

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

**Kobaltom impregnisane pilarene gline kao
katalizatori oksidativne degradacije
zagađujućih materija vode**

doktorska disertacija

Marija P. Marković

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

**Cobalt impregnated pillared clays as
catalysts in oxidative degradation of water
pollutants**

Doctoral Dissertation

Marija P. Marković

Belgrade, 2021

Mentori:

prof. dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Sanja Marinović, viši naučni saradnik,
Univerzitet u Beogradu, NU IHTM

Članovi komisije:

.....
dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
dr Sanja Marinović, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

.....
dr Aleksandar Marinković, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
dr Mirjana Ristić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
dr Predrag Banković, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Datum odbrane:

Ova doktorska disertacija urađena je u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Univerziteta u Beogradu.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr Aleksandri Perić-Grujić na ukazanom poverenju i korisnim savetima i predlozima tokom izrade ove doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem i svom mentoru, dr Sanji Marinović, koja je rukovodila ovom disertacijom od osmišljavanja koncepta do samog kraja, bez čije pomoći i podrške ovaj rad ne bi postojao. Hvala na velikom zalaganju i prenošenju znanja u toku eksperimentalnog rada. Veliko hvala na strpljenju, stručnim razgovorima, uloženom sopstvenom vremenu i spremnosti na pomoć u svakom trenutku. Hvala na svim sugestijama i korekcijama rada kojima je doprinela da disertacija bude napisana na najbolji mogući način.

Zahvalnost dugujem dr Predragu Bankoviću i dr Aleksandri Milutinović-Nikolić koji su me stručno usmeravali tokom izrade disertacije i umnogome pomogli prilikom tumačenja dobijenih eksperimentalnih rezultata.

Dr Tihani Mudrinić zahvaljujem na velikoj pomoći u toku eksperimentalnog rada, kao i na svim savetima koje mi je dala.

Takođe bih želela da se zahvalim i Tehnološko-metalurškom fakultetu na kojem sam započela svoje doktorske akademske studije.

Zahvaljujem se i članovima komisije: prof. dr Aleksandru Marinkoviću i prof. dr Mirjani Ristić na ukazanom poverenju i korisnim savetima i predlozima tokom izrade ove doktorske disertacije.

Veliko hvala na dugogodišnjoj podršci i strpljenju svojoj porodici, šefu i kolegama iz Vojske Srbije i najbližim prijateljima tokom mog celokupnog školovanja.

Iskreno Vam hvala.

Marija Marković

Kobaltom impregnisane pilarene gline kao katalizatori oksidativne degradacije zagađujućih materija vode

IZVOD

Predmet rada ove doktorske disertacije bio je sinteza i karakterizacija aluminijumom pilarenih glina impregnisanih kobaltom i ispitivanje dobijenih materijala kao katalizatora u procesu katalitičke oksidativne degradacije model zagađujuće materije vode u prisustvu oksona kao izvora sulfatnih radikala.

Azo boja tartrazin je izabrana kao model zagađujuće materije u vodi, čija je katalitička degradacija ispitivana.

Polazna sirovina za sintezu katalizatora je bila standardna glina sa visokim sadržajem monmorijonita. Primena gline kao prirodne i netoksične sirovine u katalitičkim procesima značajna je kako sa ekološkog, tako i sa ekonomskog aspekta, zbog njene niske cene i velike rasprostranjenosti u prirodi. Polazna glina podvrgnuta je natrijumskoj izmeni, nakon čega je dobijena homojonska glina. Nakon toga, izvršeno je pilarenje aluminijum polihidroksi katjonima. Na kraju je, ovako dobijena aluminijumom pilarena glina impregnisana kobaltom primenom metode kapilarne impregnacije. Na ovaj način dobijen je heterogeni katalizator Fentonovog tipa.

Materijali dobijeni u svim fazama sinteze su okarakterisani različitim metodama. Ispitivanja su obuhvatala hemijsku, faznu, morfološku i teksturalnu analizu. Pilarenjem se ostvaruje razvijanje mikro i mezoporoznosti, pri čemu se gubi karakteristično svojstvo minerala glina kao što je monmorijonit - bubrenje. Test bubrenja, rendgensko-difrakciona analiza praha (XRPD) i niskotemperaturna fizisorpcija azota su potvrdile uspešnost pilarenja. Ugradnja pilara u međulamelarni prostor monmorijonita dovela je do povećanja rastojanja između lamela, što je registrovano kao porast d_{001} međuravanskog rastojanja na XRPD difraktogramu. Pomoću niskotemperaturne fizisorpcije azota potvrđeno je da je postupkom pilarenja došlo do razvoja mikro i mezopora, pri čemu se specifična površina uzorka povećala i do pet puta. Analizom raspodele pora po prečnicima, kako mezopora, tako i mikropora, utvrđeno je da se kobalt-oksidi ugrađuju ne samo po površini čestica, već i u međučestični i međulamelarni prostor, postepeno popunjavajući pore od većih ka manjim, što je u impregnisanim uzorcima dovelo do smanjenja mikro i mezoporoznosti.

Prisustvo kobalt-oksida u impregnisanim uzorcima potvrđeno je korišćenjem različitih metoda: indukovano-spregnutom plazmom (ICP), energetske disperzivnom spektrometrijom (EDS), rendgensko fluorescentnom analizom (XRF). Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS) je potvrdila da se kobalt nalazi u dvovalentnom stanju u impregnisanim uzorcima.

Pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) je pokazano da svi uzorci (nakon pilarenja i impregnacije) zadržavaju slojevitou strukturu tipičnu za monmorijonit kao dominantni mineral.

Kalijum peroksimonosulfat je oksidativna komponenta oksona (Oxone®: $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$). Koristi se u naprednim oksidativnim katalitičkim procesima (NOP) kao prekursor $\text{SO}_4^{\cdot -}$ radikala. Korišćenje oksona kao izvora sulfatnih radikala je komercijalno i ekološki prihvatljivo. Aktivacija oksona vrši se različitim postupcima, od kojih se primena prelaznih metala, a posebno kobalta, pokazala izuzetno uspešnom. U ovoj doktorskoj disertaciji prvi put je kobalt u obliku fino dispergovanih čestica kobalt-oksida u strukturi monmorijonita primenjen kao katalizator za aktivaciju oksona u procesu oksidativne degradacije.

U preliminarnim testovima utvrđeno je da je obezbojavanje rastvora tartrazina u prisustvu oksona znatno brže u sistemu koji sadrži kobaltom impregnisanu pilarenu glinu kao katalizator nego u

sistemu u kom je bio prisutan samo okson. Takođe je potvrđeno da se natrijumski izmenjena glina ne ponaša kao katalizator u ovakvom sistemu. Ovim testovima potvrđena je katalitička aktivnost sintetisane kobaltom impregnisane gline u ispitivanom procesu.

Utvrđeni su eksperimentalni uslovi i odnos količine oksona i katalizatora pri kojima je izluživanje kobalta bilo najmanje izraženo, tako da se proces mogao posmatrati kao heterogena kataliza sa minimalnim udelom homogene katalize na ostvarene rezultate. Pri ovako utvrđenim eksperimentalnim uslovima ispitan je uticaj različitih procesnih parametara, kao što su masa katalizatora, temperatura i početna pH vrednost rastvora na efikasnost heterogenog katalizatora. Sa porastom mase katalizatora i temperature rasla je i efikasnost razgradnje tartrazina. Primenom različitih kinetičkih modela utvrđeno je da reakcija prati kinetiku nultog reda za niže temperature (30 °C i 40 °C), dok je na višim temperaturama (≥ 50 °C) brzina reakcije odgovarala kinetici reakcije prvog reda. Sa porastom polaznog pH rastvora tartrazin/okson od 2 do 8, brzina obezbojavanja je rasla, pri čemu je dolazilo do potpunog obezbojavanja nakon 240 minuta za sve ispitivane početne pH vrednosti rastvora.

U ovoj disertaciji pokazano je da se korišćenjem jednostavne metode, kao što je UV-Vis spektroskopija, može uspešno pratiti ne samo obezbojavanje rastvora, već i nastajanje i dalja degradacija produkata oksidativne degradacije tartrazina. Dobijeni UV-Vis spektri su detaljno analizirani i dekonvoluirani korišćenjem adekvatnog softvera. U polaznom spektru tartrazina prisutna su dva karakteristična pika: na 426 nm (na kom se prati obezbojavanje) i na 257 nm (karakterističnom za pojedinačne aromatične prstenove). Prilikom reakcije na 30 °C dolazi samo do smanjenja intenziteta ova dva pika tokom ispitivanog vremenskog intervala. Pri višim temperaturama (od 40 do 70 °C) dolazi do potpunog ili delimičnog obezbojavanja rastvora tartrazina uz pojavu novih pikova na 231 nm, 275 nm i 370 nm. Ovi pikovi potiču od produkata degradacije tartrazina. Pošto tokom reakcije dolazi i do postepenog smanjivanja i nestajanja novoformiranih pikova, može se zaključiti da je sintetisani katalizator efikasan i u degradaciji različitih aromatičnih produkata degradacije tartrazina.

Na osnovu dobijenih rezultata laboratorijskih istraživanja u okviru ove disertacije, potvrđena je mogućnost korišćenja sintetisanih aluminijumom pilarenih glina impregnisanih kobaltom kao veoma efikasanih katalizatora u oksidativnoj degradaciji tartrazina kao model zagađujuće materije u vodi u prisustvu oksona, ali i sličnih jedinjenja koja sadrže grupe prisutne u molekulu tartrazina, a koje podležu degradaciji na ovaj način.

Ključne reči: tartrazin, degradacija boja, okson, pilarene gline, monmorijonit, impregnacija kobaltom, napredni oksidacioni procesi

Naučna oblast: hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK broj:

Cobalt impregnated pillared clays as catalysts in oxidative degradation of water pollutants

ABSTRACT

The main objective of this doctoral dissertation was to synthesise and characterize cobalt impregnated aluminium pillared clays and to test them as catalysts in catalytic oxidative degradation of a model water pollutant in the presence of oxone as a source of sulfate radicals.

Azo-dye tartazine was chosen as the model pollutant in wastewaters to be investigated in the catalytic oxidative degradation.

A standard clay rich in montmorillonite was used as the starting material for the synthesis of the catalysts. Clays are non-toxic, low-cost, abundantly available, natural materials, which makes them economically and ecologically favourable in catalyst syntheses. Na-exchange procedure was applied in order for homoionic clay to be obtained. The Na-exchange was followed by the process of pillaring using aluminum polyhydroxy cations. Finally, the aluminum pillared clay was impregnated with cobalt using the incipient wetness impregnation method. Thus, a Fenton-like heterogeneous catalyst was obtained.

All synthesized materials were characterized using different techniques including chemical, phase, morphological and textural analyses. The pillaring process leads to higher micro and meso-porosity, with the loss of swelling property, characteristic for the clay minerals such as montmorillonite. The swelling index test, X-Ray Powder Diffraction (XRPD) and low-temperature N₂ physisorption confirmed that the pillaring process was successful. The incorporation of pillars in the interlamellar space of montmorillonite increased the spacing between the lamellae. This affected the XRPD reflection corresponding to the (001) family of planes in montmorillonite. As the consequence, the d_{001} value increased. The pillaring led to a further development of meso- and microporosity, which was confirmed by means of the low-temperature N₂ physisorption. The increase of the specific surface area up to a fivefold value for the pillared samples comparing with that of the starting clay was found. According to the micro- and mesopore diameter distribution analysis, the incorporation of cobalt-oxide in the pillared samples upon impregnation, was not only superficial, but it affected the interlamellar and interparticle space. This led to a decreased micro- and mesoporosity in the cobalt impregnated samples as the consequence of the filling of these pores.

The presence of cobalt-oxide in the impregnated samples was confirmed using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES), Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), X-Ray Fluorescence analysis (XRF). X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) confirmed that cobalt in the impregnated samples was bivalent.

According to the Scanning Electron Microscopy (SEM) all the samples (both pillared and cobalt impregnated) exhibited layered structure typical for montmorillonite, as the dominant mineral.

Potassium peroxydisulfate is an oxidative component of oxone (Oxone[®]: $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$). It is used in a variant of Advanced Oxidative Processes (AOP) as a precursor of highly reactive $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radicals. Oxone is commercially available and ecologically friendly. It can be activated in different ways, whereas the activation by transition metals, especially by cobalt, was found to be very effective.

Cobalt, in a form of cobalt-oxide, finely dispersed in the montmorillonite structure, was used in this thesis for the first time as the catalyst for the activation of Oxone in the oxidative degradation process.

Preliminary tests showed that the decolorization of tartrazine solution in the presence of Oxone was significantly faster in a system containing cobalt-impregnated pillared clay catalyst than in a system in which only Oxone was present. It was also confirmed that the Na-modified clay did not act as a catalyst in such system. These tests confirmed the catalytic activity of the synthesized cobalt-impregnated clays in the investigated process.

Experimental conditions and the oxone/catalyst ratio that resulted in minimal cobalt leaching and negligible impact of homogeneous catalysis were found. Under the determined experimental conditions, the influence of various process parameters, such as the mass of catalyst, reaction temperature and initial pH value of the solution, on the efficiency of the heterogeneous catalyst was examined. The increase of the mass of the catalyst and temperature was beneficial for the dye degradation rate. At different temperatures, different kinetic models were found to be applicable. For lower experimental temperatures (30 °C and 40 °C) zero order kinetics was found to be adequate. On the other hand, for higher temperatures (≥ 50 °C) first order kinetics was the most suitable fit. With the increase of the initial pH value of the tartrazine solution in the range from 2 to 8, the rate of decolorization increased and it was complete after 240 minutes for all the tested pH values.

It was shown that a simple method, like the UV-Vis spectroscopy, can be used not only for the monitoring of the decolorization of tartrazine solutions, but also for the following of the formation and subsequent degradation of tartrazine degradation products. UV-Vis spectra were analysed and deconvoluted using an appropriate software. Two characteristic peaks could be identified in the initial UV-Vis spectrum of tartrazine: at about 426 nm (decolorization was monitored at this peak) and at about 257 nm (characteristic for some aromatic rings). For the reaction at 30 °C only the decrease of these two peaks with time could be monitored. New peaks related to tartrazine degradation products were not formed during the investigated reaction time. At higher reaction temperatures (from 40 °C to 70 °C) partial or total decolorization was observed, with the appearance of new peaks at about: 231 nm, 275 nm and 370 nm. These new peaks originated from the tartrazine degradation products. Gradual disappearance of these peaks confirmed that the synthesized catalyst is also effective in the degradation of various aromatic products of tartrazine degradation.

According to the results of the laboratory experiments, in this doctoral thesis was confirmed that the synthesized aluminum pillared clays impregnated with cobalt can be used as efficient catalysts in the oxidative degradation of tartrazine as the model water pollutant in the presence of Oxone. The synthesized materials could also be used in the degradation of compounds similar to tartrazine, and with the same type of functional groups, and are expected to be involved in similar degradation mechanisms.

Key words: tartrazine, colour degradation, oxone, pillared clays, montmorillonite, cobalt impregnation, advanced oxidation processes

Scientific field: Chemistry and Chemical Technology

Scientific subfield: environmental protection engineering

UDC number:

SADRŽAJ

IZVOD	I
ABSTRACT	III
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Gline i minerali glina	3
2.2. Filosilikati	4
2.2.1. Struktura i klasifikacija filossilikata	5
2.2.2. Svojstva 2:1 filossilikata i smektita	10
2.3. Modifikacija filossilikata	12
2.3.1. Pilarenje	13
2.3.2. Impregnacija	18
2.4. Boje kao zagađujuće materije voda	19
2.4.1. Svojstva boja	19
2.4.2. Podela boja	22
2.4.3. Metode uklanjanja boja i tretman otpadnih voda	23
2.4.4. Azo boja tartrazin	25
2.5. Napredni oksidacioni procesi	28
2.5.1. Napredni oksidacioni procesi sa oksonom	30
2.6. Metode karakterizacije	32
2.6.1. Rendgensko-difrakciona analiza praha (XRPD)	32
2.6.2. Metode hemijske analize	33
2.6.3. Niskotemperaturna fisisorpcija azota	35
2.6.4. UV-Vis spektrofotometrija	37
2.6.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	38
2.7. Pregled literature	39
2.8. Cilj rada	41
3. EKSPERIMENTALNI DEO	42
3.1. Korišćeni materijali i sinteza katalizatora	42
3.2. Metode karakterizacije uzoraka i praćenja katalitičkog procesa	47
3.3. Katalitički testovi	49
4. REZULTATI I DISKUSIJA	50
4.1. Rezultati karakterizacije	50
4.1.1. Rendgensko-difrakciona analiza praha (XRPD)	50
4.1.2. Hemijska analiza	54
4.1.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetsko-disperzivnim spektrometrom (EDS)	56
4.1.4. Niskotemperaturna fisisorpcija azota	58
4.2. Rezultati katalitičkih testova	62
4.2.1. Preliminarna ispitivanja	62
4.2.2. Uticaj odnosa okson/katalizator	63
4.2.3. Uticaj mase katalizatora CoAP2	65
4.2.4. Uticaj temperature	67
4.2.5. Uticaj početne vrednosti pH na koncentraciju boje u rastvoru	80
5. ZAKLJUČAK	83
6. LITERATURA	86
Spisak slika	97
Spisak tabela	99

Biografija	100
Prilog 1.....	101
Prilog 2.....	102
Prilog 3.....	103

1. UVOD

„Teaching clay science must become as universal as teaching music. We have the same universal notes, and the final musical sound is almost universal although characteristic to each country. Learning about clay structure and properties allows us to play with the fundamental notes to create new properties and new applications which will improve the quality of life.” - F. Bergaya, G. Lagaly, Handbook of Clay Science.

Usled ubrzanog tehnološkog razvoja i napretka civilizacije, kao i usled porasta ukupnog broja stanovnika i razvoja industrije, dolazi do porasta nivoa zagađenja životne sredine. Zagađenje ima uticaj i na hidrosferu zbog ispuštanja neprečišćenih industrijskih otpadnih voda u vodotokove. U cilju da se obezbedi da voda ima adekvatan nivo kvaliteta za buduće generacije, potrebno je posvetiti posebnu pažnju prečišćavanju voda. Mnoge razvijene države, u okviru svojih strategija održivog razvoja, propisuju i sprovode zakonska rešenja vezana za zaštitu voda od zagađivanja. Samim tim, svakodnevno se pronalaze nove metode za prečišćavanje otpadnih voda, kao i za praćenje kvaliteta i stanja prečišćenih voda.

Azo boja tartrazin u svom sastavu sadrži -N=N- azo grupu koja je štetna za živa bića. Ova boja se često može naći kao bojeći agens u hrani, lekovima, a ima i primenu u kozmetici, industriji kože, tekstilnoj industriji, itd. Izloženost tartrazinu može izazvati neželjene efekte, kao što su koprivnjača, edemi kože, astma i često se povezuje sa problemima u ponašanju (hiperaktivnošću dece) [1]. Zbog dobre rastvorljivosti u vodi, tartrazin je često prisutan u otpadnim vodama i, pored negativnog uticaja na zdravlje ljudi, ispoljava i negativan uticaj na životnu sredinu inhibirajući procese fotosinteze. Iz navedenih razloga se kao izuzetno važan cilj postavlja uklanjanje tartrazina iz industrijskih otpadnih voda.

Prirodni materijali se na osnovu granulometrijskog sastava dele na veći broj grupa, od kojih se *glinom* naziva materijal sa veličinom čestica ispod 2 μm . S obzirom na svoja netoksična svojstva, glina je sa aspekta "zelene hemije" zanimljiva za istraživanje. Glina sadrži mikro kristalne čestice poreklom prvenstveno od minerala glina, a zatim i od drugih minerala, a može sadržati i okside, organske materije, itd. [2].

Filosilikati (slojeviti silikati) predstavljaju najzastupljeniju grupu minerala u glinama. Oni se mogu podeliti na na 1:1 filosilikate, 2:1 filosilikate i 2:1 filosilikate sa izvrnutim trakama. Smektit je mineral koji pripada 2:1 filosilikatima, a monmorijonit spada u grupu smektitnih minerala dioktaedarskog tipa [3].

Modifikacijom filosilikata na različite načine moguće je dobiti materijal tačno željenih svojstava. Jedan od vidova savremene hemijske modifikacije je modifikacija pomoću polihidroksi-metalnih katjona, koja dovodi do povećanja međuravanskog rastojanja slojevitih silikata zbog ugradnje neorganskih oksida u međulamelarni prostor, a taj postupak se naziva *pilarenje* [4].

U ovoj disertaciji je filosilikat – monmorijonit, modifikovan postupkom pilarenja i nakon toga impregnisan kobaltom u cilju dobijanja heterogenog katalizatora Fentonovog tipa. U istraživanjima su kao polazni materijali korišćene frakcije materijala čiji su dijometri čestica $\leq 2 \mu\text{m}$ i $\leq 74 \mu\text{m}$. Izvršena je potpuna karakterizacija polaznih i modifikovanih uzoraka primenom različitih fizičko-hemijskih metoda. Dobijeni materijali su korišćeni u naprednim oksidacionim procesima (NOP) sa oksonom u cilju ispitivanja njihove katalitičke aktivnosti u procesu oksidacije model zagađujuće materije u vodi – tartrazina. Okson (Oxone®: $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$) predstavlja efikasnu alternativu za reakcije Fentonovog tipa, u katalitičkoj oksidaciji zagađujućih materija vode [5], [6]. Okson se aktivira s ciljem dobijanja $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radikala koji učestvuju u NOP [5], [6]. Kobalt se pokazao kao najefikasniji prelazni metal za aktivaciju oksona [5]. U ovoj disertaciji prvi put je

kobaltom impregnisana pilarena glina korišćena kao heterogeni katalizator koji aktivira okson. Tokom realizacije katalitičkih testova, varirani su različiti parametri: temperatura, masa katalizatora, odnos količina katalizator/okson, početne pH vrednosti rastvora, kako bi se utvrdili optimalni uslovi za odvijanje katalitičke oksidacije tartrazina.

Disertacija je sačinjena iz 5 celina. Prva celina predstavlja uvodni deo u kojem je objašnjena problematika i opšti cilj ove disertacije. Druga celina daje teorijske osnove o glinama i mineralima glina (sa posebnim osvrtom na filosilikate), načinima modifikacije filosilikata, impregnaciji materijala, bojama kao zagađujućim materijama vode, vidovima naprednih oksidacionih procesa, sa osvrtom na literaturni pregled radova koji se odnose na sličnu problematiku. Treća celina obuhvata objašnjenja vezana za sprovedene eksperimente prilikom sinteze materijala i procesa karakterizacije uzoraka. Četvrti deo čini prikaz dobijenih rezultata eksperimenata i njihova diskusija. Peti deo disertacije se odnosi na izvedene zaključke na osnovu sprovedenih eksperimenata.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Gline i minerali glina

Nauka o glinama (engl. clay science) je relativno mlada, multidisciplinarna nauka, koja datira iz 30-ih godina 20. veka, a predstavlja spoj geologije, mineralogije, kristalografije, geotehnologije, mehanike tla, kao i organske, neogranske, fizičke i koloidne hemije [2]. Glina je tip nevezanih sedimentnih stena u kojoj su dominantni minerali iz grupe slojevitih silikata. Gline se sastoje od mikro kristalnih čestica dominantno sačinjenih od minerala gline [7], [8]. Definicija gline na osnovu veličine čestica, odnosno ekvivalentnog prečnika, razlikuje se u različitim naučnim disciplinama. Pod ekvivalentnim prečnikom se podrazumeva prečnik kugle (sfere) koja ima istu zapreminu kao čestica. Za pedologiju, gline su materijali sa česticama ekvivalentnog prečnika (d_{ekv}) $< 2 \mu\text{m}$, za geologiju i geoinženjerstvo $< 4 \mu\text{m}$, a za koloidne nauke usvojeno je $< 1 \mu\text{m}$ [9]. Odbor za nomenklaturu (Joint Nomenclature Committees (JNC) of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) and the Clay minerals society) je dao sledeću definiciju gline: „Glina je prirodni materijal koji se prvenstveno sastoji od sitnozrnih minerala, koji imaju svojstvo plastičnosti pri određenom sadržaju vode i koji očvršćavaju pri sušenju ili pečenju“. Svojstvo plastičnosti glina potiče od minerala glina koji pripadaju klasi hidratiranih filosilikata [9], [10]. Gline, pored minerala glina, mogu sadržati u svom sastavu i druge prateće minerale (silikati, karbonati, sulfati) i organske supstance [10]. Minerali glina, za razliku od gline, koja je po definiciji prirodni materijal, mogu biti i sintetski, nezavisno od veličine čestica (prema Odboru za nomenklaturu).

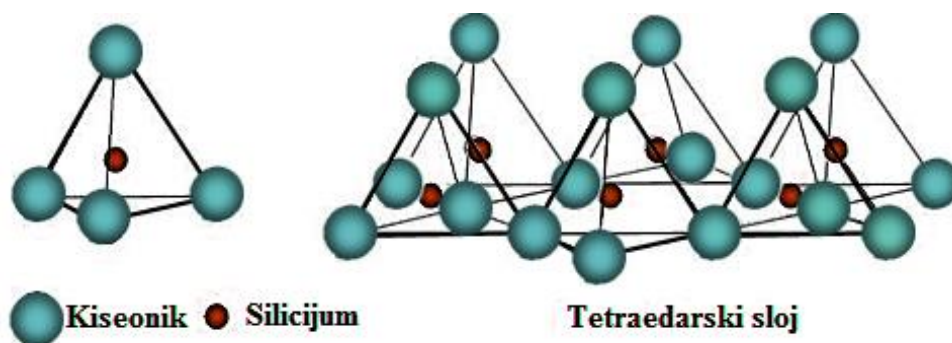
Sledeća svojstva su karakteristična za minerale glina:

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

Filosilikati (slojeviti silikati) predstavljaju najzastupljeniju grupu minerala glina.

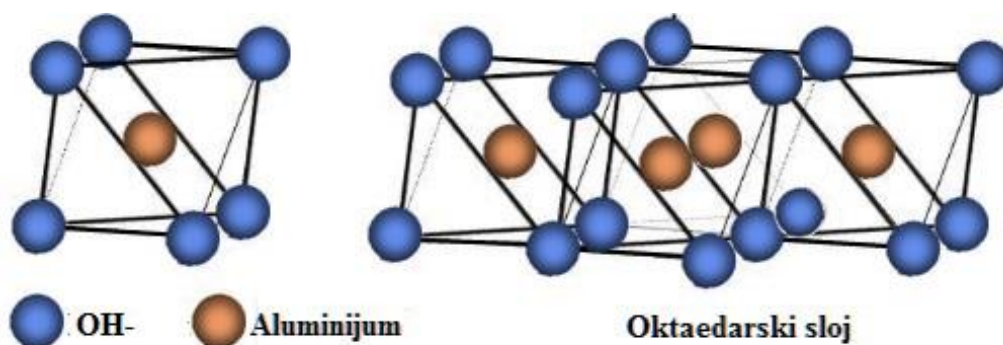
2.2. Filosilikati

Silikatni minerali (silikati) su nastali pravilnim slaganjem osnovnih gradivnih jedinica $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedara. Ovi tetraedri se sastoje od Si^{4+} katjona u centru i četiri jona kiseonika u rogljevima tetraedra. Prema načinu međusobnog vezivanja tetraedara, mogu nastati strukture sa samostalnim tetraedrima, samostalnim grupama tetraedara, lancima i trakama tetraedara, slojevite strukture i prostorne mreže [11]. Slojevite strukture se nazivaju filosilikati i kod njih su $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedri međusobno povezani u jednoj ravni preko kiseonika, gradeći šestočlane prstenove (Slika 1.).



Slika 1. Jedinični $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedar (levo) i tetraedarski filosilikatni sloj (desno) [12]

U filosilikatima su pored tetraedarskih prisutni i oktaedarski slojevi, dominantno sastavljeni od $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ oktaedara. Ovi oktaedri su sastavljeni od šest atoma kiseonika (ili hidroksilnih grupa) u rogljevima i katjona Al^{3+} u njihovom centru, međusobno povezanih u sloju preko svojih ivica [13] (Slika 2.).



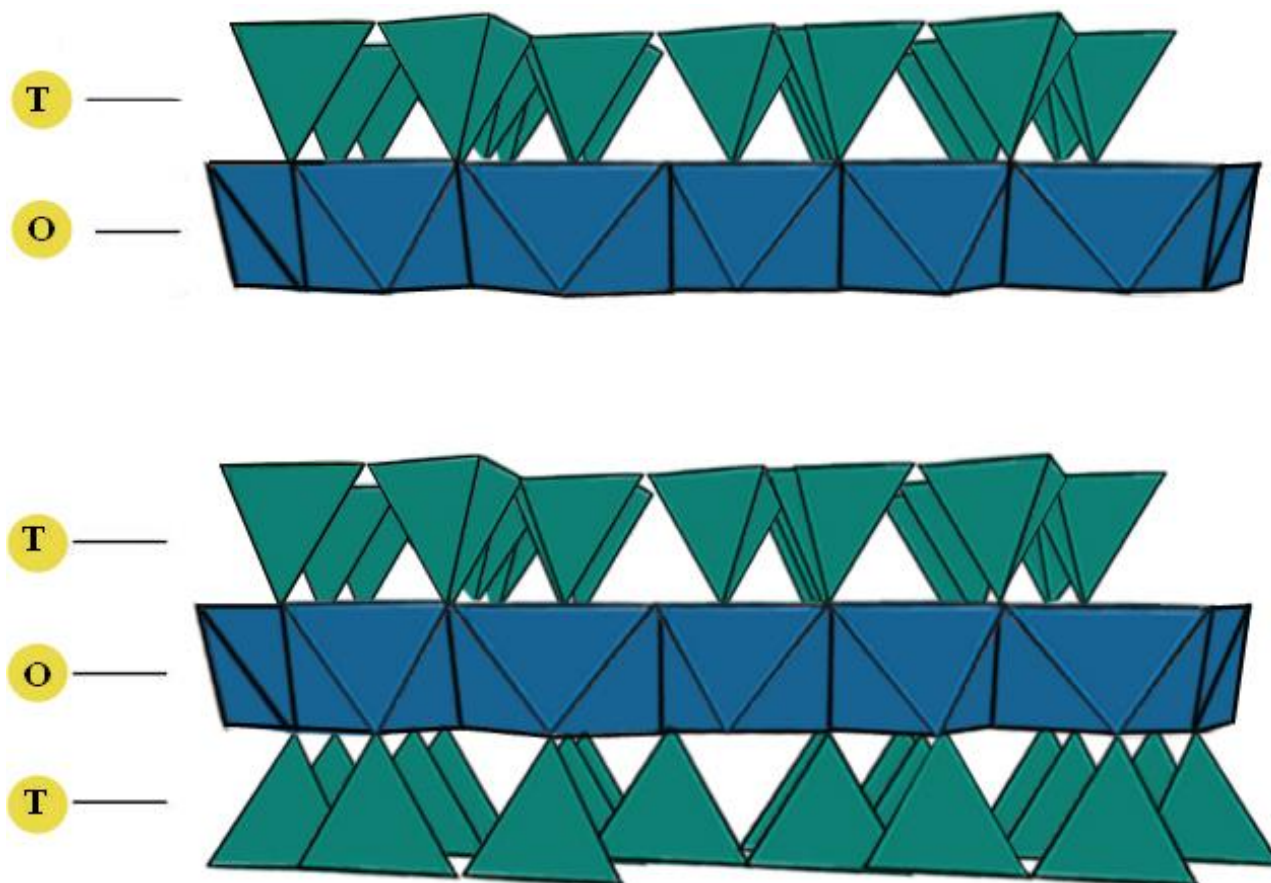
Slika 2. Jedinični $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ oktaedar (levo) i oktaedarski filosilikatni sloj (desno) [12]

Zavisno od načina kondenzacije tetraedarskih i oktaedarskih slojeva preko kiseonika iz tetraedara i OH grupe iz oktaedara, nastaju različite grupe filosilikata [13].

2.2.1. Struktura i klasifikacija filosilikata

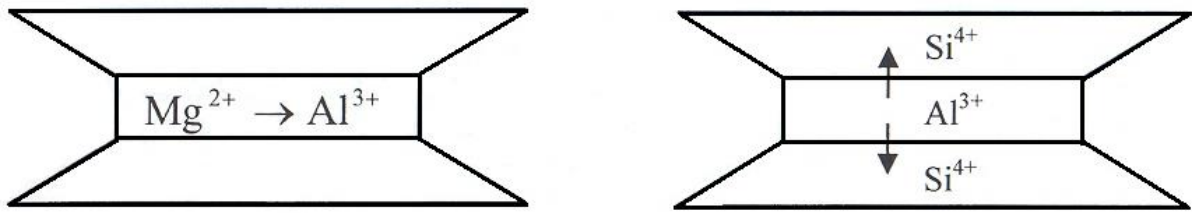
Filosilikati se dele na osnovu sledećih kriterijuma:

1. načina kombinovanja tetraedarskih (T) i oktaedarskih (O) slojeva, filosilikati se dele na 1:1 filosilikate i 2:1 filosilikate (Slika 3.),
2. prostornog slaganja, filosilikati se dele na planarne (Tabela 1.) i neplanarne filosilikate (Tabela 2.),
3. ukupnog naelektrisanja sloja po jediničnoj ćeliji (ζ) koji odgovara i stepenu izomorfne supstitucije i
4. broja oktaedara u osnovoj jediničnoj kristalnoj ćeliji popunjenih katjonima [2].



