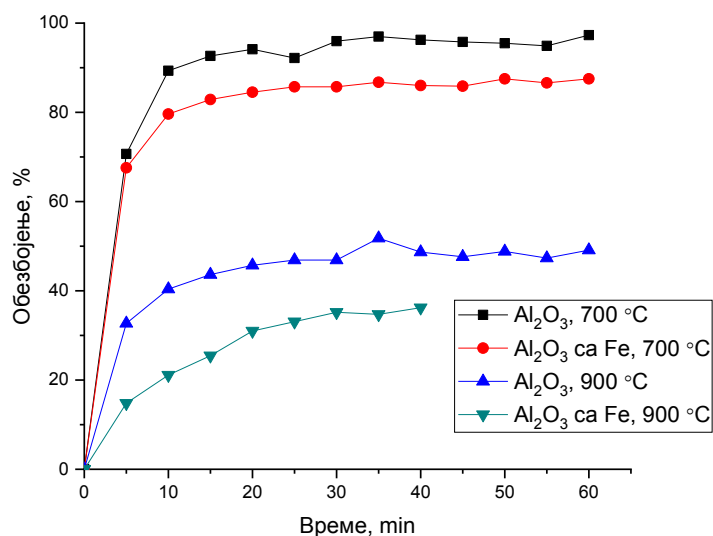
4.2.1.1. Утицај количине адсорбента

Количина адсорбента се сматра једном од најважнијих параметара у адсорпционом процесу. Важност поменутог параметра се објашњава чињеницом да услед повећања коришћене количине адсорбента се повећава и адсорпциона површина, и услед тога, ефикасност адсорпције је већа [132].

На Слици 41 приказане су ефикасности у обезбојавању раствора боје са узорцима третираним на различитим температурама. Са поменутог графика се може уочити да су узорци који су третиран на нижим температурама ефикаснији у обезбојавању, као и да додаток Fe код узорка смањује ефикасност обезбојавања.

Већи степен обезбојавања услед додатка гвожђа се може објаснити да оксиди гвожђа поспешују формирање корунда, а који има мање адсорпционе карактеристике од γ - Al_2O_3 [3].

Имајући у виду добијене резултате, и пре свега чињеницу да присуство α - Al_2O_3 узорцима обезбеђује механичку чврстоћу, одабрани су узорци са додатком Fe третираних на $900\text{ }^\circ\text{C}$ за даље експерименте.



Слика 41 Ефикасност обезбојавања (150 мг честица, рН 6,5, запремина 100 ml и концентрација 30 mg/L RO16)

4.2.1.2. Утицај рН на адсорпцију боје RO16 из воденог раствора

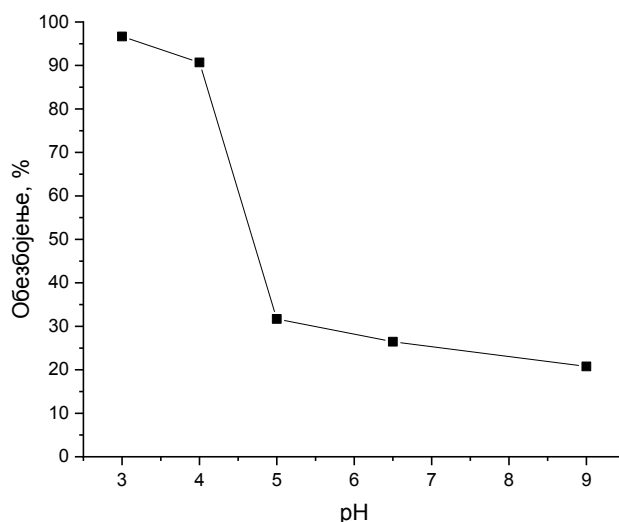
Слика 42 илуструје утицај рН на ефикасност уклањања боје RO16 из воденог раствора. Ефикасност уклањања боје RO16 се смањује са повећањем рН раствора.

Добијени резултати показују да уклањање молекула боје зависи од рН раствора, и да се уклањање боје RO16 повећава када рН вредност опада. Максимално уклањање RO16 адсорпцијом од скоро 99%, постигнуто је у опсегу рН од 3 до 4. Сличан тренд је забележен за адсорпцију анјонских боја [133, 134]. Утицај рН на ефикасност адсорпције RO16 је пре свега последица утицаја карактеристика површине адсорбента и јонизације/дисоцијације адсорбованих молекула. Такође, овај ефекат се додатно објашњава чињеницом да када је рН вредност раствора мања од 5, долази до протонизације функционалних група (нпр. аминок и хидрокил група), као

и до повећања електростатичке интеракције између позитивно наелектрисане површине адсорбента и негативно наелектрисаних молекула боје [134].

При већим вредностима рН, од 5 до 9, услед присуства већег броја OH^- јона и смањеног протоновања функционалних група, долази до смањене интеракције између адсорбента и адсорбата, што доводи до ограничавања, смањења адсорпције. Услед електростатичког одбијања, негативно наелектрисане групе на површини адсорбента не фаворизују адсорпцију, такође негативно наелектрисаних молекула, анјонске боје RO16 [134, 135].

Слични ефекти су забележени и код адсорпције анјонских боја – адсорпција метил-наранџасте (*Methyl Orange*) боје на алуминијум-оксидним честицама је под великим утицајем рН раствора. Додатно, процењено је да је рН 3 оптимална вредност при којој је ефикасност адсорпције приликом уклањања боје највећа, док се у литератури наводи да је она у киселим растворима при рН 2,5 [136].

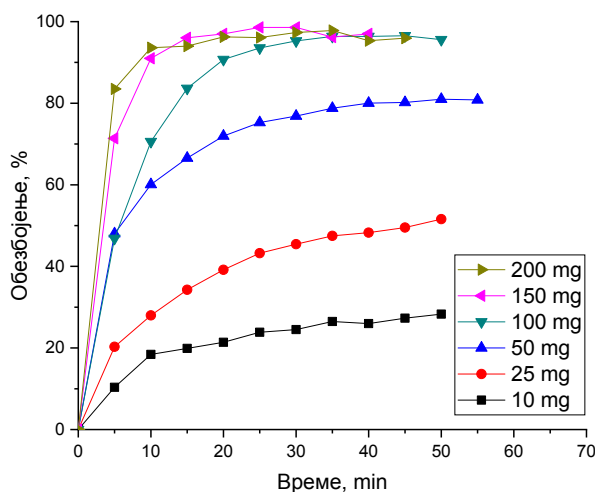


Слика 42 Утицај рН на ефикасност уклањања боје RO16 (100 мг честица, запремина 100 mL и концентрација 30 mg/L RO16)

Додатном анализом утврђено је да је боја RO16 стабилна у воденим растворима рН 3 - 9.

4.2.1.3. Утицај масе адсорбента на уклањање боје RO16

Да би се испитао утицај масе адсорбента на уклањање боје RO16 рађени су експерименти при рН 3. Количина адсорбента је варирана у опсегу од 50–1000 mg/L. Слика 43. Максимално обезбојавање је забележено после 20 минута и било је веће од 98 %.



Слика 43 Утицај масе адсорбента на уклањање боје RO16 (рН 3, запремина 200 ml и концентрација 30 mg/L RO16)

Време потребно да би се достигло равнотежно стање је релативно кратко у поређењу са литературним подацима и врло је зависно од масе коришћеног адсорбенса. Према подацима из литературе, за боје чији су молекули много веће моларне масе (дужих ланаца) од метала, процес адсорпције је спорији и време достизања равнотеже је значајно дуже. За *C.I. Acid Orange 7* је потребно 360 min, за *C.I. Reactive Black 5* и *C.I. Direct Blue 71* 240 min да би се достигло равнотежно стање. Адсорпција *C.I. Acid Orange 7* на честицама алуминијум-оксида се завршавала за око 60 min [137].

4.2.1.4. Анализа адсорпционог механизма

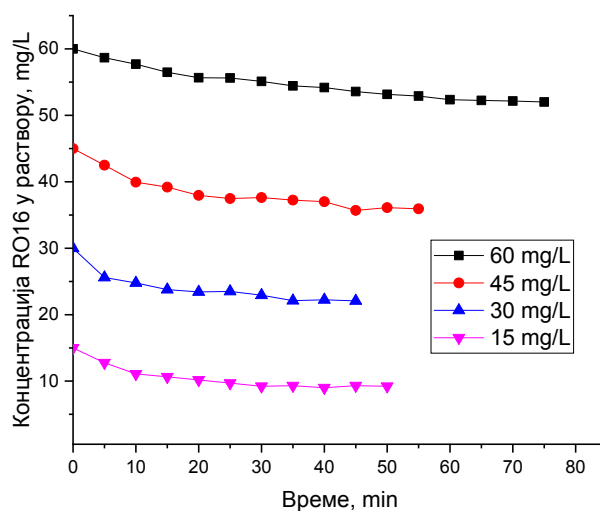
Резултат фитовања резултата добијених експериментима са адсорпционим изотермним моделом је приказана у табели 3. Фитовање је извршено над експерименталним подацима (Слика 44) коришћењем линаризиваних облика Ленгмирове и Фројдлихове изотерме, према методи коришћеној од стране других

аутора [121]. Према израчунатим коефицијентима корелације експерименталне вредности су показале боље поклапања са Ленгмировом ($R^2=0,996$) него са Фројдлиховом изотермом ($R^2 = 0,935$).

Табела 3 Израчунати коефицијенти за изотермну адсорпцију боје RO16

Изотерма	Q_{max} , mg/g	b , L/mol	K_f , L/mg	n	R^2
Ленгмир	10,4	1,47	-	-	0,996
Фројдлх	-	-	4,52	3,91	0,935

Ленгмирова изотерма подразумева једнослојну адсорпцију на хомогену површину са коначним бројем места погодних за адсорпцију без премештања адсорбента у равни површине, односно, када је адсорпционо место заузето више неће бити адсорпције на том месту. Ово индицира да је адсорбент засићен онда када је максимална адсорпција површине достигнута [138, 137].

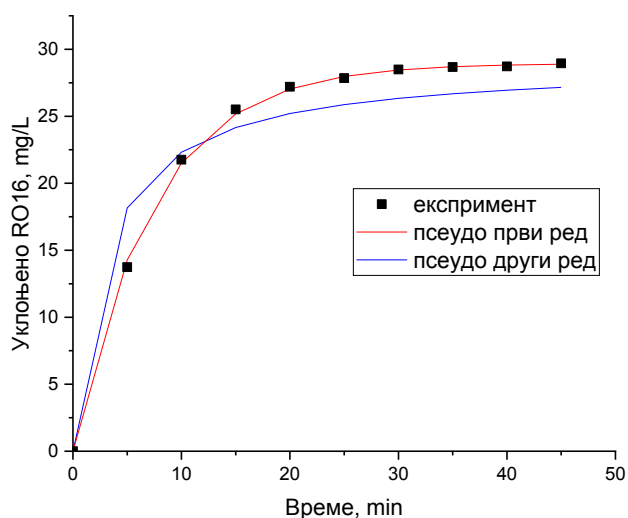


Слика 44 Ефекат почетне концентрације RO16 боје на адсорпцију (pH 6,5, запремина 100 ml, 100 mg честица)

4.2.1.5. Моделовање кинетике адсорпције

Подаци о кинетици процеса адсорпције су фитовани са псеудо првим и псеудо другим кинетичким моделом (Слика 45). Коефицијенти који фигурирају у

моделима су израчунати нелинеарним фитовањем експерименталних података и они су приказани са одговарајућим коефицијентима корелације у Табели 4. Фитовање је рађено коришћењем наменски направљеног програма описаног у Поглављу 3.3.3. Квалитет добијених вредности је одређен рачунањем коефицијента корелације (R^2). На основу добијених резултата може се закључити да модел псеудопрвог реда се боље поклапа са експерименталним подацима.



Слика 45 Резултати фитовања података о кинетици адсорпције у складу са једначинама псеудо првог и псеудо другог реда (pH 3, 100 mg честица, запремина 100 ml и концентрација 30 mg/L RO16)

Коефицијент корелације R^2 је приближно један, и сходно томе, експериментални подаци имају боље поклапање са моделом псеудо првог реда него са моделом псеудо другог реда за процес адсорпције. Такође, може се закључити да једначине псеудо првог реда боље описују кинетику адсорпције RO16 на алуминијум-оксидне честице.

Потребно је напоменути да се, према литератури, може очекивати да је кинетика уклањања боје адсорпцијом са алуминијум-оксидима боље описана једначинама псеудо другог реда [121, 136, 139, 140]. У наведеним радовима је израчунат коефицијент корелације R^2 за адсорпцију за псеудо другог реда у распону од 0,97 до 0,99.