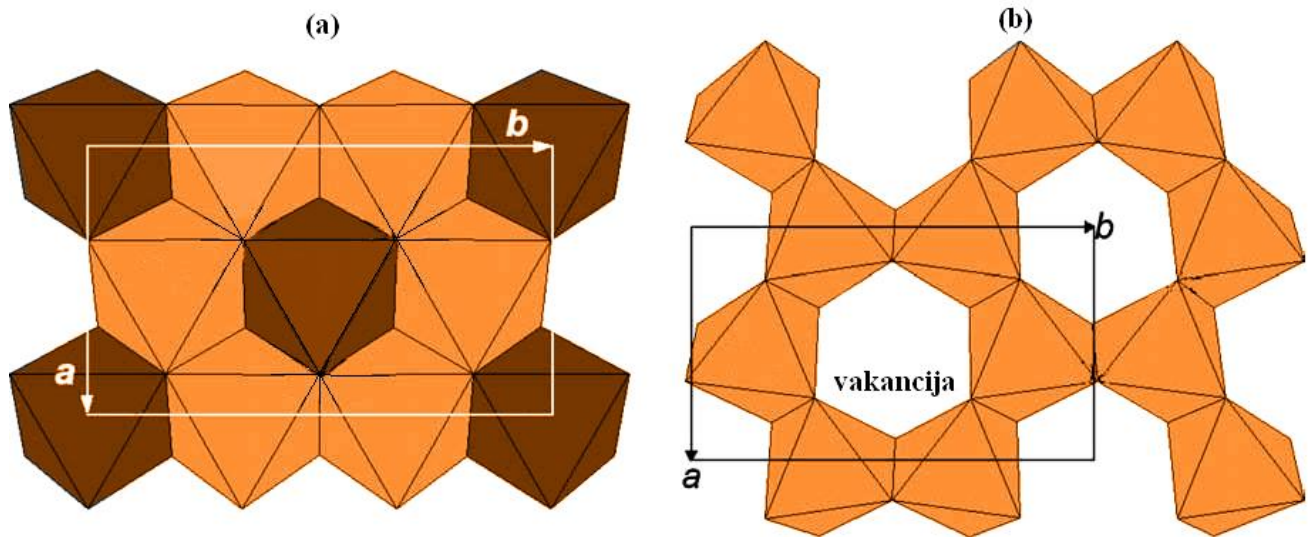
Slika 3. 1:1 (T-O) filosilikat (gore) i 2:1 (T-O-T) filosilikat (dole) [13]

U idealnim strukturama u tetraedarskom sloju u centru tetraedara se nalaze isključivo Si^{4+} katjoni, dok se u oktaedarskom sloju u centru oktaedara nalaze isključivo Al^{3+} katjoni. U prirodi, tokom formiranja minerala glina, dolazi do procesa koji se naziva izomorfna supstitucija. Pri izomorfnoj supstituciji dolazi do zamene Si^{4+} sa Al^{3+} u tetraedarskom sloju, odnosno Al^{3+} se zamenjuje sa Mg^{2+} i Fe^{2+} u oktaedarskom sloju (Slika 4.) [2]. Na taj način nastaje negativno naelektrisanje koje se kompenzuje pozitivno naelektrisanim jonima u međulamelarnom sloju kako bi se ostvarila elektroneutralnost. Ukupno naelektrisanje ovih katjona po jediničnoj ćeliji minerala predstavlja stepen izomorfne supstitucije (ζ).



Slika 4. Izomorfna supstitucija u oktaedarskom sloju (levo) i u tetraedarskom sloju (desno) [15]

U idealnom slučaju, najmanja gradivna jedinica filosilikata (jedinačna kristalna ćelija) sadrži tri oktaedra. Ukoliko su dva oktaedarska centra popunjena trovalentnim katjonima, a jedan je slobodan, onda se takav filosilikat naziva dioktaedarski. Ukoliko su svi oktaedarski centri zauzeti dvovalentnim katjonima, onda se takav filosilikat naziva trioktaedarski (Slika 5.) [16].



Slika 5. Trioktaedarski (a) i dioktaedarski (b) slojevi [13]

Tabela 1. Klasifikacija planarnih hidratanih filosilikata [3]

Vrste prisutne u međulamelarnom prostoru	Stepen izomorfne supstitucije (ξ)	Grupa	Oktaedarski sloj		Reprezentativne vrste	Idealne hemijske formule odabranih reprezentativnih vrsta
			Di	Tri		
1:1 minerali glina						
Nema ili sadrži samo vodu	$\xi \sim 0$	serpentin - kaolinit		•	amesit, kelit, lizardit	
			•		kaolinit, nakrit	${}^{\text{IV}}(\text{Si}_2){}^{\text{VI}}(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ - kaolinit
			•	•	odinit	
2:1 minerali glina						
Nema	$\xi \sim 0$	talk - pirofilit		•	kerolit, talk	${}^{\text{IV}}(\text{Si}_4){}^{\text{VI}}(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ - talk
			•		feripirofilit, pirofilit	${}^{\text{IV}}(\text{Si}_4){}^{\text{VI}}(\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ - pirofilit
Hidratirani izmenljivi katjoni	$\xi \sim 0,2-0,6$	smektit		•	hektorit, saponit	${}^{\text{IV}}(\text{Si}_4){}^{\text{VI}}(\text{Mg}_{3-y}\text{Li}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2, y\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - hektorit; ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x){}^{\text{VI}}(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2, x\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - saponit
			•		bajdelit, monmorijonit	${}^{\text{IV}}(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x){}^{\text{VI}}(\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2, x\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - bajdelit; ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_4){}^{\text{VI}}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2, y\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - monmorijonit
Hidratirani izmenljivi katjoni	$\xi \sim 0,6-0,9$	vermikulit		•	trioctaedarski vermikulit	${}^{\text{IV}}(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x){}^{\text{VI}}(\text{Mg}_{3-y}\text{Mg}_y^{3+})\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (x-y)/2\text{Mg}^{2+}$
			•		dioktaedarski-vermikulit	${}^{\text{IV}}(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x){}^{\text{VI}}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (x+y)\text{M}^+$

Tabela 1. – nastavak – Klasifikacija planarnih hidratiranih filosilikata [3]

Vrste prisutne u međulamelarnom prostoru	Stepen izomorfne supstitucije (ζ)	Grupa	Oktaedarski sloj		Reprezentativne vrste	Idealne hemijske formule odabranih reprezentativnih vrsta
			Di	Tri		
2:1 minerali glina						
Nehidratirani jednovalentni katjoni	$\zeta \sim 0,9-1,0$	pravi (fleksibilni) liskun		•	biotit, lepidolit, flogopit	${}^{\text{IV}}(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x){}^{\text{VI}}(\text{Mg}_{3-y}\text{Li}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2, (x+y)\text{K}^+$ - lepidolit
			•		ilit, muskovit, seladonit	${}^{\text{IV}}(\text{Si}_3\text{Al}){}^{\text{VI}}(\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2, \text{K}^+$ - muskovit
Nehidratirani dvovalentni katjoni	$\zeta \sim 1,8-2,0$	krti liskun		•	anandit, klintonit	${}^{\text{IV}}(\text{SiAl}_3){}^{\text{VI}}(\text{Mg}_2\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2, \text{Ca}^{2+}$ - klintonit
			•		margarit	${}^{\text{IV}}(\text{Si}_2\text{Al}_2){}^{\text{VI}}(\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2, \text{Ca}^{2+}$ - margarit
Sloj hidroksida	promenljive vrednosti	hlorit		•	bejlilhor, klinohlor	
			•		donbasit	
			•	•	kukeit, sudoit	
Pravilni interstratifikovani 2:1 minerali glina						
	promenljive vrednosti			•	alietit, hidrobiotit	
			•		rektorit	

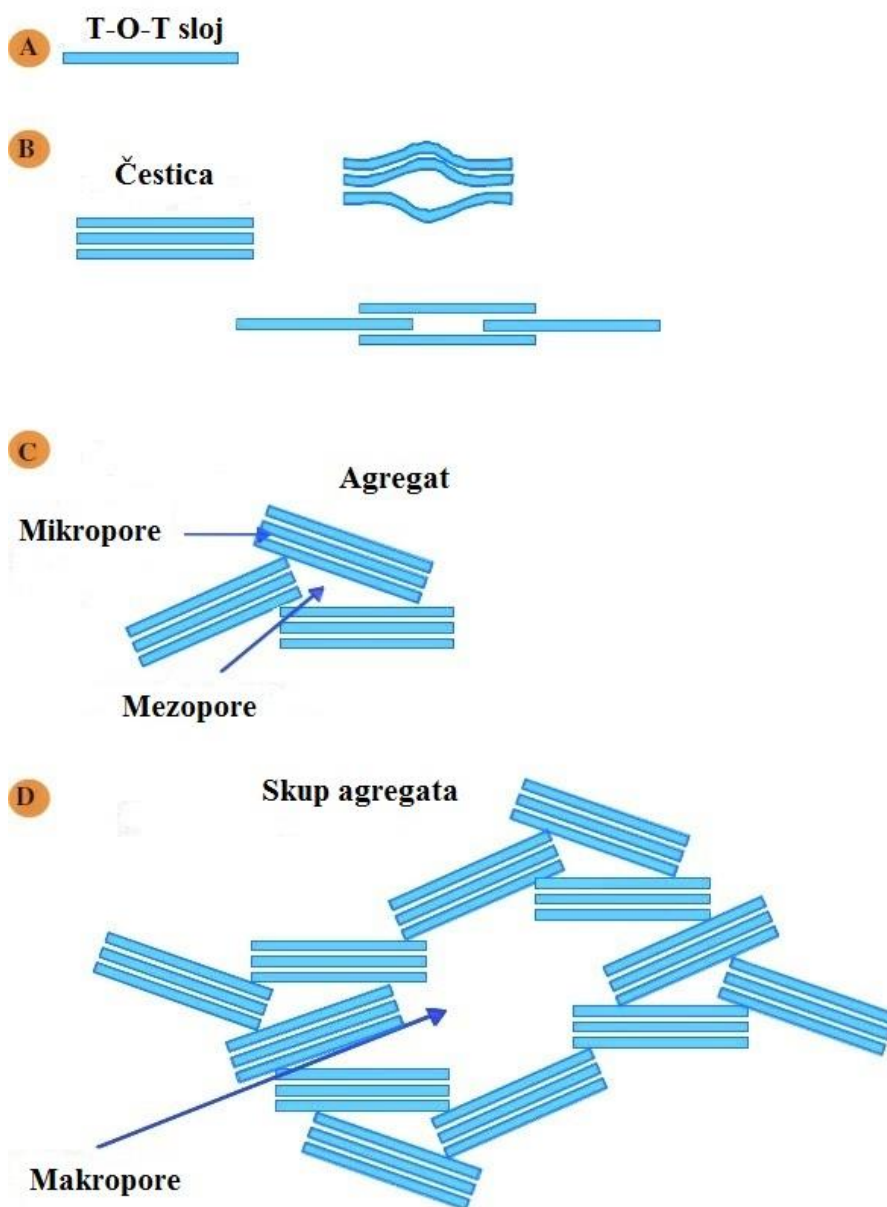
Tabela 2. Klasifikacija neplanarnih hidratiranih filosilikata [3]

Tip sloja	Konfiguracija sloja	Vrednosti parametra jedinačne kristalne ćelije - $c \sin \beta$ (nm)	Pripadnost grupi	Reprezentativni minerali
1:1 minerali glina				
tetraedarski sloj	trake	0,7	serpentin	antigorit, bementit
	ostrva	0,7	serpentin	kariopilit, nelenit
2:1 glineni minerali				
tetraedarski sloj	trake	0,95	talk	minesotait
		1,25	liskun	ganofilit
	ostrva	0,96-1,25	liskun - kompleks	stilpmnomelan, feri i ferostilpmnomelan
	drugo	1,23	-	banisterit
1,4		hlorit	gonielit	
oktaedarski sloj	trake	1,27-1,34	piribol	paligorskit, sepiolit
1:1 minerali glina sa uvijenim i sferoidnim strukturama				
-	trioktaedarski	-	serpentin	hrizotil
	dioktaedarski	-	kaolin	Halojzit

2.2.2. Svojstva 2:1 filosilikata i smektita

Kristali 2:1 filosilikata su sačinjeni od niza paralelnih T-O-T slojeva [11]. Najjednostavnija jedinica je T-O-T sloj, dok više slojeva predstavlja česticu. Skup više čestica čini agregate koji se povezuju čineći skupove agregata. Na taj način, usled različitog načina slaganja slojeva, čestica i agregata, formiraju se različiti tipovi pora koji čine filosilikate materijalima sa razvijenom poroznošću (Slika 6.). U skladu sa IUPAC-ovom klasifikacijom [17], pore se dele na osnovu dimenzija ekvivalentnog prečnika pora (d_{ekv}):

- na mikropore $d_{ekv} < 2$ nm,
- mezopore $2 \text{ nm} < d_{ekv} < 50$ nm i
- makropore $d_{ekv} > 50$ nm.



Slika 6. Morfološki prikaz filosilikata i njihovih pora:
a) T-O-T sloj, b) čestica, c) agregat i d) skup agregata [2]

Smektiti sadrže vodu u raznim oblicima. Hidratacija smektita može se javiti u:

1. međulamelarnom prostoru,
2. kao neograničeno adsorbovana voda na spoljnim i unutrašnjim površinama i
3. u obliku kapilarne kondenzacije slobodne vode u mikroporama.

Sposobnost vezivanja molekula vode u međulamelarnom prostoru predstavlja bubrenje smektita. Bubrenje smektita zavisi od prirode izmenljivih katjona u međulamelarnom prostoru, naelektrisanja, kao i od Braunovog bubrenja koje se javlja između različitih smektitnih čestica. Smektiti pokazuju visok kapacitet bubrenja. On se zasniva na naelektrisanju sloja koje omogućava privlačenje hidratiranih katjona (kao što su Na^+ i Ca^{2+}) u međulamelarni prostor. Prilikom bubrenja dolazi do povećanja rastojanja između slojeva. Zavisno od broja hidratiranih slojeva, rastojanje između T-O-T slojeva smektita može da se poveća sa vrednosti od oko 1 nm na 1,25 nm za monosloj, odnosno na 1,5 nm za bisloj. Stepem hidratacije smektita u vodenoj suspenziji se povećava sa povećanjem veličine izmenljivog katjona i sa porastom naelektrisanja izmenljivog katjona [2].

Svi filosilikati imaju negativno naelektrisanje koje je kompenzovano slabo vezanim izmenljivim katjonima [18]. Sposobnost smektita da vezuje katjonske vrste iz rastvora, odnosno da vrši katjonsku izmenu, naziva se kapacitet katjonske izmene (engl. Cation Exchange Capacity - CEC) [19], [20]. Vrednosti CEC izražavaju se kao centimol pozitivnog naelektrisanja na 1 kg osušenog glinenog minerala, što je numerički jednako tradicionalnoj jedinici miliekvivalent na 100 g glinenog minerala (meq/100 g) [15]. Smektiti, s obzirom na sposobnost bubrenja, imaju visoke vrednosti CEC (80 – 150 mmol/100 g gline) [21]. Razmena katjona koji kompenzuju negativno naelektrisanje i katjona u rastvoru generalno ima sledeća svojstva:

1. reakcija je reverzibilnog karaktera,
2. reakcija je difuziono-kontrolisana,
3. reakcija je stehiometrijska i
4. u većini slučajeva postoji selektivnost jednog katjona u odnosu na drugi [2].

Ukupnoj CEC vrednosti doprinose naelektrisanja čije se postojanje vezuje za dva uzročna faktora:

1. izomorfnu supstituciju u tetraedarskim i/ili oktaedarskim slojevima glinenog minerala gde katjoni koji kompenzuju naelektrisanje nisu fiksirani na glinenom mineralu. Ovo naelektrisanje se naziva i permanentno naelektrisanje i ne zavisi od vrednosti pH,
2. koordinaciju katjona na ivicama silikatnih slojeva, odnosno =Al–OH grupa koje nastaju usled prekinutih veza na ivicama oktaedarskih i tetraedarskih slojeva. Pošto je kiselost ovih grupa veoma niska, naelektrisanje ivica će biti zavisno od pH vrednosti sredine i uticaće na vrednost CEC (npr. na pH = 7 oko 20 % ukupne CEC vrednosti smektita potiče od naelektrisanja na ivicama) [15], [21], [22].

Smektite takođe odlikuje i kiselost njihove površine, a ona potiče od:

1. izmenljivih katjona koji mogu da imaju jak polarizacioni efekat na molekule vode koji ih hidratišu, jer dolazi do privlačenja elektronskog para kiseonika iz vode i slabljenja OH-veze, što dovodi do oslobađanja protona,
2. specifičnih mesta na ivicama čestice nastalih usled prekinutih veza i apsorpcije vlage, gde se nalaze spoljašnje –OH grupe (npr. $\equiv\text{Si}-\text{OH}$), koje predstavljaju Brenštedove kisele centre, dok joni Al^{3+} i Mg^{2+} kod kojih nije zadovoljen koordinacioni broj, odnosno koji nisu potpuno koordinisani, predstavljaju Luisove kisele centre [22].

Nakon svih prethodno iznetih specifičnosti smektita, zaključuje se da su smektiti materijali pogodni za različite modifikacije (u cilju dobijanja materijala željenih svojstava) iz sledećih razloga:

- čestice su koloidnih dimenzija,
- poseduju visok stepen neuređenosti slaganja slojeva i širok opseg prečnika pora,
- poseduju veliku specifičnu površinu,
- gustina naelektrisanja u slojevima je u sredini opsega naelektrisanja minerala glina,

- imaju visok CEC nezavistan od pH, a ograničen anjonski kapacitet izmene koji zavisi od pH,
- imaju veliku moć razdvajanja slojeva usled vlage, kao i sposobnost bubrenja,
- postoji mogućnost ugrađivanja različitih supstanci uključujući i organska jedinjenja, makromolekule, polihidroksi katjone i sl. [2].

2.3. Modifikacija filosilikata

Cilj modifikacije filosilikata je postizanje odgovarajućih svojstava materijala u zavisnosti od buduće primene. Metode modifikacije mogu biti fizičko-termičke i hemijske (modifikatori su neogranske kiseline, baze i soli ili organski molekuli) [14], [23]. Najčešće primenjivane metode modifikacije su: jonska izmena (modifikacija organskim i neorganskim katjonima), organomodifikacija, kisela aktivacija (modifikacija neorganskim kiselinama na povišenoj temperaturi), termički tretman i pilarenje [2], [24].

Jonska izmena obuhvata elektrostatičku interakciju jona, kojima se vrši modifikacija, sa katjonski, odnosno anjonski izmenljivim centrima na površini i u međulamelarnom sloju. Jonska izmena ne podrazumeva nužno i proces interkalacije, jer može biti zastupljena ne samo u međulamelarnom prostoru smektitne čestice, nego se može odigravati i na ivicama čestice [2]. Jonska izmena se najčešće postiže mešanjem rastvora soli sa željenim katjonom, kao što su Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , alkil-amonijum, itd. i filosilikatne gline, koja se kasnije podvrgava centrifugiranju ili filtraciji, ispiranju od viška katjona i sušenju. Za ovu namenu se koriste rastvori različitih soli [25].

Modifikacija procesom interkalacije podrazumeva ugradnju molekula ili jona kojima se modifikacija vrši u međulamelarnom prostoru. Interkalacija se najčešće odvija putem elektrostatičke interakcije. Proces interkalacije je spor i može potrajati i do nekoliko dana. U nekim slučajevima može doći i do pojave drugih uzročnika koji promovišu interkalaciju. Tako, na primer, prilikom interkalacije kvaternernih alkil-amonijum jona, dolazi do zamene katjona natrijuma prisutnih u međulamelarnom prostoru alkil-amonijum jonima. Nakon ugradnje alkil-amonijum jona u količini kojom je kompenzovano naelektrisanje, dalja interkalacija u slučaju dugolančanih alkil-amonijum jona se odvija hidrofobnim interakcijama, koje se ostvaruju između nepolarnih ugljovodoničnih nizova alkil jona. Takođe, u literaturi je poznata i interkalacija polarnih molekula (npr. molekula alkohola, amina ili etara) koja se često ostvaruje kovalentnim vezivanjem, vodoničnim vezivanjem ili dipol-dipol interakcijama [2].

U slučaju organomodifikacije, minerali glina mogu reagovati sa različitim organskim komponentama. Hidratizirani katjoni u međulamelarnom prostoru smektita mogu biti zamenjeni organskim polarnim molekulima. Naknadno, molekuli koji su interkalirali u međulamelarni prostor mogu biti zamenjeni drugim adekvatnim molekulima. Komponente koje se interkaliraju mogu da potiču iz pare, tečnog ili čvrstog stanja. Ako se interkalacija komponenti vrši iz rastvora, onda se molekuli rastvarača takođe adsorbuju u međuprostor. Sam raspored i orijentacija interkaliranih molekula zavisi od tipa veze, polarizacione moći katjona, veličine i naelektrisanja katjona i Van der Valsovih interakcija sa silikatnim slojem [2]. Organogline se industrijski dobijaju uvođenjem alkil-amonijum katjona (najčešće tetraalkil-amonijum katjona) iz rastvora organo-amonijum soli, pri čemu rastojanje među slojevima direktno zavisi od vrste organo-modifikatora [23], [25].

Kisela aktivacija predstavlja oblik hemijskog tretmana, a postiže se delovanjem neorganskih kiselina, najčešće HCl i H_2SO_4 na gline [26], u vodenoj suspenziji, obično na povišenim temperaturama (iznad $80\text{ }^\circ\text{C}$) u trajanju od najmanje 2 h [18], [24], nakon čega sledi ispiranje, sušenje i spršavanje [18]. Krajnje dobijeni proizvod zavisi od sastava polazne komponente, odnosno tipa gline i reakcionih uslova (koncentracija i vrsta kiseline, temperatura odigravanja reakcije, odnos količina kiselina-glina, vreme kontakta i sl.) [24]. Uticaj ovog tretmana na gline je

takav da dovodi do povećanja kiselosti površine i specifične površine i promene u mikroporoznosti [18], [27]. Tokom tretmana, H^+ joni prodiru u mineralne slojeve i napadaju strukturalne -OH grupe. Kisela aktivacija obuhvata 3 faze. U prvoj fazi dolazi do izmene zamenljivih katjona u T-O-T sloju H^+ jonima (tzv. auto-transformacija [28]). U drugoj fazi dolazi do izmene katjona Al^{3+} , Fe^{2+} i Mg^{2+} u oktaedarskom sloju H^+ jonima, a u trećoj fazi do izmene Al^{3+} katjona u tetraedarskom sloju takođe H^+ jonima [14]. Posledično, dobijaju se materijali koji sadrže slojeve bez mogućnosti dalje izmene i amorfna trodimenzionalna silikatna faza [29]. Iz navedenih razloga, ovi materijali se mogu upotrebljavati kao čvrsti kiseli katalizatori ili kao nosači katalizatora, a visoka katalitička aktivnost se može pripisati dodatnoj polarizaciji molekula vode u sferi oko Al^{3+} jona koja dovodi do povećanja kiselosti Brenštedovih centara [30].

Termički tretman se primenjuje u cilju izmene strukture minerala glina, a koji će se temperaturni opseg primeniti zavisi od grupe minerala glina, a takođe može biti specifičan i za podgrupe minerala glina u okviru istih vrsta.

Razlikuju se 4 temperaturna opsega koja dovode do različitih strukturnih promena minerala glina [2]:

1. temperature dovoljno niske koje izazivaju delimično mržnjenje disperzija minerala glina (ispod $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Pri ovim temperaturama se određeni vodeni sadržaj leđi, jer čak i pri niskim temperaturama do $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ se određena količina vode zadržava u tečnom ili polutečnom obliku, formirajući film-sloj koji razdvaja led od mineralne površine [31];
2. temperature iznad temperature dehidratacije ali ispod temperature dehidroksilacije. Kada se temperatura poveća sa trenutne vrednosti do one koja dovodi do dehidroksilacije, minerali glina gube adsorbovanu i hidratisanu vodu. Posledice su sledeće: urušavanje međulamelnog prostora, promena porozne strukture i značajna promena u kiselosti površine minerala glina [32];
3. temperature iznad temperature dehidroksilacije ali ispod temperature koja dovodi do apsolutne destrukcije strukture. Ovi opsezi variraju od grupe do grupe minerala glina. Na primer, temperatura koja dovodi do dehidroksilacije trioktaedarskih 2:1 T-O-T minerala ne utiče na dioktaedarske 2:1 T-O-T minerale;
4. temperature na kojima kristališu nove faze. Dehidroksilisani minerali glina mogu se dalje podvrgnuti zagrevanju, do visoko-temperaturne faze kristalizacije. Kada kristališu nove faze, minerali glina gube svoja početna svojstva, iako je kristalografska orijentacija najčešće ista kao i kod polaznog materijala.

Kao rezultat termičkog tretmana minerala glina, javlja se tzv. Hofman-Klemenov efekat koji podrazumeva smanjenje negativnog naelektrisanja sloja i vrednosti CEC-a, a porast naelektrisanja oktaedarskih slojeva smektita usled zasićenja „malim“ katjonima (Li^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+}). Objašnjenje za pojavu ovog efekta leži u tome da zagrevanje utiče na migraciju malih katjona iz međusloja u strukturu slojeva, gde se ugrađuju i nije ih dalje moguće zameniti [33]. Termički tretman može biti samostalan ili jedan od koraka ka drugim tipovima modifikacije.

2.3.1. Pilarenje

Pilarenje je jedan od postupaka modifikacije filosilikata, iako se primenjuje i na druge materijale, kao što su anjonski minerali glina, dvostruki slojeviti hidroksidi ili oksidi mangana [34].

Prema IUPAC-u, pilarenje (engl. pillaring; pilar na latinskom znači stub) je proces modifikacije ugradnjom pilarnih struktura koje spajaju susedne lamele, kojim se slojeviti materijal prevodi u termički stabilan mikro i/ili mezoporozni materijal sa sposobnošću održavanja nastale strukture [4]. Za uspešnost pilarenja važna su svojstva početnih materijala, odnosno priroda samih minerala. Od njih zavisi sastav slojeva i stepen izomorfne supstitucije u tetraedarskim/oktaedarskim slojevima. Takođe prema IUPAC-u, sredstvo koje se koristi za pilarenje može biti svako jedinjenje koje posle

uklanjanja rastvarača omogućava da rastojanje između susednih slojeva ostane konstantno, sa razvijenom poroznošću [35].

Da bi se proces pilarenja okarakterisao kao uspešan, potrebno je da se ispune sledeća 3 kriterijuma:

1. da u preliminarnom koraku kvazi-reverzibilne interkalacije vrsta korišćenih za modifikaciju (naelektrisane/nenaelektrisane, organske/neorganske vrste) dolazi do povećanja vrednosti d_{001} međuravanskog rastojanja do 5 puta, odnosno za najmanje 0,7 nm;
2. da se nakon žarenja neznatno smanji d_{001} , ali da ne dolazi do narušavanja nastale strukture i da se finalno uspostavljeno rastojanje održi konstantnim (pri zagrevanju materijala na temperaturi od najmanje 200 °C, a u nekim slučajevima čak i do (700–800)°C, pri promeni pH sredine i slično) i
3. da dobijeni krajnji proizvod ima definisanu mikroporoznost [36].

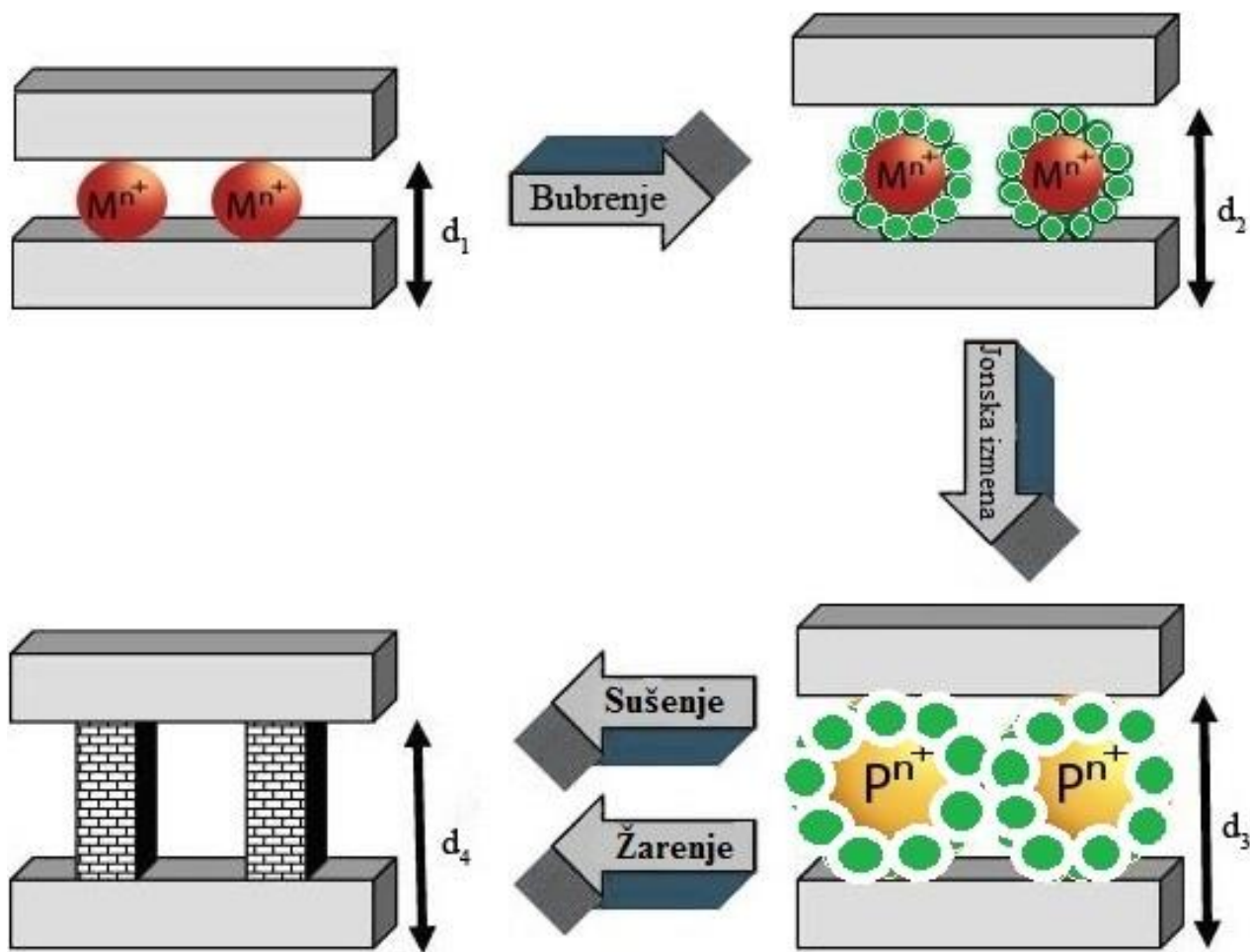
Kao najčešći agensi za pilarenje koriste se sledeće vrste:

- Al_{13}^{7+} – polihidroksi katjon tzv. Kegin (Keggin) jon;
- kombinovani agensi koji sadrže 2 katjona (kombinacije Al sa prelaznim metalima: Al-Zr, Al-Ga, Al-Ge, Al-Cr, Al-Fe, Al-Cu, Al-Mo, Al-Ru, Al-La, Al-Ce, Al-Si);
- kombinacije prelaznih metala bez Al: Fe-Cr, Fe-Zr;
- kombinovani agensi koji sadrže više od 2 katjona (Al-La-Ce, Cr-Fe-Zr, Al-Fe-Cu);
- kompleksi metala, organometalna jedinjenja, surfaktanti i polimeri [2].

Pilarenje se može izvesti na 2 načina: pilarenje u razblaženim disperzijama i pilarenje pomoću koncentrovanog medijuma. Klasičan metod pilarenja u razblaženim disperzijama odvija se u 2 koraka. Prvi korak se odnosi na interkalaciju agensa za pilarenje, što se postiže sporim dodavanjem rastvora u prethodno pripremljeni dispergovani rastvor filosilikata. Svojstva interkalisiranog filosilikata zavise od prirode metalnog katjona, uslova hidrolize i svojstava izabranog filosilikata. U važne parametre spadaju: vreme starenja, temperatura, način ispiranja (filtracija, dijaliza), sušenje (na sobnoj temperaturi, na niskim temperaturama u peći ili sušenje zamrzavanjem). Drugi korak je zagrevanje interkalisiranog filosilikata. Svojstva dobijene pilarene gline (engl. pillared clay – PILC) zavise takođe od uslova zagrevanja – da li se ono odvija u otvorenom prostoru toplim vazduhom ili u zatvorenom reaktoru sa gasom, kao i od dužine trajanja i stepena zagrevanja. Glavni nedostatak ove metode je što se na ovaj način troši velika količina tečnosti [2].

Na Slici 7. prikazana je standardna procedura pilarenja filosilikatnih minerala polihidroksi katjonima, koja se odvija kroz 6 koraka:

1. natrijumska izmena;
2. bubrenje Na-izmenjenog (NaIz) supstrata u vodi;
3. jonska izmena katjona prisutnih u međulamelarnom prostoru jonima agensa za modifikaciju;
4. ispiranje anjona koji potiču iz rastvora za pilarenje;
5. sušenje disperzije i
6. žarenje.



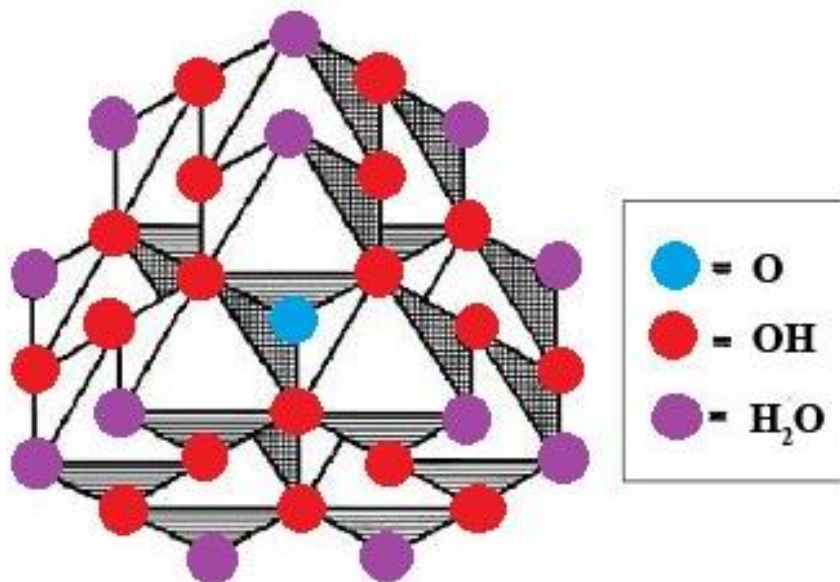
Slika 7. Šematski prikaz promena u strukturi T-O-T tokom različitih faza procesa pilarenja ilustrovan promenom međuravanskog rastojanja: $d_3 > d_4 > d_2 > d_1$ [37]

Najčešći agens za pilarenje je Al_{13}^{7+} agens – polihidroksi katjon aluminijuma.