Услед великог броја експерименталних података који су требали да се процесирају, коришћени су програмски модули за математички оптимизацију и статистику [124]. Рађена је аутоматска оптимизација параметара за сваки експеримент и резултати су приказани у Табели 4. Контрола израчунатих параметара је вршена и фитовањем линеаризованог модела и врло блиске вредности коефицијената су добијене, али вредности за коефицијенте корелација су били значајно различити. Према литератури, већина других истраживача фитовала је а линеаризовани облик једначине која описује модел.

Табела 4 Фитовање параметара адсорпције RO16 према једначини псеудо првог и прсеудо другог модела

Узорак	k_1	R^2	k_2	R^2	Ред реакције
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 700 °C (pH 6,5, 30mg/L RO16)	0,100	0,9979	0,020	0,9855	Псеудо први
150mg Al ₂ O ₃ обрађивано на 900 °C (pH 6,5, 30mg/L RO16)	0,222	0,9922	0,056	0,9841	Псеудо први
150mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16)	10,100	0,9354	0,037	0,9972	Псеудо други
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 700 °C (pH 6,5, 30mg/L RO16)	0,156	0,9993	0,022	0,9797	Псеудо први
200mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 700 °C (pH 6,5, 30mg/L RO16)	7,394	0,9794	0,060	0,9934	Псеудо други
150mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 700 °C (pH 3, 30mg/L RO16)	0,158	0,9996	0,014	0,9825	Псеудо први
150mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16,500 ml H ₂ O ₂)	7,435	0,9642	0,033	0,9909	Псеудо други
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16,500 ml H ₂ O ₂)	0,138	0,9997	0,009	0,9890	Псеудо први
200mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16,500 ml H ₂ O ₂)	8,782	0,9883	0,061	0,9961	Псеудо други
25mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16,500 ml H ₂ O ₂)	0,076	0,9965	0,011	0,9843	Псеудо први
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16,1000 ml H ₂ O ₂)	0,136	0,9997	0,012	0,9806	Псеудо први
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16,300 ml H ₂ O ₂)	0,082	0,9916	0,005	0,9729	Псеудо први
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16,200 ml H ₂ O ₂)	0,164	0,9992	0,015	0,9827	Псеудо први

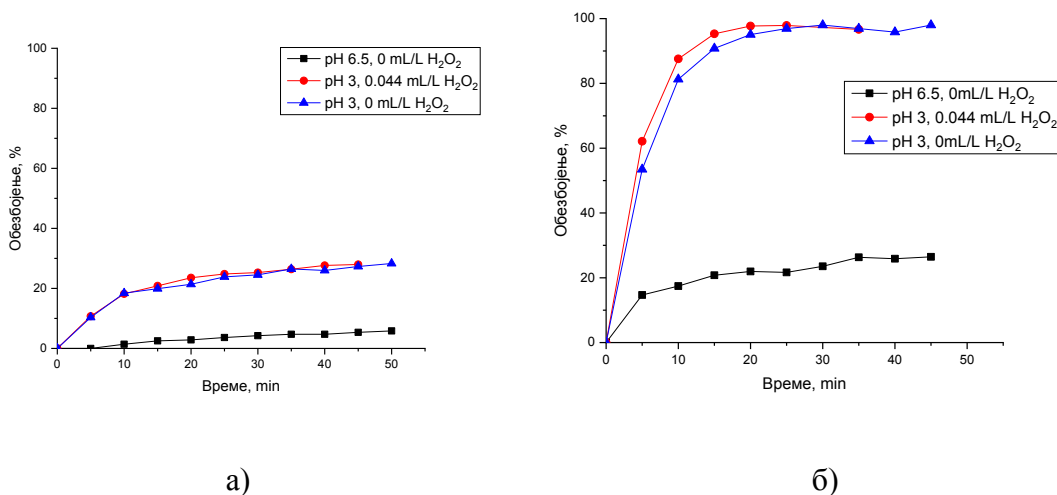
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16,100 ml H ₂ O ₂)	0,156	0,9999	0,013	0,9836	Псеудо први
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16)	6,106	0,9357	0,022	0,9836	Псеудо други
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 4, 30mg/L RO16)	0,191	0,9991	0,019	0,9816	Псеудо први
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 5, 30mg/L RO16)	0,071	0,9838	0,015	0,9793	Псеудо први
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 6,5, 30mg/L RO16)	0,108	0,9801	0,031	0,9868	Псеудо први
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 9, 30mg/L RO16)	0,073	0,9834	0,026	0,9705	Псеудо први
10mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 6,5, 30mg/L RO16)	0,033	0,9815	0,037	0,9455	Псеудо први
10mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16)	0,087	0,9927	0,020	0,9887	Псеудо први
10mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 3, 30mg/L RO16)	0,094	0,9979	0,025	0,9841	Псеудо први
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 9, 30mg/L RO16)	0,073	0,9834	0,026	0,9705	Псеудо први
10mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 6,5, 30mg/L RO16)	0,033	0,9815	0,037	0,9455	Псеудо први
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 6,5, 30mg/L RO16)	0,070	0,9904	0,021	0,9812	Псеудо први
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 6,5, 30mg/L RO16)	0,034	0,9930	0,015	0,9701	Псеудо први
100mg Al ₂ O ₃ са Fe обрађивано на 900 °C (pH 6,5, 30mg/L RO16)	0,103	0,9959	0,021	0,9737	Псеудо први

4.2.2. Разградња RO16 услед Фентон реакције

Како су алуминијум-оксидне честице припремљене са додатком Fe извршени су покушаји њиховог коришћења у Фентон процесу. Експерименти су вршени на, према литератури, оптималној рН за Фентон реакцију (рН 3) [141, 142], и на светлу и у мраку.

Експерименти су прво извођени са 10 mg узорка, али пошто није забележено обезбојавање, експеримент је извођен и са 100 mg узорка. Према стехиометријском прорачуну концентрација Fe јона у раствору је 0,14 mol/L и 0,143 mol/L, док је концентрација H₂O₂ 0,044 mol/L. Према [100] иницијални однос концентрација

$[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0 > 2$, као и $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0 \approx 1$ би требало да покрене ланчану реакцију, али ефекти овог процеса нису забележени што је приказано на Слици 46. Ово се може објаснити чињеницом да Fe није лоциран на површини честица где би био доступан за ланчану Фентон реакцију, односно концентрација доступних $[Fe^{3+}]_0$ није довољна да би се ланчана реакција започела и одвијала.



Слика 46 Обезбојавање раствора са дефинисаним рН и додатком H_2O_2 а) 10 мг честица, б) 100 мг честица

4.3. АНАЛИЗА ДОСТУПНЕ ПОВРШИНЕ ЧЕСТИЦА И ВЛАКАНА

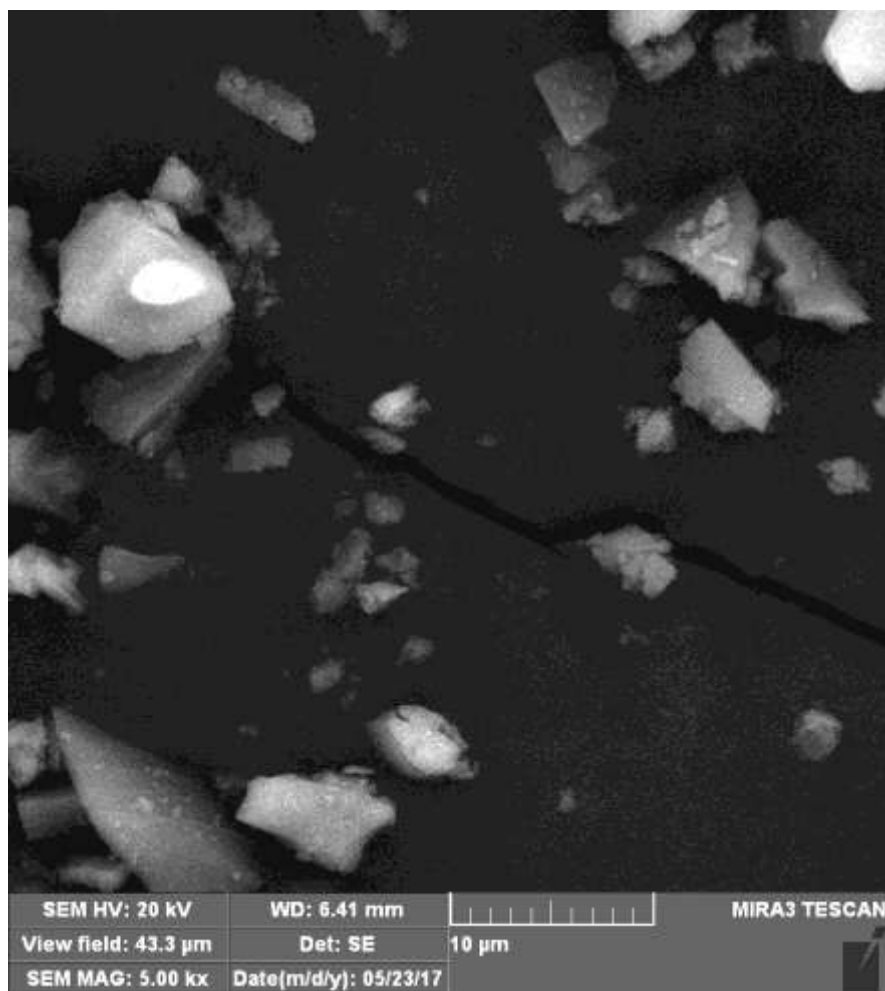
Математичка анализа статистичких података добијених анализом СЕМ фотографија микро честица и нано влакана, тј. анализа прорачуна односа доступне површине честица Al_2O_3 добијених сол-гел техником и влакана добијених електропредењем, рађена је у циљу процене понашања нано алуминијум-оксидних влакана за уклањање азо боје, на основу резултата добијених за микро честице.

За потребе анализе развијен је скуп процедура у програмском језику Python, коришћењем Jupyter Notebook интерфејса, којима се на „ниском нивоу“ обрађује СЕМ фотографија, препознају честице, одређује њихов еквивалентни пречник и тако добијене вредности обрађују у циљу даље анализе. У оквиру анализе одређена је специфична површина како микро честица, тако и нано влакана на основу вредности очитаних са СЕМ слика. Уведене претпоставке, као и цела процедура је објашњена у наставку, док је у Прилогу А приказан и генерисан извештај Jupyter

Notebook интерфејса. Појашњења ради, генерисани извештаји представљају приказ радног интерфејса са свим кодом, излазним резултатима, као и форматираним пропратним текстом.

4.3.1. Припрема SEM слике

За обраду слике изабрана је фотографија приказана на Слици 47 из разлога умереног постојања агломерата честица, односно њихове површинске распоређености. Резултат снимања на коришћеном скенирајућем електронском микроскопу је слика резолуције 768x858 пиксела, резолуције 90 dpi у скали сиве боје од 8 бита. У свом саставу, поред самог дела који преставља снимак, на слици се налази и део са техничким подацима о самом снимку са одговарајућом размером.



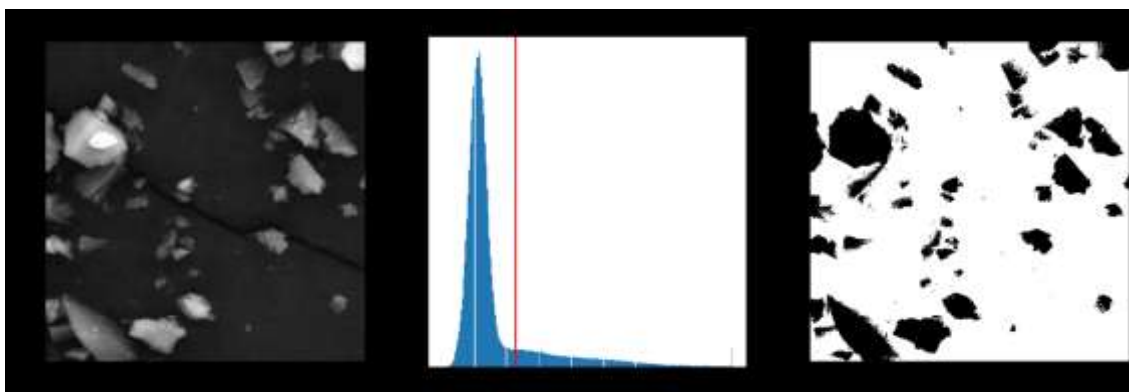
Слика 47 SEM слика над којом је извршена анализа

Први корак који је потребно направити приликом сваке анализе слике је налажење везе између дужина на самој слици, изражене у рх, и физичких дужина које одговарају снимку. Овај процес се назива калибрација и изводи се поређењем познате дужине са бројем пиксела са којим је представљен на слици. Анализом размера који је дат на слици израчунато је да 1 рх представља: 0,05747 микрометра.

Да би се урадила сама анализа слике потребно је прво припремити слику, односно уклонити помоћне делове слике (легенду). То је постигнуто простим одсецањем дела са техничким детаљима, тако да је сав даљи рад настављен на новој слици димензија 768x768 рх.

4.3.2. Обрада СЕМ слике са честицама

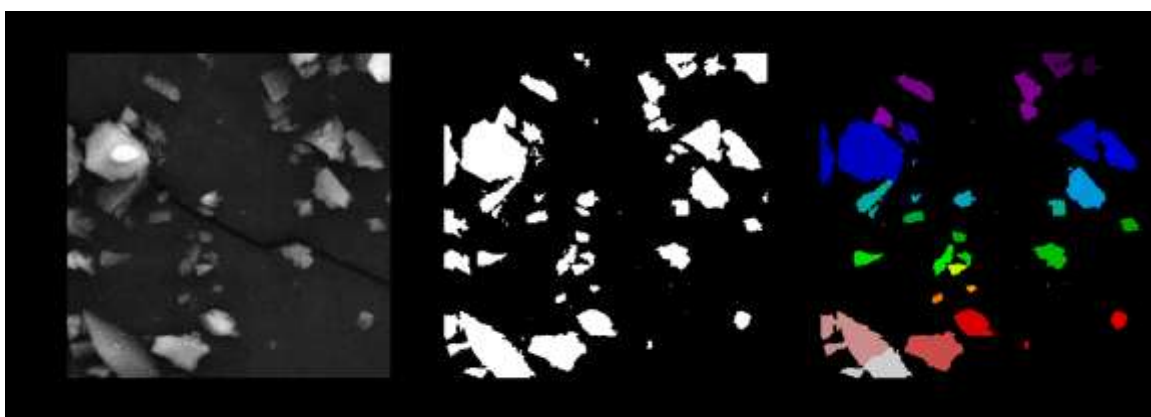
У циљу раздвајања честица на слици од позадине потребно је одредити границе осветљености између самих честица и позадине. Ово је најбоље урадити анализом хистограма расподеле осветљености пиксела на слици. Наиме, потребно је одредити интензитет осветљености пиксела који се може сматрати делом честице, а ова вредност се налази у опсегу од 0-256. У нашем случају, као граница је одабрана вредност од 70, која обезбеђује добру индентификацију честица и уклањање непотребних тачкица које потичу од шума оригиналне слике, што је приказано на Слици 48.



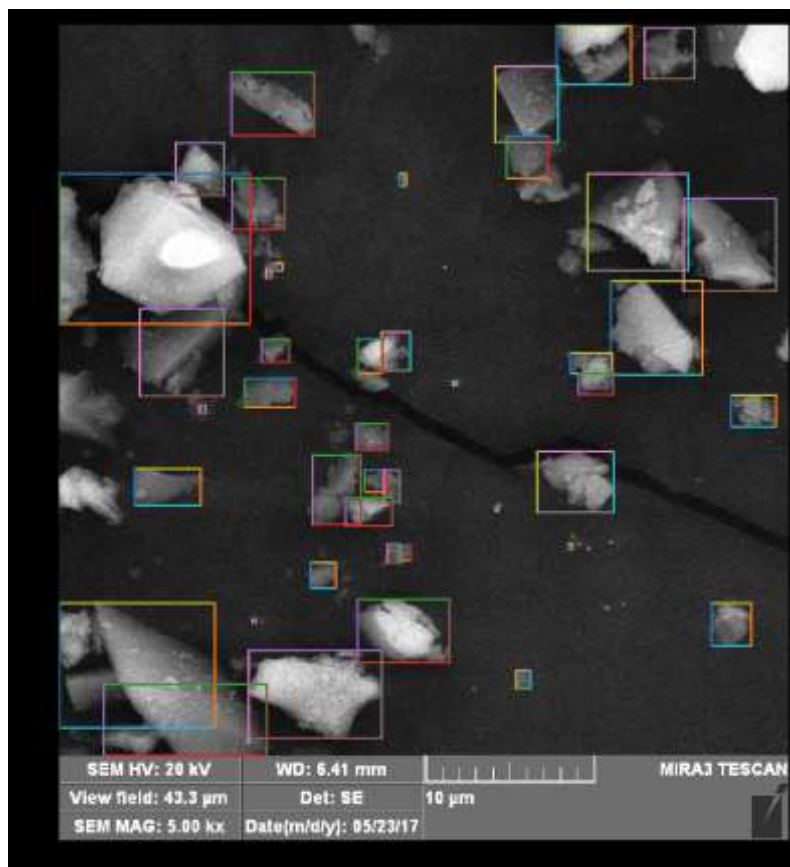
Слика 48 Приказ одређивања граничне вредности осветљености пиксела

Да би се видели ефекти утицаја граничне вредности урађен је тест са неколико вредности граница (видети Прилог А).

После раздвајања објекта од позадине потребно је раздвојити и објекте који су на новодобијеној слици спојени, а свакако се могу сматрати независним честицама које се преклапају. Ово је постигнуто вишеструком употребом операција отварања и дилатирања (*opening* и *dilatation*) коришћењем кернела $\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$, и употребом функције `peak_local_max` која издваја објекте на основу распореда и броја тачака одређеног интезитета. Резултат ових операција је приказан на Слици 49 и 50.



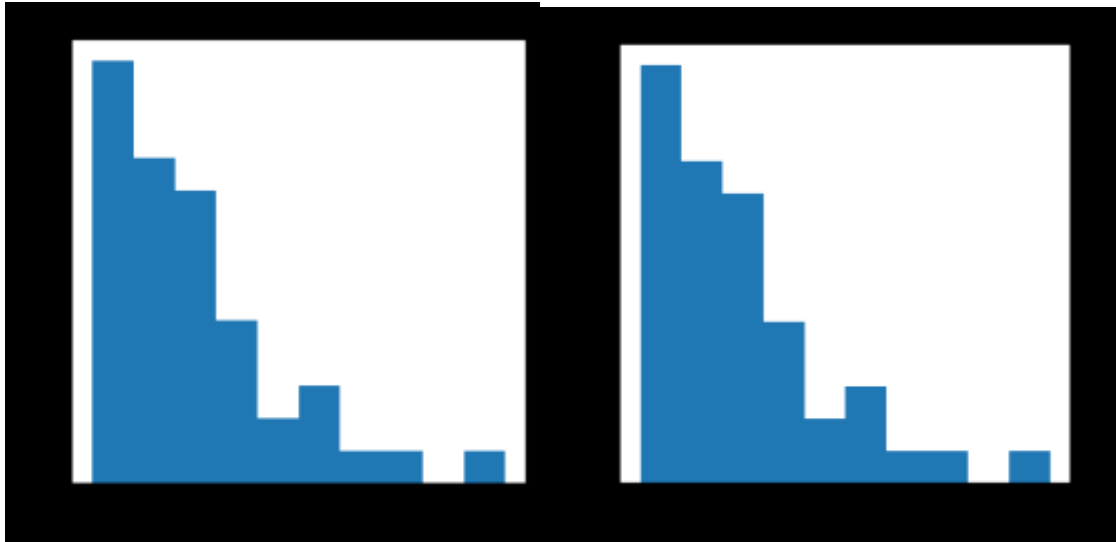
Слика 49 Резултат раздвајања преклопљених честица



Слика 50 Приказ издвојених честица

4.3.3. Статистичка обрада података добијених анализом слике

На претходно описани начин су добијене координате региона слика који представљају честице. Простим пребројавањем пиксела који представљају сваку појединачну честицу одређена је њихова површина на слици. Овако израчуната површина је искоришћена за одређивање еквивалентног пречника сваке честице, односно дужине пречника круга који има исту површину као дефинисана површина. Коришћењем раније одређеног коефицијента калибрације ова вредност је изражена и у микрометрима. Овако добијени резултати еквивалентних пречника су приказани на хистограму Слика 51 а), док су на Слика 51 б) приказани нормализовани хистограми броја еквивалентних пречника.



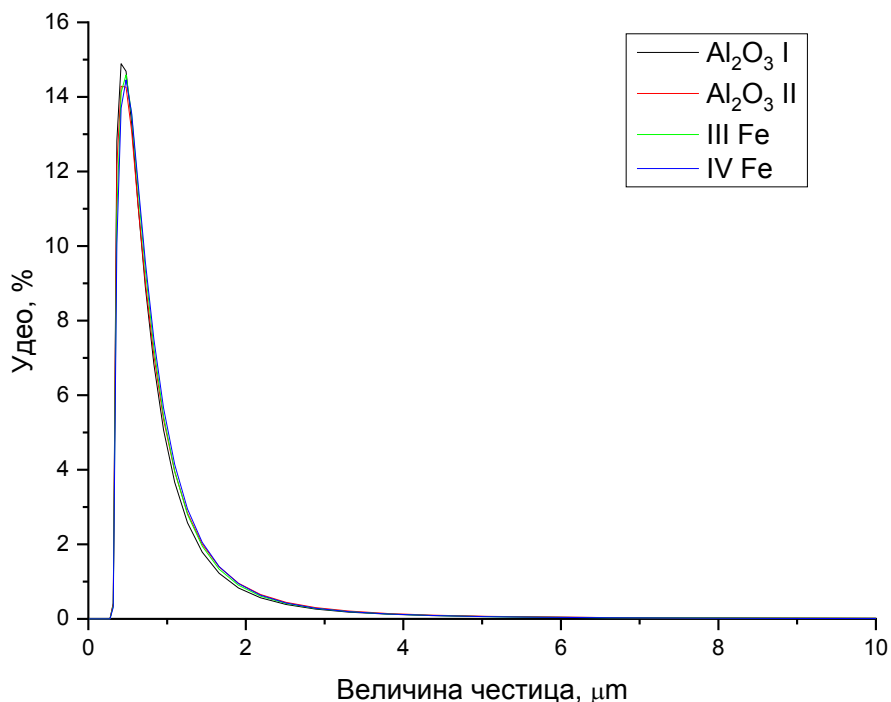
а)

б)

Слика 51 а) Хистограм расподеле броја еквивалентних пречника б) Нормализовани хистограм броја еквивалентних пречника

4.3.4. Анализа дистрибуције величине честица одређена методом ласерске дифрактометрије

На Слици 52 приказана је дистрибуција величине честица одређена методом ласерске дифрактометрије. На њој се види да постоје већа одступања у дистрибуцији честица код различитих узорака, и да је доминантна величина честица око 0,45 μm .



Слика 52 Расподела величина честица

У поређењу са дистрибуцијом величина честица добијених анализом СЕМ фотографије, уочљиво је велико одступање. Наиме, удео честица већих од $0,25 \mu\text{m}$ је занемарљив док то није случај са дистрибуцијом добијеном анализом СЕМ фотографије. Као последица ове разлике јавља се и веће учешће ситних фракција ($< 0,5 \mu\text{m}$). Овакви резултати где очигледно присутне честице веће од $5 \mu\text{m}$ (Слика 50), нису забележене у расподели може се објаснити њиховим малим уделом у укупном узорку, а да је слика направљена у зони која није репрезентативна, односно која садржи више већих честица.

Као што је већ раније напоменуто на Слици 47 су приказане снимљене честице коришћењем СЕМЕП микроскопа. Као последица припреме узорка за снимање дошло је до појаве агломерата, односно скупови честица на сликама су забележени у положајима који се преклапају/налазе се једне на другима. Наведени агломерати честица су у значајној мери препознати у процесу обраде слике, али техника њихове анализа уводи грешку у укупној површини честице приказане на слици. Са друге стране неопходно је нагласити да постојање агломерата не утиче на укупну

доступну површину честица у раствору јер се оне растварају и приликом мешања свом својом површином бивају у контакту са раствором.

4.3.5. Анализа односа масе и површине

У циљу упоређивања површине честица и влакана израчуната је површина запремине $1000 \mu\text{m}^3$ честица, односно влакана. Да би се израчунала запремина честице, уведена је претпоставка да запремина честице представља 90% запремине сфере чији је пречник еквивалентни пречник саме честице и да је површина честице представља 75% површине сфере еквивалентног пречника. Имајући у виду претходно коришћену апроксимацију за одређивање еквивалентног пречника за расподелу честица добијену са СЕМ слике је израчунато да је површина честица дефинисане запремине око $473 \mu\text{m}^2$ за расподелу према СЕМ слици, односно око $803 \mu\text{m}^2$ за дистрибуцију добијену методом ласерске дифрактометрије. Повећање површине од око 60% је последица већег удела ситнијих честица које имају већу специфичну површину.

Приликом рачунања површине запремине $1000 \mu\text{m}^3$ влакана добијених електропредењем занемарена је површина попречних пресека влакана, односно у обзир је узета само површина цилиндричног дела, док је при прорачуну запремине влакана претпостављена расподела пречника влакана сходно подацима представљеним у поглављу 4.1.3.1. На овај начин израчунато је да је за $1000 \mu\text{m}^3$ влакана:

- површина попречног пресека свих влакана око $39,06 \mu\text{m}^2$
- обим попречног пресека свих влакана $255,65 \mu\text{m}$
- укупна површина влакана око $6544 \mu\text{m}^2$

Из свега наведеног израчунато је да је ~15 пута већа површина исте масе узорка нано влакана од микрочестица према дистрибуцији величина добијених са СЕМ слике, односно око ~8 пута за дистрибуцију добијену методом ласерске дифрактометрије.