Postoji više metoda za dobijanje rastvora polihidroksi katjona aluminijuma:

1. hidroliza vodenog rastvora aluminijumovih soli pomoću rastvora NaOH ili čvrstog Na_2CO_3 (najčešće primenjivani postupak) [38];
2. rastvaranje metalnog aluminijuma u HCl ili u vodenom rastvoru $AlCl_3$ [39] i
3. elektroliza rastvora $AlCl_3$ [40].

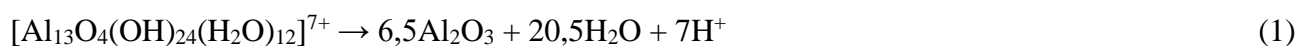
Dobijanje agenasa za pilarenje hidrolizom aluminijuma zavisi od: stepena hidrolize (molski odnos OH/Al), baznosti sredine, temperature, brzine dodavanja reaktanata, vremena starenja rastvora, itd. U zavisnosti od ovih faktora dobijaju se različite vrste agenasa. Kontrolisana hidroliza Al-soli daje više vrsta aluminijumovih kompleksnih jedinjenja, kao što su $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ monomeri i različite vrste oligomera i polimera, koji se u rastvoru nalaze u međusobnoj ravnoteži, a koja će vrsta biti dominantna zavisi od posledica primenjenih uslova. Oligomerni polihidroksi katjon formule $[Al^{IV}Al^{VI}_{12}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, odnosno Al_{13}^{7+} , naziva se Kegin jon. On se sastoji od centralnog tetraedarski koordinisanog Al^{3+} jona vezanog za četiri atoma kiseonika [2]. Svaki od ovih atoma kiseonika je povezan sa po tri Al-oktaedra – $AlO(OH)_4(H_2O)$, koji su spojeni preko svojih stranica [13]. Njegovo početno naelektrisanje iznosi 7+, ali tokom hidrolize, interkalacije i zagrevanja menja se do 4+ u formiranim pilarima zbog niza reakcija deprotonizacije [16]. Izgled Kegin jona dat je na Slici 8.



Slika 8. Kegin jon [13]

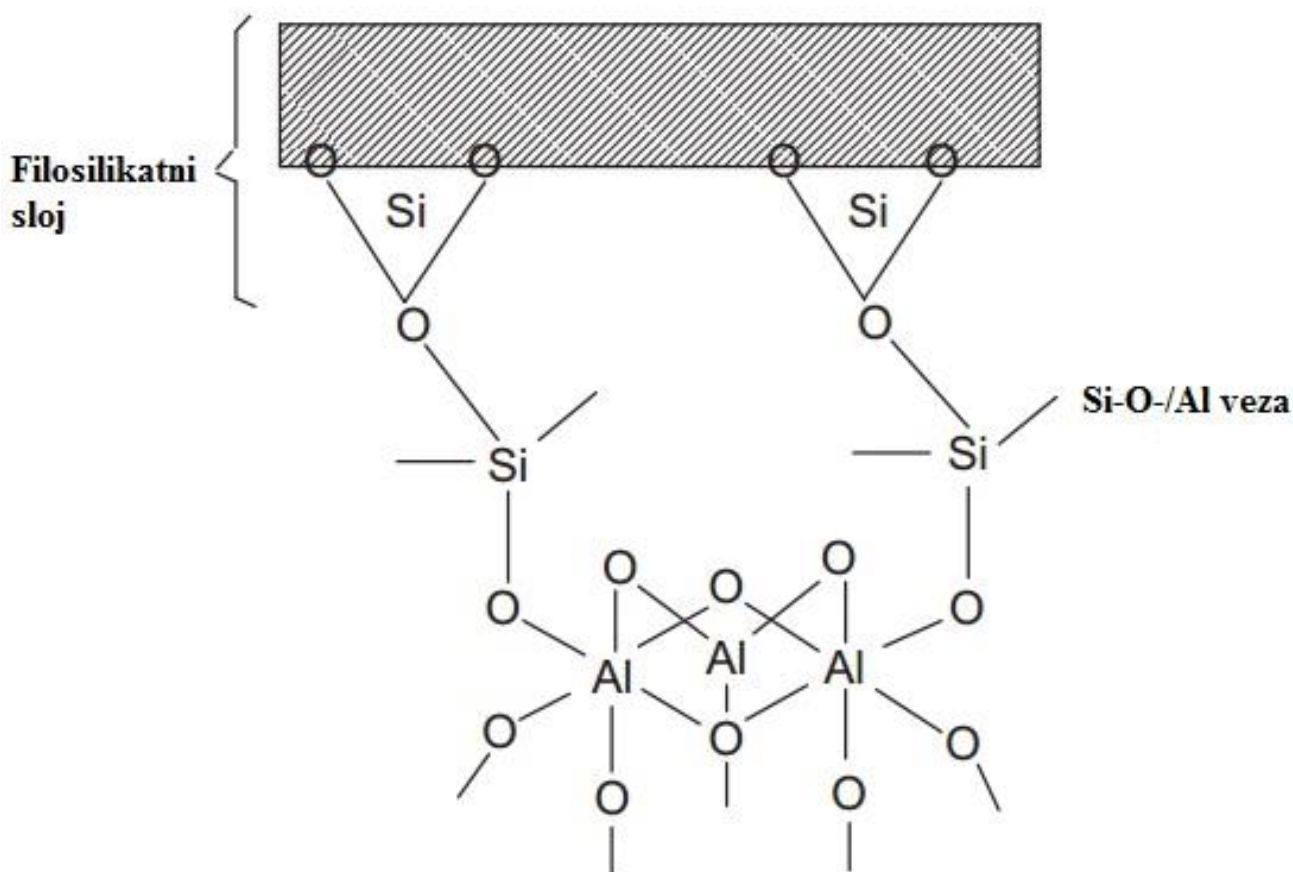
Nakon reakcije jonske izmene Na^+ jona prisutnih u međulamelarnom prostoru pripremljenim pilarnim rastvorom (koja se postiže sporim ukapavanjem) i interkalacije Kegin jona, sledi ispiranje dobijenog materijala. Za ispiranje se preporučuje dijaliza jer uzastopno ispiranje vodom izaziva peptizaciju, a i proces filtracije sitnih čestica gline je nepraktičan. Ispiranje se vrši kako bi se uklonio višak rastvorenih katjona i anjona i ravnomernije rasporedili pilari [35].

Dobijeni materijal se postepeno suši kako bi se obezbedilo slaganja slojeva, paralelna orijentacija i veća poroznost. Na kraju se vrši žarenje u cilju stabilizacije strukture i postizanja konačne poroznosti materijala, nizom reakcija dehidratacije i dehidroksilacije, nakon čega krajnji materijal nema više sposobnost bubrenja niti hidrolize [13]:



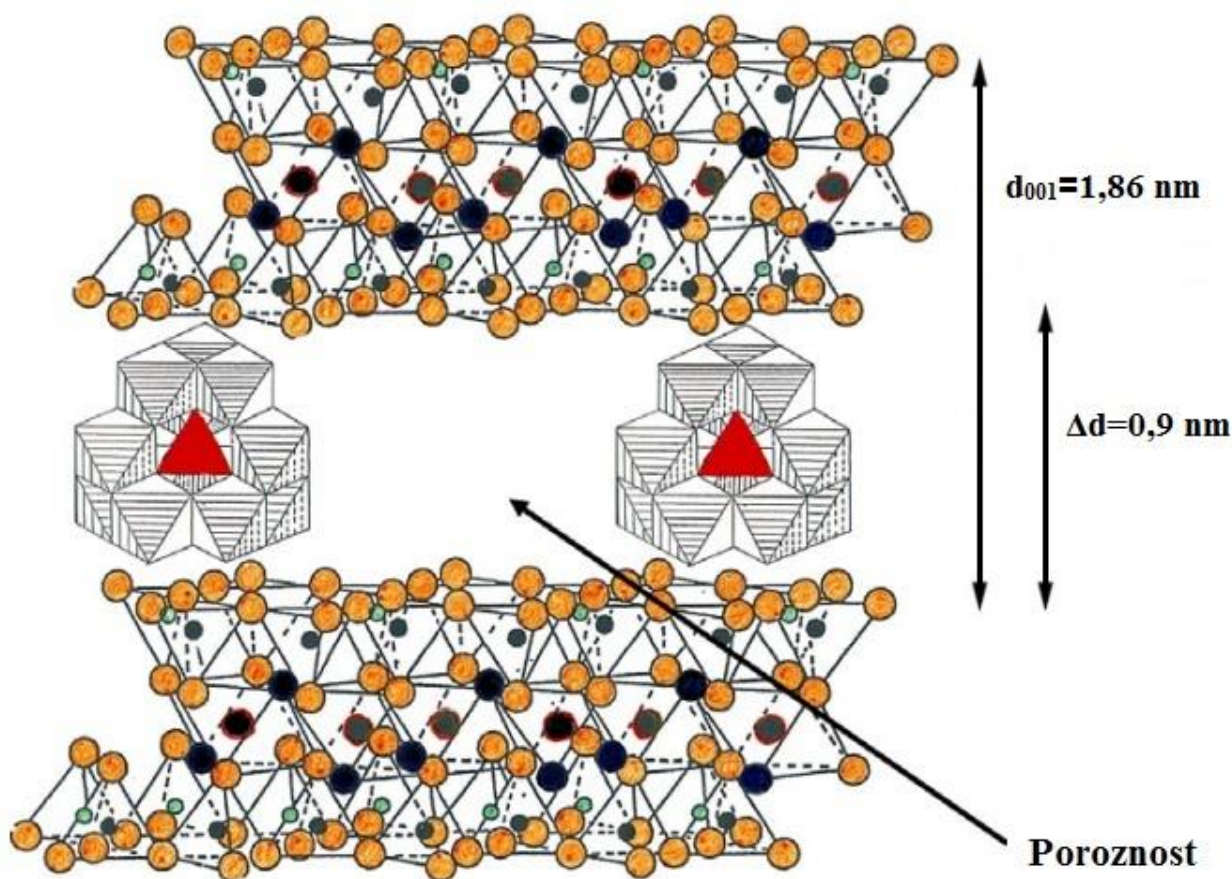
Predloženi su različiti modeli koji objašnjavaju mehanizam povezivanja i ugradnje pilara između slojeva filosilikatnog minerala. Prema trenutno usvojenom mehanizmu, nakon zagrevanja Al_{13}^{7+} simultano dolazi do otpuštanja protona i vode, a kondenzacija se odvija između -OH grupa oligomernog jona i hidroksilnih grupa u silikatnom sloju. Pretpostavljeno je da je povezivanje pilara i Si-O tetraedara moguće zbog inverzije tetraedarskog sloja do koje dolazi tokom žarenja [13].

Na Slici 9. dat je šematski prikazan načina vezivanja pilara za strukturu filosikata.



Slika 9. Način povezivanja između pilara i tetraedarskog sloja filosilikata [41]

Na Slici 10. prikazana je struktura aluminijumom pilarenog smektita. Ovo je samo šematski prikaz, tako da treba naglasiti da između Kegin jona i T-O-T strukture dolazi do formiranja kovalentnih veza. Svojstva koje ovako modifikovani mineral poseduje su brojna. Pre svega, povećano je međuravansko rastojanje interkalacijom Al Kegin katjona na oko $d_{001} \approx 1,8$ nm (što odgovara $\Delta d \approx 0,9$ nm). Samim tim povećala se i mikro/mezo poroznost, koja je nakon žarenja permanentna. Povećana poroznost dovodi do veće specifične površine u odnosu na polazni mineral glina (ove vrednosti se kod pilarenih minerala glina kreću i do $600 \text{ m}^2/\text{g}$ sa ukupnom zapreminom pora do $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$). Interkalacijom se postiže i povećana termička stabilnost. Ukupna kiselost pilarenih glina se povećava u odnosu na polazni mineral [2]. Povećana kiselost površine potiče od većeg broja Brenštedovih (B) i Luisovih (L) kiselih centara, gde su glavni izvori L-centara ugrađene strukture, tetraedarski Al^{3+} u T sloju i Al^{3+} sa nezasićenim vezama na ivicama O sloja, a B-centara strukturne -OH grupe [13].



Slika 10. Šematski prikaz strukture aluminijumom pilarenog smektita [2]

Pilareni minerali glina se koriste, zbog njihove velike poroznosti, u različitim membranskim i adsorpcionim procesima. S obzirom na velike vrednosti specifične površine, uz zadržavanje određenog kapaciteta katjonske izmene, ovi materijali se mogu koristiti i za prečišćavanje rastvora koji sadrže radioaktivne i teške metale. Zbog ugrađenih pilarnih struktura koje omogućavaju visoku termičku stabilnost, PILC su pogodni za primenu u procesima koji se odvijaju na visokim temperaturama. Zbog ugrađenih katalitički aktivnih vrsta i izražene kiselosti, PILC su primenljivi i kao katalizatori [42].

2.3.2. Impregnacija

Nakon pilarenja, novodobijeni materijal sa razvijenim mezo i mikroporama se može podvrgavati daljim modifikacijama u cilju uvođenja novih aktivnih mesta. Poslednjih godina se posebno razmatra uloga pilarenih minerala glina kao dobrih nosača katalizatora, posebno zbog teksturalnih svojstava, kao što su specifična površina i poroznost. Zbog toga, uvođenje metalnih prekursora, kao katalitički aktivnih vrsta, u porozne materijale, uključujući PILC, je moguće rešenje za dobijanje heterogenih katalizatora [43]. Impregnacija je jedan od najstarijih postupaka dobijanja katalizatora, koji je i dalje u aktivnoj upotrebi, bez obzira na razvijene savremenije metode [44].

Impregnacija je metod kod koga se rastvor određene zapremine sa prekursorom aktivne faze dovodi u kontakt s čvrstom fazom (nosačem ili nekom drugom aktivnom čvrstom fazom), a potom podvrgava sušenju u cilju uklanjanja prisutnog rastvarača. Postoje dva osnovna načina impregnacije, zavisno od zapremine rastvora – mokra impregnacija (engl. wet impregnation – WI) i

kapilarna impregnacija (engl. incipient wetness impregnation - IWI) [43], [44]. Kod WI se impregnacija vrši rastvorom zapremine veće od ukupne zapremine pora nosača, a odvija se difuzionim mehanizmom. Samo joni koji specifično interaguju sa aktivnim površinskim grupama nosača se zadržavaju na površini nakon odvajanja čvrste faze filtriranjem ili centrifugiranjem. Višak rastvarača se uklanja sušenjem. U procesu kapilarne impregnacije zapremina rastvora (određene koncentracije) koji se koristi jednaka je ili je neznatno manja od ukupne zapremine pora nosača ili druge aktivne čvrste faze. Rastvor ulazi u pore kapilarnim mehanizmom, gde se aktivni rastvoreni prekursor transportuje do pora konvekcijom, a potom ovaj proces prelazi u znatno sporiji difuzioni proces. Tek tada se katalizator može podvrgnuti procesu sušenja i žarenja, kako bi se eliminisale isparljive komponente iz rastvora i kako bi se metal inkorporirao u strukturu nosača katalizatora i postao katalitički aktivna vrsta.

Najbitniji faktori koji utiču na impregnaciju su koncentracija prekursora i temperatura. Temperatura utiče na rastvorljivost prekursora, viskoznost rastvora i vreme trajanja impregnacije. Kako će se impregnisana komponenta rasporediti unutar pora materijala prvenstveno zavisi od uslova mehanizma transfera tokom impregnacije i kasnije tokom sušenja.

Prednosti ove metode su njena ekonomičnost, brzina, mogućnost njenog kontrolisanja u cilju dobijanja finalnog proizvoda određenih svojstava i lakoća formiranja aktivnog sloja na površini katalizatora. Nedostatak metode je ograničena rastvorljivost soli metala koja se koristi za impregnaciju. Ovo ograničenje može se prevazići primenom ponovljenih postupaka impregnacije [44].

2.4. Boje kao zagađujuće materije voda

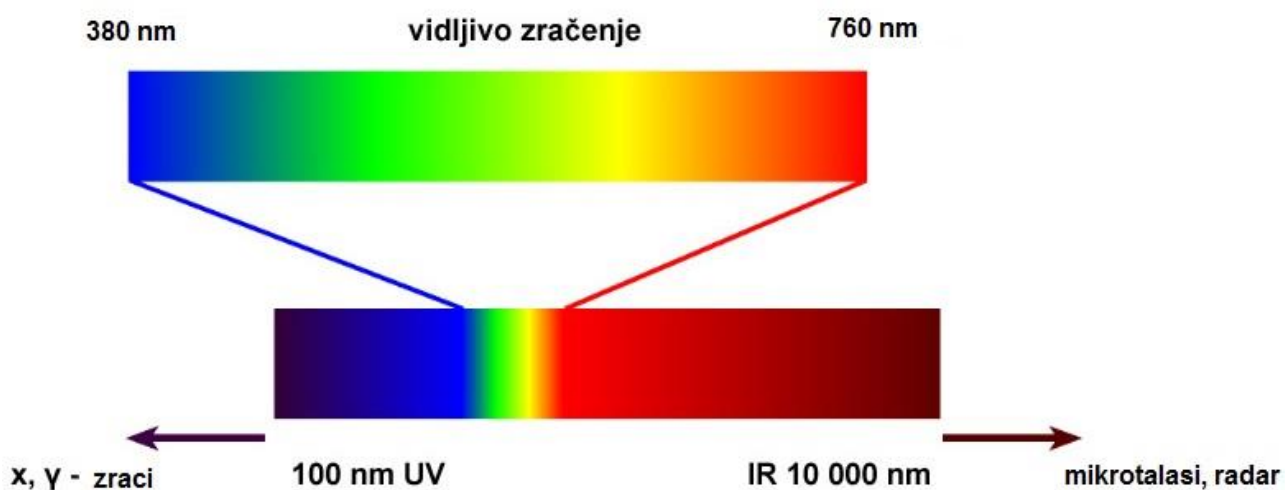
Boje i pigmenti predstavljaju materije čija je funkcija postizanje ili promena obojenosti. Zanimanje čoveka i njegova potreba za kolorantima seže u daleku prošlost, još u doba neolita, kada su, na osnovu arheoloških pronalazaka iz tog perioda, ljudi prvi put počeli da koriste boje dobijene iz prirodnih izvora (životinje, biljke i minerali) radi bojenja tekstila, što se i održalo sve do sredine 19. veka [45], kada dolazi do postepenog razvoja industrije boja (sintezom veštačkih boja i pigmenata) uz istovremeni razvoj organske hemije. Danas, preko 100.000 različitih tipova boja i pigmenata ima svoju široku primenu u tekstilnoj industriji, farmaciji, prehrambenoj industriji, proizvodnji kozmetike, plastike, farbi, papira, itd, pri čemu je godišnja svetska proizvodnja veštačkih koloranata oko $7 \cdot 10^5$ tona [46].

2.4.1. Svojstva boja

U svakodnevnom govoru, često se zanemaruje činjenica da su boje i pigmenti različiti pojmovi, te je bitno istaći osnovne razlike između njih. Pod bojama se podrazumevaju obojena organska jedinjenja koja se lako vezuju za materijal [47]. Tokom procesa bojenja, boja mora biti rastvorna u aplikacionom medijumu (najčešće u vodi ili nekom drugom organskom rastvaraču), što znači da se boje disperguju na molekulskom nivou. Važno svojstvo boje ogleda se u tome da ona ima afinitet ka određenom materijalu na kojem ispoljava svoje dejstvo [48]. S druge strane, pigmenti se sastoje od čestica nerastvornih u primenjenom nosaču ili medijumu [49], a one mogu biti obojene, neobojene ili fluorescentne, organskog ili neorganskog porekla (neorganske soli i oksidi). Svojstva boja zavise prvenstveno od hemijskih, dok svojstva pigmenata zavise i od fizičkih karakteristika čestica [50]. Boje daju svetlija obojenja materijalu, manje su stabilne u pogledu uticaja sunčeve svetlosti i manje su postojane u odnosu na konvencionalne pigmente [51]. Pigmenti su postojaniji, termički stabilniji, otporni na rastvarače, ali se ujedno teže prerađuju i slabijeg su sjaja i intenziteta

obojenosti u odnosu na boje. Boje mogu biti prirodne (dobijene iz biljaka, životinja ili iz minerala) i sintetske (dobijene iz naftnih derivata) [52].

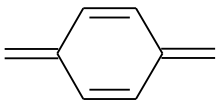
Molekuli boje sadrže atomske grupe sa nezasićenim kovalentnim vezama, tzv. hromoforne grupe ili hromofore (grč. chromos – boja, phoros – nositi), koje imaju sposobnost da selektivno apsorbiraju elektromagnetno zračenje u vidljivom delu spektra (od 380 nm – ljubičasta boja do 760 nm – crvena boja). Vidljivi deo spektra prikazan je na Slici 11. Upravo su hromoforne grupe odgovorne za pojavu obojenosti nekog jedinjenja u čiji sastav ulaze, a takva jedinjenja se nazivaju hromogeni. Pored hromofornih grupa, postoje i auksohromne grupe (grč. auxein - povećati) koje predstavljaju funkcionalne grupe sa zasićenim kovalentnim vezama, koje same po sebi nemaju sposobnost apsorbovanja zračenja, ali, vezivanjem za hromofornu grupu maksimalno povećavaju intenzitet i talasnu dužinu apsorbovanog zračenja hromofore [53]. Hromoforne grupe se ponašaju kao elektron-akceptori, dok se auksohromne grupe ponašaju kao elektron-donori, a međusobno su povezane konjugacionim sistemom. Konjugacijom više hromofornih i auksohromnih grupa utiče se na promenu rastvorljivosti, intenziteta boje i talasne dužine apsorbovane svetlosti. U skladu sa prethodno navedenim, organska boja se sastoji od sledećih elemenata: hromogen, hromoforna grupa i auksohromna grupa, a mora da poseduje i konjugacioni sistem i da ispoljava rezonanciju elektrona. Ukoliko samo jedan od prethodno navedenih elemenata nedostaje u sistemu, boja se neće ispoljiti [52].



Slika 11. Vidljivi spektar zračenja [54]

U Tabeli 3. je dat pregled hromofornih i auksohromnih grupa koje su najčešće prisutne u bojama koje se primenjuju u tekstilnoj industriji.

Tabela 3. Hromoforne i auksohromne grupe boja [13]

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

Da bi se obojenost nekog predmeta konstatovala od strane posmatrača, neophodna je svetlost koja pada na površinu tog predmeta, pri čemu predmet apsorbuje elektromagnetno zračenje određene talasne dužine, a ostatak neapsorbovanog zračenja iz vidljivog dela spektra se reflektuje do posmatrača. Boja koju opaža posmatrač komplementarna je boji apsorbovane svetlosti i naziva se hromatskom bojom (Tabela 4.). U ahromatske boje spadaju bela (kada je refleksija potpuna), crna (kada je apsorpcija potpuna) i siva (kada je konstantna apsorpcija frakcije svetlosti u celom opsegu vidljive svetlosti) [53].

Tabela 4. Odnos između talasnih dužina apsorbovane svetlosti i boje [53]

Apsorbovana talasna dužina (nm)	Apsorbovana boja	Opažena boja
400 - 435	ljubičasta	žuto-zelena
435 - 480	plava	žuta
480 - 490	zeleno-plava	narandžasta
490 - 500	plavo-zelena	crvena
500 - 560	zelena	purpurna
560 - 580	žuto-zelena	ljubičasta
580 - 595	žuta	plava
595 - 605	narandžasta	zeleno-plava
605 - 750	crvena	plavo-zelena

2.4.2. Podela boja

S obzirom na današnju široku primenu u svim sferama života, najjednostavnija podela boja je izvršena sa aspekta njihovog hemijskog sastava i primene [52].

Podela boja na osnovu hemijskog sastava

U okviru ove podele, u organske boje spadaju: azo, antrahinonske, indigoidne, ftalocijaninske, sumporne, nitro i nitrozo boje.

Azo boje predstavljaju najvažniju grupu sintetskih koloranata, koje se dobijaju procesom diazotizacije primarnih aromatičnih amina praćene kuplovanjem rezultujućih diazonijum soli [55]. Najveći broj boja (više od 60 % sintetički dobijenih) spada upravo u grupu azo boja [56], a glavni razlozi njihove tako velike primene (prvenstveno u tekstilnoj industriji) su lako sintetisanje, mogućnost dobijanja celog duginog spektra boja [13] i relativno niska cena u odnosu na prirodne boje (u odnosu na npr. beta-karoten) [57]. Ove boje sadrže barem jednu azo grupu ($-N=N-$) koja je obično vezana za aromatične grupe. Zavisno od broja azo grupa, dele se na monoazo (tj. azo), diazo, triazo i tetra azo boje. Ugao između veza u trans-konformaciji je 120° , sa sp^2 hibridizovanim atomima azota. Kod monoazo boja, jedna grupa obično ima elektron-donorske supstituente, dok druga grupa ima elektron-akceptorske supstituente (hidroksilne i amino-grupe). Ako boja sadrži samo aromatične grupe, onda spada u karbociklične azo boje, a ako sadrži jednu ili više heterocikličnih grupa, onda spada u heterociklične azo boje [58].

Antrahinonske boje zauzimaju po značaju mesto odmah iza azo boja. Za razliku od azo boja, antrahinonske boje su prirodnog porekla (produkti koji se mogu naći u bakterijama, gljivicama, lišajevima i biljkama) [59], čija primena datira još od antičkog doba, pre oko 4.000 godina. Odlikuju se izuzetnom foto-stabilnošću, posebno sa aspekta primene u tekstilnoj industriji [52].

Indigoidne boje predstavljaju organske, najpoznatije, najstarije, prirodne boje izrazito plave nijanse, dobijene iz biljaka. Njihova prva primena u bojenju tekstila datira oko 5.000 godina u istoriju [55], a danas se najviše koristi za bojenje teksasa i popularna je baš iz razloga efekta postepenog izbeljivanja tokom vremena [60]. Danas se ove boje uglavnom dobijaju sintetskim putem.

Ftalocijanini su klasa makrocikličnih jedinjenja koja se odlikuje visokom hemijskom i termičkom stabilnošću, fleksibilnošću, sa dobrim optičkim i spektroskopskim karakteristikama i vrlo izraženim bojama u vidljivom delu spektra od 650 do 750 nm [61]. Sa većinom metala (poput Cu, Fe, Si, Ge i As) formiraju koordinacione komplekse za potrebe dobijanja određenih boja [55].

Sumporne boje su u vodi nerastvorna jedinjenja koja se za potrebe bojenja redukuju do vodorastvorne leuko formule pomoću Na_2SO_4 rastvora, a potom se procesom oksidacije boja ugrađuje u pore celuloznih vlakana (što predstavlja ujedno i najčešću primenu sumpornih boja) [55]. Još uvek nije poznato tačno poreklo hromogena u ovim bojama. Pretpostavlja se da su ove boje makromolekulske strukture, gde je sumpor prisutan u sulfidnim mostovima (vezama), koje mogu biti monosulfidne ($-S-$), disulfidne ($-S-S-$) ili polisulfidne ($-S_n-$) u aromatičnim jedinjenjima [52]. Nijanse ovih boja variraju od žute do crne (bez crvene boje) [53].

Nitro i nitrozo boje su manjeg komercijalnog značaja, dok su se ranije koristile u bojenju životinjskih vlakana (vune i svile). Poseduju molekule malih dimenzija, sa jednom ili više nitro i nitrozo grupa konjugovanih sa elektron-donorskom grupom u aromatičnim jedinjenjima. Nitrozo komponente nemaju samostalno sposobnost bojenja, ali je stiču prilikom formiranja kompleksa sa metalima [52]. Nijanse ovih boja su obično žuta, narandžasta i mrka [53].

Podela boja na osnovu primene

U odnosu na primenu, boje se dele na: reaktivne, disperzivne, kisele, bazne, direktne i Vat boje. Na osnovu primene, proizašla je i klasifikacija boja na osnovu tzv. indeksa boja (engl. Colour Index – CI). U okviru ove klasifikacije, svaka boja poseduje svoje generičko ime i konstitucioni broj, koji sadrži: tip primene, nijansu i identifikacioni broj [52].

Reaktivne boje se razlikuju u odnosu na ostale po tome što imaju sposobnost formiranja kovalentne veze sa hidroksilnim grupama u celuloznim vlaknima preko svojih reaktivnih grupa. Reaktivna grupa je pridodata hromofori preko neke od prelaznih grupa, kao što su -N-H-, -C-O- ili SO₂-. U odnosu na samu tehniku nanošenja, ove boje mogu biti bazno-kontrolisane, slano-kontrolisane ili temperaturno-kontrolisane [62]. Odlikuju se visokim sjajem, sposobnošću brzog sušenja i rasponom nijansi [63].

Disperzivne boje su nerastvorne u vodi, a generalno sadrže azo, antrahinon i nitro grupe, pokazujući afinitet ka bojenju najlona, celuloze i akrilnih vlakana [64]. Obično se tokom procesa bojenja molekuli boje iz rastvora zakače za vlakna materijala, a dispergovani molekuli boje prelaze u rastvor, iako su slabo rastvornog karaktera.

Kisele boje su soli organske sulfonske kiseline rastvorne u vodi, koje sadrže azo, antrahinon, trifenilmetan, nitro i nitrozo hromoforne grupe. Obično se koriste za bojenje vlakana kao što su poliamidna, vunena, svilena, modifikovana akrilna, polipropilenska, itd. [65].

Bazne ili katjonske boje poseduju pozitivno naelektrisanje koje potiče od NH₄⁺ katjona. Ove boje disosuju u vodenoj sredini. Ukoliko se u materijalu koji se boji nalaze slobodna anjonska mesta, katjon iz boje će na tim mestima formirati kovalentnu vezu. Koriste se za bojenje papira, poliakronitrila, modifikovanih najlona i poliestera [55].

Direktne ili anjonske boje predstavljaju najveću grupu boja, rastvorne su u vodi i lako se nanose na celulozna vlakna. Proces bojenja ovim bojama je jednostavan. Materijali koji se boje se stavljaju u kade za bojenje zajedno sa rastvorenim bojom. Kada se potom zagreje, obično do tačke ključanja, gde se proces bojenja završava dodavanjem soli [49].

Vat boje su zapravo pigmenti nerastvorni u vodi, a nazivaju se bojom iz razloga što se hemijskom redukcijom u baznim rastvorima mogu pretvoriti u vodorastvorne oblike sa afinitetom ka pamuku [49]. Kada ovako redukovana boja dospe u vlakno, oksiduje se i ponovo postaje nerastvorna. Ove boje se za pamučne materijale vezuju Van der Valsovim silama i vodoničnim vezama [66]. Tipičan predstavnik vat boje je indigo boja.

2.4.3. Metode uklanjanja boja i tretman otpadnih voda

Metode kojima se mogu ukloniti boje iz otpadnih voda se grubo mogu podeliti u tri kategorije: hemijske, fizičke i biološke metode [67]. Većina metoda se bazira na kombinaciji hemijskih i fizičkih, s obzirom na kompleksnu strukturu boja, efikasnost tretmana i nisku cenu (Tabela 5.).

Hemijske metode

U najpoznatije hemijske metode spadaju: 1. oksidacioni procesi, koji su najčešće primenjivani zbog jednostavnosti; 2. elektrohemijski procesi, koji predstavljaju savremeniju tehniku koja se primenjuje od 90-ih godina 20. veka. Prednost elektrohemijskih procesa je što se u njima ne koriste hemikalije i nema nastanka mulja.

Od oksidacionih procesa, izdvajaju se:

- Reakcija sa Fentonovim reagensom (H_2O_2 – Fe(II)-soli) - upotrebljava se za tretman zagađujućih materija iz otpadnih voda rezistentnih prema biodegradaciji ili toksičnih prema mikroorganizmima. Međutim, problem primene ove metode je nastanak veće količine mulja.
- Ozonizacija - pošto se u ovom procesu primenjuje gas, ne dolazi do povećavanja zapremine otpadne vode. Mana ovog procesa je kratko vreme poluživota, tako da je potrebna kontinualna ozonizacija.
- Foto-hemijska oksidacija – proces tokom kojeg se molekul boje oksiduje pomoću hidroksilnih radikala nastalih dejstvom UV zračenja na H_2O_2 .
- Reakcija sa NaOCl – proces tokom kojeg se napada amino grupa molekula boje pomoću Cl^+ , koji inicira i ubrzava razaranje azo veza. Ovaj proces nije pogodan za primenu na disperzivnim bojama.
- Reakcija sa kukurbiturilom – ciklični polimer glukourila i formaldehida, gde je urea glavni monomer, je u upotrebi od 80-ih godina 20. veka, sa dobrim sorpcionim karakteristikama prema tekstilnim bojama. Mana upotrebe ovog reagensa je njegova visoka cena.

Fizičke metode

U fizičke metode spadaju adsorpcione tehnike, membranska filtracija, ozračivanje i elektrokinetička koagulacija.

Adsorpcione tehnike su značajne zbog efikasnosti, zbog krajnje dobijenog proizvoda dobrog kvaliteta, kao i ekonomske prihvatljivosti. Kao najznačajniji adsorbensi ističu se:

- Aktivni ugalj – uspešno se primenjuje u adsorpciji većine boja. Međutim, aktivni ugalj nije jeftin i posle određenog vremena mora se vršiti njegova reaktivacija.
- Treset – s obzirom na svoju ćelijsku strukturu, predstavlja idealan adsorbens. Za razliku od aktivnog uglja, nije potrebno vršiti njegovu reaktivaciju.
- Strugotina – predstavlja odličan adsorbens za kisele boje.
- Pepeo i ugalj – ukoliko se primenjuje u odnosu pepeo:ugalj 1:1, predstavlja odličnu zamenu za aktivni ugalj.
- Silika gel - predstavlja odličan adsorbens za bazne boje i komercijalno je najviše u upotrebi.

Membranska filtracija se može koristiti za uklanjanje boja iz otpadnih voda tekstilne industrije sa manjim koncentracijama boja.

Ozračivanje se sprovodi pomoću rastvorenog kiseonika koji se jako brzo troši, a njegov nivo je potrebno održati konstantnim, što utiče na cenu ovog tretmana.

Elektrokinetička koagulacija je primenljiva za uklanjanje direktnih boja iz otpadnih voda dodavanjem FeSO_4 i FeCl_3 . Mana ove metode je nastajanje veće količine mulja.