Добијени резултати показују да је површина исте масе узорка нано влакана ~15(~8) пута већа површине од микрочестица, односно, да је за исту масу узорка (честица

и влакана) очекивано да максимална количина адсорбоване азо боје буде око 15 (8) пута већа код нано алуминијум-оксидних влакана, него код микро честица.

5. ЗАКЉУЧАК

Циљ ове докторске тезе био је добијање нано-алуминијум-оксидних влакана за уклањање азо боја из водених раствора. У том циљу је извршено добијање влакана методом електропредења, на бази алуминијум-хидроксид-хлорид и *PVA*, са и без додатака FeCl_3 и MgCl_2 , а затим су испитане њихове могућности уклањања боје *Reactive Orange 16* из воденог раствора.

Композитна влакна алуминијум-хлорид-хидроксид/*PVA* су добијена методом електропредења. Тако добијена влакна нису имала кристалну структуру препознатљиву на *XRD*. Након тога влакна су термички третирана на $1100\text{ }^\circ\text{C}$ у трајању од 1 часа. Тако третирана влакна су имала јасну изражену кристалну структуру корунда пречника од 20 до 1010 nm са просечним пречником од 470 nm.

Након успешног добијања композитних влакна алуминијум-хидроксидхлорид/*PVA* и њиховог синтеровања додатно је испитан утицај додатка MgCl_2 и FeCl_3 на термичку обраду добијених електропредених влакана. Добијени резултати термогравиметријским анализама показују да додаток поменутих компоненти утиче на смањење температуре фазне трансформације. Температуре кристализације су врло сличне док су температуре фазне трансформације и начини формирања корунда различити.

Након добијања сирових влакана, влакна су термички обрађена на $800\text{ }^\circ\text{C}$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$. После термичке обраде на $800\text{ }^\circ\text{C}$ кристалне структуре влакана без додатака и са додатком MgCl_2 и FeCl_3 су сличне комплексне структуре - претежно се састоје од $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ у склопу са још неким структурама. Влакна са гвожђе оксидом су садржала у значајнијој количини корунд, за разлику од узорка без додатака где је корунд био мало заступљен. Додатак магнезијума у структури резултовао је формирањем спинелне структуре која олакшава синтеровање. Слични резултати су добијени и код честица добијених сол-гел техником.

Сва влакна су имала субмикронске пречнике после електропредења, док су после термичке обраде пречници били још мањи. Код влакана добијених електропредењем из раствора са додатком FeCl_3 забележени су мањи пречници него код влакана без додатака или са додатком MgCl_2 . Анализом СЕМ слика

узорака влакана и честица добијених након термичке обраде израчунато је да је површина добијених нано влакана електропредењем 15 пута развијенија у односу на микрочестице добијене сол-гел техником.

Анализа својства адсорпције честица алуминијум-оксида без додатака, као и са додатака FeCl_3 третираних на различитим температурама (700 и 900 °C) је показала да узорци без додатка атома гвожђа, као и узорци третирани на нижим температурама (700 °C), имају боља адсорпциона својства.

Експериментална анализа утицаја рН на адсорпцију боје RO16 из воденог раствора показала је да постоји значајан утицај рН раствора и да је адсорпција најизраженија при рН 3. Адсорпција боје RO16 из воденог раствора на честице алуминијум-оксида се одвија према Ленгмировом адсорпционом изотермном моделу, док се кинетика адсорпције најбоље описује моделом псеудо првог реда.

Потом је испитано дејство честица алуминијум-оксида добијених са додатком Fe оксида и водоник-пероксида на раствор боје PO16 у мраку и на светлости. Није забележено одигравање Фентон реакције.

Сумирајући резултате из ове докторске дисертације, може се закључити да се нано-алуминијум-оксидна влакна добијена електропредењем могу врло ефикасно користити за уклањање азо боја из водених раствора. Предности оваквих влакана су, поред задовољавајућих адсорпционих својстава, и термичка и механичка стабилност које употребом у композитим материјалима могу бити ефикасније искоришћена.

6. ПРИЛОГ А

У наставку овог прилога је приказан генерисан извештај Jupyter Notebook интерфејса. Овај интерактивни систем обједињује пропратни текст извештаја, програмски код који се извршава, као и резултате тог извршавања. Тренутно постоје одређена ограничења у комплексности текста у погледу приказа одређених карактера и формата (нпр. грчких слова, супскрипта и субскрипта), тако да су у раду на самом извештају вршене одређене импровизације које су иначе стандардне у номенклатури из ранијег периода (нпр. „ μm^3 “ је обележавано као „micro m³“). У циљу уклапања извештаја ову дисертацију извршена су благе корекције оригиналног излазног формата извештаја.

Анализа активне површине честица и влакана

У овој анализи је прорачунат однос активне површине честица Al_2O_3 добијених сол-гел техником и влакана добијених електропоређењем. У овој анализи је прорачунат однос доступне површине честица Al_2O_3 добијених сол-гел техником и влакана добијених електропоређењем.

6.1. АНАЛИЗА СЕМ СЛИКЕ ЧЕСТИЦА ДОБИЈЕНИХ СОЛ-ГЕЛ ТЕХНИКОМ

Да би се урадила сама анализа слике потребно је прво припремити слику, односно уклонити помоћне делове слике (легенду).

In [2]:

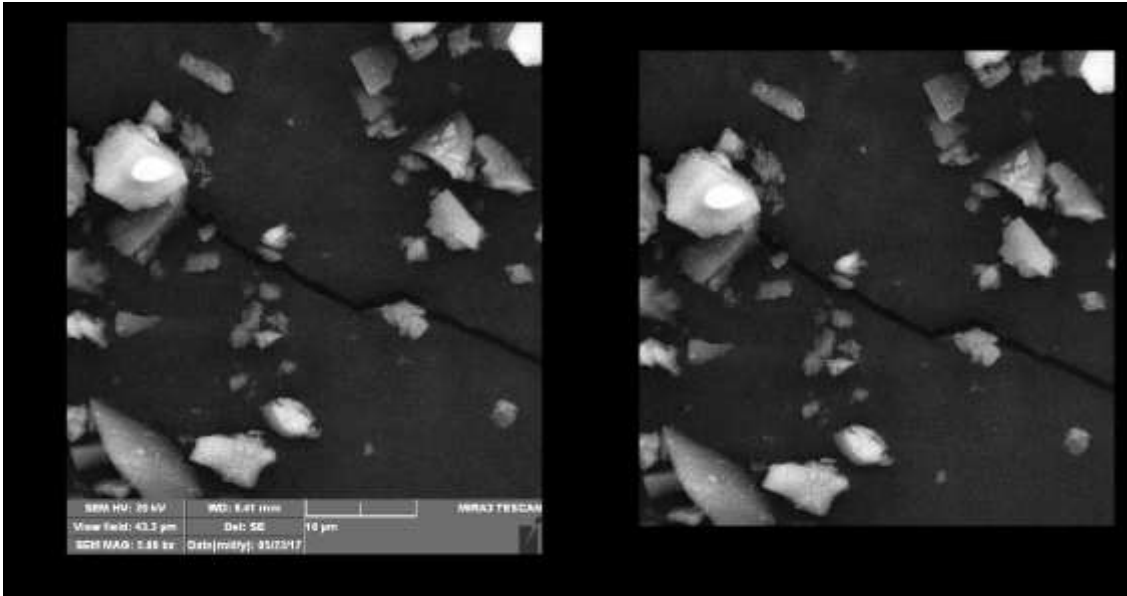
```
import os
import numpy as np
get_ipython().run_line_magic('matplotlib', 'inline')
import matplotlib.pyplot as plt
from skimage import measure, io

plt.rcParams['figure.figsize'] = (10, 10) # velicina slike u Jupyter-u

r = io.imread('900bezFe-01.tif')
plt.subplot(1,2,1)
plt.imshow(r, cmap='Greys_r')

plt.subplot(1,2,2)
cropped = r[0:r.shape[1],0:r.shape[1]]
plt.imshow(cropped, cmap='Greys_r')
plt.show()
```

Out[2]:



6.2. КАЛИБРАЦИЈА

Да би се на основу објеката са слике добиле физичке величине потребно је урадити калибрацију слике, односно утврдити однос између пиксела и физичких вредности који су њима представљени

In [3]:

```

brojPiksela = 174
velicinaRazmere_um = 10 # mikrometara

#####
koeficijentKalibracije_um_px = velicinaRazmere_um / brojPiksela

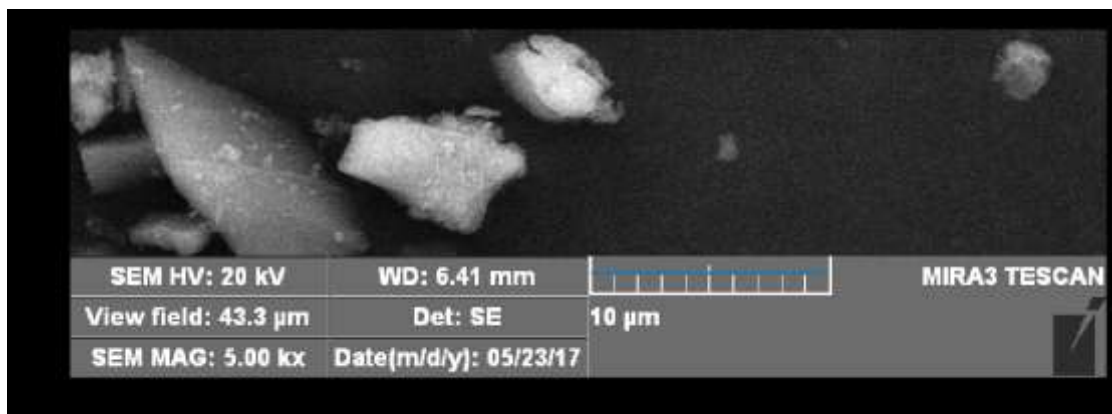
kalibracija = r[600:r.shape[0],0:r.shape[1]]

plt.subplot(1,1,1)
plt.imshow(kalibracija, cmap='Greys_r')
plt.plot([386,386+brojPiksela],[180,180] )
plt.show()

print("Koefficient je: ", koeficijentKalibracije_um_px, " um/px")

```

Out[3]:



Koeficijent je: 0.05747126436781609 um/px

6.3. ОБРАДА СЕМ СЛИКЕ СА ЧЕСТИЦАМА

У циљу раздвајања честица на слици од позадине потребно је одредити границе осветљености између самих честица и позадине. Да би се видели ефекти утицаја граничне вредности урађен је тест са неколико вредности границе.

In [4]:

```
broj_iteracija = 3
korak = 20

fig, axes = plt.subplots(nrows=broj_iteracija, ncols=3, figsize=(16,
5*broj_iteracija))
ax = axes.ravel()

for i in range(0, broj_iteracija):
    thresh = i*korak + 50
    binary = cropped < thresh

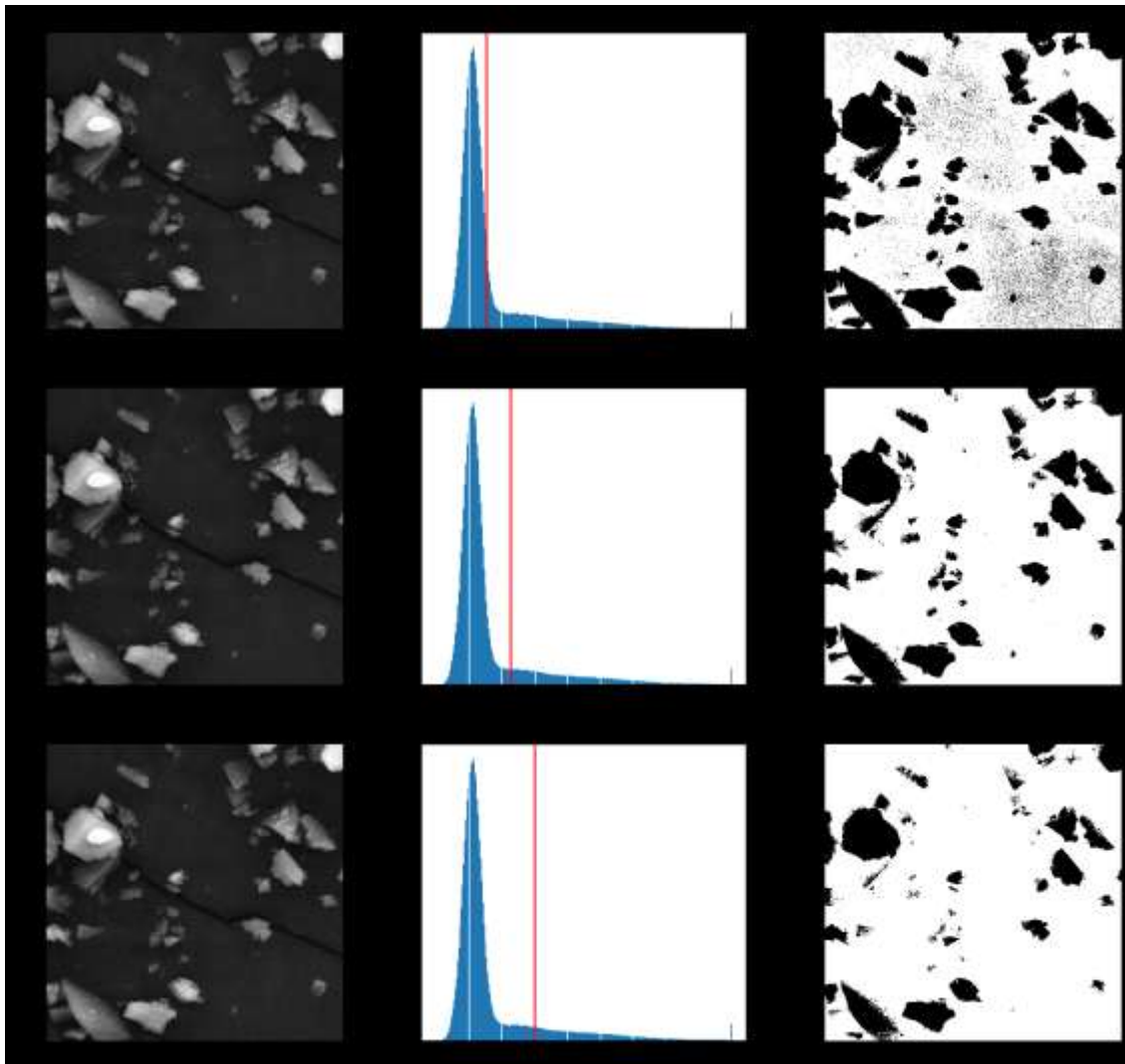
    ax[i*3+0].imshow(cropped, cmap=plt.cm.gray)
    ax[i*3+0].set_title('Original')
    ax[i*3+0].axis('off')

    ax[i*3+1].hist(cropped.ravel(), bins=256)
    ax[i*3+1].set_title('Histogram ' + str(thresh))
    ax[i*3+1].axvline(thresh, color='r')

    ax[i*3+2].imshow(binary, cmap=plt.cm.gray)
    ax[i*3+2].set_title('Thresholded')
    ax[i*3+2].axis('off')

plt.show()
```

Out[4]:



Усваја се граница (threshod) од 70.

Добијена слика са threshod=70 се додатно обрађује да би се уколонила непотребне тачке које потичу од шума оригиналне слике:

In [5]:

```
thresh = 70
```

```
binarnoTreshlolded = cropped < thresh
```

```
from skimage.morphology import binary_erosion
from skimage.morphology import erosion, dilation, opening, closing,
white_tophat
from skimage.morphology import black_tophat, skeletonize,
convex_hull_image
from skimage.morphology import disk
```

```
selem = disk(2)
image = opening(binarnoTreshlolded, selem)
image = opening(image, selem)
```

```

image = opening(image, selem)
image = opening(image, selem)
image = opening(image, selem)
image = opening(image, selem)
image = opening(image, selem)
image2 = opening(image, selem)
image3 = dilation(image2, selem)

fig, axes = plt.subplots(ncols=3, figsize=(11, 5), sharex=True,
sharey=True,
                        subplot_kw={'adjustable': 'box-forced'})
ax = axes.ravel()

ax[0].imshow(cropped, cmap=plt.cm.gray, interpolation='nearest')
ax[0].set_title('Original')

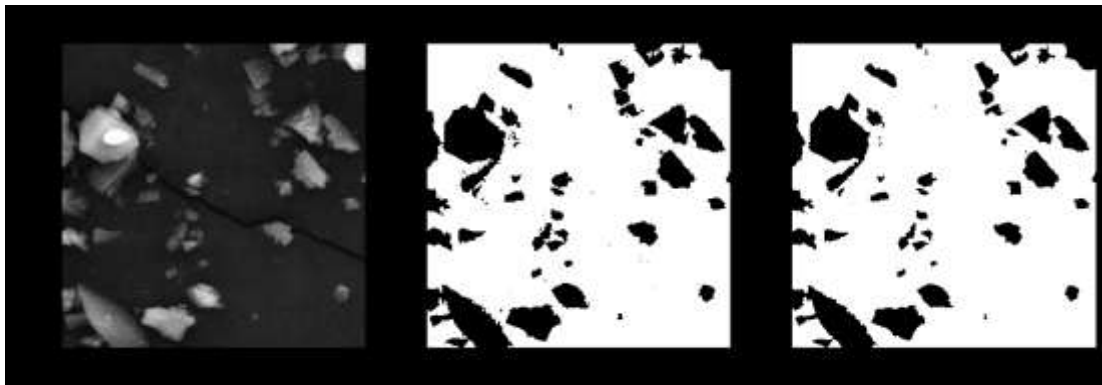
ax[1].imshow(image, cmap='Greys_r')
ax[1].set_title('')

ax[2].imshow(image3, cmap='Greys_r')
ax[2].set_title('Obradjeno')

plt.show()

```

Out[5]:



После раздвајања објекта од позадине потребно је раздовјити и објекте који су на новодобијеној слици спојени:

In [6]:

```

import matplotlib.pyplot as plt
from scipy import ndimage as ndi

from skimage.morphology import watershed
from skimage.feature import peak_local_max

imageObjekti = image < 1

distance = ndi.distance_transform_edt(imageObjekti)
local_maxi = peak_local_max(distance, indices=False,
footprint=np.ones((50, 50)),
                        labels=imageObjekti)

```

```

markers = ndi.label(local_maxi)[0]
labels = watershed(-distance, markers, mask=imageObjekti)

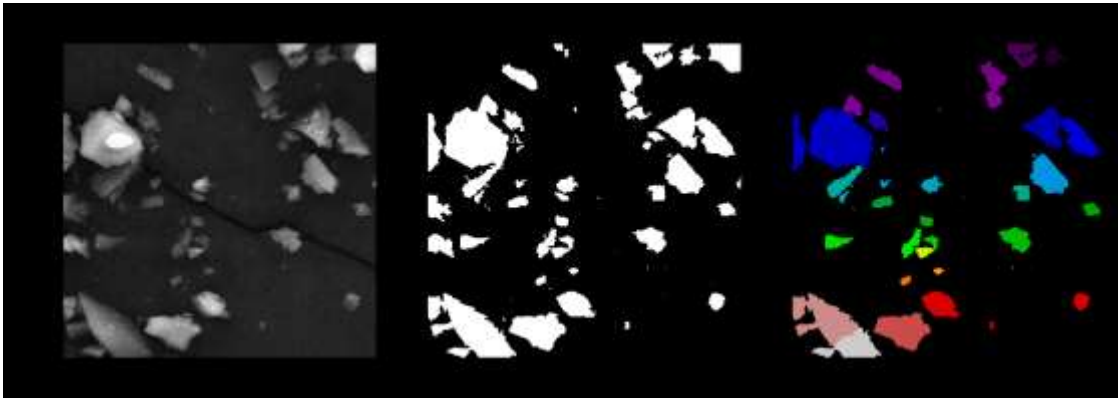
fig, axes = plt.subplots(ncols=3, figsize=(9, 3), sharex=True,
sharey=True,
                        subplot_kw={'adjustable': 'box-forced'})
ax1 = axes.ravel()

ax1[0].imshow(cropped, cmap=plt.cm.gray, interpolation='nearest')
ax1[0].set_title('Original')
ax1[1].imshow(imageObjekti, cmap=plt.cm.gray, interpolation='nearest')
ax1[1].set_title('Negativ')
ax1[2].imshow(labels, cmap=plt.cm.spectral, interpolation='nearest')
ax1[2].set_title('Separated objects')

fig.tight_layout()
plt.show()

```

Out[6]:



6.4. ПРИКАЗ СТАТИСТИЧКЕ ОБРАDE СЕМ СЛИКЕ СА ЧЕСТИЦАМА

Добијени региони који представљају честице су представљени одређеним бројем пиксела. Како број пиксела одговара снимљеној површини, уз помоћ раније одређеног коефицијента калибрације одређене су површине честица на слици. На основу добијене површине израчунат је еквивалентни пречник за сваку честицу појединачно и он је изражен у микрометрима.

In [7]:

```

import numpy as np
from skimage.measure import regionprops

nizBrojaTacaka = np.array([])
nizEkvivalentniPrecnik_px = np.array([])

regioni = regionprops(labels)

```



```

for reg in regioni:
    if(reg.area >3):
        nizBrojaTacaka = np.append(nizBrojaTacaka, [reg.area])
        nizEkvivalentniPrecnik_px =
np.append(nizEkvivalentniPrecnik_px,
[reg.equivalent_diameter])

```

Приказ индефикованих честица је дат на следећој слици:

In [8]:

```

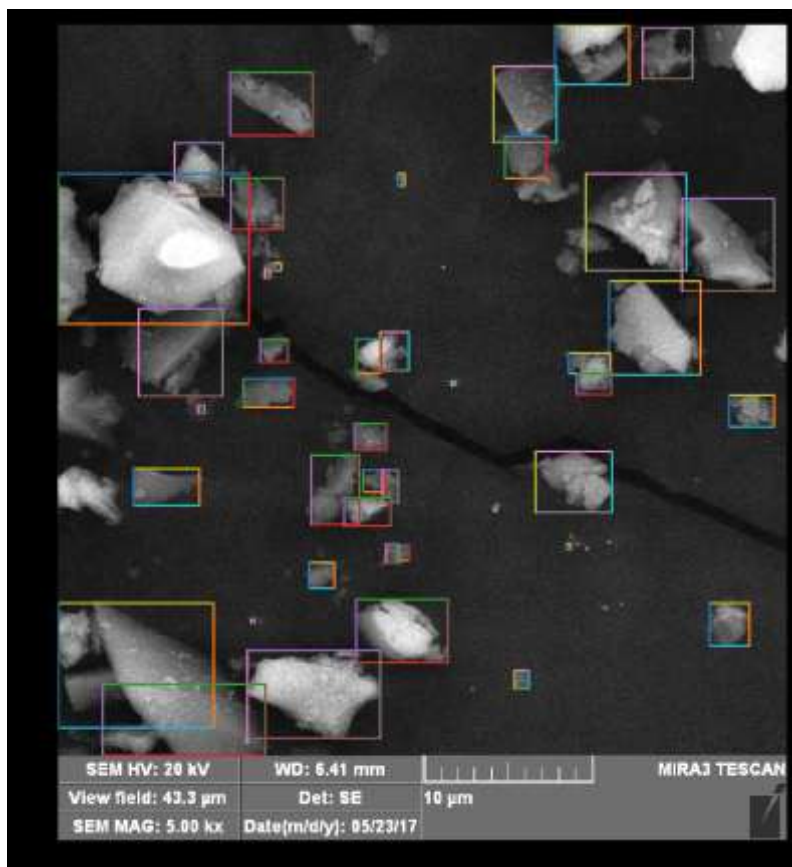
matplotlib.rc('figure', figsize=(10, 10))
plt.subplot(1,1,1)
plt.imshow(r, cmap='Greys_r')

min_row, min_col, max_row, max_col = regioni[8].bbox
plt.plot([min_col, max_col], [min_row, min_row], [min_col, max_col],
[max_row, max_row], [min_col, min_col], [min_row, max_row], [max_col,
max_col], [min_row, max_row])
print(regioni[3].equivalent_diameter)
print(regioni[3].area)
print(regioni[3].equivalent_diameter * koeficijentKalibracije_um_px)

for reg in regioni:
    min_row, min_col, max_row, max_col = reg.bbox
    plt.plot([min_col, max_col], [min_row, min_row])
    plt.plot([min_col, max_col], [max_row, max_row])
    plt.plot([min_col, min_col], [min_row, max_row])
    plt.plot([max_col, max_col], [min_row, max_row])
plt.show()

```

Out[8]:



Добијени резултати величина еквивалентних пречника су приказани на хистограму:

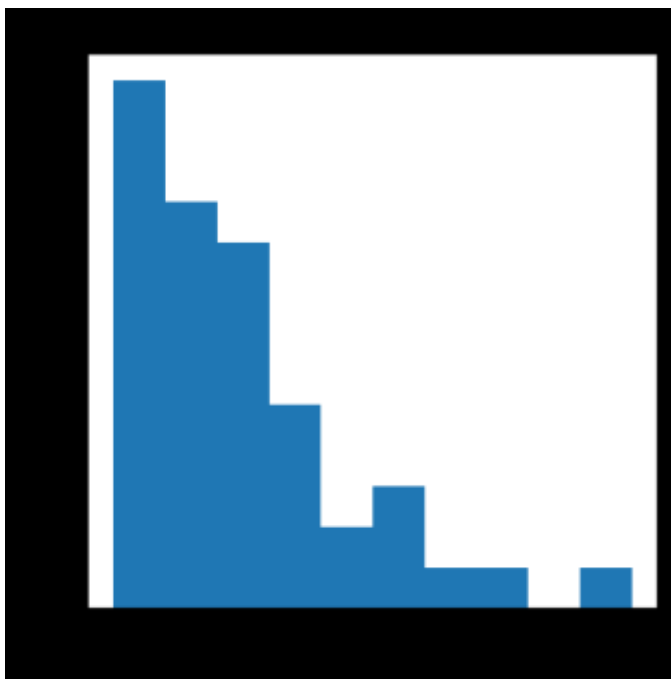
In [9]:

```
nizEkvivalentniPrecnik_um = nizEkvivalentniPrecnik_px *
koeficijentKalibracije_um_px
print("Ekvivalentni precnici cestica u micro m")
print(nizEkvivalentniPrecnik_um)
matplotlib.rc('figure', figsize=(5, 5))
plt.hist(nizEkvivalentniPrecnik_um)
plt.title("Histogram broja ekvivalentnih precnika")
plt.xlabel('Ekvivalentni precnik, micro m')
plt.ylabel('Broj objekata')
plt.show()
```

Ekvivalentni precnici cestica u micro m

```
[ 2.33997546  3.56199632  3.31366993  3.34273223  2.30739881  2.52579792
 0.53081503  2.55641477  4.83943231  9.21979361  4.43400949  0.39975841
 0.31100669  0.30417054  0.38909626  4.87061566  1.16187211  1.71330042
 1.61212996  3.50906447  1.68358776  1.54689895  0.19454813  2.10136
 0.33066824  2.05071737  1.65079564  3.52341653  1.08900623  1.16548603
 2.52746237  2.54487334  0.12969875  1.82617505  0.21508105  0.70742319
 0.80475961  1.3649215  0.17157533  2.2955214  4.11014106  0.89153154
 5.79704106  6.68577897  5.07278011]
```

Out[9]:



6.5. ПРИКАЗ РЕЗУЛТАТ СТАТИСТИЧКЕ ОБРАДЕ ВЛАКАНА УЗ ПОМОЋ ПРОГРАМА IMAGE PRO PLUS

Уз помоћ програма Image Pro Plus је урађена анализа слике влакана добијених електропређењем. Резултати поменуте анализе су приказани на следећем хистограму:

In [10]:

```
brojMerenja = np.array([18, 84, 48, 9, 5, 3])
precnikMerenja_nm = np.array([125, 375, 625, 875, 1125, 1375])

plt.bar(precnikMerenja_nm, brojMerenja, 250, align='center',)
plt.title("Histogram broja vlakana po prečniku ")
plt.xlabel('Precnik, nano m')
plt.ylabel('Broj vlakana')
plt.show()
```

Out[10]:



6.6. АНАЛИЗА ОДНОСА МАСЕ И ПОВРШИНЕ ЧЕСТИЦА

Да би се могле упоредити активне површине честица и влакана одредиће се активна површина запремине 1000 микро m^3 честица, односно влакана.

Да би се то урадио уведена је претпоставка да запремина честице представља 90% запремине сфере чији је пречник еквивалентни пречник саме честице (пречник круга који има исту површину као и сама слика честице).

Прорачун активне површине честица је у наставку:

In [15]:

```
ukupnaPotrebnaZapreminaCestica_um = 1000 # um^3
koeficijentPovrsine = 0.75
koeficijentZapremine = 0.9

#####
zapreminaCesticaSaSlike = np.power(nizEkvivalentniPrecnik_um, 3) *
np.pi * 4 / 3 * koeficijentZapremine #mikro m^3
aktivnaPovrsinaCesticaSaSlike = np.power(nizEkvivalentniPrecnik_um, 2)
* np.pi * 4 * koeficijentPovrsine #mikro m^2

sumZapreminaCesticaSaSlike = np.sum(zapreminaCesticaSaSlike)
sumAktivnaPovrsinaCesticaSaSlike =
np.sum(aktivnaPovrsinaCesticaSaSlike)
```

```

ukupnaPovrsinaCestica = sumAktivnaPovrsinaCesticaSaSlike *
ukupnaPotrebnaZapreminaCestica_um / sumZapreminaCesticaSaSlike
#mikro m^2

print("Ukupna površina cestica je: ", ukupnaPovrsinaCestica, "mikro
m^2")

```

Ukupna površina cestica je: 473.233854985 mikro m²

6.7. АНАЛИЗА ОДНОСА МАСЕ И ПОВРШИНЕ ВЛАКАНА

Под сличним претпоставкама је израчуна и површина запремине од 1000 micro m³ честица добијених електропредењем.

In [16]:

```

ukupnaPotrebnaZapreminaVlakana_um3 = 1000 # um^3

precnikMerenja_um = precnikMerenja_nm / 1000
povrsinaPoprecnogPresekaSvihVlakana_um2 = np.sum(brojMerenja *
precnikMerenja_um*precnikMerenja_um*np.pi/4) # micro m^2
print("povrsinaPoprecnogPresekaSvihVlakana_um2 ",
povrsinaPoprecnogPresekaSvihVlakana_um2)

obimPoprecnogPresekaSvihVlakana_um = np.sum(brojMerenja *
precnikMerenja_um*np.pi) #micro m
print("obimPoprecnogPresekaSvihVlakana_um",
obimPoprecnogPresekaSvihVlakana_um)

potrebnaDuzina_um = ukupnaPotrebnaZapreminaVlakana_um3 /
povrsinaPoprecnogPresekaSvihVlakana_um2 #micro m
print("duzina", potrebnaDuzina_um)

ukupnaPovrsinaVlakana = potrebnaDuzina_um *
obimPoprecnogPresekaSvihVlakana_um #mikro m^2
print("Ukupna površina vlakana je: ", ukupnaPovrsinaVlakana, "mikro
m^2")

```

povrsinaPoprecnogPresekaSvihVlakana_um2 39.0612867827

obimPoprecnogPresekaSvihVlakana_um 255.647102186

duzina 25.6007951188

Ukupna površina vlakana je: 6544.76908577 mikro m²

Однос површина узорка исте масе (запремине) и честица је:

In [17]:

```

print(ukupnaPovrsinaVlakana/ukupnaPovrsinaCestica)

```

15.3665372294

Из свега наведеног израчунато је да је ~ 15 пута већа површина исте масе узорка креираног од нано влакана него од микрочестица.

7. ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. Georgiou, P. Melidis, A. Aivasidis i K. Gimouhopoulos, „Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide,“ *Dyes and Pigments*, t. 52, pp. 69-78, 2 2002.
- [2] A. M. El-Dein, J. A. Libra i U. Wiesmann, „Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation,“ *Chemosphere*, t. 52, pp. 1069-1077, 8 2003.
- [3] P. Milanovic, M. Vuksanovic, M. Mitric, D. Stojanovic, A. Kojovic, J. Rogan i R. Jancic-Hainemann, „Electrospun alumina fibers doped with ferric and magnesium oxides,“ *Science of Sintering*, t. 50, pp. 77-83, 2018.
- [4] S.-H. Cai, S. N. Rashkeev, S. T. Pantelides i K. Sohlberg, „Phase transformation mechanism between α - and γ -alumina,“ *Physical Review B*, t. 67, 6 2003.
- [5] K. Wefers i C. Misra, „Oxides and hydroxides of aluminum,“ *Alcoa Tehnical Paper*, t. 19, 1987.
- [6] A. R. Hind, S. K. Bhargava i S. C. Grocott, „The surface chemistry of Bayer process solids: a review,“ *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, t. 146, pp. 359-374, 1 1999.
- [7] Z. Obrenović, „Ispitivanje uticaja procesnih parametara na dobijanje alumine velike specifične površine,“ 2011.
- [8] P. M. Јанчић, „Анализа стабилности процеса формирања керамичких влакана,“ Универзитет у Београду, 1999.
- [9] Z. Obrenovic, R. Filipovic, M. Milanovic, I. Stijepovic i L. Nikolic, „Obtaining of transition phases of alumina starting from sodium aluminate in Bayer process,“ *Хемиска индустрија*, t. 65, pp. 271-277, 2011.

- [10] M. F. Takashi Shirai i M. Takahashi, „Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders,“ 2009.
- [11] W. C. Oliver i G. M. Pharr, „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,“ *Journal of Materials Research*, t. 7, pp. 1564-1583, 6 1992.
- [12] K. E. Sickafus, J. M. Wills i N. W. Grimes, „Structure of Spinel,“ *Journal of the American Ceramic Society*, t. 82, pp. 3279-3292, 12 1999.
- [13] C. Loyola, E. Menéndez-Proupin i G. Gutiérrez, „Atomistic study of vibrational properties of γ -Al₂O₃,“ *Journal of Materials Science*, t. 45, pp. 5094-5100, 4 2010.
- [14] G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, R. D. Hart, K. Winter, A. J. Studer, B. A. Hunter i J. V. Hanna, „Boehmite Derived γ -Alumina System. 1. Structural Evolution with Temperature, with the Identification and Structural Determination of a New Transition Phase, δ -Alumina,“ *Chemistry of Materials*, t. 16, pp. 220-236, 1 2004.
- [15] Y. Rozita, R. Brydson i A. J. Scott, „An investigation of commercial gamma-Al₂O₃ nanoparticles,“ *Journal of Physics: Conference Series*, t. 241, p. 012096, 7 2010.
- [16] I. Levin i D. Brandon, „Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences,“ *Journal of the American Ceramic Society*, t. 81, pp. 1995-2012, 1 1998.
- [17] J. M. McHale, „Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas,“ *Science*, t. 277, pp. 788-791, 8 1997.
- [18] D. B. Tilley i R. A. Eggleton, „The natural occurrence of eta-alumina (η -Al₂O₃) in bauxite,“ *Clays and clay minerals*, t. 44, pp. 658-664, 1996.
- [19] Y. Kim, C. Kim, P. Kim i J. Yi, „Effect of preparation conditions on the phase transformation of mesoporous alumina,“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, t. 351, pp. 550-556, 3 2005.

- [20] C. Meephoka, C. Chaisuk, P. Samparnpiboon i P. Prasertthdam, „Effect of phase composition between nano - and -Al₂O₃ on Pt/Al₂O₃ catalyst in CO oxidation,“ *Catalysis Communications*, t. 9, pp. 546-550, 3 2008.
- [21] P. S. Santos, H. S. Santos i S. P. Toledo, „Standard transition aluminas. Electron microscopy studies,“ *Materials Research*, t. 3, pp. 104-114, 10 2000.
- [22] O. V. Al'myasheva, E. N. Korytkova, A. V. Maslov i V. V. Gusarov, „Preparation of Nanocrystalline Alumina under Hydrothermal Conditions,“ *Inorganic Materials*, t. 41, pp. 460-467, 5 2005.
- [23] [Na mreži]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(III\)_oxide#/media/File:Haematite-unit-cell-3D-balls.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(III)_oxide#/media/File:Haematite-unit-cell-3D-balls.png). [Poslednji pristup 14 05 2018].
- [24] Y. Jeong, M. Fan, S. Singh, C.-L. Chuang, B. Saha i J. H. Leeuwen, „Evaluation of iron oxide and aluminum oxide as potential arsenic(V) adsorbents,“ *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, t. 46, pp. 1030-1039, 10 2007.
- [25] M. A. Rhamdhani, T. Hidayat, P. C. Hayes i E. Jak, „Subsolidus Phase Equilibria of Fe-Ni-X-O (X = Mg, Al) Systems in Air,“ *Metallurgical and Materials Transactions B*, t. 40, pp. 25-38, 1 2009.
- [26] A. Cordier, A. Peigney, E. D. Grave, E. Flahaut i C. Laurent, „Synthesis of the metastable -Al_{1.8}Fe_{0.2}O₃ solid solution from precursors prepared by combustion,“ *Journal of the European Ceramic Society*, t. 26, pp. 3099-3111, 1 2006.
- [27] P. Tartaj i J. Tartaj, „Preparation, characterization and sintering behavior of spherical iron oxide doped alumina particles,“ *Acta Materialia*, t. 50, pp. 5-12, 1 2002.
- [28] R. A. Shelleman, G. L. Messing i M. Kumagai, „Alpha alumina transformation in seeded boehmite gels,“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, t. 82, pp. 277-285, 6 1986.
- [29] A. P. Garshin, V. I. Kulik, S. A. Matveev i A. S. Nilov, „Contemporary Technology for Preparing Fiber-Reinforced Composite Materials with a Ceramic Refractory Matrix (Review),“ *Refractories and Industrial Ceramics*, t. 58, pp. 148-161, 7 2017.