Biološke metode

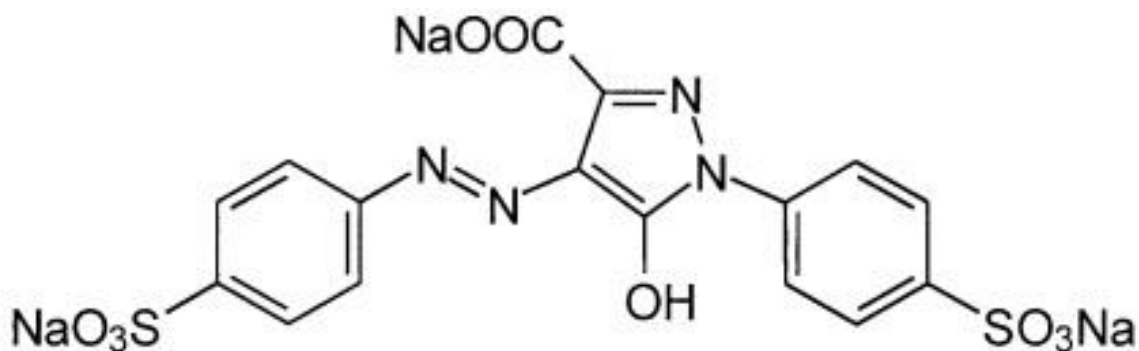
U biodegradacione metode boja spada obezbojavanje pomoću gljiva i mikroba i tehnike bioremedijacije. Primena ovih metoda zavisi od temperature i pH vrednosti otpadne vode, sunčeve svetlosti, oksidacionih svojstava sredine, prisustva nutrijenata, toksina, itd. Negativne strane primene ove metode su tehnička ograničenost u smislu prostora za bioremedijaciju i rezistencija većine azo boja prema ovom tipu degradacije [48].

Tabela 5. Različiti procesi i reagensi za uklanjanje boja, sa prednostima i nedostacima [67]

Proces/reagens	Prednosti	Nedostaci
Fentonov reagens	Efikasan za sve rastvorne i nerastvorne boje	Nastanak mulja
Ozonizacija	Primenjuje se u gasnoj fazi; nema promene zapremine	Kratko vreme poluzivota
Foto-hemijska oksidacija	Nema nastajanja mulja	Formiranje ko-produkata
NaOCl	Inicira i ubrzava razaranje azo veza	Ispuštanje aromatičnih amina
Kukurbituril	Dobar sorpcioni kapacitet	Visoka cena
Elektrohemijska destrukcija	Krajnji proizvodi nisu štetni	Visoka cena električne energije
Aktivni ugalj	Dobro uklanjanje većine boja	Visoka cena
Gline	Dobro uklanjanje većine boja	Manje frakcije je teže odvojiti od vodene faze
Treset	Dobar adsorbens	Manja specifična površina adsorpcije u odnosu na aktivni ugalj
Strugotina	Dobar adsorpcioni kapacitet za kisele boje	Dug retencioni period
Membranska filtracija	Uklanja sve boje	Nastanak mulja
Jonska izmena	Nema gubitaka adsorbensa	Nije primenljivo za sve boje
Ozračivanje	Efikasna oksidacija u laboratorijskim uslovima	Zahteva dosta rastvorenog O ₂
Elektrokinetička koagulacija	Ekonomično	Nastanak mulja

2.4.4. Azo boja tartrazin

Tartrazin (E102) je sintetska limun-žuta kisela monoazo boja, molarne mase 534,36 g/mol, klasifikovana od strane FDA (engl. US Food and Drugs Administration) kao FD&C Yellow 5 boja (jedna od ukupno 9 sertifikovanih boja), CI Acid Yellow 23 i Food Yellow 4 [68]. Patent ove boje potiče iz 1884. godine. Što se hemijske strukture tiče, tartrazin predstavlja tri-natrijumsku so 4,5-dihidro-5-okso-1-(4-sulfofenil)-4-[4-sulfofenil-azo]-1H-pirazol-3-karboksilne kiseline [69]. Tartrazin u svom sastavu sadrži auksohromnu sulfonsku grupu koja je rastvorana u vodi i polarna [70]. Pored pomenute sulfonske grupe, sadrži i hromofornu -N=N- azo grupu [71]. Hemijska formula tartrazina je prikazana na Slici 12.



Slika 12. Tartrazin ($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$) [72]

Postoji više načina dobijanja tartrazina. Može se sintetisati kondenzovanjem dva molekula *p*-hidrazinobenzena sulfonske kiseline sa jednim molekulom dioksisukcinske kiseline. Takođe, može se dobiti i kondenzovanjem jednog molekula *p*-hidrazinbenzensulfonske kiseline sa jednim molekulom dietiloksaloacetata. Produkt dobijen kuplovanjem sa diazotovanom sulfonskom kiselinom je tartrazin [70].

Danas, tartrazin ima izuzetno široku primenu gotovo u svim granama industrije zbog visoke tolerancije ka oksidaciji i termičkoj stabilnosti [73]. Najviše se koristi u svojstvu bojećeg agensa u prehrambenoj industriji (za bojenje pahuljica, sladoleda, napitaka, peciva, grickalica, namaza, marmelada, supa, testenina, žvaka), farmaceutske industriji (za bojenje vitamina, antacida, kapsula i sirupa), kozmetičkoj industriji (za bojenje sapuna, losiona, parfema, pasta, šampona, šminke, lakova, mastila za tetovaže, farbi za kosu, lakova za nokte) i tekstilnoj industriji (za bojenje vune i svile) [68], [70]. Maksimalna dozvoljena koncentracija tartrazina u hrani i piću, prema standardima za aditive hrane, iznosi 0,29 mg/g, odnosno 0,07 mg/l. Prihvatljivi dnevni unos (engl. acceptable daily intake – ADI) koji je propisao komitet eksperata svetske zdravstvene organizacije 1964. godine iznosi 7,5 mg po 1 kg telesne mase [74].

Prvi zabeleženi izveštaji u medicinskoj literaturi koji se tiču negativnog uticaja tartrazina na zdravlje ljudi datiraju iz 1950-ih godina. Tartrazin često izaziva neželjene efekte, kao što su koprivnjača, edemi kože, astma i često se povezuje sa problemima u ponašanju (hiperaktivnošću dece) [1]. Simptomi koji mogu da ukažu na osetljivost na tartrazin su sledeći: edemi kože, astma, poremećaji ponašanja, zamagljeni vid, kašalj, dermatitis, opšta slabost, problem sa učenjem, migrene, koprivnjača, rinitis, problem sa snom, povraćanje [69]. U lekovima tartrazin predstavlja neaktivnu komponentu koja isključivo služi da daje obojenost. Nažalost, ispostavilo se da on postaje aktivna komponenta, pri čemu izaziva brojne neželjene efekte prilikom konzumiranja lekova [69]. Tako je, na primer, 1959. godine, zabeležen osip kod troje ljudi koji su konzumirali oralno lekove koji u svom sastavu u svojstvu bojećeg agensa imaju tartrazin [75]. Zatim, u istraživanju sprovedenom 1996. godine na dvadeset individua koje su konzumirale psihijatrijske lekove, utvrđeno je da je u slučaju gde su konzumirani lekovi s tartrazinom bilo neželjenih efekata, a u slučaju gde su konzumirani lekovi bez tartrazina, takvih reakcija nije bilo [76]. Među četvoro dece koja su bolovala od astme a koja su testirana na osetljivost na tartrazin, kod dvoje dece uočeni su pozitivni rezultati [77]. Takođe je uočena i izvesna povezanost između astmatičara koji su intolerantni na aspirin sa osetljivošću na tartrazin [78]. Ugrubo, u opsegu od 0-40 % alergijskih reakcija izazvanih nekim aditivom u lekovima kod astmatičara potiče od tartrazina [79]. Tokom 1988. godine, pedeset petoro dece je podvrgnuto Feingoldovoj dijeti u trajanju od šest nedelja, koja podrazumeva ishranu bez veštačkih koloranata u hrani. Na četrdesetoro dece je primećeno poboljšanje ponašanja tokom perioda trajanja dijete (od tri do šest meseci) [80]. Zatim, test na trideset šest individua sa hroničnom koprivnjačom je pokazao da tartrazin izaziva od svih koloranata najviše problema [81]. U istraživanju [82] se došlo do zaključka da je primarni metabolički mehanizam oralno unetog tartrazina (pri čemu je adsorpcija tartrazina u telu čoveka i

laboratorijskih životinja manja od 5 % [74]) bakterijska azo redukcija, pri čemu uglavnom nastaje sulfanilinska kiselina. Sulfanilinska kiselina se iz organizma čoveka izbacuje mokrenjem. Akutna ili hronična toksičnost, kao i genotoksičnost tartrazina nisu u potpunosti dokazane dosadašnjim istraživanjima i u naučnom svetu mišljenja su oprečna. Naime, izvedeno je nekoliko testova u laboratorijskim uslovima na pacovima, mačkama i psima i pri maksimalno primenjenim koncentracijama od 500 mg tartrazina po 1 kg telesne mase nisu zabeleženi znaci trovanja [74]. Takođe, sprovedena dvogodišnja ispitivanja na pacovima koji su konzumirali vodu sa (1-2) % tartrazina nisu dokazala da tartrazin ima kancerogeno dejstvo [83].

Pored štetnog uticaja na zdravlje ljudi, tartrazin ima negativan uticaj i na životnu sredinu. S obzirom na sulfonsku polarnu grupu, tartrazin je veoma rastvoran u vodi i zbog toga je često prisutan u otpadnim vodama [84]. Tartrazin ne može biti adsorbovan na nepolarnim ugljeničnim površinama [70]. Njegovo prisustvo u vodi narušava ekološku ravnotežu iz razloga što daje loš miris, loš ukus i izvesnu obojenost vodi, što predstavlja prvi parametar zagađenosti vode, a samim tim dovodi do smanjenog prodiranja sunčeve svetlosti kroz nju, i, posledično, ometa fotosintetsku aktivnost algi i apsorpciju atmosferskih gasova (CO_2 i O_2) i onemogućava funkcionisanje u lancu ishrane. Problem prilikom tretmana otpadnih voda koje sadrže tartrazin je taj da on pokazuje veliku stabilnost u pogledu primene konvencionalnih metoda [68].

U okviru biodegradacionih metoda, istraživanja su vršena sa gljivama poput *Phanerochaete chrysosporium*, vrstom gljive iz familije *Phanerochaetaceae* i pokazano je da može da delimično razgradi tartrazin, oko 60 %, dok *Lentinus sajor-caju* iz familije *Polyporaceae* može da razgradi samo oko 20 % tartrazina [85].

S obzirom na toksičnu prirodu tartrazina prema mikroorganizmima, istražen je i tretman u anaerobnim uslovima. Anaerobni test toksičnosti za tartrazin daje vrednost $\text{IC}_{50} = 14,3 \text{ g/l}$ (IC_{50} predstavlja vrednost polovine maksimalne inhibirajuće koncentracije specifične biološke ili biohemijske funkcije), što ukazuje na to da je tartrazin neinhibirajući za metanogene (mikroorganizmi koji proizvode metan kao metabolički nusprodukt) i da je moguće sprovoditi anaerobni tretman za uklanjanje tartrazina prisutnog u otpadnim vodama. Na ovaj način, tartrazin je, ali ne odmah, uspešno degradiran anaerobnom digestijom sa procentom preko 95 % u anaerobnom reaktoru sa pregradama [86].

Elektrohemijski tretman tartrazina je efikasan u obezbojavanju tartrazina. Tartrazin je moguće obezbojiti tehnikom elektrohemijškog izbeljivanja pomoću rastvora elektrolita koji sadrže halogene jone [87]. Međutim, mana elektrohemijških tretmana je neekonomičnost.

Uklanjanje tartrazina iz otpadne vode metodom adsorpcije pomoću jako baznih makroporoznih polistirenskih anjonskih izmenjivača je dalo dobre rezultate u eksperimentalnim uslovima [88]. Međutim, većina hemijskih i fizičko-hemijskih metoda koje se primenjuju u tretmanu otpadnih voda koje sadrže azo boje (poput koagulacije, flokulacije, adsorpcije, hemijske oksidacije, itd.) nisu visoko efikasne, rezultuju nastankom mulja, sekundarnog zagađenja, koje je neophodno dalje tretirati i odlagati [89], [90].

Kao dobra alternativa za predtretman otpadnih voda koje sadrže azo boje javljaju se napredni oksidacioni procesi primenom jakih oksidativnih agenasa - $\text{OH}\cdot$ radikala. Ozonizacija u reaktoru je metod koji se takođe primenjuje za razlaganje tartrazina u otpadnim vodama i veoma je efikasan, a primenjuje se i ozonizacija uz UV zračenje, međutim, ona ne daje značajno bolje rezultate u odnosu na ozonizaciju bez UV zračenja jer se UV svetlost lako adsorbuje od strane boje u vodi i vrlo mala koncentracija ozona se fotolitički prevodi u $\text{OH}\cdot$ radikale, jedan od najjačih oksidativnih agenasa, odgovornih za dalju degradaciju tartrazina [91]. Oksidacija tartrazina pomoću H_2O_2 u kombinaciji sa UV zračenjem i mikrotalasima takođe dovodi do stvaranja $\text{OH}\cdot$ radikala i degradacije tartrazina [92]. Oksidacija uz Fentonov reagens (takođe prekursor $\text{OH}\cdot$ radikala), jednako je uspešna metoda za degradaciju tartrazina u otpadnim vodama poreklom iz prehrambene industrije [93], [94]. Zatim, heterogena fotokatalitička degradacija u fiksnim reaktorima sa UV lampama i solarnim

fotoreaktorima (pod veštačkom i prirodnom svetlošću) uz TiO_2 kao katalizator, dala je visoke rezultate u degradaciji tartrazina, i to oko 99 % [68].

U najrazvijenijim zemljama, Norveškoj i Austriji, tartrazin se više ne koristi kao bojeći agens. U ostalim zemljama se on aktivno koristi, verovatno iz razloga što s medicinskog aspekta do sada nije pridavan veliki značaj neželjenim efektima koje unosom u čovekov organizam može da izazove [69]. Takođe, u mnogim zemljama se ne pridaje poseban značaj životnoj sredini i posledicama zagađenja koje nastaje izlivanjem otpadnih voda u ostale vodotokove, gde i dalje ostaje problem pronalaženja adekvatnog rešenja za tretman otpadnih voda zbog rezistencije tartrazina prema aerobnoj digestiji, oksidujućim agensima, uticaju svetlosti i toplote.

2.5. Napredni oksidacioni procesi

Sve je veća potreba za razvojem ekonomične, univerzalne tehnologije u cilju uklanjanja organskih zagađujućih materija, između ostalog i boja, iz industrijskih otpadnih voda [95]. U najširem smislu, napredni oksidacioni procesi – NOP (engl. Advanced Oxidation Processes – AOP) predstavljaju efikasne hemijske postupke koji omogućavaju uklanjanje organskih i pojedinih neorganskih supstanci iz voda i otpadnih voda primenom oksidacije [96]. Prva primena NOP zabeležena je još 80-ih godina prošlog veka za tretman vode za piće, pa se kasnije proširila i na tretman industrijskih otpadnih voda. NOP se takođe mogu koristiti kao oksidacioni predtretman nekim drugim procesima (npr. biološkom tretmanu vode) [97], [98].

NOP najčešće predstavljaju procese u kojima dolazi do generisanja snažnih oksidacionih radikala, pre svega hidrosilnih radikala, ali u novije vreme i sulfatnih radikala. Ovi radikali imaju sposobnost oksidacije, a u pojedinim slučajevima čak i mineralizacije organskih zagađujućih materija, kao i uklanjanja određenih neorganskih zagađujućih materija, pri niskim do srednjim temperaturnim uslovima i atmosferskom pritisku [95], [97], [98]. Generalno, efikasnost NOP zavisi od fizičkih i hemijskih svojstava zagađujućih materija i uslova odvijanja reakcije [72]. NOP se primenjuju u cilju dekontaminacije, a retko i u dezinfekcione svrhe, zbog kratkog polu-života ovih radikala (reda veličine u μs) [97].

U Tabeli 6. prikazani su različiti tipovi NOP.

Fentonova reakcija i reakcije Fentonovog tipa su tip NOP koji se najviše primenjuje u tretmanu industrijskih voda kontaminiranih organskim zagađujućim materijama. U ovim reakcijama oksidaciono sredstvo je H_2O_2 . Postoji više tipova Fentonovih reakcija (pobrojanih u Tabeli 6.): klasična Fentonova reakcija, foto-Fentonova reakcija i ultrazvučna-Fentonova reakcija.

Tabela 6. Napredni oksidacioni procesi u tretmanu otpadnih voda [99]

Napredni oksidacioni procesi					
Fotokataliza	Na bazi Fentona	Ultrazvučni procesi	Ozonski procesi	Elektrohemijska oksidacija	Ostali NOP
UV/TiO ₂	Fentonov proces (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	UZ/H ₂ O	O ₃ /H ₂ O ₂	Anodna oksidacija	Vlažna oksidacija
UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	Foto Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	UZ/H ₂ O ₂	O ₃ /UV	Elektro Fenton (Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ (e ⁻))	Superkrična oksidacija vodom
	UZ Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UZ)	UZ/O ₃	O ₃ /UV/H ₂ O ₂	Foto elektrokataliza (UV/TiO ₂ /e ⁻)	Zračenje snopom elektrona
		UZ/UV/TiO ₂		Foto Elektro Fenton (UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ (e ⁻))	Gama zračenje
				Sono Elektro Fenton (UZ/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ (e ⁻))	

Oksidacije sa H₂O₂ katalizovane metalima mogu obuhvatiti: 1) homolitički put, pri čemu se formiraju slobodni radikali (HO· ili HO₂·) kao intermedijari i/ili 2) heterolitički proces prenosa kiseonika, koji se odvija preko okso i perokso-metalnih vrsta kao aktivnih oksidanasa. Heterolitički put je dominantan kad su metali u najvišim oksidacionim stanjima [100]. Što se tiče homolitičkog mehanizma, u vodenim rastvorima brzo se stvaraju hidroksilni radikali, tako što joni gvožđa iniciraju i katalizuju dekompoziciju peroksida, kroz sledeće korake reakcije (2-8) [98]:



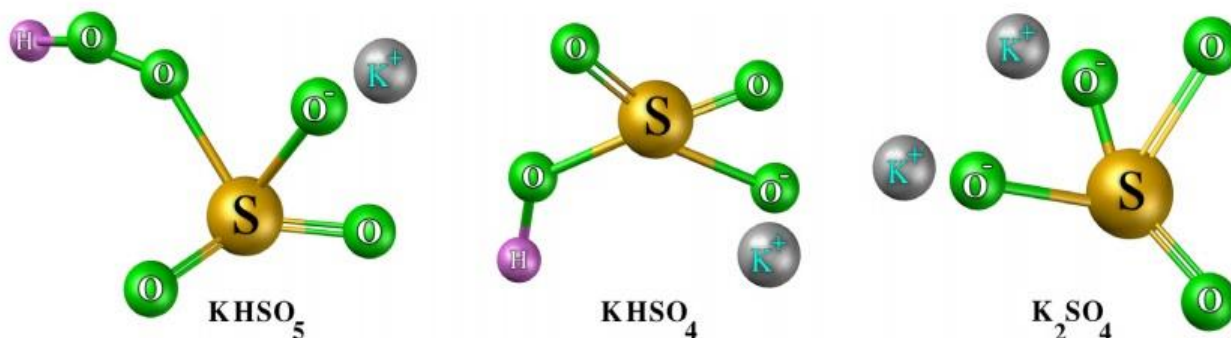
Tokom svih koraka Fentonove reakcije, moguće je uočiti više različitih vrsta radikala koji nastaju tokom procesa (u reakcijama 2-8). Ključni parametri koji utiču na efikasnost ove reakcije su: koncentracije Fe²⁺, Fe³⁺ i H₂O₂; pH opseg od 2 do 4 (najefikasnija je na pH = 2,8); reakciono vreme; količina organskih i neorganskih komponenti u vodi, itd. Prednost Fentonove reakcije nad drugim metodama je u tome što je gvožđe netoksičan element, a peroksid ne ugrožava životnu sredinu i lak je za upotrebu [98]. Nedostaci ove reakcije su mali opseg pH vrednosti (kisela sredina)

u kojima se reakcija odigrava, potreba da se regenerišu rastvoreni joni gvožđa iz rastvora i potrebna velika količina hemijskih reagenasa [5].

Postoje izvesne prednosti NOP sa sulfatnim radikalima u odnosu na NOP sa hidroksilnim radikalima: duži je period polu-života sulfatnih radikala (od 30 do 40 μ s), veća je selektivnost prema nezasićenim vezama i aromatičnim jedinjenjima, veći je oksidacioni potencijal u odnosu na hidroksilne radikale u oksidativnim procesima degradacije, veći je opseg pH vrednosti u kojima se reakcija odigrava (pH od 2 do 9) [96].

2.5.1. Napredni oksidacioni procesi sa oksonom

Kalijum peroksimonosulfat - okson (Oxone®: $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$) je komercijalno dostupan i ekološki prihvatljiv izvor sulfatnih radikala i sve više predstavlja efikasnu alternativu za Fentonovu i/ili heterogene reakcije na principu Fentonove reakcije koje se primenjuju u katalitičkoj oksidaciji zagađujućih materija vode [5], [6]. Molekulski prikaz mešovite soli, oksona, dat je na Slici 13.



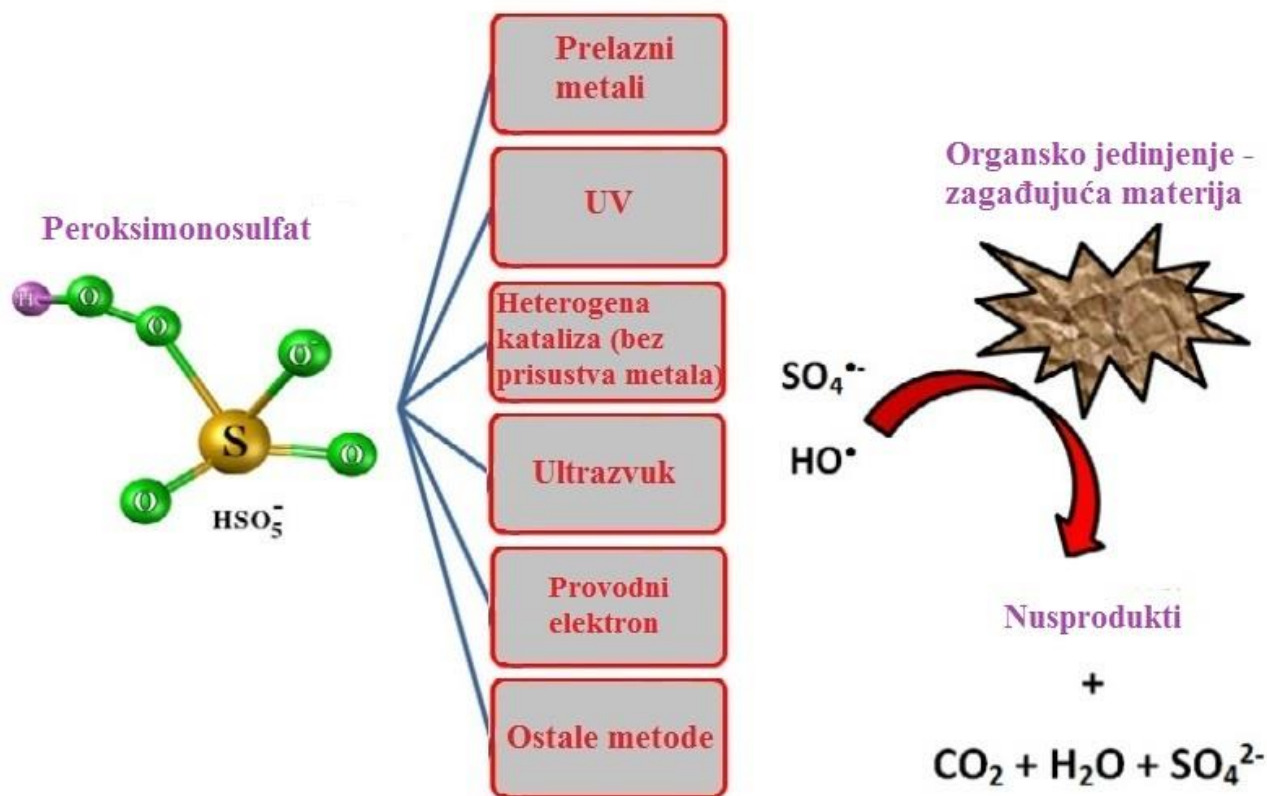
Slika 13. Okson (Oxone®: $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$) [101]

Aktivacija oksona je neophodna za generisanje visoko reaktivnih sulfatnih radikala, a ona se može postići na više načina. S druge strane, samoaktivacija oksona u vodi je moguća, posebno u slabo baznim uslovima, ali se sporo odvija. Kao aktivna vrsta kod samoaktivacije oksona nastaje singletni kiseonik ($^1\text{O}_2$), dok pojedini autori predlažu nastajanje radikala $\text{SO}_4^{\cdot-}$, OH^{\cdot} i $\text{O}_2^{\cdot-}$ [102].

Za aktiviranje oksona može se koristiti UV zračenje, najčešće u kombinaciji sa fotokatalizatorima [101], [103], termički tretman [104], ultrazvuk, kao i joni prelaznih metala, koji se mogu koristiti u procesu homogene ili heterogene katalize [103]. Šematski prikaz načina aktiviranja oksona dat je na Slici 14.

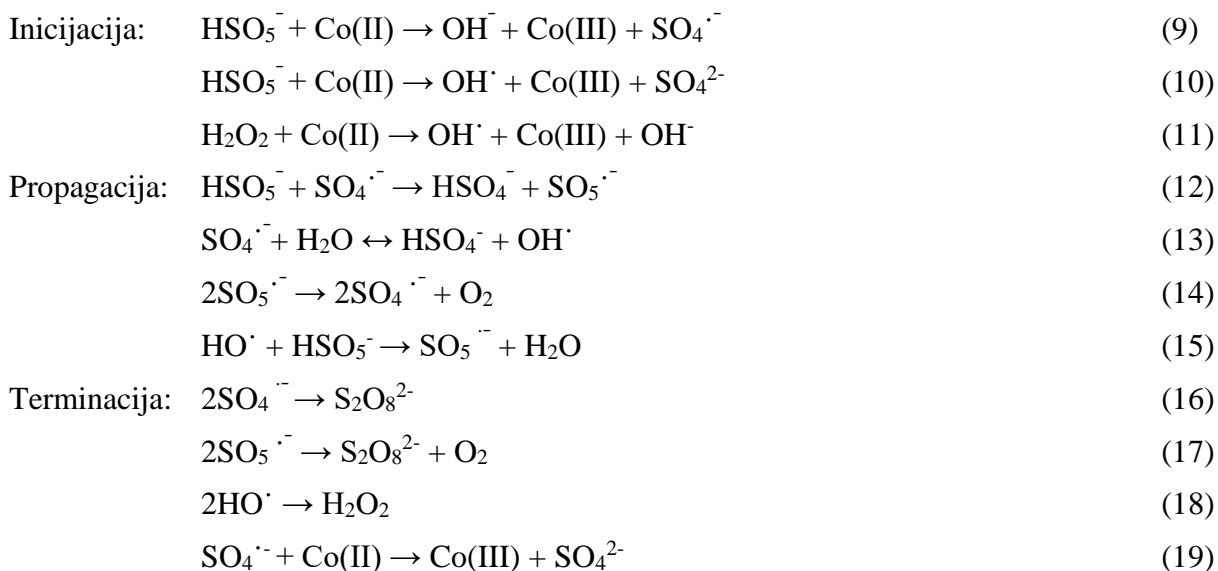
Od svih pomenutih načina aktivacije oksona, aktivacija katjonima prelaznih metala je jednostavnija u pogledu reaktorskog sistema i ekonomičnija u odnosu na druge načine u kojima je potrebno dovođenje energije u reakcioni sistem. Ovaj tip aktivacije se može ostvariti u homogenim i u heterogenim sistemima. Prednosti heterogenih sistema u odnosu na homogene su: čvrsti heterogeni katalizator se lako može odvojiti od otpadne vode u cilju ponovne upotrebe; nema potrebe za sekundarnim tretmanom radi uklanjanja rastvorenih jona metala iz otpadne vode; moguća je primena u ekstremnijim uslovima, kao i u širem opsegu pH vrednosti [105]. Među katjonima prelaznih metala, kao najefikasniji za aktiviranje oksona pokazao se Co^{2+} . Uporedna istraživanja su pokazala da sistem Co^{2+} /okson pokazuje daleko veću efikasnost u poređenju sa klasičnom Fentonovom reakcijom, pri neutralnim pH vrednostima i uz manju potrebnu količinu katalizatora i

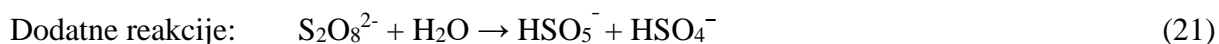
oksidacionog agensa [5], [96]. Mehanizam reakcije aktiviranja oksona jonima prelaznih metala pri čemu nastaju radikalske vrste je sličan Fentonovoj reakciji, međutim, zbog velikog broja potencijalnih reakcija taj mehanizam nije u potpunosti razjašnjen [6].



Slika 14. Metode aktiviranja oksona [101]

Pretpostavljeni mehanizam aktiviranja oksona katjonom Co^{2+} predstavljen je sledećim koracima (9-22 – reakcija četvrtog reda reakcije metodom Runge-Kuta):





U jednačini (22) prikazana je redukcija Co^{3+} do Co^{2+} koja se odvija ciklično sve dok se sav okson ne aktivira, odnosno Co^{2+} se na taj način ciklično regeneriše [6].

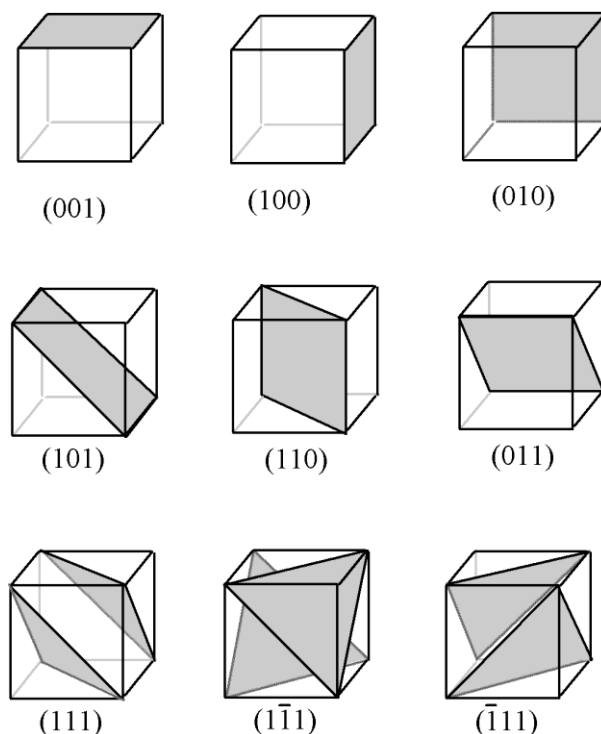
2.6. Metode karakterizacije

2.6.1. Rendgensko-difrakciona analiza praha (XRPD)

Rendgensko-difrakciona analiza praha (engl. X-ray powder diffraction – XRPD) spada u nedestruktivne analitičke metode. Pomoću ove metode se mogu dobiti informacije o kristalnoj strukturi, hemijskom sastavu i fizičkim svojstvima materijala. XRPD omogućava identifikovanje faza u kristalnom materijalu, određivanje rastojanja između atoma, kao i definisanje dimenzija elementarne (jedinične) ćelije kristala. Ova metoda pogodna je, pre svega, za ispitivanje polikristalnih čvrstih materijala. Kristalni materijal se ponaša kao trodimenzionalna difrakciona rešetka za X-zrake. Difraktometri za analizu praha se sastoje iz: 1) rendgenske cevi, koja je izvor X-zraka, koji prolaskom kroz filter – monohromator postaje monohromatsko rendgensko zračenje (zračenje jedne talasne dužine), koje se zatim usmerava na 2) držač sa prahom materijala koji se ispituje, nakon čega se difraktovani zraci detektuju pomoću 3) detektora X-zraka. Princip rada difraktometra za prah se zasniva na činjenici da između monohromatskih X-zraka i kristalnog materijala dolazi do interferencije (uz difraktovanje zraka) kad uslovi zadovoljavaju Bragov zakon (Bragg):

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (23)$$

Ovaj zakon povezuje talasnu dužinu rendgenskog zračenja (λ) sa rastojanjem (d) u kristalnoj rešetki ispitivanog kristalnog uzorka sa difrakcionim uglom (θ). Kroz kristalnu rešetku nekog materijala moguće je postaviti zamišljene ravni na jednakim rastojanjima (d) [106]–[108]. Ovo je moguće zbog periodične strukture kristalne rešetke koja podrazumeva da su sve ravni sa istom vrstom čestica ekvivalentne. Pomoću XRPD metode moguće je okarakterisati kristalni materijal kristalnim ravnima, pri čemu su od značaja jedino one ravni kroz koje prolaze čvorovi kristalne rešetke. Te ravni predstavljaju racionalne ravni i one se definišu Milerovim indeksima. Milerovi indeksi se prikazuju kao tri broja (h , k , l) koji predstavljaju recipročne vrednosti odsečaka koje ravan, koja se njima opisuje, pravi sa kristalografskim osama, pomnožene najmanjim zajedničkim sadržiocem, kako bi se dobili celi brojevi. Pored Milerovih indeksa, važna karakteristika ravni kristalne rešetke je i rastojanje između ravni sa istim Milerovim indeksima d_{hkl} [108]. Na Slici 15. su prikazani Milerovi indeksi ravni kubne elementarne ćelije [109].



Slika 15. Milerovi indeksi ravni kubne elementarne ćelije [109]

Kao rezultat analize polikristalnih materijala pomoću rendgensko-difrakcione analize praha dobijaju se difraktogrami. Važno je da se naglasi da se ovom metodom ne određuje hemijski sastav materijala koji se ispituje već njegovi kristalografski parametri. Kvalitativno određivanje faza prisutnih u materijalu moguće je primenom standarda (JCDPS kartice – engl. Joint Committee on Powder Diffraction Standards) iz baza materijala za konkretan ispitivani materijal. JCDPS kartice za određeni materijal ukazuju na kom difrakcionom uglu 2θ (refleksiji) se nalazi određena faza koja postoji u tom konkretnom materijalu [106].

2.6.2. Metode hemijske analize

Rendgenska fluorescentna analiza (XRF)

Rendgenska fluorescentna analiza (engl. X-ray fluorescence – XRF) je nedestruktivna, brza i jednostavna tehnika koja se koristi za određivanje hemijskog sastava ispitivanih uzoraka. Izvor X-zraka emituje rendgensko zračenje visoke energije, koje apsorbuju atomi ispitivanog uzorka, što dovodi do pobuđivanja njihovih elektrona iz osnovnog u stanje više energije. Vraćanjem elektrona iz pobuđenog u osnovno stanje emituje se zračenje čija je energija približno jednaka energiji ulaznog zračenja koje je izazvalo pobuđivanje elektrona. Zračenje pri vraćanju elektrona u osnovno stanje emituje se u vidu fluorescencije. Talasna dužina emitovanog zračenja različita je za atome različitih elemenata, tako da je korišćenjem XRF spektara moguće identifikovanje elemenata prisutnih u ispitivanom uzorku tako što se dobijeni spektar poredi sa standardima za pojedinačne elemente. Kvantitativno određivanje sadržaja nekog elementa u uzorku vrši se prema intenzitetu emitovanog zračenja. Ovom metodom moguće je identifikovati i elemente prisutne u veoma niskim koncentracijama. To čini ovu metodu veoma preciznom [110], [111].

Kao izvor X-zraka najčešće se koriste generatori rendgenskog zračenja koji rade u opsegu od 20 eV do 60 eV, što omogućava pobuđivanje širokog opsega atoma. Postoje dve vrste detektora za

merenje spektra fluorescentnog zračenja koje se emituje pri prelazu pobuđenih elektrona u osnovno stanje. Detekcija je moguća pomoću spektrometara sa detekcijom dispergovanih talasnih dužina (engl. wavelength-dispersive X-ray fluorescence – WDXRF) ili dispergovane energije (engl. energy dispersive X-ray fluorescence – EDXRF). Emitovano zračenje se pre detektora usmerava na monohromator sa difrakcionom rešetkom (najčešće monokristal). Na taj način se postiže dobijanje uskog opsega talasnih dužina koje su karakteristične za određeni element [110].

Optička emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES)

Optička emisiona spektrometrija sa induktivno spregnutom plazmom (engl. inductively coupled plasma - optical emission spectrometry – ICP-OES) spada u emisione spektrohemijske metode. Izvor pobuđivanja je induktivno spregnuta plazma. Plazma, koju čine naelektrisane čestice (joni i elektroni), je u ovom uređaju kuplovana sa elektromagnetnim poljem koje omogućava postojanost plazme. Plazma dovodi do pobuđivanja atoma i jona u ispitivanom uzorku, što uslovljava emisiju elektromagnetnog zračenja čija je talasna dužina karakteristična za svaki pojedinačni element. ICP-OES se sastoji iz izvora zračenja (ICP), optičkog spektrometra, detektora i sistema za obradu podataka. Najčešće se koristi argon za dobijanje plazme. ICP plamenik se sastoji iz tri kvarcne cevi. Spoljašnja cev je obmotana induktivnim kalemom, vezanim za radiofrekventni generator, u kom se po uključivanju plamenika stvara elektromagnetno polje. Kroz unutrašnju cev se rastvor ispitivanog uzorka uvodi u plazmu. U slučaju čvrstih uzoraka potrebno je prvo izvršiti njihovu pripremu za analizu. To se najčešće postiže primenom mikrotalasne digestije delovanjem kiseline (najčešće HNO₃ i HF) na uzorak. Na taj način dolazi do rastvaranja čvrstog uzorka u kiselini, pri čemu joni elemenata u njegovom sastavu prelaze u rastvor. U spektrometru, koji služi za detektovanje emitovanog zračenja od strane elemenata ispitivanog uzorka, dolazi do razlaganja polihromatskog zračenja po talasnim dužinama. Za to se koristi monohromator i polihromator. Polihromator omogućava detekciju više linija u istom trenutku, dok monohromator omogućava detekciju samo jedne linije u određenom trenutku [112], [113].

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) spada u grupu kvantitativnih fotoemisionih spektroskopskih tehnika, koja se može koristiti za hemijsku analizu površine ispitivanih uzoraka. Ovom tehnikom moguće je odrediti elementarni sastav, oksidaciono stanje elemenata, kao i ukupnu elektronsku strukturu i gustinu naelektrisanja. Pored toga, ovom tehnikom moguće je identifikovati i prisustvo drugih elemenata vezanih za površinu ispitivanog uzorka.

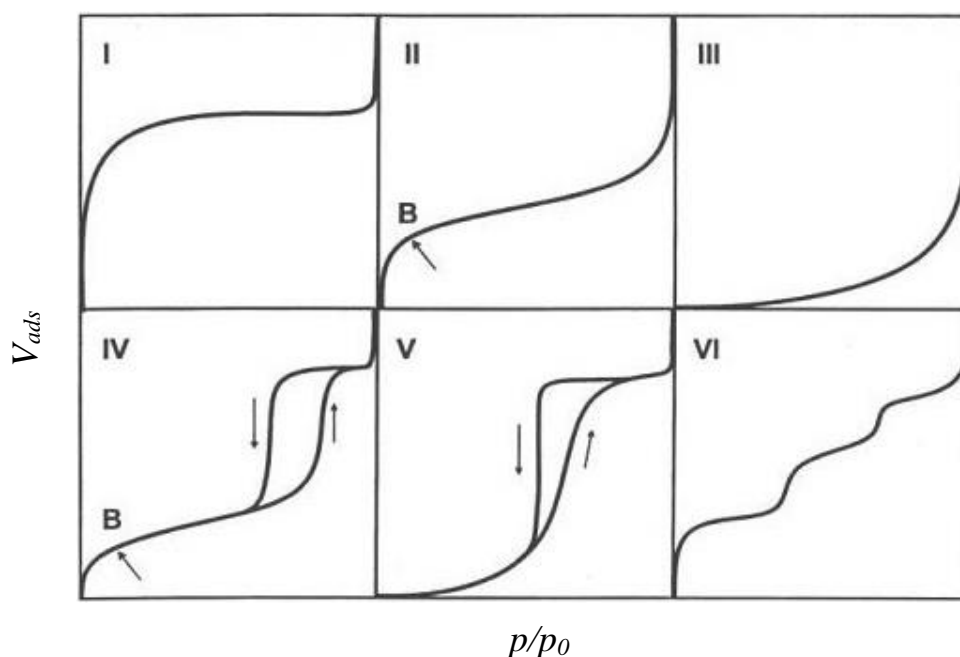
XPS spektri se dobijaju tako što se ispitivani materijal ozračuje snopom monohromatskih X-zraka koje emituje izvor rendgenskog zračenja povezan sa monohromatorom. To dovodi do izbacivanja elektrona sa površine uzorka. Sistem eksitacionih sočiva omogućava grupisanje ovih elektrona koji se zatim prenose na analizator koji usmerava elektrone na kretanje kružnom putanjom. Analizator je tako dizajniran da samo elektroni određene kinetičke energije prolaze kroz njega i dolaze do detektora. Po izlasku iz ekstrakcionog sočiva elektroni se izlažu delovanju zaključnog polja čija energija tokom merenja raste od 0 do energije koja odgovara energiji X-zraka kojom se vrši pobuđivanje. Na taj način svi elektroni prolaze kroz analizator i stižu do detektora. Kao rezultat ispitivanja uzorka pomoću rendgenske fotoelektronske spektroskopije dobija se XPS spektar gde se prikazuje broj detektovanih elektrona u funkciji energije vezivanja (izražene u eV). Za svaki element se dobija set karakterističnih pikova koji odgovaraju elektronskim konfiguracijama elektrona u atomima. Na osnovu broja detektovanih elektrona, za svaki element se može odrediti njegova količina u ispitivanoj zapremini uzorka. Ova tehnika se može koristiti za detekciju svih elemenata, osim vodonika i helijuma [114], [115].

2.6.3. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Niskotemperaturna fizisorpcija azota je jedna od metoda koja se koristi za određivanje teksturalnih svojstava poroznih materijala. Po širokoj definiciji, u porozne materijale spadaju svi materijali koji imaju šupljine, kanale ili međuprostore [116]. Poroznost predstavlja procenat praznog prostora (pora) u čvrstom materijalu [117]. Poroznost (ζ) se takođe može definisati kao odnos ukupne zapremine pora V_p prema prividnoj zapremini čestice praha V (ne računajući unutarčestične šupljine) [116]. Pore se mogu podeliti prema obliku (cilindrične, oblik proreza, oblik bočice za mastilo, oblik levka), dostupnosti za molekule adsorbata (otvorene i zatvorene) i veličini [118]. Prema IUPAC-u, podela pora prema veličini se vrši prema širini/prečniku pora (d) na: mikropore ($d < 2$ nm), mezopore ($2 \text{ nm} < d < 50$ nm) i makropore ($d > 50$ nm) [17]. Podela pora po veličinama je relevantna kod niskotemperaturne fizisorpcije azota na -196 °C. Ova metoda omogućava određivanje teksturalnih karakteristika poroznih materijala kao što su: specifična površina materijala, zapremina pora, raspodela zapremina pora po prečnicima. Primarni fizisorpcijski proces predstavlja popunjavanje mikropora. S druge strane, fizisorpcija u mezoporama se odvija u dva manje-više odvojena stupnja: monoslojna–višeslojna adsorpcija i kapilarna kondenzacija [116]. Kapilarna kondenzacija se javlja samo kod mezopora, dok se kod mikropora formira samo primarni i sekundarni sloj adsorbovanog azota.

Određivanje teksturalnih svojstava poroznih materijala tehnikom niskotemperaturne fizisorpcije azota obuhvata sledeće korake: 1) degazacija adsorbenta (u cilju uklanjanja svih fizisorbovanih vrsta sa površine adsorbensa); 2) određivanje adsorpcionih izotermi; 3) obrada dobijenih rezultata [17].

Adsorpciono-desorpcione izoterme predstavljaju odnos zapremine adsorbovanog gasa (V_{ads}) na čvrstom materijalu (adsorbensu) i relativnog pritiska (p/p_0), pri konstantnoj temperaturi. Prema IUPAC-ovoj podeli definiše se šest tipova adsorpcionih izotermi. Relativni pritisak predstavlja količnik ravnotežnog pritiska (p) i napona pare (p_0) adsorbovanog gasa iznad površine tečnosti na temperaturi na kojoj se vrši adsorpcija [108]. Oblik adsorpciono-desorpcione izoterme zavisi od porozne strukture čvrstog materijala. Na osnovu ovih izotermi mogu se odrediti teksturalna svojstva materijala [17]. Tipovi adsorpcionih izotermi su prikazani na Slici 16.



Slika 16. Tipovi adsorpciono-desorpcionih izotermi [17]

Tip I predstavlja izoterme karakteristične za mikroporozne materijale sa malom spoljnom površinom. Ova izoterma je reverzibilna i konkavna prema osi p/p_0 . Dugačak plato kod ove izoterme ukazuje na relativno slabu višeslojnu adsorpciju na spoljnoj površini.

Tip II izoterme se dobija za neporozne i makroporozne materijale, ali čak za i mikroporozne u ograničenom obimu. I ova izoterma je reverzibilna i konkavna prema osi p/p_0 . Pojava prevojne tačke B na adsorpcionoj izotermi, na mestu prelaza u gotovo linearni deo krive ukazuje na to da je potpuno obrazovan monosloj i da počinje višeslojna adsorpcija. U slučaju pojedinih prahova, u koje spadaju i gline, dobijaju se adsorpcione izoterme tipa II sa histerezisnom petljom. Ovo ukazuje na pojavu kapilarne kondenzacije u mezoporama materijala.

Tip III izoterme su kao i I i II reverzibilne, ali su konveksne prema p/p_0 osi. Odlikuje ih odsustvo prevojne tačke B. Višeslojna adsorpcija javlja se sa povećanjem relativnog pritiska.

Tip IV izoterme su karakteristične za mezoporozne materijale. Prisustvo histerezisa ukazuje na pojavu kapilarne kondenzacije. Pri nižim ravnotežnim pritiscima ove izoterme imaju izgled koji odgovara tipu II. Adsorpcija se dešava u monosloju. Na višim p/p_0 dolazi do pojave višeslojne adsorpcije u mezoporama. Sa pojavom kapilarne kondenzacije dolazi do naglog skoka adsorbovane zapremine gasa.

Tip V izoterme se javlja kod poroznih materijala sa mezoporama koji imaju slabu interakciju adsorbens-adsorbat. Na niskom relativnom pritisku (p/p_0) izoterma tipa V je vrlo slična izotermi tipa III, za odgovarajući sistem gas-čvrsto. Ovaj tip izoterme se retko javlja.

Tip VI karakteriše postepena višeslojna adsorpcija na neporoznim površinama [14], [17], [108], [119].

Na osnovu dobijenih izotermi, primenom odgovarajućih jednačina se izračunavaju odgovarajući teksturalni parametri.

Brunauer, Emet i Teler (BET) metoda

Za izračunavanje specifične površine čvrstog materijala, kao i zapremine gasa adsorbovane u monosloju najčešće se koristi Brunauer, Emet i Teler (Braunauer, Emet i Teller) metoda. Za izračunavanje se koristi linearni deo izoterme tipa II najčešće u intervalu relativnih pritisaka od 0,05 do 0,30. Najčešće se koristi linearni oblik BET jednačine (naziv potiče od početnih slova imena naučnika) [17], [119]:

$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot V_{ads}} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (24)$$

gde je: p - pritisak; p_0 - napon pare adsorbata; p/p_0 - relativni pritisak; V_{ads} - zapremina adsorbovanog gasa na pritisku p ; V_m - zapremina gasa koja je adsorbovana na uzorku u monosloju, C - konstanta povezana sa toplotom adsorpcije.

Crtanjem grafika:

$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot V} = f\left(\frac{p}{p_0}\right) \text{ može se odrediti nagib i odsečak iz kojih se izračunavaju } V_m \text{ i konstanta } C.$$

Specifična površina uzorka, S_{BET} (m^2/g) se izračunava prema sledećoj jednačini:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A}{V_{mol}} \quad (25)$$

gde je N_A – Avogadrov broj, A – površina koju zauzima molekula adsorbata, V_{mol} – zapremina jednog mola adsorbata [17].

Pored dvoparametarske BET jednačine (24) koristi se i troparametarska BET jednačina, koja bolje opisuje mikroporozne sisteme:

$$V_{ads} = V_m \cdot \frac{C \cdot \frac{P}{P_0} \cdot \frac{1 - (n+1) \cdot (\frac{P}{P_0})^n + n \cdot (\frac{P}{P_0})^{n+1}}{1 - (\frac{P}{P_0})}}{1 + (C-1) \cdot (\frac{P}{P_0}) - C \cdot (\frac{P}{P_0})^{n+1}} \quad (26)$$

gde je n ceo broj koji se odnosi na broj slojeva adsorbata koji se mogu formirati na čvrstom materijalu. Dvoparametarski oblik jednačine se dobija kad $n \rightarrow \infty$ [120].

Gurvičova metoda

Za određivanje ukupne zapremine pora najčešće se koristi Gurvičova (Gurvitch) metoda [120]. Ukupna zapremina pora predstavlja zbir zapremine mezopora i mikropora (ako su prisutne). Ova zapremina se procenjuje na osnovu zapremine adsorbata pri $p/p_0 \approx 1$. Iz adsorpcionih izoterma ukupna zapremina pora se dobija tako što se zapremina adsorbovanog azota (V_{ads}) prevodi u zapreminu pora (V_p) pri relativnom pritisku koji je blizu 1. Najčešće se ukupna zapremina pora određuje za $p/p_0 = 0,98$ i tada se ona obeležava $V_{0,98}$.

t-plot metoda

Ova metoda se zasniva na opažanju da za različite makroporozne materijale zapremina adsorbovanog gasa po jedinici površine (tj. statistička debljina (engl. thickness - t) adsorbovanog sloja) u funkciji pritiska prati jednu krivu nezavisno od vrste materijala. Crtanjem V_{ads} nekog makroporoznog materijala u funkciji od t (tzv. *t-plot*) dobija se prava koja prolazi kroz koordinatni početak. Njen nagib je direktno proporcionalan specifičnoj površini ispitivanog materijala.

2.6.4. UV-Vis spektrofotometrija

UV-Vis spektrofotometrija je jedna od najjednostavnijih i najekonomičnijih metoda koja se koristi za kvantitativno određivanje različitih analita, kao što su joni prelaznih metala, organska jedinjenja sa višestruko konjugovanim dvostrukim vezama i prirodni makromolekuli. Ova tehnika zasniva se na merenju interakcije elektromagnetnog zračenja sa materijom na određenoj talasnoj dužini.

UV-Vis spektrofotometar se sastoji iz: izvora svetlosti, monohromatora ili filtera, držača uzorka (kivete), detektora i pojačavača sa indikatorskim uređajem. Najvažniji deo UV-Vis spektrofotometra je izvor svetlosti koji mora da obezbedi kontinualno variranje talasne dužine merenja u celom spektralnom opsegu. Ovo se postiže uz pomoć deuterijumske lampe za

ultraljubičastu oblast i volframove (volfram-halogene) lampe za vidljivu oblast. Većina ovih instrumenata obuhvata opseg talasnih dužina od 190 do 900 nm [121]. UV-Vis spektrofotometrija spada u apsorpcione metode. Princip rada spektrofotometra zasniva se na prolasku svetlosti, koju emituje izvor, kroz ispitivani uzorak, pri određenoj talasnoj dužini u UV ili vidljivoj oblasti spektra. Ako uzorak apsorbuje deo svetlosti, onda će se intenzitet svetlosti po prolasku kroz uzorak (I) razlikovati od intenziteta svetlosti pre prolaska kroz njega (I_0). Odnos ove dve veličine zove se transmitanca (T) i izražava se u procentima. Veza između apsorbanca (A) i transmitance data je jednačinom 27:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \log \frac{100}{\%T} = -\log \%T \quad (27)$$

Apsorbanca se može koristiti u kvantitativnom smislu za određivanje koncentracije uzorka, ali i u kvalitativnom smislu za identifikovanje jedinjenja poređenjem izmerene apsorbanca u određenom opsegu talasnih dužina sa literaturnim podacima.

Kao uzorci kod UV-Vis spektroskopije najčešće se koriste rastvori ispitivanih jedinjenja u vodi ili nekom drugom rastvaraču. Količina apsorbovane svetlosti zavisi od koncentracije rastvora koji se ispituje, kao i od dužine puta svetlosti kroz kivetu, kao i koliko dobro ispitivani uzorak apsorbuje svetlost na određenoj talasnoj dužini.

Primenom Lamber-Berovog zakona (engl. Lambert-Beer law) na osnovu apsorbanca se može izračunati koncentracija ispitivanog uzorka. Ovaj zakon dovodi koncentraciju u vezu sa apsorbancom na osnovu sledeće jednačine:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (28)$$

gde je ε molarna apsorpciona konstanta (molarna apsorptivnost) za datu talasnu dužinu ($\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$), l je dužina optičkog puta (cm) kroz kivetu i c je koncentracija ispitivanog rastvora (mol/dm^3) [121], [122].

Kako se svetlost (elektromagnetno zračenje), koju emituje izvor, sastoji iz fotona različite energije (koja je obrnuto proporcionalna talasnoj dužini svetlosti), kada fotoni udare u molekule ispitivanog uzorka, dolazi do pobuđivanja njihovih elektrona sa osnovnog energetskog nivoa na viši energetski nivo. Između ta dva energetska nivoa postoji razlika u energiji i da bi foton bio apsorbovan potrebno je da njegova energija bude iste vrednosti kao i ta razlika između energetskih nivoa. Apsorpcija svetlosti iz ultraljubičastog ili vidljivog opsega talasnih dužina dovodi do pobuđivanja elektrona koji učestvuju u hemijskim vezama, usled toga se talasna dužina na kojoj se pojavljuje apsorpcioni pik na dobijenom UV-Vis spektru može dovesti u vezu sa tipom veza koje postoje u ispitivanom jedinjenju. Vrste koje mogu da apsorbuju fotone svetlosti u oblasti talasnih dužina koje odgovaraju UV i vidljivoj oblasti nazivaju se hromoforne grupe ili hromofore. UV-Vis spektroskopija primenljiva je kod jedinjenja koji poseduju ove grupe [111].

2.6.5. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (engl. scanning electron microscopy – SEM) je tehnika koja spada u površinske metode analize uzoraka. Pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije dobijaju se slike površine ispitivanog uzorka. Ova metoda daje informacije koje uključuju: površinsku morfologiju uzorka, hemijski sastav, kristalne strukture i orijentaciju faza [123].

Oblast u uzorku u koju snop elektrona prodire predstavlja interakcionu zapreminu. Ona se može kretati od 100 nm do 5 μ m. Različiti efekti nastaju kao rezultat interakcije snopa elektrona sa elektronima uzorka. Iako najveći deo snopa elektrona interaguje sa uzorkom i biva neelastično i elastično rasut, ipak jedan deo snopa ostaje nerast. U slučaju nerastih elektrona dolazi samo do promene njihovog pravca, dok se njihova energija ne menja. U slučaju neelastičnog rasipanja menja se pravac i gubi deo energije elektrona. Najveći deo energije elektronskog snopa se pretvara u toplotu uzorka, ali se pored toga javljaju i sekundarni efekti van uzorka. Ti efekti obuhvataju emisiju sekundarnih elektrona, povratno rasejavanje elektrona i stvaranje karakterističnih X-zraka. Sekundarni elektroni predstavljaju najzastupljeniji signal kod skenirajuće elektronske mikroskopije. Oni imaju glavnu ulogu u formiranju slike uzorka pošto omogućavaju prikaz morfologije i topografije uzorka. Povratno rasejani elektroni zavise direktno od atomskog broja hemijskog elementa. Što je atomski broj veći, ta oblast će biti svetlija na SEM mikrofotografiji. Povratno rasejani elektroni ilustriraju kontraste u sastavu u višefaznim uzorcima. Rendgenski zraci koji nastaju omogućuju kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzoraka.

SEM je često povezan sa detektorom za energodisperziju spektroskopiju (engl. energy dispersive spectroscopy – EDS) ili talasno disperziju spektroskopiju (engl. wave dispersive spectroscopy – WDS). Ovi detektori omogućavaju istovremenu hemijsku mikroanalizu posmatranog dela površine uzorka. Na osnovu karakterističnog rendgenskog zračenja koje nastaje, korišćenjem detektora, moguće je formiranje slike koja predstavlja raspodelu odgovarajućeg elementa po ispitivanoj površini [124].

Priprema uzoraka za SEM je od ključnog značaja za tačnost analiza. Potrebno je da se površina neprovodnih uzoraka (keramički materijali, polimeri, biološki uzorci...) pre snimanja prekrije veoma tankim slojem ugljenika, zlata ili legure zlato/paladijum, što se postiže pod visokim pritiskom ili pomoću raspršivača plazme. Tako se na površini uzorka formira tanak provodni film debljine oko 10 nm [123].

2.7. Pregled literature

Ispitivanje oksona (i peroksimonosulfata kao njegove aktivne komponente) u naprednim oksidacionim procesima koji se koriste u uklanjanju organskih zagađujućih materija iz vode predstavlja vrlo aktuelnu tematiku. S obzirom na mnogobrojne prednosti koje nudi okson kao oksidans, u dosadašnjim istraživanjima, u literaturi se nailazi na njegove brojne primene u oksidativnoj degradaciji različitih organskih jedinjenja.

Okson je uspešno ispitan u degradaciji diklofenaka [125]. U tom istraživanju su korišćene CoFe_2O_4 magnetne nanočestice za aktiviranje oksona, na temperaturi 25 °C, u pH opsegu od 5 do 9, pri čemu je degradacija bila 100 % uspešna pri pH = 6.

Okson je takođe ispitan u degradaciji fenola uz CuO čestice sintetisane hidrotermalnom metodom. Reakcija se odvijala na sobnoj temperaturi, pri čemu je ostvarena vrlo jaka degradaciona aktivnost, preko 98 % [126], a dat je i uporedni prikaz efikasnosti hidroksilnih i sulfatnih radikala kao katalizatora u degradaciji fenola pri pH = 3, čime je pokazana veća efikasnost oksona u odnosu na Fentonov reagens [126].

U radu T. O. Hanci i I. Arslan-Alaton-a [57] ispitana je primena oksona i u degradaciji fenolnih jedinjenja pod dejstvom UV svetlosti na sobnoj temperaturi, gde je izvršeno i poređenje sa primenom persulfata i vodonik-peroksida pod istim uslovima. Degradacija fenola bila je brza i završena u periodu između 10-og i 60-og minuta tretmana, zavisno od koncentracije oksidansa.

Najveći broj objavljenih istraživanja odnosi se na upotrebu oksona u cilju degradacije organskih boja. U nekoliko radova je ispitivano uklanjanje boje Rodamin B [127]–[132] u prisustvu oksona, pri čemu su za njegovu aktivaciju korišćeni različiti katalizatori. Jedan od korišćenih katalizatora

bio je LaCoO_3 perovskit na ZrO_2 nosaču, kod koga su i kobalt i lantan bili aktivni u aktivaciji oksona. Ispitivan je uticaj različitih parametara na proces obezbojavanja Rodamina B: koncentracija, temperatura, pH, a takođe je ispitana i višestruka upotreba katalizatora [127]. Druga grupa autora je kao katalizator koristila magnetni karbonatni nanokompozit na bazi kobalta, pri čemu je ispitivan odnos oksona i katalizatora na stepen obezbojavanja na različitim temperaturama [128]. Wang i Chu [129] su koristili Fe^{2+} jone za aktivaciju oksona u degradaciji boje Rodamin B i u svojim istraživanjima su ispitivali uticaj molarnog odnosa $\text{Fe(II)}/\text{okson}$ i koncentracije, načina doziranja reaktanata, pH rastvora i prisustva neorganskih soli na efikasnost procesa. Takođe su vršena paralelna ispitivanja efikasnosti katalizatora na mezoporoznom SiO_2 SBA-15 impregniranom samo kobaltom, kao i kobaltom i magnezijumom, gde je uloga magnezijuma u omogućavanju bolje disperzije kobalta na nosaču, kao i u olakšavanju stvaranja Co-OH kompleksa koji su ključni u aktivaciji oksona [130]. Za aktivaciju oksona ispitivani su takođe i bezmetalni katalizatori, kao što je sumporom dopirani ugljenik-nitrid i ugljenik-nitrid tipa grafena uz zračenje iz vidljivog dela spektra svetlosti [131], [132]. Rodamin B je u ovim radovima korišćen kao model boja, pri čemu su sulfatni radikali bili aktivna vrsta koja nastaje ovakvom aktivacijom oksona.

Pored Rodamina B, ispitivane su i druge boje u reakciji katalitičke oksidativne degradacije sa oksonom. Za Acid red 27 (Amaranth) boju kao katalizator je korišćen kobalt-titanat u obliku nanovlakana [133]. Ispitivan je uticaj temperature, pH i prisustva Cl^- jona na efikasnost degradacije. Utvrđeno je da više temperature i neutralna pH vrednost povoljno utiču na degradaciju boje, dok je u jako kiseloj i alkalnoj sredini, kao i u prisustvu Cl^- jona, reakcija bila sporija. Za Acid orange II boju katalizatori su bili magnetiti supstituisani različitim prelaznim metalima (Cr, Mn, Co i Ni) [134]. Utvrđeno je da je degradacija boje pratila kinetiku prvog reda reakcije za magnetite supstituisane sa Mn, Cr i Ni. Takođe je uočeno da je ugradnja Co, Mn i Ni poboljšala katalitičku aktivnost magnetita, i to po sledećem redosledu: $\text{Mn} < \text{Ni} < \text{Co}$, dok se Cr ponašao inertno. Za Acid orange 7 boju korišćene su nano- Co_3O_4 čestice kao katalizatori za aktivaciju oksona [135]. Ispitivani su produkti degradacije i višestruka upotreba katalizatora i uočeno je da katalizator pokazuje visoku stabilnost prilikom višestruke upotrebe. U radu G. Chen i saradnika [73] je ispitivana degradacija tartrazina u prisustvu peroksimonosulfata (PMS) aktiviranog pomoću kompozita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$. Ispitivani su različiti molski odnosi Fe_2O_3 i Mn_2O_3 i pokazalo se da se najbolji rezultati dobijaju pri odnosu 2:3, pri čemu je efikasnost uklanjanja preko 97 % već nakon 30 minuta. Dung i koautori [136] su hidrotermalnom sintezom dobili nanočestice mangan kobaltita ($\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$) koje su se pokazale kao efikasne u aktivaciji oksona za reakciju degradacije metilenskog plavog. Ispitivanja su vršena u različitim opsezima pH vrednosti početnog rastvora, sa različitim koncentracijama oksona i dozama katalizatora i pri raznim temperaturama. S. Schlichter, M. Dennehy i M. Alvarez su u svom radu [137] prikazali ispitivanje katalitičke aktivacije dva oksidansa. Pored peroksimonosulfata (PMS), ispitivan je i kalijum-persulfat (PS). Za aktivaciju su korišćeni heterogeni katalizatori kobalta i bakra naneti na mezoporozne nosače. Ispitivana je degradacija Orange G azo boje. Dobijeni su bolji rezultati za PMS nego za PS, kao i za katalizatore sa kobaltom u odnosu na bakar. Veći sadržaj kobalta u katalizatorima omogućio je bržu reakciju, a potpuno obezbojavanje u početnim minutima reakcije je postignuto za katalizator sa najvećim sadržajem kobalta. M. Ahmadi i F. Ghanbari [138] su za aktivaciju PMS kao katalizatora koristili kompozit grafitnog filca i magnetita (Fe_3O_4). U ovom kompozitu grafitni filc ima ulogu nosača katalizatora. Ispitana je degradacija boje Acid yellow 36. Ispitivan je uticaj pH vrednosti početnog rastvora, kao i različite koncentracije PMS i mase korišćenog katalizatora. Takođe je razmatran uticaj anjona prisutnih u rastvoru na izluživanje gvožđa sa katalizatora. Dobijeni su najbolji rezultati pri $\text{pH} = 6$. Utvrđeno je da bikarbonatni i fosfatni joni utiču na usporavanje degradacije boje, dok hloridni joni utiču na porast izluživanja. U radu R. Ramachandran i koautora [139] su korišćene metalo-organske mreže nikla koje su bile baza za dobijanje dvostrukih slojevitih hidroksida (engl. layered double hydroxide - LDH) nikla i kobalta. Ovaj materijal se pokazao kao vrlo efikasan u aktivaciji PMS kod degradacije boje Reactive Red-120. Ispitivan je uticaj pH, koncentracije PMS i mase katalizatora. Takođe su identifikovani sulfatni i hidroksilni radikali kao primarni radikali koji

učestvuju u reakciji. U radu Y. H. Zhao i saradnika [140] za aktivaciju PMS je korišćen jezgro-ljuska (core-shell) nanokompozit Co/CoO sa polifenolom kao prekursorom. Sistem je primenjen za uklanjanje boje Orange II. Potpuno uklanjanje ove boje iz vode (koncentracije 50 mg/dm³) ostvareno je pri korišćenju PMS koncentracije 0,2 g/dm³, koncentraciji katalizatora 0,05 g/dm³ i u opsegu početnih pH vrednosti od 4 do 10. Utvrđeno je da se i hidroksilni i sulfatni radikali stvaraju tokom reakcije, ali da sulfatni radikali imaju dominantniju ulogu u degradaciji boje. U jednom od radova [141] prikazana je aktivacija PMS huminskom kiselinom za degradaciju boje metilensko plavo. Huminska kiselina se pokazala kao veoma efikasan aktivator u procesu uklanjanja ove boje. Pri korišćenju koncentraciji kiseline od 1,0 mmol/dm³ uklonjeno je 95 % boje koncentracije 50 mg/dm³. Takođe je ispitan uticaj pH vrednosti i utvrđeno je da je reakcija znatno sporija pri pH = 9 nego pri svim nižim pH vrednostima početnog rastvora, što je objašnjeno većim stepenom samoaktivacije oksona u baznoj sredini.

Pored reakcija degradacije boja u prisustvu oksona, u radu Zhiyong i saradnika urađeno je poređenje dva sistema, standardnog Fentonovog Fe²⁺/H₂O₂ i Co²⁺/okson u degradaciji metil-oranž i kongo-crvene boje [142] i ustanovljeno je da se sistem Co²⁺/okson pokazao kao efikasniji u procesu obezbojavanja ispitivanih azo boja.

Pored svih navedenih radova u kojima se, pored upotrebe oksona, objašnjava i aktivna upotreba Co-oksida prethodno nanetih na određeni čvrsti nosač impregnacijom (najčešće u svojstvu aktivatora oksona), Co-oksidi se koriste i u drugim kombinacijama, kao što je navedeno u radu [143], gde je izvršena fotodegradacija boje Acid green zeolitom kapilarno impregnisanim Co²⁺, u prisustvu H₂O₂.

Na osnovu pregleda literature [125]–[143], uočeno je da u istraživanjima drugih istraživača nije ispitivana katalitička oksidativna degradacija tartrazina u prisustvu oksona aktiviranog kobaltom nanetim na pilarenu glinu. Zbog toga su istraživanja u okviru ovog doktorata bila usmerena ka toj tematici.

2.8. Cilj rada

Katalitička reakcija oksidacije monoazo boje tartrazin u prisustvu oksona aktiviranog pilarenim glinama impregnisanim kobaltom pod različitim uslovima je osnovna reakcija koja je ispitivana u ovoj doktorskoj disertaciji. Cilj ispitivanja je bio da se:

- izvrši pilarenje Kegin jonima smektitom bogatog materijala (monmorijonita) iz nalazišta Vajoming, SAD, polihidroksi katjonom, u cilju dobijanja aluminijumom pilarenih glina kao nosača sa permanentnom poroznošću i razvijenom površinom u oblastima mikropora i mezopora;
- izvrši modifikacija aluminijumom pilarenih glina kobaltom, metodom kapilarne impregnacije, da bi se dobili aktivni katalizatori za aktiviranje oksona;
- izvrši detaljna karakterizacija dobijenih materijala;
- ispita katalitičko dejstvo dobijenog materijala u oksidativnoj razgradnji monoazo boje tartrazin u prisustvu oksona;
- predloži i ispita kinetički model u odabranoj reakciji naprednih oksidacionih procesa;
- ispita uticaj različitih parametara na efikasnost katalizatora u odabranoj reakciji naprednih oksidacionih procesa.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Korišćeni materijali i sinteza katalizatora

U ovoj doktorskoj disertaciji kao polazna sirovina za dobijanje katalizatora korišćena je komercijalna glina sa dominantnom smektitnom fazom (frakcija sa česticama $\leq 74 \mu\text{m}$ – SWy74) nabavljena iz Repozitorijuma glina Društva za minerale glina (engl. The Source Clays Repository - The Clay Minerals Society), poreklom iz nalazišta u Vajomingu, SAD. Svojstva ovog materijala su navedena u Tabeli 7, [144]. Sintetisana su dva katalizatora:

- 1) katalizator za koji je korišćena polazna glina, SWy74 i
- 2) katalizator za koji je korišćena glina dobijena hidroseparacijom polaznog materijala, SWy2.