- [30] S. C. Kuiry, E. Megen, S. D. Patil, S. A. Deshpande i S. Seal, „Solution-Based Chemical Synthesis of Boehmite Nanofibers and Alumina Nanorods,“ *ChemInform*, t. 36, 5 2005.
- [31] S. C. Shen, Q. Chen, P. S. Chow, G. H. Tan, X. T. Zeng, Z. Wang i R. B. H. Tan, „Steam-Assisted Solid Wet-Gel Synthesis of High-Quality Nanorods of Boehmite and Alumina,“ *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 111, pp. 700-707, 1 2007.
- [32] S.-C. Shen, W. K. Ng, Z.-Y. Zhong, Y.-C. Dong, L. Chia i R. B. H. Tan, „Solid-Based Hydrothermal Synthesis and Characterization of Alumina Nanofibers with Controllable Aspect Ratios,“ *Journal of the American Ceramic Society*, t. 92, pp. 1311-1316, 6 2009.
- [33] C. J. Brinker, G. W. Scherer i E. P. Roth, „Sol → gel → glass: II. Physical and structural evolution during constant heating rate experiments,“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, t. 72, pp. 345-368, 7 1985.
- [34] R. Roy, „Gel route to homogeneous glass preparation,“ *Journal of the American Ceramic Society*, t. 52, pp. 344-344, 6 1969.
- [35] Z.-d. Zhang, Z.-c. Shi, R.-h. Fan, D.-s. Yao, D.-y. Zhang i J. Li, „Preparation and Characterization of $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ Solid Solutions by Sol–Gel Method,“ *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, t. 22, pp. 86-89, 9 2011.
- [36] Y. H. Chiou, M. T. Tsai i H. C. Shih, „The preparation of alumina fibre by sol-gel processing,“ *Journal of Materials Science*, t. 29, pp. 2378-2388, 1994.
- [37] К. Р. Маринковић, „Структурне, морфолошке и функционалне карактеристике наноструктурних оксида ретких земаља добијених аеросол синтезом,“ Универзитет у Београду, 2009.
- [38] M. V. Nazarov, J. H. Kang, D. Y. Jeon, E.-J. Popovici, L. Muresan i B. S. Tsukerblat, „Lattice parameter and luminescence properties of europium activated yttrium oxide,“ *Solid State Communications*, t. 133, pp. 183-186, 1 2005.

- [39] S. H. Shin, J. H. Kang, D. Y. Jeon, S. H. Choi, S. H. Lee, Y. C. You i D. S. Zang, „Cathodoluminescence change of Y2O3:Eu phosphors by incorporation of Zn ions,“ *Solid State Communications*, t. 135, pp. 30-33, 7 2005.
- [40] T. Ondarçuhu i C. Joachim, „Drawing a single nanofibre over hundreds of microns,“ *EPL (Europhysics Letters)*, t. 42, p. 215, 1998.
- [41] L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang i D. Zhu, „Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers,“ *Angewandte Chemie*, t. 114, pp. 1269-1271, 4 2002.
- [42] P. X. Ma i R. Zhang, „Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix,“ *Journal of Biomedical Materials Research*, t. 46, pp. 60-72, 7 1999.
- [43] G. M. Whitesides, „Self-Assembly at All Scales,“ *Science*, t. 295, pp. 2418-2421, 3 2002.
- [44] N. Bhardwaj i S. C. Kundu, „Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique,“ *Biotechnology Advances*, t. 28, pp. 325-347, 5 2010.
- [45] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki i S. Ramakrishna, „A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites,“ *Composites Science and Technology*, t. 63, pp. 2223-2253, 11 2003.
- [46] A. Greiner i J. Wendorff, „Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers,“ *Angewandte Chemie International Edition*, t. 46, pp. 5670-5703, 7 2007.
- [47] B. Обрадовић, „Анализа стабилности електроспининг процеса,“ Универзитет у Београду, Београд, 2011.
- [48] D. H. Reneker, A. L. Yarin, E. Zussman i H. Xu, „Electrospinning of Nanofibers from Polymer Solutions and Melts,“ u *Advances in Applied Mechanics*, Elsevier, 2007, pp. 43-346.

- [49] X. Hu, S. Liu, G. Zhou, Y. Huang, Z. Xie i X. Jing, „Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications,“ *Journal of Controlled Release*, t. 185, pp. 12-21, 7 2014.
- [50] J. Lannutti, D. Reneker, T. Ma, D. Tomasko i D. Farson, „Electrospinning for tissue engineering scaffolds,“ *Materials Science and Engineering: C*, t. 27, pp. 504-509, 4 2007.
- [51] A. L. Yarin, S. Koombhongse i D. H. Reneker, „Bending instability in electrospinning of nanofibers,“ *Journal of Applied Physics*, t. 89, pp. 3018-3026, 3 2001.
- [52] N. Ismail, F. J. Maksoud, N. Ghaddar, K. Ghali i A. Tehrani-Bagha, „Simplified modeling of the electrospinning process from the stable jet region to the unstable region for predicting the final nanofiber diameter,“ *Journal of Applied Polymer Science*, t. 133, 7 2016.
- [53] V. Obradović, „Procesiranje i karakterizacija hibridnih nanokompozitnih materijala povećane otpornosti na udar,“ Univerzitet u Beogradu, 2016.
- [54] C. J. Thompson, G. G. Chase, A. L. Yarin i D. H. Reneker, „Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model,“ *Polymer*, t. 48, pp. 6913-6922, 11 2007.
- [55] E. CHONG, P. H. A. N. T, L. I. M. I, Y. ZHANG, B. A. Y. B, S. RAMAKRISHNA i L. I. M. C, „Evaluation of electrospun PCL/gelatin nanofibrous scaffold for wound healing and layered dermal reconstitution,“ *Acta Biomaterialia*, t. 3, pp. 321-330, 5 2007.
- [56] D. Li i Y. Xia, „Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?,“ *Advanced Materials*, t. 16, pp. 1151-1170, 7 2004.
- [57] L. Wannatong, A. Sirivat i P. Supaphol, „Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene,“ *Polymer International*, t. 53, pp. 1851-1859, 9 2004.

- [58] D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong i S. Koombhongse, „Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning,“ *Journal of Applied Physics*, t. 87, pp. 4531-4547, 5 2000.
- [59] L. Larrondo i R. S. J. Manley, „Electrostatic fiber spinning from polymer melts. I. Experimental observations on fiber formation and properties,“ *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, t. 19, pp. 909-920, 6 1981.
- [60] G. Taylor, „Electrically Driven Jets,“ *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, t. 313, pp. 453-475, 12 1969.
- [61] S. Huan, G. Liu, G. Han, W. Cheng, Z. Fu, Q. Wu i Q. Wang, „Effect of Experimental Parameters on Morphological, Mechanical and Hydrophobic Properties of Electrospun Polystyrene Fibers,“ *Materials*, t. 8, pp. 2718-2734, 5 2015.
- [62] I. M. Radović, „Hibridni nanokompozitni materijali sa efektom samozalečenja,“ Univerzitet u Beogradu, 2017.
- [63] P. K. Panda i S. Ramakrishna, „Electrospinning of alumina nanofibers using different precursors,“ *Journal of Materials Science*, t. 42, pp. 2189-2193, 2 2007.
- [64] J. Kaewsaneee, P. Visal-athaphand, P. Supaphol i V. Pavarajarn, „Fabrication and characterization of neat and aluminium-doped titanium (IV) oxide fibers prepared by combined sol-gel and electrospinning techniques,“ *Ceramics International*, t. 36, pp. 2055-2061, 9 2010.
- [65] S. Arora, „Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment,“ *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, t. 05, 2014.
- [66] M. S. Mahmoud, „Decolorization of certain reactive dye from aqueous solution using Baker's Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) strain,“ *HBRC Journal*, t. 12, pp. 88-98, 4 2016.
- [67] K. Singh i S. Arora, „Removal of Synthetic Textile Dyes From Wastewaters: A Critical Review on Present Treatment Technologies,“ *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, t. 41, pp. 807-878, 4 2011.

- [68] V. K. Gupta i Suhas, „Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review,“ *Journal of Environmental Management*, t. 90, pp. 2313-2342, 6 2009.
- [69] M.Radojković-Veličković, D. Mijin, *Organske boje i pigmenti*, TMF, 2001.
- [70] A. Stolz, „Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes,“ *Applied Microbiology and Biotechnology*, t. 56, pp. 69-80, 1 7 2001.
- [71] [Na mreži]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/306509?lang=en®ion=SR>. [Poslednji pristup 2 3 2018].
- [72] B. Tušar, *Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode*, Croatia knjiga, Zagreb, 2004.
- [73] Z. Jurac, *Otpadne vode*, Karlovac: Veleučilište u Karlovcu, , 2009.
- [74] M. A. Шмелцеровић, „Прерада отпадне воде из процеса бојења памука и припрема за поновну употребу,“ Универзитет у Нишу, Лесковац, 2016.
- [75] G. McKay, G. Ramprasad i P. Mowli, „Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials,“ *Water Research*, t. 21, pp. 375-377, 3 1987.
- [76] G. S. Gupta, G. Prasad i V. N. Singh, „Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: Fly ash and coal,“ *Water Research*, t. 24, pp. 45-50, 1 1990.
- [77] S. Asad, M. A. Amoozegar, A. A. Pourbabaee, M. N. Sarbolouki i S. M. M. Dastgheib, „Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria,“ *Bioresource Technology*, t. 98, pp. 2082-2088, 1 8 2007.
- [78] A. Pandey, P. Singh i L. Iyengar, „Bacterial decolorization and degradation of azo dyes,“ *International Biodeterioration & Biodegradation*, t. 59, pp. 73-84, 1 3 2007.
- [79] S. H. Lin i C. F. Peng, „Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge,“ *Water Research*, t. 30, pp. 587-592, 1 3 1996.

- [80] R. J. Stephenson i S. J. B. Duff, „Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—I. Removal of carbon, colour and turbidity,“ *Water Research*, t. 30, pp. 781-792, 1 4 1996.
- [81] R. Patel i S. Suresh, „Decolourization of azo dyes using magnesium–palladium system,“ *Journal of Hazardous Materials*, t. 137, pp. 1729-1741, 11 10 2006.
- [82] H.-R. Kariminiaae-Hamedani, A. Sakurai i M. Sakakibara, „Decolorization of synthetic dyes by a new manganese peroxidase-producing white rot fungus,“ *Dyes and Pigments*, t. 72, pp. 157-162, 1 1 2007.
- [83] A. B. Santos, F. J. Cervantes i J. B. Lier, „Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology,“ *Bioresource Technology*, t. 98, pp. 2369-2385, 9 2007.
- [84] A. Dabrowski, „Adsorption — from theory to practice,“ *Advances in Colloid and Interface Science*, t. 93, pp. 135-224, 10 2001.
- [85] Y. M. Slokar i A. M. L. Marechal, „Methods of decoloration of textile wastewaters,“ *Dyes and Pigments*, t. 37, pp. 335-356, 5 1998.
- [86] V. Kumar, L. Wati, P. Nigam, I. M. Banat, B. S. Yadav, D. Singh i R. Marchant, „Decolorization and biodegradation of anaerobically digested sugarcane molasses spent wash effluent from biomethanation plants by white-rot fungi,“ *Process Biochemistry*, t. 33, pp. 83-88, 1 1998.
- [87] R. G. Saratale, G. D. Saratale, J. S. Chang i S. P. Govindwar, „Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review,“ *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, t. 42, pp. 138-157, 1 1 2011.
- [88] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I. Banat, R. Marchant i W. F. Smyth, „Microbial decolourisation and degradation of textile dyes,“ *Applied microbiology and biotechnology*, t. 56, pp. 81-87, 2001.
- [89] Y. Fu i T. Viraraghavan, „Fungal decolorization of dye wastewaters: a review,“ *Bioresource technology*, t. 79, pp. 251-262, 2001.