SWy2 predstavlja glinu koju čini frakcija sa česticama $\leq 2 \mu\text{m}$. Ova frakcija je izdvojena standardnim postupkom hidroseparacije. 20 g SWy74 je preneto u menzuru od 1 dm^3 , dodata je destilovana voda do zapremine od 1 dm^3 uz intenzivno mešanje. Suspenzija je ostavljena da stoji 24 h, nakon čega je gornjih 300 cm^3 suspenzije preneto u kristalizacionu šolju. Menzura je nakon odvajanja gornjeg sloja dopunjena destilovanom vodom do 1 dm^3 i opisani postupak je ponavljan 5 puta. Celokupna prikupljena suspenzija je uparavana do suva na $90 \text{ }^\circ\text{C}$, a zatim sušena na $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Sledeće hemikalije, korišćene u postupku sinteze katalizatora, kao i u katalitičkim testovima, primenjene su bez daljeg prečišćavanja:

- NaCl i NaOH hemijske čistoće 99 %, proizvođača „Moss” Beograd,
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ proizvođača „Kemika” Zagreb,
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ „Centrohem” Beograd,
- okson (Oxone®: $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$, „Sigma-Aldrich”),
- prehrambena azo boja tartrazin proizvođača „Sigma-Aldrich”, hemijske čistoće $\geq 85,0 \%$.

Tabela 7. Sastav i odabrana svojstva polaznog materijala (SWy74) poreklom iz nalazišta Njukastl, okrug Kruk, država Vajoming, SAD [144]

Hemijski sastav (%)	Strukturna formula	Kapacitet katjonske izmene	Specifična površina
SiO ₂ : 62,9 Al ₂ O ₃ : 19,6 TiO ₂ : 0,090 Fe ₂ O ₃ : 3,35 FeO: 0,32 MnO: 0,006 MgO: 3,05 CaO: 1,68 Na ₂ O: 1,53 K ₂ O: 0,53 F: 0,111 P ₂ O ₅ : 0,049 S: 0,05 CO ₂ : 1,33 Gubitak žarenjem: do 550 °C: 1,59; od 550 do 1000 °C: 4,47	$\text{Ca}_{0,12} \text{Na}_{0,32} \text{K}_{0,05}$ $[\text{Al}_{3,01} \text{Fe(III)}_{0,41} \text{Mn}_{0,01}$ $\text{Mg}_{0,54} \text{Ti}_{0,02}]$ $[\text{Si}_{7,98} \text{Al}_{0,02}] \text{O}_{20}(\text{OH})_4$	76,4 meq/100 g, prioritetna izmena katjona Na i Ca	31,82 ± 0,22 m ² /g

Sinteza katalizatora je obuhvatila: natrijumsku izmenu SWy74 i SWy2, pilarenje i impregnaciju dobijenih pilarenih uzoraka kobaltom.

Prvi korak u postupku sintetisanja katalizatora je natrijumska izmena polaznih uzoraka SWy74 i SWy2, prema standardnoj proceduri [145]. Postupak natrijumske izmene obuhvatao je mešanje svakog od polaznih uzoraka sa rastvorom NaCl koncentracije 1 mol/dm³ tokom 24 h, na sobnoj temperaturi. Navedeni postupak je ponavljan 3 puta sa svežim rastvorom NaCl. Višak Cl⁻ jona je uklanjan dijalizom, korišćenjem dejonizovane vode čija je otpornost 12 MΩ. Dijaliza je ponavljana do postizanja negativne reakcije na Cl⁻ jone, što je utvrđivano precipitacionim testom na hloride pomoću rastvora AgNO₃ koncentracije 0,1 mol/dm³. Dobijena pasta je sušena na 110 °C, sprášena u ahatnom avanu i uzorci su označeni kao Na-Wy74 i Na-Wy2 [96], [146].

Nakon natrijumske izmene, svaki od dobijenih uzoraka (Na-Wy74 i Na-Wy2) je podvrgnut procesu pilarenja. Postupak pilarenja sastojao se iz nekoliko faza: priprema suspenzija natrijumski izmenjenih uzoraka u vodi, priprema rastvora za pilarenje, interkalacija, ispiranje, sušenje, žarenje i sprašivanje [147].

Suspenzija natrijumski izmenjenih uzoraka u vodi je pripremljena postepenim dodavanjem 5 g Na-Wy74, odnosno Na-Wy2 u 250 cm³ destilovane vode uz intenzivno mešanje i ostavljena je da se meša tokom noći kako bi se obezbedilo potpuno bubrenje gline. Rastvor za pilarenje je pripremljen ukapavanjem 500 cm³ rastvora NaOH koncentracije 0,2 mol/dm³ u 250 cm³ rastvora Al(NO₃)₃ koncentracije 0,2 mol/dm³ (zagrejanog na 60 °C), kako bi se postigao molarni odnos OH⁻/Al³⁺ = 2,0. Ukapavanje je vršeno pomoću peristaltičke pumpe brzinom od ≈ 2 cm³ u minuti, uz neprekidno mešanje rastvora Al(NO₃)₃. Po završetku ukapavanja nastavljeno je mešanje tokom 3 h na 60 °C, a zatim i na sobnoj temperaturi preko noći.

U sledećoj fazi pilarenja, pomoću koncentrovanog rastvora HNO₃ je pH vrednost pripremljenog rastvora za pilarenje podešena na pH ≈ 3,8. U reakcionim balonima od 2 dm³ je sipana suspenzija glinenog materijala, odnosno gline u destilovanoj vodi i zagrejana na 80 °C korišćenjem vodenog kupatila i uz mešanje pomoću mehaničke mešalice brzinom od 250 obrtaja u minuti. U tu

suspenciju je pomoću peristaltičke pumpe ukapavan rastvor za pilarenje uz konstantno mešanje i grejanje na 80 °C. Brzina ukapavanja je bila $\approx 2 \text{ cm}^3$ u minuti. Odnos Al^{3+} /glina je bio 10 mmol Al^{3+} /g gline. Po završetku ukapavanja, nastavljeno je mešanje finalne suspenzije na 80 °C tokom 3 h, a zatim na 25 °C preko noći.

Nakon pilarenja, sintetisani materijal je podvrgnut višestrukoj dijalizi dejonizovanom vodom do uklanjanja NO_3^- jona. Provera prisustva NO_3^- jona vršena je snimanjem filtrata na UV-Vis spektrofotometru.

Uzorak je zatim osušen preko noći na 110 °C i potom žaren na 300 °C tokom 2 h. Dobijeni materijali su označeni kao AP74 i AP2 [96], [146].

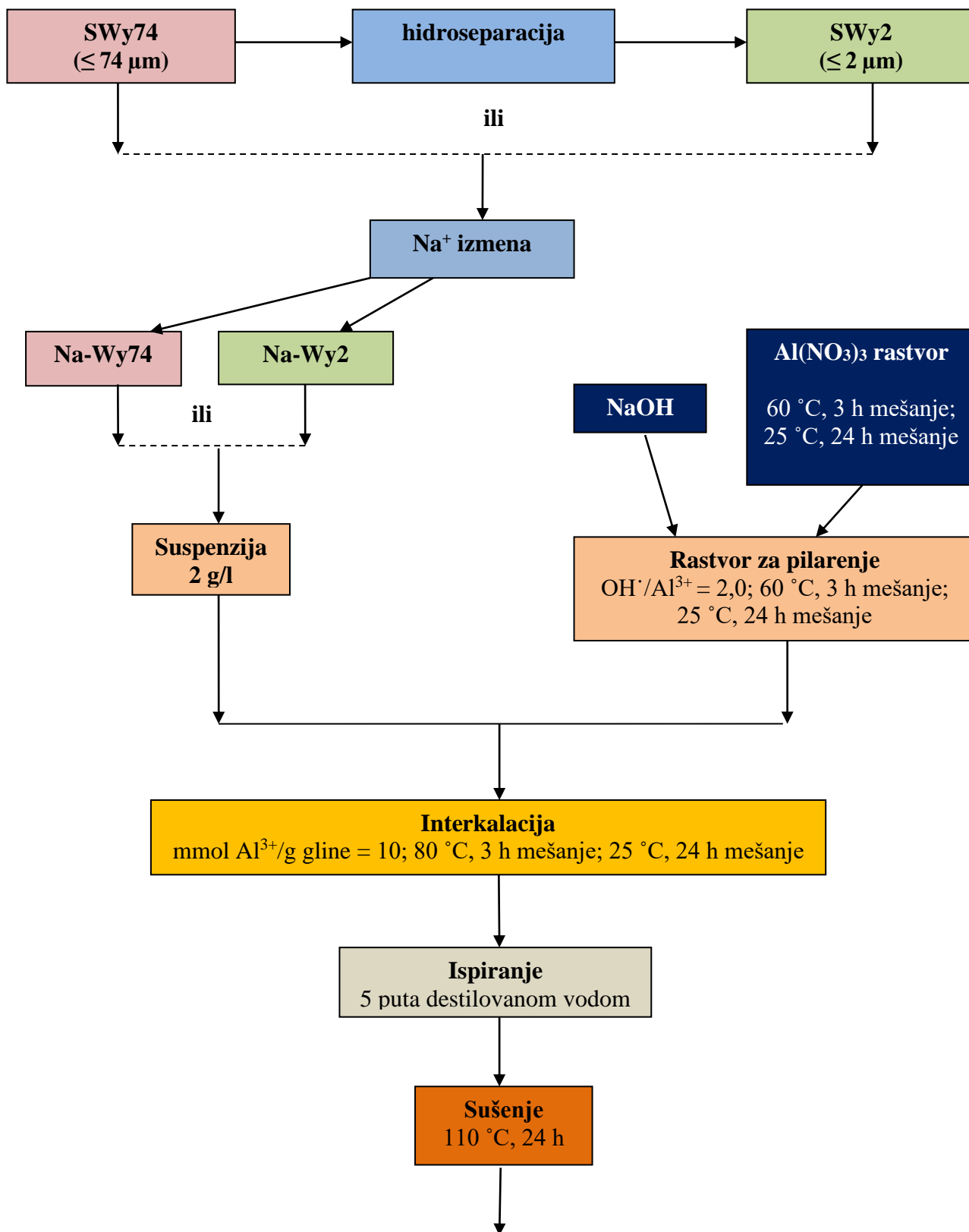
Na Slici 17. prikazana je aparatura za pilarenje koja je korišćena u laboratorijskim uslovima.



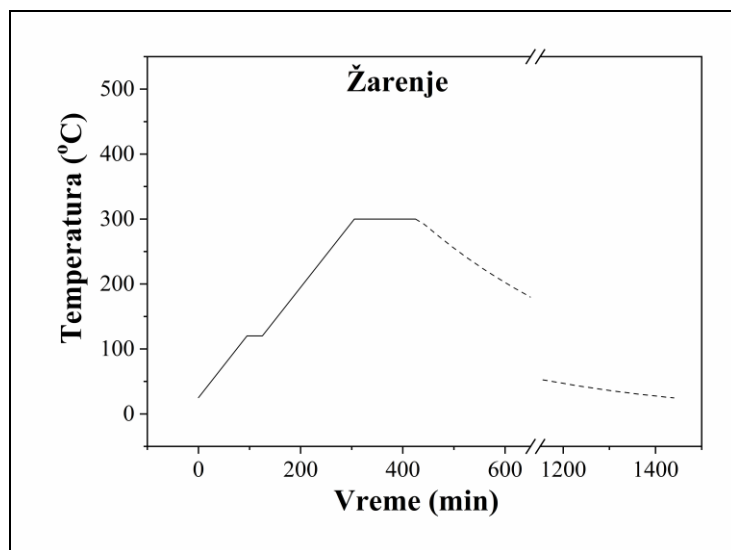
Slika 17. Aparatura koja je korišćena za izvođenje eksperimenta - pilarenja

Dobijeni uzorci AP74 i AP2 su impregnirani kobaltom metodom kapilarne impregnacije [143]. Co-impregnirani pilareni uzorci su pripremljeni nakapavanjem rastvora $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ koncentracije 1 mol/dm^3 na uzorke AP74 i AP2. Impregnirani uzorci su zatim sušeni na 85 °C tokom 2 h, a potom preko noći na 100 °C. Dobijeni materijali su zagrevani od sobne temperature do 450 °C brzinom 2 °C u minuti, žareni na 450 °C u vazduhu tokom 6 h, uz naknadno spontano hlađenje do sobne temperature. Pilareni/impregnirani uzorci su označeni kao CoAP74 i CoAP2. Količina Co^{2+} dodata u postupku impregnacije bila je $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol Co}^{2+}$ po gramu svakog od uzoraka [96], [146].

Proces sinteze katalizatora postupkom pilarenja šematski je prikazan na Slici 18.



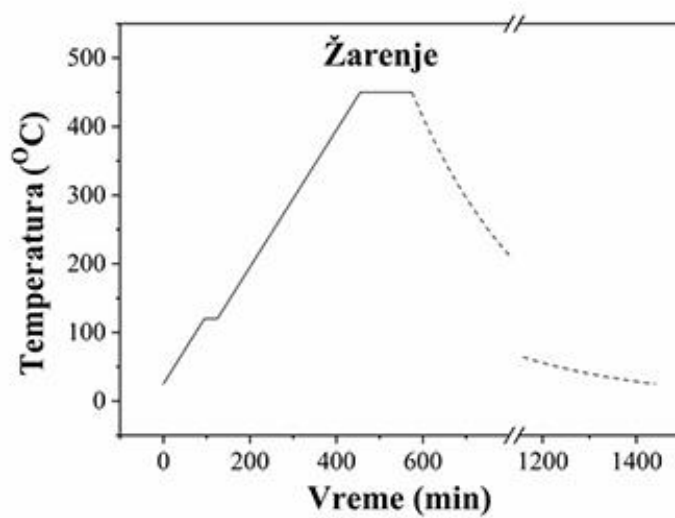
Slika 18. Šematski prikaz sinteze katalizatora postupkom pilarenja i kapilarne impregnacije (I deo)



Pilarena glina

Impregnacija
 $\text{mmol Co}^{2+}/\text{g gline} = 5,8 \cdot 10^{-4}$

Sušenje
 85 °C, 2 h; 100 °C, 24 h



Slika 18. Šematski prikaz sinteze katalizatora postupkom pilarenja i kapilarne impregnacije (II deo)

3.2. Metode karakterizacije uzoraka i praćenja katalitičkog procesa

Karakterizacija uzoraka frakcije $\leq 74 \mu\text{m}$ obuhvatila je manji broj metoda u odnosu na uzorke frakcije $\leq 2\mu\text{m}$, zato što su na uzorcima frakcije $\leq 74 \mu\text{m}$ vršena preliminarna ispitivanja, odnosno optimizacija katalitičkih uslova. Tek nakon optimizacije je pristupljeno, kako detaljnoj karakterizaciji, tako i detaljnijem ispitivanju katalitičkih svojstva katalizatora dobijenog korišćenjem gline prečišćene hidroseparacijom (frakcija $\leq 2 \mu\text{m}$).

Test bubrenja

Prirodno svojstvo monmorijonita je bubrenje. Procesom pilarenja u međulamelarni prostor se ugrađuju stubići-pilari koji fiksiraju razmak između dve lamele i na taj način onemogućavaju proces bubrenja. Standardnim testom za određivanje indeksa bubrenja (ASTM, D5890-19, 2019) može se utvrditi da li je pilarenje uspešno, tj. da li je došlo do smanjenja indeksa bubrenja. Polazni materijal, nakon prosejavanja kroz sito od $74 \mu\text{m}$, sušen je do konstantne mase na $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Od tako pripremljenog uzorka odmereno je 2 g koja su zatim postepeno dodavana u menzuru od 100 cm^3 napunjenu destilovanom vodom. Brzina unošenja je bila približno 0,1 g za 10 minuta. Nakon što je celokupna količina čvrstog materijala uneta u sud, ostavljen je da bubri tokom 24 h. Nakon toga je očitana zapremina koju je nabubreni materijal zauzeo u sudu. Indeks bubrenja predstavlja očitane zapreminu u cm^3 . Test bubrenja je primenjen na oba pilarena materijala AP74 i AP2 kako bi se potvrdila uspešnost pilarenja.

Rendgensko-difrakciona analiza praha (XRPD)

Strukturne karakteristike svih uzoraka određene su metodom rendgensko-difrakcione analize praha (XRPD) korišćenjem uređaja Phillips PW 1710, sa bakarnom antikatodom ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$). Difraktogrami su snimani u opsegu difrakcionih uglova $2\theta = (3-60)^\circ$ za uzorke frakcije $\leq 74 \mu\text{m}$ i $2\theta = (3-70)^\circ$ za uzorke frakcije $\leq 2\mu\text{m}$ i sa korakom $0,02^\circ$ i ukupnom ekspozicijom od 1 s po koraku [96]. Šira oblast kod frakcije $\leq 2\mu\text{m}$ primenjena je kako bi se utvrdilo da li ima dodatnih pikova, koji bi odgovarali nekom od kristalnih oblika oksida kobalta.

Pik koji odgovara refleksiji 001 ravni monmorijonita u kobaltom impregnisanim uzorcima nije bio dovoljno jasno definisan korišćenjem uređaja Phillips PW 1710. Zbog toga su uzorci frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$ dodatno snimani na uređaju veće osetljivosti. Korišćen je Rigaku SmartLab sa bakarnom antikatodom ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), sa silicijumskim nosačem malog šuma i 1D D/teX250 ultra-detektorom u XRF modu i pri brzini od 1° u minuti. Snimanje je vršeno u intervalu $2\theta = (2-25)^\circ$ [146].

Hemijska analiza

Hemijski sastav uzoraka Na-Wy2, AP2 i CoAP2 je određen metodom rendgenske fluorescentne analize (XRF – X-Ray Fluorescence Analysis). Korišćen je ARL™ PERFORM'X sekvencioni fluorescentni spektrometar (Thermo Fisher Scientific). Za kvalitativnu analizu korišćen je softver Thermo Scientific™ OXSAS [148], a softver ARL UniQuant za semi-kvantitativnu analizu podataka [149]. Vлага u ispitivanim uzorcima je određena pomoću elektronske vage za merenje vlage (Kern MLB_N, Kern & Sohn GmbH) i dobijene vrednosti su korišćene kao polazni podaci u UniQuant proračunima [146].

Za proveru oksidacionog stanja kobalta u odabranom katalizatoru primenjena je rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy) korišćenjem VG ESCALAB II elektronskog spektroskopa [146].

Za potvrđivanje uspešnosti ugradnje kobalta, odnosno određivanje njegovog sadržaja kod uzorka CoAP74, korišćena je optičko-emisiona spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES – model iCAP 6500 Duo ICP; Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK sa iTEVA operativnim softverom). Čvrsti uzorak je pre analize podvrgnut mikrotalasnoj digestiji u ETHOS 1, naprednom sistemu za mikrotalasnu digestiju, čime je ostvareno potpuno rastvarenje čvrste faze. Rastvarač su činili 98 % H₂SO₄, 65 % HNO₃ i 50 % HF u odnosu 5:2:1. Odnos čvrste prema tečnoj fazi bio je 25 mg : 2 ml. Rastvaranje je vršeno na 210 °C tokom 20 minuta. Za kalibraciju instrumenta, korišćen je sertifikovani multielementarni standard Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure® (Alfa Aesar GmbH & Co KG, Germany). Za određivanje kobalta korišćena je traka Co (II) na 228.616 nm. Svako merenje je vršeno 3 puta i kao rezultat date su srednje vrednosti ovih merenja [96], [146]. Istom metodom praćeno je i izluživanje Co²⁺ iz katalizatora nakon katalitičke reakcije.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetske-disperzivnim spektrometrom (EDS)

Za ispitivanje morfologije uzoraka Na-Wy₂, AP₂ i CoAP₂, korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (SEM - Scanning Electron Microscopy) JSM-6610LV sa energetske-disperzivnim spektrometrom (EDS - energy-dispersive X-Ray Spectroscopy), sa detektorom X-Max Large Area Analytical Silicon Drift povezanim sa INCA Energy 350 mikroanalitičkim sistemom. Uzorci su pre snimanja prevučeni zlatom pod vakuumom na uređaju Leica EM SCD005 [146].

Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Niskotemperaturna fizisorpcija azota primenjena je za određivanje teksturalnih svojstava polaznih uzoraka i sintetisanih katalizatora obe frakcije gline. Dobijene su adsorpciono-desorpcione izoterme azota na -196 °C, korišćenjem uređaja Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan. Snimanju izoterme prethodilo je degaziranje uzoraka u vakuumu ($p \approx 10^{-1}$ Pa), u trajanju od 20 h, i pri temperaturi od 160 °C. Za analizu dobijenih podataka primenjeni su različiti modeli sadržani u softveru WinADP [96], [146]. Ukupna zapremina pora, $V_{0,98}$ određena je metodom po Gurviču (Gurvitsch) za $p/p_0 = 0,98$ [118], [150], [151]. Specifična površina S_{BET} je izračunata primenom troparametarske BET jednačine (Brunauer, Emmett, Telle), jer su uzorci mikroporozni, pa dvoparametarska jednačina, koja se vezuje za opseg relativnih pritisaka koji odgovaraju mezoporoznoj oblasti, ne daje precizne rezultate. Pored toga, korišćen je t -metod, primenom standardne referentne jednačine Harkinsa i Jure [152]. Raspodela prečnika mezopora po prečnicima pora određena je BJH metodom (Barrett, Joyner, Halenda) [96], [146].

UV/Vis spektrofotometrija

Za praćenje toka katalitičke oksidativne degradacije tartrazina korišćen je UV-Vis spektrofotometar, Thermo Scientific Evolution 220. Spektri su snimani u opsegu talasnih dužina od 200 do 600 nm.

Praćene su promene na pikovima karakterističnim za tartrazin na 426 nm i 257 nm, kao i na pikovima koji tokom reakcije nastaju i nestaju (231 nm, 275 nm i 370 nm) [129]. Za dekonvoluciju pikova korišćen je softver MagicPlot Pro 2.7.2 [96], [146].

Merenje pH

pH vrednost polaznog rastvora i reakcione smeše određena je pH-metrom marke Jenway 3320 [96].

3.3. Katalitički testovi

Sintetisani uzorci CoAP74 i CoAP2 ispitivani su u reakciji katalitičke oksidativne degradacije tartrazina u prisustvu oksona.

Katalitičkim testovima je prethodila provera sintetisanih uzoraka kao adsorbenasa ispitivane boje. Nakon toga ispitana je katalitička aktivnost samog oksona, bez prisustva katalizatora u reakciji degradacije tartrazina. Da bi se potvrdilo da katalitička aktivnost katalizatora potiče od ugrađenog kobalta, izvršena je provera eventualne katalitičke aktivnosti Na-Wy74 i AP74 u ispitivanoj reakciji [96].

Svi katalitički testovi su vršeni u reakcionom sudu od 500 cm³ (Pyrex) povezanim sa termostatom sa cirkulacijom termostatske tečnosti (u ovom slučaju vode) kojom se vrši termostatiranje (Julabo MC 4) i opremljenim mehaničkom mešalicom. Koncentracija tartrazina bila je 50 mg/dm³.

U svim katalitičkim testovima trenutak dodavanja katalizatora reakcionoj smeši tartrazina i oksona je uzet za početni momenat reakcije (nulti minut). U odnosu na taj trenutak, uzimani su alikvoti u unapred određenim vremenskim intervalima. Supernatant je odvajan od čvrste faze (katalizatora) centrifugiranjem brzinom od 17.000 obrtaja u minuti u trajanju od 3 minuta i analiziran UV-Vis spektrofotometrijom [96], [146].

Prva grupa katalitičkih testova sprovedena je na uzorku CoAP74 radi preliminarnih istraživanja, kako bi se odredili optimalni uslovi za odvijanje reakcije katalitičke oksidacije. U optimizacionim testovima koncentracija oksona i masa katalizatora je varirana dok nisu postignuti adekvatni uslovi za praćenje katalitičke efikasnosti navedenog katalizatora. Pored toga, ispitivan je i način dodavanja oksona. Okson je dodavan na tri različita načina: u čvrstom stanju, kao koncentrovan rastvor i kao razblaženi rastvor. Kako su pri primeni razblaženog rastvora oksona dobijeni najbolji rezultati, u svim narednim testovima je korišćen razblaženi rastvor oksona. Ova grupa katalitičkih testova je izvedena bez podešavanja pH na dve temperature: 30 °C i 50 °C [96].

Nakon preliminarnih testova na katalizatoru CoAP74, sprovedena su detaljna ispitivanja korišćenjem katalizatora CoAP2, pri ustanovljenim optimalnim uslovima. Ispitivan je uticaj različitih parametara na efikasnost katalizatora CoAP2 u procesu degradacije tartrazina u prisustvu oksona. Prvo je ispitan uticaj mase katalizatora na 30 °C i 50 °C bez podešavanja pH rastvora. Masa CoAP2 je varirana od 5 mg do 200 mg. Uticaj temperature ispitan je u opsegu temperatura od 30 °C do 70 °C sa 5 mg i sa 100 mg katalizatora, dok je uticaj početnog pH rastvora praćen za vrednosti pH od 2 do 11 na temperaturi 50 °C i sa 5 mg katalizatora.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati karakterizacije

Preliminarna istraživanja katalitičkih svojstava izvršena su na uzorcima dobijenim korišćenjem originalnog glinenog materijala (frakcija $\leq 74 \mu\text{m}$). Nakon optimizacije katalitičkih testova, izvršena je detaljna karakterizacija i ispitivanje katalitičkih svojstava katalizatora dobijenog korišćenjem gline (frakcija $\leq 2 \mu\text{m}$) dobijene postupkom hidroseparacije. Zbog toga je karakterizacija uzoraka frakcije $\leq 74 \mu\text{m}$ obuhvatala manji broj metoda, i to samo onih koje potvrđuju uspešnost postupka pilarenja (test bubrenja, XRPD i N_2 -fizisorpcija) i impregnacije (primena ICP-OES metode, kojoj je prethodila mikrotalasna digestija, u cilju potvrde uspešnosti ugradnje kobalta).

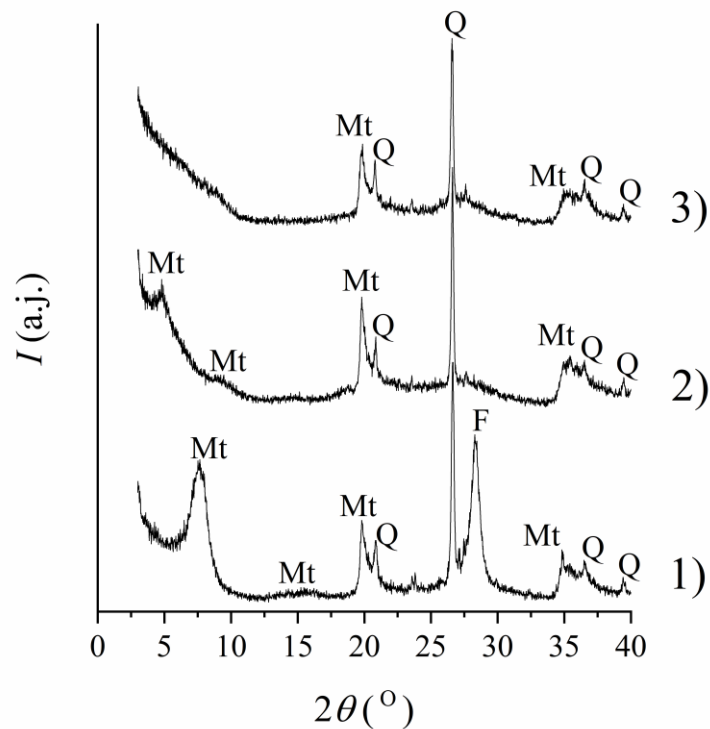
4.1.1. Rendgensko-difrakciona analiza praha (XRPD)

Metodom rendgensko-difrakcione analize praha (XRPD) određen je fazni sastav gline. Na Slici 19. prikazani su difraktogrami uzoraka na bazi polaznog materijala frakcije $\leq 74 \mu\text{m}$, i to za natrijumski izmenjeni uzorak (Na-Wy74), aluminijum pilareni uzorak (AP74) i pilareni uzorak impregnisan kobaltom (CoAP74) [96], dok su na Slici 20. prikazani difraktogrami frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$ [146].

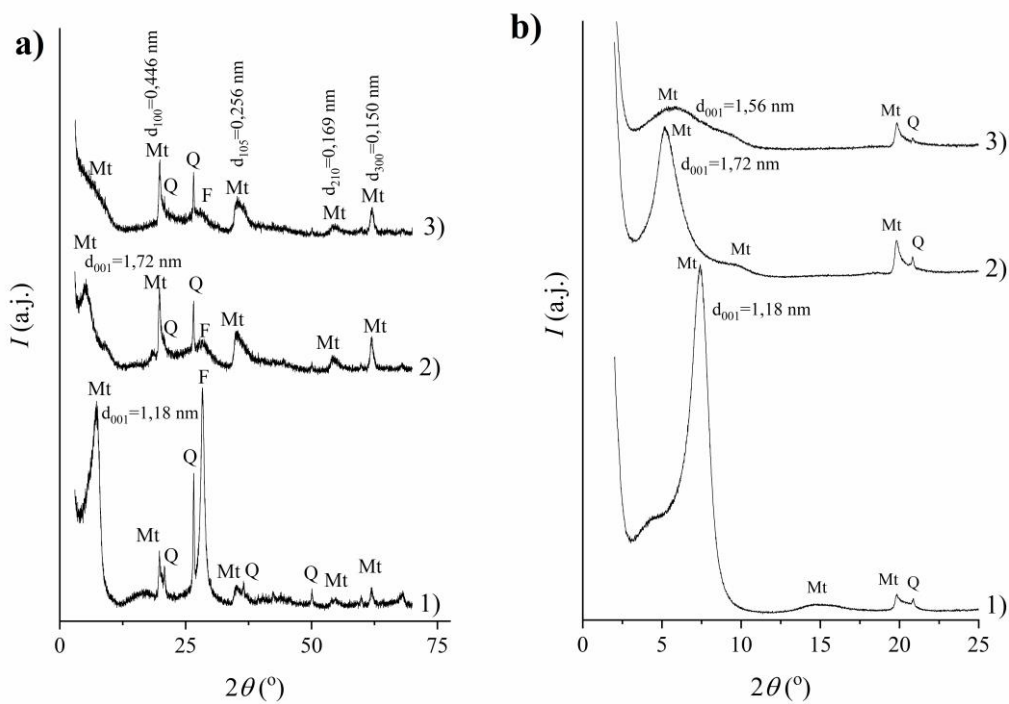
U svakom od uzoraka identifikovani su sledeći minerali: monmorijonit (Mt), kvarc (Q) i feldspat (F) [153]. Procesom hidroseparacije (odvajanja frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$) smanjen je sadržaj pratećih minerala, posebno kvarca, što se jasno vidi upoređivanjem odnosa intenziteta pikova Mt:Q na difraktogramima Na-Wy74 i Na-Wy2.

Na osnovu dobijenih difraktograma zaključeno je da se pri pilarenju i impregnaciji ne menja fazni sastav. Jedino je uočeno da dolazi do promene u međuravanskom rastojanju Mt, što se manifestuje promenom d_{001} vrednosti.

U Tabeli 8. su prikazane promene d_{001} vrednosti za monmorijonit za frakciju $\leq 2 \mu\text{m}$, za koju je urađena detaljnija analiza [96], [146].



Slika 19. XRP difraktogrami uzoraka na bazi polaznog materijala frakcije $\leq 74 \mu\text{m}$: 1) Na-Wy74, 2) AP74 i 3) CoAP74 (Mt – monmorijonit, Q – kvarc, F – feldspat) [96]



Slika 20. XRP difraktogrami uzoraka gline frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$: a) $3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; b) $2^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ snimljeno pri većoj osetljivosti: 1) Na-Wy2, 2) AP2 i 3) CoAP2 (Mt – monmorijonit, Q – kvarc, F – feldspat) [146]

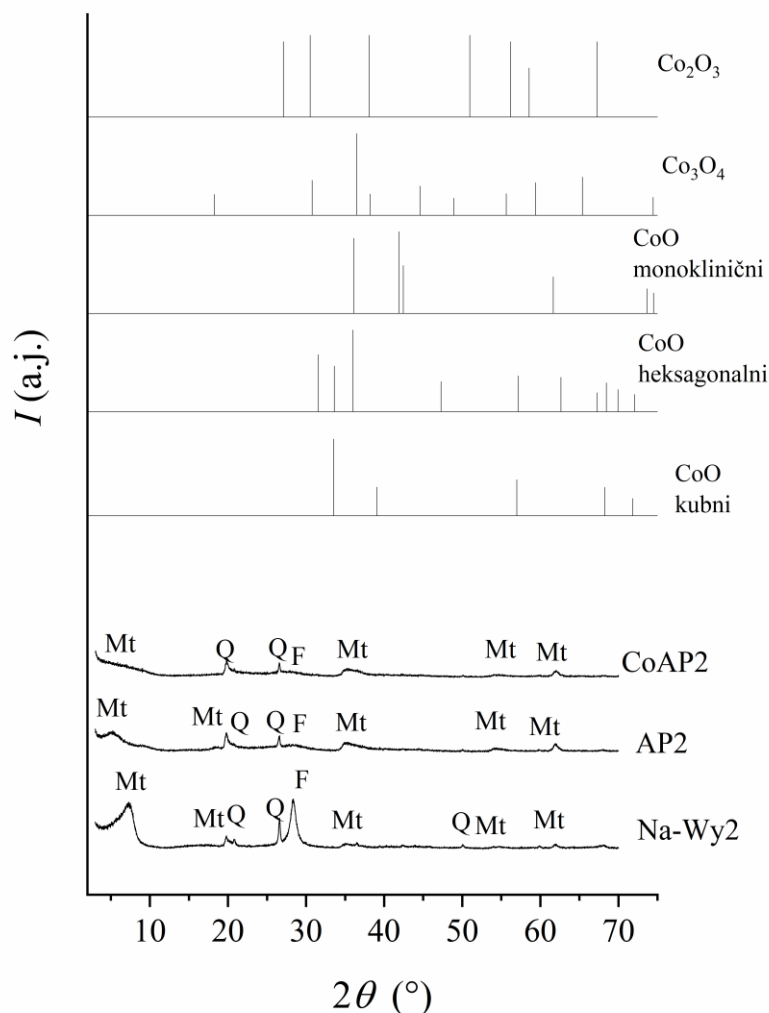
Tabela 8. Dobijene d_{001} vrednosti za monmorijonit [96], [146]

Oznaka uzorka	d_{001} (nm)
Na-Wy2	1,18
AP2	1,72
CoAP2	1,56

Proces pilarenja omogućava ugradnju pilara u međulamelarni prostor, što dovodi do povećanja međuravanskog rastojanja u Mt. Povećanje vrednosti međuravanskog rastojanja u Mt za AP2, potvrđuje uspešnu ugradnju pilara u strukturu monmorijonita. Dobijena vrednost za d_{001} je u skladu sa vrednostima koje su drugi autori [154]–[156] prijavili za aluminijum pilareni monmorijonit. Pored toga što se procesom pilarenja povećalo međuravansko rastojanje, došlo je i do fiksiranja ovog rastojanja, što za posledicu ima gubitak svojstva bubrenja. Test za određivanje indeksa bubrenja (ASTM, D5890-19, 2019) je takođe potvrdio odsustvo sposobnosti bubrenja kod pilarenih uzoraka AP2 i AP74.

Pik koji odgovara refleksiji 001 monmorijonita nije jasno definisan na difraktogramu uzoraka impregnisanih kobaltom – CoAP2 (Slika 20.-a). Ovaj rezultat ukazuje da je došlo do amorfizacije uzoraka koja može biti posledica žarenja na povišenoj temperaturi (450 °C). Da bi se potvrdilo u kojoj meri je narušena kristalna struktura monmorijonita vršena je dodatna XRPD analiza za seriju uzoraka na bazi frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$ na osetljivijem uređaju i sa izmenjenim uslovima snimanja, koji omogućavaju bolje razdvajanje pikova (Slika 20.-b). Na slici se vidi širok pik koji odgovara 001 refleksiji sa maksimumom na $2\theta = 5,67^\circ$, što odgovara $d_{001} = 1,56 \text{ nm}$. Prema literaturnim navodima [157], dobijena manja vrednost d_{001} za CoAP2 u odnosu na AP2 je očekivana i posledica je žarenja na povišenoj temperaturi (450 °C).

Da bi se ukazalo da prisustvo oksida kobalta nije moglo biti potvrđeno XRPD analizom, na Slici 21. dat je uporedni prikaz eksperimentalno dobijenih XRP difraktograma za Na-Wy2, AP2 i CoAP2 sa teorijskim spektrima različitih oksida kobalta [153].



Slika 21. XRP difraktogrami uzoraka frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$: Na-Wy2, AP2 i CoAP2 (Mt–monmorijonit, Q–kvarc, F–feldspat) [58] i teorijski difraktogrami različitih oksida kobalta [153]

Mnogi difrakcioni pikovi oksida kobalta (Co_3O_4 , Co_2O_3 i različitih kristalnih oblika CoO , kao što su heksagonalni, monoklinični i kubni [153]) nalaze u opsegu 2θ od 32° do 39° gde se mogu preklopiti sa pikom koji potiče od (105) ravni monmorijonita. Kako bi se utvrdilo da li ima dodatnih pikova, koji bi odgovarali nekom od kristalnih oblika oksida kobalta, XRPD spektri su snimani do $2\theta = 70^\circ$. Kao što se može videti, ne uočavaju se dodatne refleksije u spektru CoAP2 u odnosu na AP2 koje bi mogle poticati od bilo kog od prikazanih oksida kobalta. Najverovatnije je da prisutna količina kobalta (data u Tabeli 7. kao 3,9 mas.% CoO) nije dovoljna da bi se detektovala XRPD metodom, pogotovo što oksidi mogu biti manjeg stepena kristaličnosti i fino dispergovani [146].

4.1.2. Hemijska analiza

Kao potvrda uspešnosti ugradnje kobalta procesom kapilarne impregnacije, u uzorku CoAP74 je određen sadržaj kobalta metodom ICP-OES. Čvrsti uzorak je pre snimanja podrgrnut mikrotalasnoj digestiji pri uslovima datim u poglavlju 3.2. Primenom ICP-OES tehnike dobijeno je da je sadržaj kobalta u uzorku, izražen kao mas. % CoO, iznosio 3,1 mas. % [96]. Dobijeni sadržaj kobalta nakon impregnacije je nešto niži od 4,3 % CoO, što bi bio sadržaj kobalta izračunat u slučaju hipotetički potpune ugradnje kobalta impregnacijom ($5,8 \cdot 10^{-4}$ mol Co^{2+} na 1 g AP74).

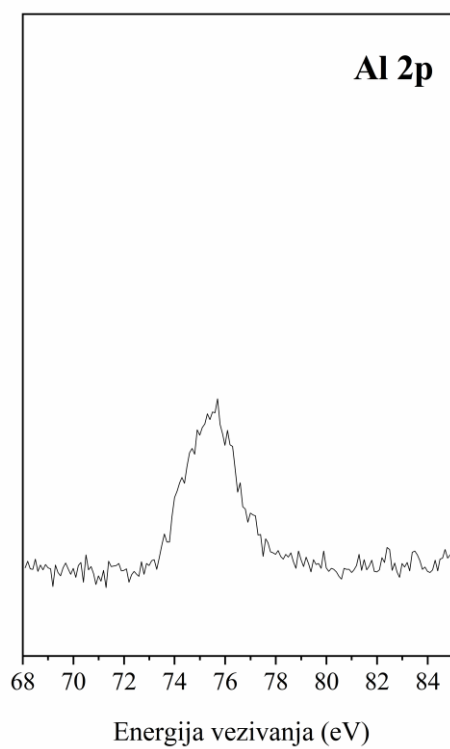
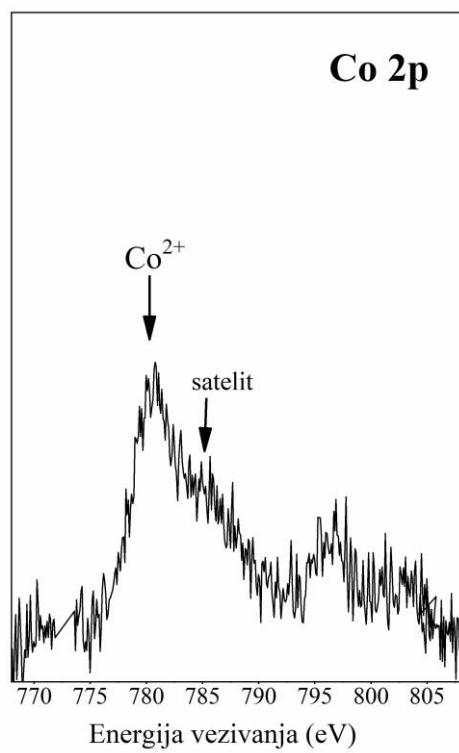
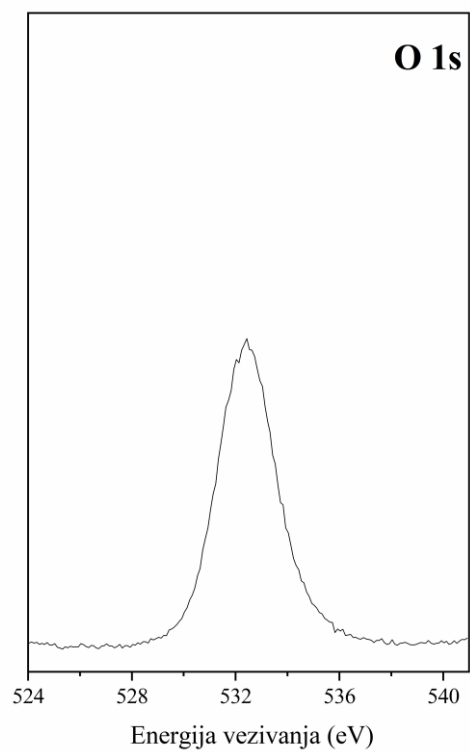
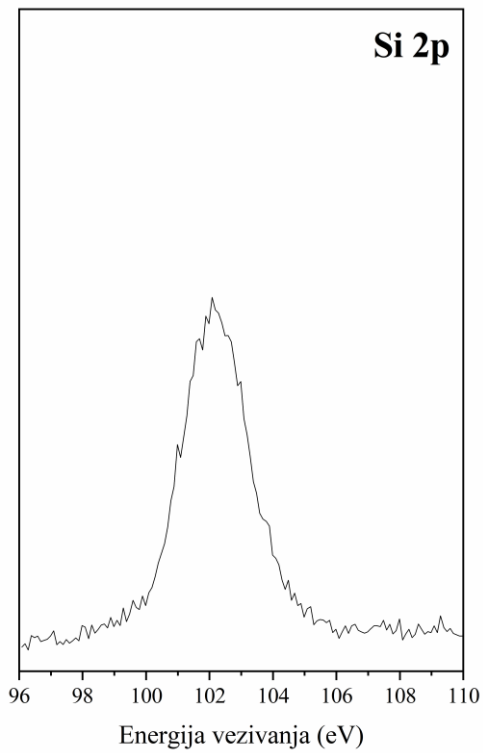
Metodom rendgenske fluorescentne analize (XRF) je određen hemijski sastav uzoraka frakcije gline $\leq 2 \mu\text{m}$. XRF analizi je prethodilo određivanje sadržaja vlage pomoću elektronske vage za merenje vlage. Rezultati hemijske analize uzoraka Na-Wy2, AP2 i CoAP2 dati su u Tabeli 9. [146].

Tabela 9. Hemijski sastav uzoraka frakcije gline $\leq 2 \mu\text{m}$ [146]

Uzorak	Sadržaj oksida (maseni %)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CoO	H ₂ O
Na-Wy2	58,0 ± 3,3	21,6 ± 1,8	4,0 ± 0,8	3,6 ± 1,0	2,6 ± 1,3	< 0,01	9,12 ± 0,07
AP2	53,0 ± 2,5	28,0 ± 1,5	3,6 ± 0,3	3,5 ± 0,7	< 0,01	< 0,01	7,88 ± 0,05
CoAP2	57,0 ± 3,1	25,2 ± 2,5	3,1 ± 0,1	2,3 ± 0,3	< 0,01	3,9 ± 0,3	5,56 ± 0,04

U Tabeli 9. navedeni su samo oksidi katjona čiji je sadržaj veći od 1,0 mas. %, kao i izmereni sadržaj vlage u uzorcima. Kao što je i očekivano, pilarenje aluminijumom dovelo je do povećanja sadržaja Al₂O₃ u analiziranom AP2 u poređenju sa Na-Wy2. S druge strane, Na⁺ u međulamelarnom prostoru zamenjen je aluminijumom koji je sadržan u ugrađenim pilarima, zbog čega je sadržaj Na₂O znatno smanjen u pilarenim uzorcima. Hidratacija uzoraka rasla je prema sledećem redosledu: Na-Wy2 > AP2 > CoAP2. Prisustvo kobalta je potvrđeno samo u pilarenoj glini impregnisanom kobaltnim jonima, CoAP2. Sadržaj kobalta izražen kao CoO iznosio je 3,9 mas. % [146].

Prisustvo kobalta u CoAP2 je potvrđeno pomoću rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS). Ovom analitičkom metodom ispituju se elementarne strukture i hemijska stanja na površinskim slojevima uzoraka. Opseg elemenata koji su ispitani putem XPS-a je bio namenski ograničen na glavne konstituente pilarene gline i na kobalt. Rezultati su normalizovani na izabrane elemente. Rezultati XPS-a su potvrdili prisustvo Co^{2+} u ispitanoj uzorku i prikazani su u Tabeli 10, a na Slici 22. prikazani su karakteristični delovi XPS spektra uzorka CoAP2 [146]. Dobijeni veći sadržaj kobalta u odnosu na rezultate dobijene pomoću XRF-a je posledica normalizacije dobijenih vrednosti na izabrane elemente. Takođe XPS metoda se koristi za karakterizaciju površine i ne pokazuje sadržaj po dubini uzorka.



Slika 22. Karakteristični delovi XPS spektra uzorka CoAP2 [146]

Tabela 10. Rezultati XPS analize [146]

CoAP2	Masa elementa (glavne vrednosti i standardna devijacija) (%)				
	XPS	O	Si	Al	Co
		54,9 ± 1,3	24,7 ± 0,9	14,8 ± 1,1	5,6 ± 1,4
	(O 1s)	(Si 2p)	(Al 2p)	(Co 2p3/2)	

Korišćenjem XPS moguće je utvrditi valentno stanje kobalta, da li je u pitanju dvovalentni ili trovalentni kobalt ili je u pitanju mešani oksid kao što je Co_3O_4 . Pik od $\text{Co}2p_{3/2}$ i za Co_3O_4 i CoO nalazi se na 779,7 eV, tako da prisustvo satelita u blizini pika koji potiče od kobalta na ~786 eV ukazuje na to da se kobalt nalazi u dvovalentnom stanju u posmatranom uzorku [158].

4.1.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetska-disperzivnim spektrometrom (EDS)

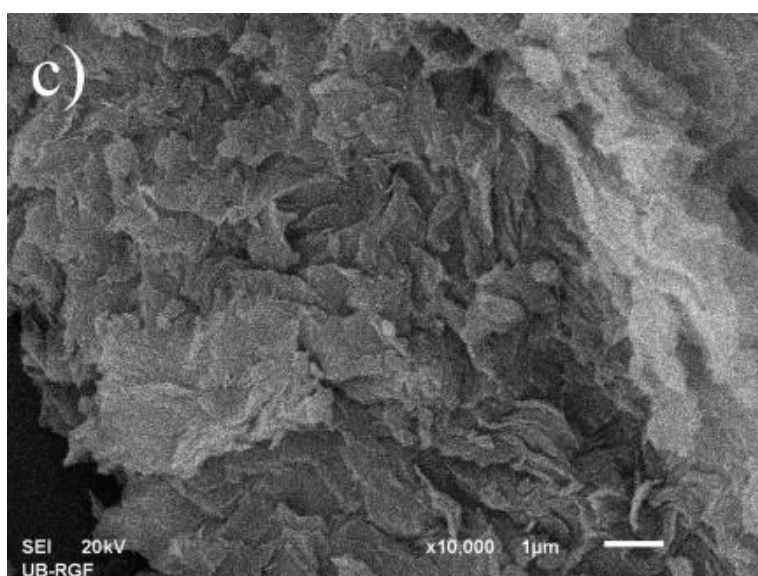
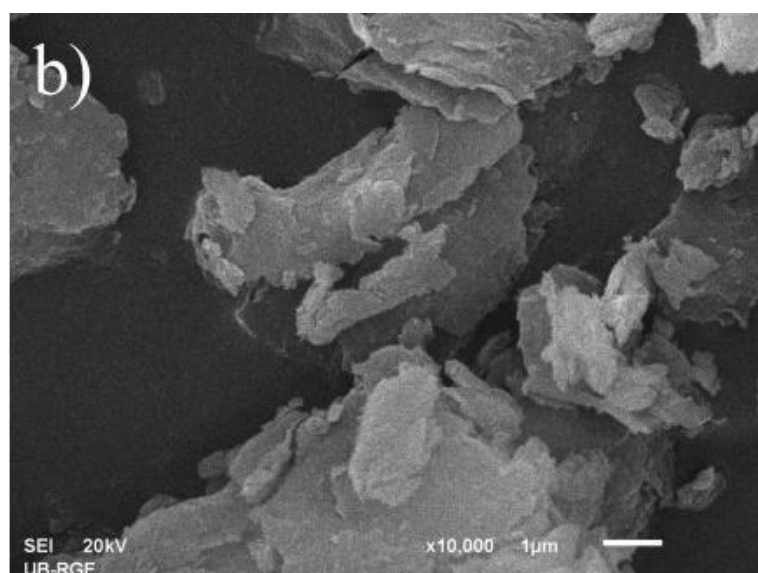
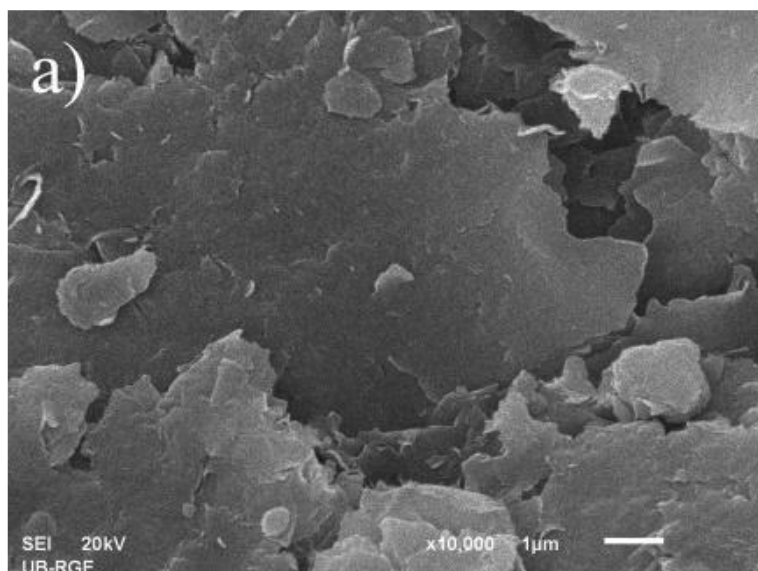
Za ispitivanje morfologije uzoraka frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$ korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (SEM) sa energetska-disperzivnim spektrometrom (EDS). Izabrane SEM mikrofotografije Na-Wy2, AP2 i CoAP2 snimljene pod istim uvećanjem (10.000 puta) date su na Slici 23. (a-c).

Svi uzorci pokazuju slojevitou strukturu tipičnu za monmorijonit, kao dominantni mineral. Ovakva morfologija je ostala nepromenjena i nakon izvedenih modifikacija. Primećeno je samo smanjenje veličine agregata usled modifikacije, što je u skladu sa literaturnim podacima [159]. Step en aglomeracije je opadao sledećim redosledom: Na-Wy2 > AP2 > CoAP2. EDS analiza hemijskog sastava je imala za cilj potvrđivanje rezultata dobijenih pomoću XRF analize (poglavlje 4.1.2.). Rezultati dobijeni primenom obe metode bili su u dobroj saglasnosti. Maseni procenti detektovanih elemenata dati su u Tabeli 11.

Tabela 11. Rezultati EDS analize [146]

Uzorak	Maseni udeo elementa (%) (osnovne vrednosti i standardna devijacija)						
	EDS	O	Si	Al	Fe	Mg	Co
AP2		58,4 ± 1,9	24,6 ± 1,2	13,5 ± 0,4	2,4 ± 0,3	1,1 ± 0,1	–
CoAP2		56,7 ± 5,7	24,3 ± 2,9	13,3 ± 1,1	2,2 ± 0,4	1,3 ± 0,1	2,2 ± 1,4

I ovde se uočava odstupanje u odnosu na vrednosti dobijene pomoću XRF metode. Bitno je naglasiti da se ovom metodom dobijaju maseni udeli po elementima i to na odabranim tačkastim delovima uzorka, a XRF metodom je dobijen maseni udeo računat na okside. Kada se maseni udeo od 3,9 % CoO svede na kobalt, dobija se vrednost 3,1 mas. %, što je bliže vrednosti dobijenoj ovom metodom.

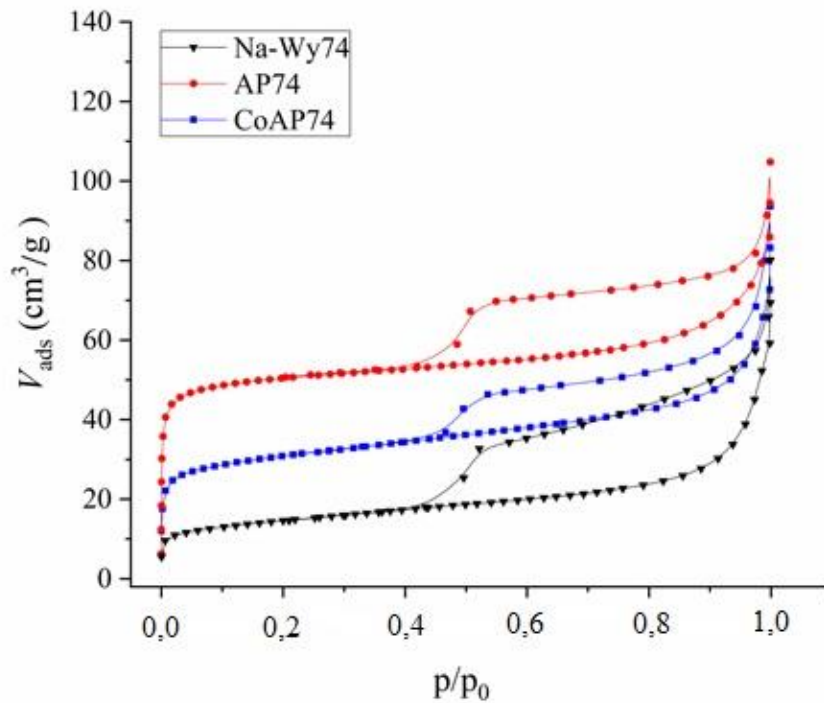


Slika 23. SEM mikrofotografije: a) Na-Wy₂, b) AP₂ i c) CoAP₂ [146]

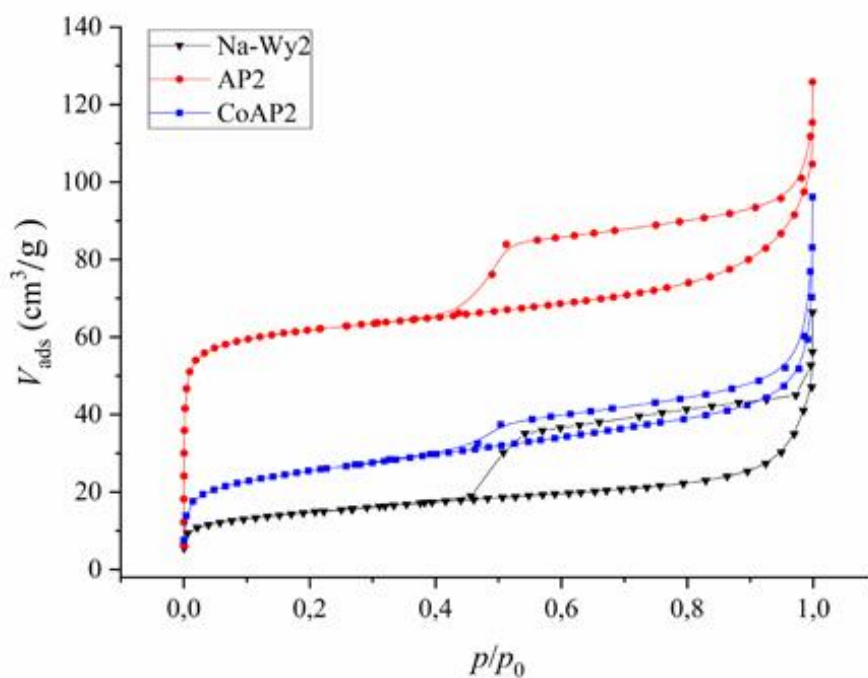
4.1.4. Niskotemperaturna fizisorpcija azota

Za određivanje teksturalnih svojstava natrijumski izmenjenih glina, aluminijum pilarenih glina i sintetisanih katalizatora za obe ispitivane frakcije glinenog materijala, primenjena je niskotemperaturna fizisorpcija azota na $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Adsorpciono–desorpcione izoterme azota za ispitivane uzorke frakcije $\leq 74\text{ }\mu\text{m}$ su date na Slici 24, dok su za uzorke frakcije $\leq 2\text{ }\mu\text{m}$ date na Slici 25.



Slika 24. Adsorpciono–desorpcione izoterme azota za uzorke frakcije $\leq 74\text{ }\mu\text{m}$ [96]



Slika 25. Adsorpciono–desorpcione izoterme azota za uzorke frakcije $\leq 2\text{ }\mu\text{m}$ [146]

Sa Slika 24. i 25. može se uočiti da su za sve ispitivane uzorke obe frakcije dobijene izoterme koje su reverzibilne pri nižim ravnotežnim pritiscima. Ove izoterme prema IUPAC nomenklaturi [14], [118], spadaju u izoterme tipa II, koje su karakteristične za materijale koji uključuju čestice ili agregate čestica pločastog oblika koje formiraju pore tipa proreza [29], [120]. Pri višim ravnotežnim pritiscima od $p/p_0 = 0,4$, dolazi do pojave histerezisne petlje H3 tipa. Ovaj tip histerezisa ukazuje na pojavu višeslojne adsorpcije azota i kapilarne kondenzacije u mezoporama monmorijonita [29], [120]. Kod svih uzoraka uočena je pojava prevojne tačke na adsorpcionoj izotermi na $p/p_0 \approx 0,2$. Ovo ukazuje da se ne preklapaju monoslojna i višeslojna adsorpcija [96], odnosno, da do početka popunjavanja drugog adsorpcionog sloja dolazi tek po završetku adsorpcije u monosloju [13].

Kod pilarenih uzoraka AP2 i AP74 na izotermama se uočava značajan porast količine adsorbovanog azota na pritiscima u oblasti mikropora, što je dokaz uspešnog pilarenja [145]. S druge strane, kod impregnisanih uzoraka CoAP74 i CoAP2 zapremina mikropora, iako veća nego kod natrijumski izmenjenih glina, ipak je manja u odnosu na pilarene gline pre impregnacije. Ova pojava ukazuje na to da je deo ugrađenog oksida kobalta uticao na međulamelarni prostor AP2 i AP74. Pad histerezisa kod impregnisanih uzoraka u odnosu na pilarene gline pre impregnacije ukazuje na to da su oksidi kobalta takođe prisutni i u mezoporama, što dovodi do smanjenja kapilarne kondenzacije. Može se zaključiti da je faza koja sadrži kobalt ugrađena i u mikropore i u mezopore, tj. u međulamelarni i u međučestični prostor pilarenog materijala [146]. Ova pojava je izraženija kod AP2 i CoAP2 uzoraka nego kod AP74 i CoAP74.

Detaljne informacije o teksturalnim svojstvima ispitivanih uzoraka date su u Tabeli 12. Korišćenjem odgovarajućih modela izračunati su karakteristični parametri. Određena je ukupna zapremina pora, $V_{0,98}$ Gurvičovom (Gurvitch) metodom, specifična površina, S_{BET} primenom troparametarske BET (Brunauer, Emmett, Teller) jednačine, zapremina i površina mezopora t -metodom, V_t i S_t , Lipens (Lippens) i De Bor (De Boer) metoda, koristeći standardnu izotermu Harkinsa i Jure i specifična zapremina mikropora, S_{micr} .

Tabela 12. Odabrana teksturalna svojstva ispitivanih uzoraka [96], [146]

Uzorak	Teksturalna svojstva				
	S_{BET} (m^2/g)	$V_{0,98}$ (cm^3/g)	S_t (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	$S_{micr}=S_{BET}-S_t$ (m^2/g)
Na-Wy74	51	0,076	19	0,019	32
AP74	212	0,121	28	0,065	184
CoAP74	128	0,095	16	0,050	112
Na-Wy2	53	0,061	29	0,010	24
AP2	265	0,147	39	0,078	226
CoAP2	95	0,082	49	0,018	46

$V_{0,98}$ – ukupna zapremina pora; S_{BET} – specifična površina (troparametarska BET jednačina);
 V_t i S_t – zapremina i površina mezopora određene t -metodom, S_{micr} – specifična zapremina mikropora ($S_{BET} - S_t$) [118], [150], [151], [160]

Iz tabele se uočava povećanje ukupne zapremine pora, $V_{0,98}$, i za pilarene (AP2, AP74) i pilarene/impregnirane uzorke (CoAP2, CoAP74), u poređenju sa natrijumski izmenjenim glinama (Na-Wy2, Na-Wy74). Povećanje $V_{0,98}$ je izraženije u slučaju AP74 i AP2. Na teksturalne parametre mezopora su različito uticali pilarenje i kombinacija pilarenja i impregnacije. Pilarenje je dovelo do povećanja specifične površine mezopora. S druge strane, impregnacija je rezultirala padom teksturalnih osobina mezopora. Isti efekat je i kod specifične površine mikropora. Očigledno je da je pilarenje dovelo do pojave razvijenije mezo i mikroporoznosti, a kasnija impregnacija je dovela do popunjavanja i mezopora i mikropora. Ova pojava se može smatrati dokazom o ugrađivanju Co oksida u pore AP2 i AP74.

Poredeći rezultate teksturalne analize dobijene za frakciju $\leq 2 \mu\text{m}$ i frakciju $\leq 74 \mu\text{m}$ [96], [146], može se primetiti da:

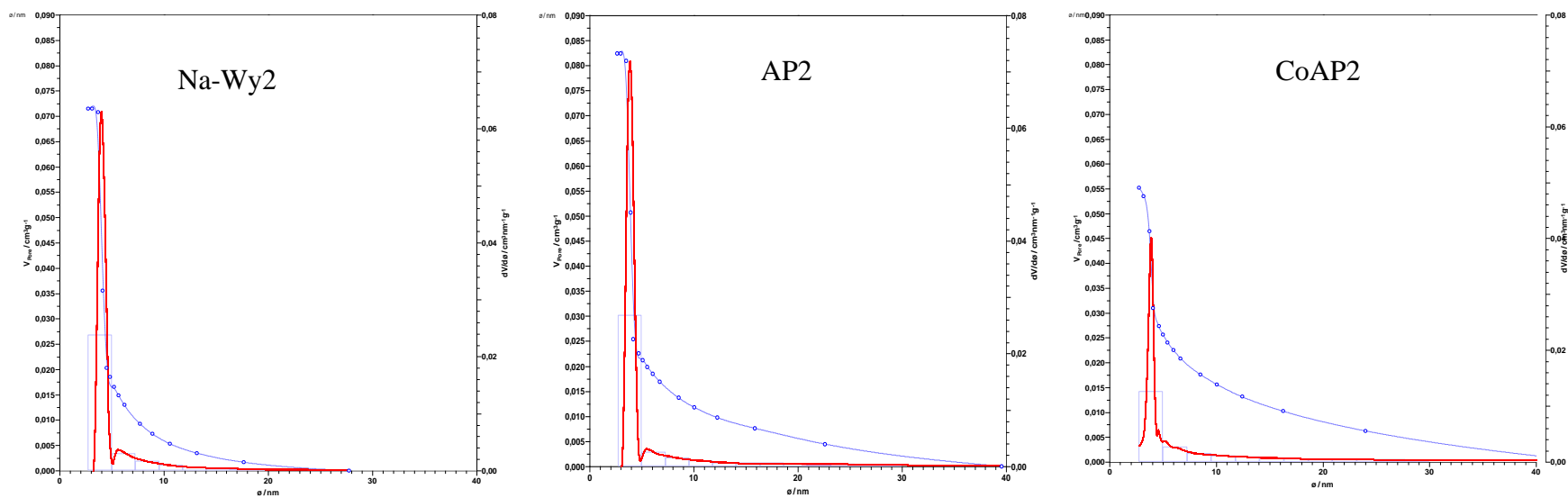
- svi trendovi uočeni za uzorke frakcije $\leq 74 \mu\text{m}$ su uočeni i za uzorke frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$. $V_{0,98}$, S_{BET} , V_t i S_{micr} su rasli istim redosledom: Na-Wy < CoAP < AP;
- specifična površina je bila razvijenija za uzorke Na-Wy2 i AP2 u odnosu na uzorke Na-Wy74 i AP74. Ovakvo ponašanje je i očekivano s obzirom na to da je hidroseparacija dovela do porasta sadržaja monmorijonita i smanjenja sadržaja pratećih minerala (kvarca i feldspata) koji imaju manje razvijenu specifičnu površinu od monmorijonita.
- Poredeći teksturalna svojstva CoAP2 i CoAP74 uočava se da su vrednosti S_{BET} ; $V_{0,98}$; V_t i S_{micr} manje za CoAP2. Dobijeni rezultati mogu se objasniti činjenicom da je popunjavanje mikropora kobalt-oksikom kod AP2 izraženije nego kod AP74.

Detaljna teksturalna analiza urađena je za uzorke frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$. Iz Tabele 12. se uočava da je za CoAP2 zapremina mezopora snižena, dok je specifična površina mezopora u maloj meri povećana u poređenju sa AP2. Ova pojava ukazuje na to da je došlo do smanjenja veličine prečnika mezopora. Da bi se ova tvrdnja dokazala, ispitivana je raspodela prečnika mezopora, primenom Baret, Džojner, Halenda (Barrett, Joyner, Hallenda–BJH) metode [118].

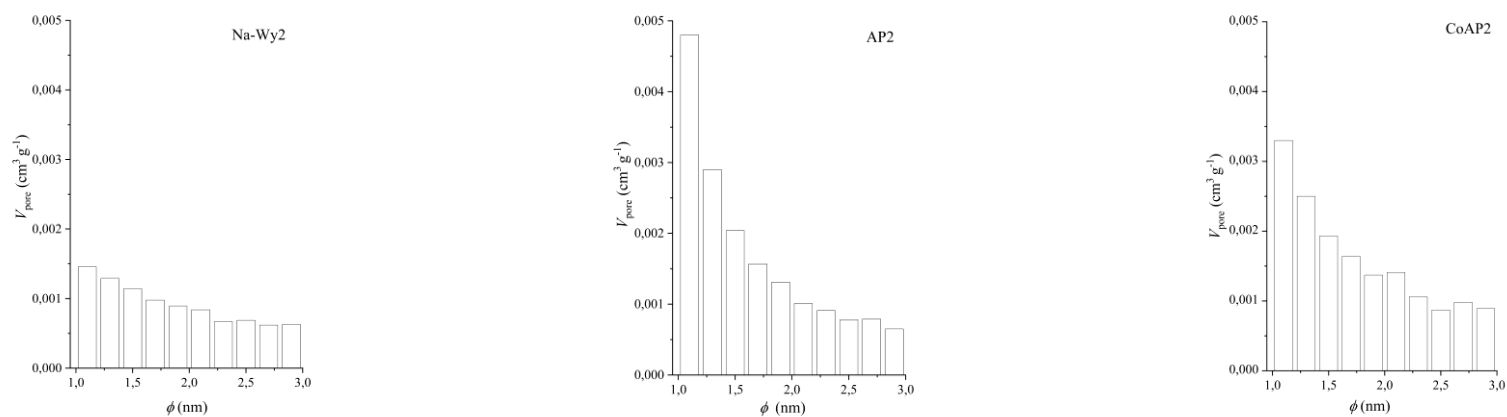
Dobijene su sledeće vrednosti zapremine mezopora primenom ove metode: $0,072 \text{ cm}^3/\text{g}$; $0,082 \text{ cm}^3/\text{g}$ i $0,055 \text{ cm}^3/\text{g}$ za Na-Wy2, AP2 i CoAP2, redom. Na Slici 26. su prikazani dijagrami raspodele.