- [90] K. G. Bhattacharyya i A. Sarma, „Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder,“ *Dyes and Pigments*, t. 57, pp. 211-222, 1 6 2003.
- [91] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant i P. Nigam, „Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,“ *Bioresource Technology*, t. 77, pp. 247-255, 5 2001.
- [92] D. Brown i P. Laboureur, „The degradation of dyestuffs: Part I Primary biodegradation under anaerobic conditions,“ *Chemosphere*, t. 12, pp. 397-404, 1 1983.
- [93] U. Pagga i D. Brown, „The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests,“ *Chemosphere*, t. 15, pp. 479-491, 1 1986.
- [94] M. Khadhraoui, H. Trabelsi, M. Ksibi, S. Bouguerra i B. Elleuch, „Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse,“ *Journal of Hazardous Materials*, t. 161, pp. 974-981, 30 1 2009.
- [95] P. Navarro, J. Sarasa, D. Sierra, S. Esteban i J. L. Ovelleiro, „Degradation of wine industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation,“ *Water Science and Technology*, t. 51, pp. 113-120, 2005.
- [96] H.-Y. Shu i M.-C. Chang, „Pilot scale annular plug flow photoreactor by UV/H₂O₂ for the decolorization of azo dye wastewater,“ *Journal of Hazardous Materials*, t. 125, pp. 244-251, 10 2005.
- [97] P. R. Gogate i A. B. Pandit, „A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions,“ *Advances in Environmental Research*, t. 8, pp. 501-551, 3 2004.
- [98] E. Illés, E. Takács, A. Dombi, K. Gajda-Schranz, G. Rácz, K. Gonter i L. Wojnárovits, „Hydroxyl radical induced degradation of ibuprofen,“ *Science of The Total Environment*, t. 447, pp. 286-292, 3 2013.
- [99] H. J. H. Fenton, „LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron,“ *J. Chem. Soc., Trans.*, t. 65, pp. 899-910, 1894.

- [100] E. Neyens i J. Baeyens, „A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique,“ *Journal of Hazardous Materials*, t. 98, pp. 33-50, 3 2003.
- [101] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco i W. Gernjak, „Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends,“ *Catalysis Today*, t. 147, pp. 1-59, 9 2009.
- [102] A.-G. Rincón i C. Pulgarin, „Comparative evaluation of Fe₃ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water,“ *Applied Catalysis B: Environmental*, t. 63, pp. 222-231, 3 2006.
- [103] K. Ikehata i M. G. El-Din, „Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review,“ *Journal of Environmental Engineering and Science*, t. 5, pp. 81-135, 3 2006.
- [104] S. G. Schrank, H. J. José, R. F. P. M. Moreira i H. F. Schröder, „Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters,“ *Chemosphere*, t. 60, pp. 644-655, 7 2005.
- [105] E. Lipczynska-Kochany, G. Sprah i S. Harms, „Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction,“ *Chemosphere*, t. 30, pp. 9-20, 1 1995.
- [106] J. J. Pignatello, „Dark and photoassisted iron(3)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide,“ *Environmental Science & Technology*, t. 26, pp. 944-951, 5 1992.
- [107] H. D. Burrows, L. M. Canle, J. A. Santaballa i S. Steenken, „Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides,“ *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, t. 67, pp. 71-108, 6 2002.
- [108] C. Sonntag, P. Dowideit, F. Xingwang, R. Mertens, P. Xianming, M. N. Schuchmann i H.-P. Schuchmann, „The fate of peroxy radicals in aqueous solution,“ *Water Science and Technology*, t. 35, pp. 9-15, 1997.

- [109] X.-R. Xu, X.-Y. Li, X.-Z. Li i H.-B. Li, „Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe₂/H₂O₂ and UV/Fe₂/H₂O₂ processes,“ *Separation and Purification Technology*, t. 68, pp. 261-266, 8 2009.
- [110] R. Andreozzi, „Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery,“ *Catalysis Today*, t. 53, pp. 51-59, 10 1999.
- [111] [Na mreži]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/de/Schema_MEB_%28it%29.svg. [Poslednji pristup 4.4.2018].
- [112] R. F. Egerton, P. Li i M. Malac, „Radiation damage in the TEM and SEM,“ *Micron*, t. 35, pp. 399-409, 8 2004.
- [113] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley & Sons, 2004.
- [114] [Na mreži]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_infrared_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier_transform_infrared_spectroscopy). [Poslednji pristup 14 05 2018].
- [115] H.-U. G. Helmut Günzler, *IR Spectroscopy*, Wiley VCH Verlag GmbH, 2002.
- [116] H. Stanjek i W. Häusler, „Basics of X-ray Diffraction,“ *Hyperfine Interactions*, t. 154, pp. 107-119, 2004.
- [117] В. Јокановић, *Инструменталне методе*, Београд: Институт за нуклеарне науке Винча, 2014.
- [118] E. Ghasemi, H. Ziyadi, A. M. Afshar i M. Sillanpää, „Iron oxide nanofibers: A new magnetic catalyst for azo dyes degradation in aqueous solution,“ *Chemical Engineering Journal*, t. 264, pp. 146-151, 3 2015.
- [119] B. Yahyaei i S. Azizian, „Rapid adsorption of anionic dyes by ordered nanoporous alumina,“ *Chemical Engineering Journal*, t. 209, pp. 589-596, 10 2012.
- [120] S. Azizian, „Kinetic models of sorption: a theoretical analysis,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, t. 276, pp. 47-52, 8 2004.

- [121] J. Shen, Z. Li, Y.-n. Wu, B. Zhang i F. Li, „Dendrimer-based preparation of mesoporous alumina nanofibers by electrospinning and their application in dye adsorption,“ *Chemical Engineering Journal*, t. 264, pp. 48-55, 3 2015.
- [122] R. Istrate, M. Stoia, C. Pacurariu i C. Locovei, „Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide/carbon nanocomposites,“ *Arabian Journal of Chemistry*, 1 2016.
- [123] Z. Stojanović, S. Marković i D. Uskoković, „Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti,“ *NOVI MATERIJALI*, 2010.
- [124] [Na mreži]. Available: <http://commons.apache.org/proper/commons-math/>.
- [125] B. S. Gevert i Z.-S. Ying, „Formation of Fibrillar Boehmite,“ *Journal of Porous Materials*, t. 6, pp. 63-67, 1999.
- [126] J. M. Morancho, J. M. Salla, A. Cadenato, X. Fernandez-Francos, X. Ramis, P. Colomer, Y. Calventus i R. Ruiz, „Kinetic studies of the degradation of poly(vinyl alcohol)-based proton-conducting membranes at low temperatures,“ *Thermochimica Acta*, t. 521, pp. 139-147, 7 2011.
- [127] V. Saraswati, G. V. N. Rao i G. V. R. Rao, „Structural evolution in alumina gel,“ *Journal of Materials Science*, t. 22, pp. 2529-2534, 7 1987.
- [128] Y. Wang, W. Li, X. Jiao i D. Chen, „Electrospinning preparation and adsorption properties of mesoporous alumina fibers,“ *Journal of Materials Chemistry A*, t. 1, p. 10720, 2013.
- [129] S. A. Meguid i Y. Sun, „On the tensile and shear strength of nano-reinforced composite interfaces,“ *Materials & Design*, t. 25, pp. 289-296, 6 2004.
- [130] G. Zu, J. Shen, X. Wei, X. Ni, Z. Zhang, J. Wang i G. Liu, „Preparation and characterization of monolithic alumina aerogels,“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, t. 357, pp. 2903-2906, 7 2011.

- [131] D.-Y. Li, Y.-S. Lin, Y.-C. Li, D.-L. Shieh i J.-L. Lin, „Synthesis of mesoporous pseudoboehmite and alumina templated with 1-hexadecyl-2,3-dimethyl-imidazolium chloride,“ *Microporous and Mesoporous Materials*, t. 108, pp. 276-282, 2 2008.
- [132] S. Agarwal, I. Tyagi, V. K. Gupta, M. H. Dehghani, J. Jaafari, D. Balarak i M. Asif, „Rapid removal of noxious nickel (II) using novel -alumina nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes: Kinetic and isotherm studies,“ *Journal of Molecular Liquids*, t. 224, pp. 618-623, 12 2016.
- [133] V. Janaki, B.-T. Oh, K. Shanthi, K.-J. Lee, A. K. Ramasamy i S. Kamala-Kannan, „Polyaniline/chitosan composite: An eco-friendly polymer for enhanced removal of dyes from aqueous solution,“ *Synthetic Metals*, t. 162, pp. 974-980, 7 2012.
- [134] P. Kannusamy i T. Sivalingam, „Synthesis of porous chitosan–polyaniline/ZnO hybrid composite and application for removal of reactive orange 16 dye,“ *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, t. 108, pp. 229-238, 8 2013.
- [135] Y. Iida, T. Kozuka, T. Tuziuti i K. Yasui, „Sonochemically enhanced adsorption and degradation of methyl orange with activated aluminas,“ *Ultrasonics*, t. 42, pp. 635-639, 4 2004.
- [136] S. Banerjee, S. Dubey, R. K. Gautam, M. C. Chattopadhyaya i Y. C. Sharma, „Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions,“ *Arabian Journal of Chemistry*, 1 2017.
- [137] M. Wawrzekiewicz, M. Wisniewska, A. Wolowicz, V. M. Gunko i V. I. Zarko, „Mixed silica-alumina oxide as sorbent for dyes and metal ions removal from aqueous solutions and wastewaters,“ *Microporous and Mesoporous Materials*, t. 250, pp. 128-147, 9 2017.
- [138] I. Langmuir, „The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,“ *Journal of the American Chemical Society*, t. 40, pp. 1361-1403, 9 1918.

- [139] S. Lan, N. Guo, L. Liu, X. Wu, L. Li i S. Gan, „Facile preparation of hierarchical hollow structure gamma alumina and a study of its adsorption capacity,“ *Applied Surface Science*, t. 283, pp. 1032-1040, 10 2013.
- [140] E. Khosla, S. Kaur i P. N. Dave, „Mechanistic Study of Adsorption of Acid Orange-7 over Aluminum Oxide Nanoparticles,“ *Journal of Engineering*, t. 2013, pp. 1-8, 2013.
- [141] J. Feng, X. Hu, P. L. Yue, H. Y. Zhu i G. Q. Lu, „Degradation of Azo-dye Orange II by a Photoassisted Fenton Reaction Using a Novel Composite of Iron Oxide and Silicate Nanoparticles as a Catalyst,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, t. 42, pp. 2058-2066, 5 2003.
- [142] Y. S. Jung, W. T. Lim, J.-Y. Park i Y.-H. Kim, „Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation,“ *Environmental Technology*, t. 30, pp. 183-190, 2 2009.
- [143] A. Khalid, M. Arshad i D. E. Crowley, „Accelerated decolorization of structurally different azo dyes by newly isolated bacterial strains,“ *Applied Microbiology and Biotechnology*, t. 78, pp. 361-369, 12 2007.
- [144] P. Milanović, M. Dimitrijević, R. J. Heinemann, J. Rogan, D. B. Stojanović, A. Kojović i R. Aleksić, „Preparation of low cost alumina nanofibers via electrospinning of aluminium chloride hydroxide/poly (vinyl alcohol) solution,“ *Ceramics International*, t. 39, pp. 2131-2134, 3 2013.
- [145] P. Milanović, M. Vuksanović, M. Mitrić, A. Kojović, D. Mijin i R. J. –. Hainemann, „Alumina particles doped with ferric as efficient adsorbent for removal of Reactive orange 16 from aqueous solutions,“ *Science of Sintering*, in press.

Биографија аутора

Кандидат Предраг Милановић, дипл. инж. рођен је 7.8.1978. године у Краљеву. Основну школу и гимназију завршио је у Краљеву. На Технолошко-металуршки факултет у Београду уписао се школске 1997/98 године. Са просечном оценом 8,0 на редовним студијама и оценом 10 на дипломском раду, из области инжињерства материјала, 2003. дипломирао је на Катедри за инжињерство материјала. У периоду од 2003-2012 радио је као сервисни инжињер у компанијама са пословима у области производње и пласмана ватросталних материјала. Од 2012 је запослен у министарству надлежном за послове енергетике. Последипломске студије уписао је на Технолошко-металуршком факултету школске 2010/11. године на смеру Инжињерство материјала. До сада је положио све испите предвиђене програмом, као и завршни испит. Предраг Милановић говори енглески језик. Током професионалног рада, поред стандардног коришћења рачунара и рачунарских програма, активно користи LINUX и усвојио је знања и стекао искуство у програмирању у језицима: Java, Python, PHP, C++. Ожењен је и отац двоје деце.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Предраг Милановић

Број индекса 4030/2010

ИЗЈАВЉУЈЕМ

да је докторска дисертација под насловом:

Добијање нано-алуминијум-оксидних влакана за уклањање азо боја из водених раствора

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини или 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 ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Београду _____

ПОТПИС КАНДИДАТА

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Предраг Милановић
Број индекса: 4030/2010
Студијски програм: Инжењерство материјала
Наслов рада: Добијање нано-алуминијум-оксидних влакана за уклањање азо боја из водених раствора
Ментор: Радмила Јанчић-Хајнеман

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Добијање нано-алуминијум-оксидних влакана за уклањање азо боја из водених раствора

која је моје ауторско дело.

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

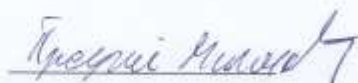
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 7. 5. 2018.



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