Uočava se da je pilarenje dovelo do razvoja mezopora sa manjim prečnikom i pojave novih mezopora u širokom opsegu veličina. Nakon impregnacije kobaltom, najzastupljeniji prečnik mezopora, d_{max} ostao je nepromenjen, dok su se zapremina i specifična površina pora prečnika od oko $4,0 \text{ nm}$ smanjile na otprilike polovinu vrednosti u odnosu na AP2. Na osnovu toga se može zaključiti da se prilikom impregnacije javlja popunjavanje pora kod AP2. Ovaj zaključak je u skladu sa diskusijom vezanom za fizisorpcione izoterme i ukazuje na to da se verovatno prvo popunjavaju mezopore većeg prečnika, ili čak makropore [146].

Krive raspodele prečnika mikropora dobijene metodom Horvat-Kavazo (Horvath-Kawazoe), pri ravnotežnom pritisaku $p/p_0 = 0,35$, date su na Slici 27. [161]. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da pilarenje dovodi do razvijanja mikropora. Nakon impregnacije kobaltom raspodela prečnika mikropora ostaje slična, dok površina mikropora značajno opada, ali i dalje ostaje veća nego kod Na-Wy2. Na osnovu toga se zaključuje da se i mikropore ispunjavaju fazom koja sadrži kobalt-oksid [146]. Pored popunjavanja mikropora dolazi i do nastanka novih mikropora na račun većih mikropora i možda čak i najmanjih mezopora.



Slika 26. Integralne i diferencijalne krive raspodele zapremine mezopora pora po prečnicima pora za ispitivane uzorke dobijene primenom BJC metode; za proračune je korišćena desorpciona izoterma za p/p_0 od 0,3 do 0,96. Za poređenje je korišćena standardna Harkins Jura metoda (ASTM Standard: D 4641-87) [146]



Slika 27. Krive raspodele prečnika mikropora metodom Horvat-Kawazo, pri ravnotežnom pritisku p/p_0 u intervalu od 0 do 0,35 [146]

Zaključak koji proizilazi iz prikazanih rezultata karakterizacije je da je kobalt uspešno ugrađen u aluminijumom pilarene gline. Pored toga, ugradnja kobalta nije bila samo po površini, već po celoj zapremini materijala, konkretno u međulamelarnom i međučestičnom prostoru. Ugrađene oksidne forme verovatno nisu bile dominantno u kristalnom obliku i/ili njihova količina nije bila dovoljna da bi se detektovale pomoću XRPD.

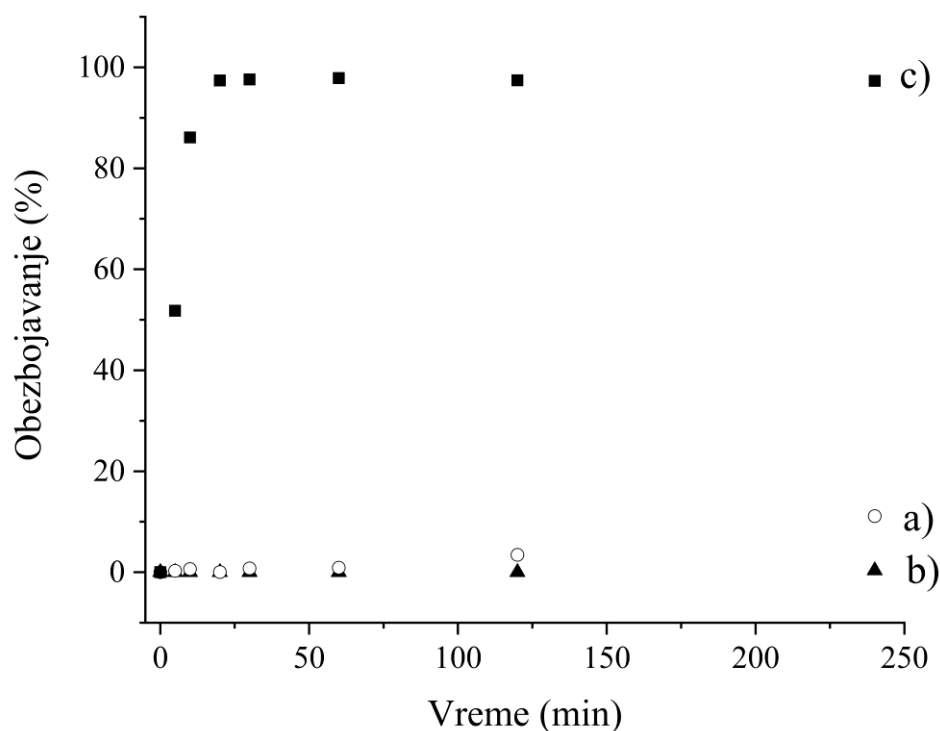
4.2. Rezultati katalitičkih testova

4.2.1. Preliminarna ispitivanja

Pre ispitivanja sintetisanih materijala kao katalizatora, bilo je neophodno proveriti da li se oni ponašaju kao adsorbensi za tartrazin, kako bi se moglo proceniti koliki je doprinos katalitičke degradacije u odnosu na adsorpciju na datom materijalu. Adsorcioni test je urađen na uzorku CoAP74 bez prisustva oksona. Test je urađen na isti način kao i katalitički testovi, u reakcionom sudu od 500 cm³ povezanim sa termostatom i opremljenim mehaničkom mešalicom. Koncentracija tartrazina bila je 50 mg/dm³. Korišćeno je 100 mg katalizatora. Vreme praćenja reakcije je bilo 240 minuta, na temperaturi 50 °C. Količina adsorbovane boje na CoAP74 je bila zanemarljiva nakon 240 minuta. Obezbojenje rastvora je bilo manje od 0,1 %.

Na katalizatoru CoAP74 vršena su sva preliminarna ispitivanja i optimizacija uslova katalitičke degradacije tartrazina. Praćeno je obezbojavanje rastvora tartrazina na talasnoj dužini od 426 nm, na UV-Vis spektru. Ovaj pik se pripisuje $n-\pi^*$ prelazu u N=N, C=N i C=O hromofornim grupama [93]. S obzirom na mogućnost samorazlaganja oksona, bilo je potrebno proveriti da li se reakcija odigrava i u kom obimu u odsustvu katalizatora. Zbog toga je urađen test u sistemu koji je sadržao samo okson u rastvoru tartrazina. Takođe je urađen i test sa natrijumski izmenjenom glinom (Na-Wy74) koja je korišćena u sintezi katalizatora CoAP74. Oba testa urađena su pri istim eksperimentalnim uslovima kao i test u prisustvu CoAP74 (200 cm³ 50 mg/dm³ rastvora tartrazina, 1 cm³ rastvora oksona (40 mg oksona; 0,131 mmol), 50 °C, 240 minuta). Korišćeno je 0,1 g materijala. Izvršeno je poređenje ova tri sistema praćenjem obezbojavanja tartrazina na talasnoj dužini od 426 nm. Cilj je bio da se utvrdi u kojoj meri je ovaj proces efikasniji u prisustvu katalizatora sa kobaltom.

Poređenje efikasnosti sistema sa oksonom bez katalizatora, sistema sa Na-Wy74 i sistema sa CoAP74 u procesu obezbojavanja tartrazina tokom vremena prikazano je na Slici 28.

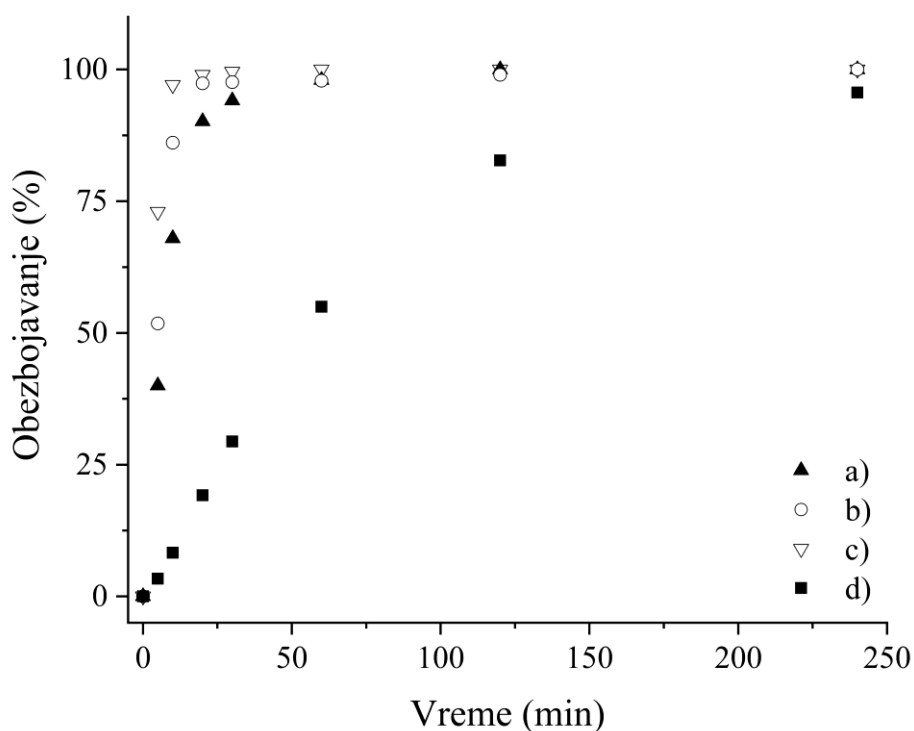


Slika 28. Obezbojavanje rastvora tartrazina ($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{max} = 426 \text{ nm}$): a) okson, bez katalizatora, b) Na-Wy74 i c) CoAP74 [96]

Obezbojavanje tartrazina u prisustvu CoAP74 bilo je gotovo potpuno već nakon 30 minuta pri ispitanim uslovima. S druge strane, u reakcionom sistemu bez katalizatora, obezbojavanje je bilo veoma sporo i posle 4 h je iznosilo samo 11 %. Pojava reakcije i u odsustvu katalizatora je očekivana s obzirom na činjenicu da okson podleže i samorazlaganju [102], pri čemu nastaju vrste koje takođe imaju oksidativna svojstva. S druge strane, samorazlaganje je veoma sporo i to je u skladu sa dobijenom niskom vrednošću stepena obezbojavanja tokom ispitivanog vremena. To je i osnovni razlog potrebe za katalizatorom koji bi značajno ubrzao dati proces. U slučaju kad je kao katalizator korišćen Na-Wy74, obezbojavanje rastvora tartrazina je bilo zanemarljivo. Ovo ukazuje na to da se Na-Wy74 ne može koristiti kao katalizator u ovakvom sistemu. Manje obezbojavanje u odnosu na sistem bez katalizatora može se objasniti pretpostavkom da je na Na-Wy74 došlo do adsorpcije oksona u izvesnoj meri, zbog čega je smanjeno obezbojavanje tartrazina. Na ovaj način potvrđena je katalitička uloga kobalta u procesu oksidativne degradacije tartrazina sa oksonom [96].

4.2.2. Uticaj odnosa okson/katalizator

Na Slici 29. prikazan je uticaj različitih odnosa okson/katalizator na obezbojavanje rastvora tartrazina posmatrano praćenjem pika na 426 nm.



Slika 29. Obezbojavanje rastvora tartrazina ($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{max} = 426 \text{ nm}$) za različite odnose oksona i katalizatora: a) 0,65 mmol, b) 1,30 mmol, c) 10,00 mmol i d) 26,00 mmol oksona na 1 g katalizatora CoAP74 [96]

U Tabeli 13. su prikazane pH vrednosti rastvora na kraju reakcije i koncentracije izluženih Co^{2+} jona, za svaki od ispitanih odnosa okson/katalizator i pri uslovima reakcije prikazanim u opisu Slike 29. (a–d).

Tabela 13. pH vrednosti i koncentracija Co^{2+} jona u rastvoru na kraju reakcije, za različite odnose oksona i katalizatora [96]

Reakcioni uslovi	Količina katalizatora (g/dm^3)	n_{okson} (mmol)	mmol oksona na 1 g katalizatora	pH	Co^{2+} izluživanje (mg/dm^3)
a	0,500	0,065	0,65	3,5	0,210
b	0,500	0,130	1,30	3,4	0,316
c	0,500	1,000	10,00	2,3	0,475
d	0,025	0,130	26,00	3,5	0,017

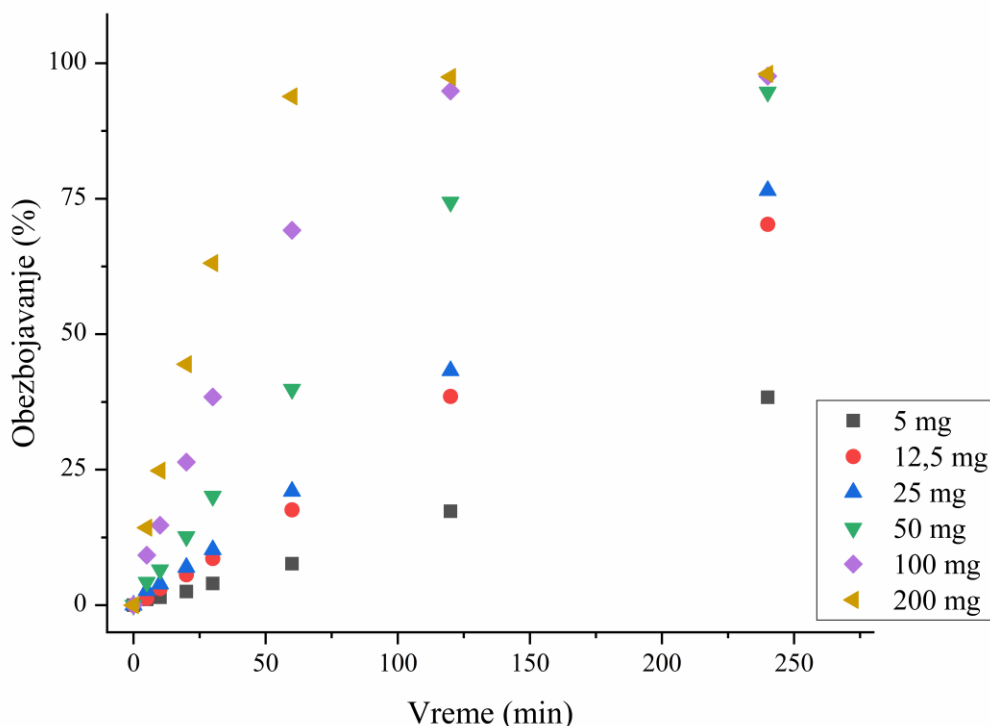
Može se primetiti da, kada je količina oksona najviša (1,00 mmol) i odnos okson/katalizator 10,00 mmol na 1 g katalizatora, reakcija je najbrža, dostižući 100 % obezbojavanja nakon 30 minuta.

Nedostatak ovih reakcionih uslova je da je pH rastvora bio 2,3, a pri tako niskom pH je izluživanje kobalta najviše u poređenju sa ostalim odnosima okson/katalizator. Kada se masa katalizatora drži konstantnom (a, b, c), izluživanje Co^{2+} jona opada sa smanjenjem količine oksona. S druge strane, pri istoj količini oksona, izluživanje Co^{2+} jona opada sa smanjenjem mase katalizatora. Postizanje minimalnog izluživanja kobalta, uz zadovoljavajuću brzinu reakcije, je od ključnog značaja pri optimizaciji uslova. Iako u EU, SAD i Srbiji nema strogih propisa za maksimalno dozvoljenu koncentraciju sadržaja kobalta u vodi za piće, postoje podaci o toksičnosti Co^{2+} pri višim koncentracijama [162], [163]. Zbog toga je važno da ta koncentracija bude što je moguće niža. Iz tog razloga reakcioni uslovi navedeni pod d u Tabeli 13. su korišćeni u daljim ispitivanjima. Pri ovim uslovima izluživanje kobalta je bilo samo $0,017 \text{ mg/dm}^3$, pri čemu je reakcija bila dovoljno efikasna [96].

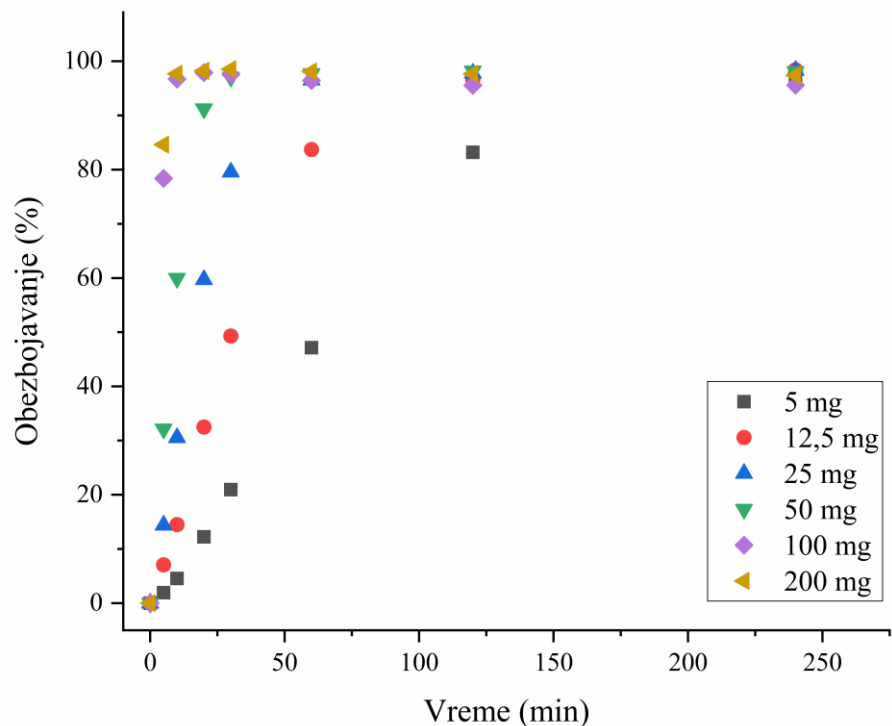
4.2.3. Uticaj mase katalizatora CoAP2

Uticaj mase katalizatora (m_{kat}) ispitivan je na katalizatoru CoAP2 u opsezima masa između 5 mg i 200 mg. Reakcioni uslovi bili su isti u svim eksperimentima: 200 cm^3 rastvora tartrazina koncentracije 50 mg/dm^3 , 1 cm^3 rastvora oksona (40 mg oksona; $0,130 \text{ mmol}$), vreme praćenja toka reakcije bilo je 240 minuta. Uzorci su snimani UV-Vis spektrometrijom. Obezbojavanje je praćeno na piku na 426 nm .

Na Slikama 30. i 31. je prikazan uticaj mase katalizatora na brzinu obezbojavanja rastvora tartrazina u prisustvu oksona na temperaturama $30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $50 \text{ }^\circ\text{C}$, redom.



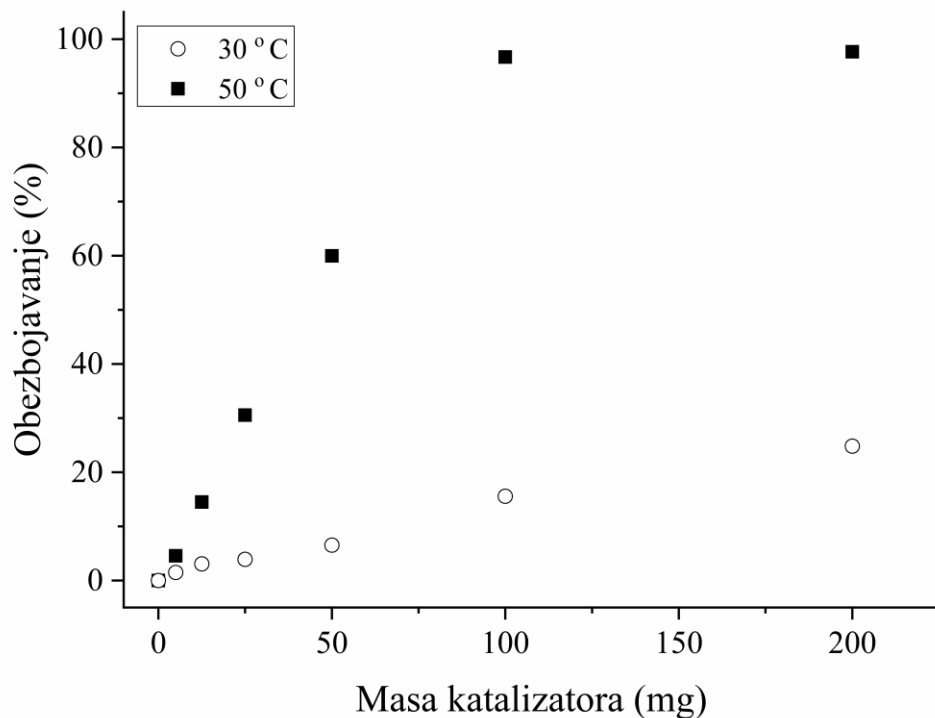
Slika 30. Uticaj mase katalizatora CoAP2 na obezbojavanje tartrazina na $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$



Slika 31. Uticaj mase katalizatora CoAP2 na obezbojavanje tartrazina na $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Sa slika se uočava da sa porastom mase katalizatora raste brzina obezbojavanja. Pri temperaturi $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, za sve ispitivane mase dolazi do potpunog obezbojavanja u toku vremena ispitivanja (240 minuta). Reakcija je izuzetno brza na ovoj temperaturi i pri većim masama katalizatora obezbojavanje je potpuno već posle (10-20) minuta. Za praćenje toka reakcije ovakvi uslovi su nepovoljni, pošto se ne mogu uočiti sve promene u UV-Vis spektru kad je reakcija tako brza. S druge strane, na $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ne dolazi do potpunog obezbojavanja tokom ispitivanog vremenskog perioda za sve ispitivane mase.

Na Slici 32. prikazani su rezultati ispitivanja uticaja mase katalizatora u desetom minutu reakcije na dve temperature: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 32. Uticaj mase katalizatora CoAP2 na obezbojavanje tartrazina u 10-om minutu reakcije [146]

Kao što je već uočeno, sa porastom mase katalizatora, stepen obezbojavanja je rastao, što je bilo izraženije na višoj temperaturi. Na 50 °C, potpuno obezbojavanje je postignuto nakon 10 minuta za $m_{kat} = 100$ mg. S druge strane, na 30 °C, samo 20 % obezbojavanja je postignuto pri istoj masi katalizatora [146].

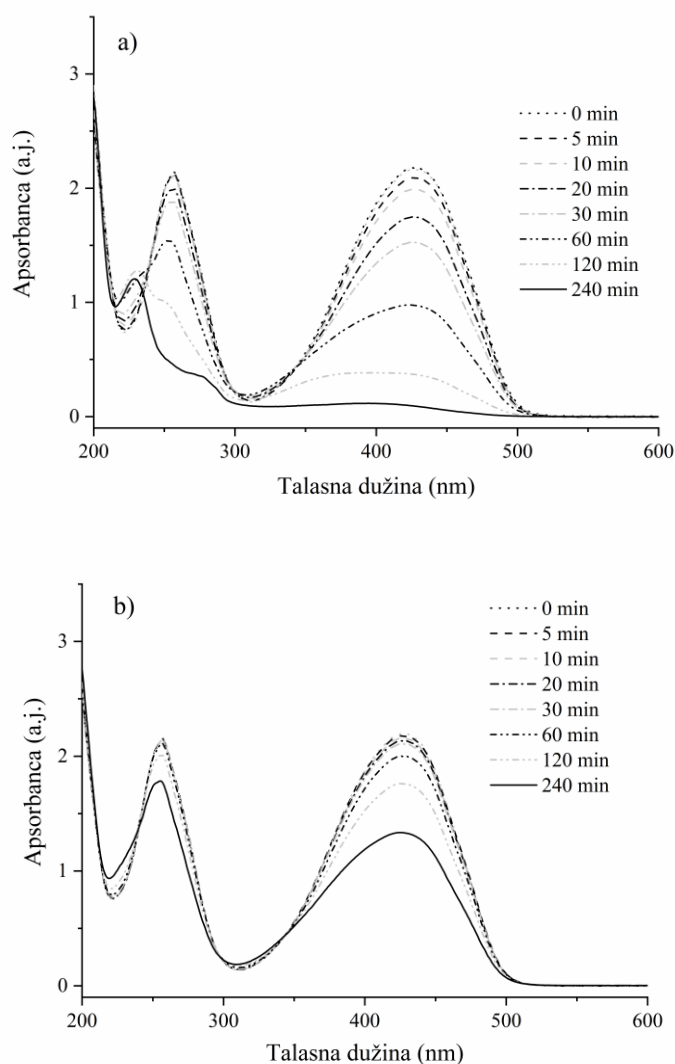
Za dalja ispitivanja je bilo potrebno odabrati kombinaciju uslova koja bi bila optimalna za praćenje toka reakcije, a da se pri tome obezbedi i minimalno izluživanje kobalta sa katalizatora. Osim toga, proces katalitičke degradacije tartrazina, pored obezbojavanja, uključuje i ostale procese, koji se reflektuju u promenama na UV-Vis spektru. To je razlog zašto je bilo poželjno koristiti niže vrednosti m_{kat} u eksperimentima, da bi se pratila pojava i nestanak nekih proizvoda degradacije, koji bi kod prebrzog odigravanja reakcije ostali neuočeni, što je postignuto sa masom katalizatora od 5 mg [146].

4.2.4. Uticaj temperature

Prva serija ispitivanja urađena je na uzorku CoAP74 za odabrane temperature 50 °C i 30 °C. Na Slikama 33.-a i 33.-b prikazani su UV-Vis spektri dobijeni pri katalitičkoj razgradnji, pri uslovima za koje je izluživanje kobalta bilo najniže. Količina katalizatora bila je 0,025 g/dm³, količina oksona bila je 0,130 mmol, korišćeno je 26,00 mmol oksona na 1 g katalizatora, polazna pH vrednost rastvora bila je 3,5 i izluživanje Co²⁺ je iznosilo 0,017 mg/dm³.

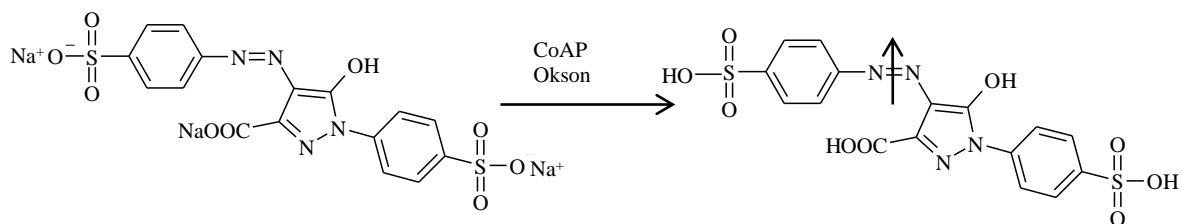
Praćene su promene intenziteta pika koji odgovara hromofori na 426 nm, ali i pikova koji potiču od arilnih delova molekula tartrazina. Ovom analizom je takođe vršeno praćenje oksidacionih proizvoda koji nastaju i/ili nestaju tokom reakcije [52], [162], [163].

Na polaznom spektru tartrazina prisutna su dva karakteristična pika, na 426 nm (na kome se prati obezbojavanje rastvora) i na 257 nm koji potiče od aromatičnih grupa. Može se uočiti da je brzina obezbojavanja znatno veća na višoj temperaturi. Pri temperaturi od 50 °C postiže se čak 95 % obezbojavanja nakon 240 minuta. S druge strane, na 30 °C, za isto reakciono vreme, ostvari se samo 40 % obezbojavanja. Značajno širenje pika na 426 nm se na temperaturi od 50 °C uočava već posle 60 minuta, dok na 30 °C, širenje ovog pika nije uočeno, čak ni posle isteka 240 minuta. Smanjivanje pika na 426 nm praćeno je formiranjem novog pika (na približno 370 nm), što ukazuje na formiranje proizvoda degradacije. Ovaj fenomen se uočava i vizuelno kao promena boje rastvora, verovatno usled stvaranja i inicijalnog porasta prisustva neke nove hromofore. Slična situacija se uočava i na piknu na 257 nm, koji je karakterističan za pojedinačne aromatične prstenove [93]. I ovaj pik se proširuje kako reakcija odmiče, a to je praćeno stvaranjem novih pikova. Prvo se formira pik na približno 231 nm, a zatim nastaje i pik na približno 275 nm. Svi ovi novi pikovi se uočavaju samo pri temperaturi reakcije 50 °C. Pri navedenim eksperimentalnim uslovima i pri temperaturi 30 °C, zbog znatno sporijeg odigravanja reakcije, tokom ispitivanog vremena, moguće je samo praćenje opadanja pikova na 426 nm i 257 nm. U vremenskom intervalu od 240 minuta nije došlo do stvaranja proizvoda degradacije koji bi mogli biti praćeni UV-Vis metodom [96].



Slika 33. UV–Vis spektri katalitičke degradacije tartrazina u prisustvu katalizatora CoAP74 ($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$ i 1,30 mmol oksona po 1 g katalizatora) na:
a) $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$

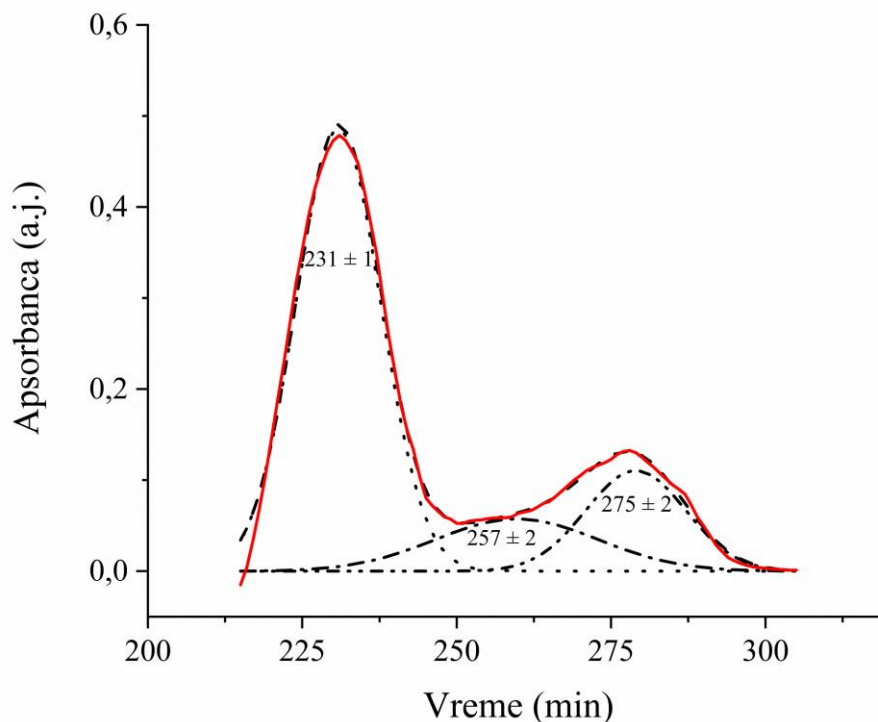
Po analogiji sa mehanizmima predloženim u literaturi [164], predloženi su koraci degradacije tartrazina. Na Slici 34. prikazan je predlog prvog stupnja degradacije. Ovaj stupanj u degradaciji tartrazina predstavlja raskidanje $-N=N-$ veze u molekulu tartrazina, što dovodi do obezbojavanja rastvora. Kao rezultat raskidanja azo veze dolazi do formiranja amino-aromatičnih fragmenata. Kraći fragment (sulfanilinska kiselina) je stabilniji od drugog fragmenta, koji u daljem toku degradacije verovatno podleže deaminaciji i dekarboksilaciji. Ove reakcije prati degradacija aromatičnog diazola do aromatičnog imina [164].



Slika 34. Predlog prvog stupnja degradacije tartrazina [164]

Beach i saradnici [165] su primenom nuklearne magnetne rezonance (NMR) utvrdili prisustvo 4-fenolsulfonske kiseline (4-PSA) kao proizvoda degradacije koji nastaje tokom ovog procesa. Takođe su pretpostavili da se mravlja, maleinska, fumarna i malonska kiselina, kao karakteristični proizvodi fenolne oksidativne degradacije, mogu javiti kao intermedijerni proizvodi degradacije 4-PSA.

Za spektre prikazane na Slici 33.-a urađena je dekonvolucija karakterističnih pikova, kako bi se omogućilo analiziranje pikova čiji se intenzitet smanjuje, odnosno koji nastaju tokom procesa degradacije [133]. Za dekonvoluciju je korišćen softver Magic Plot Pro 2.7.2. Pri dekonvoluciji su testirane različite funkcije i pokazalo se da je Gausova funkcija u najboljoj korelaciji sa eksperimentalnim podacima. Za ovaj model dobijen je kvadrat koeficijenta korelacije $R^2 \geq 0,99$ za sve ispitivane spektre. Dekonvolucija je urađena u dva opsega talasnih dužina: od 215 do 310 nm i od 300 do 510 nm. Ilustracije radi, na Slici 35. dat je prikaz dekonvolucije urađen za vreme od 240 minuta i temperaturu od 50 °C u opsegu talasnih dužina od 215 do 310 nm. Dekonvolucija je urađena za svako reakciono vreme. Primenom dekonvolucije postignuto je jasno razdvajanje pikova i omogućena njihova analiza.

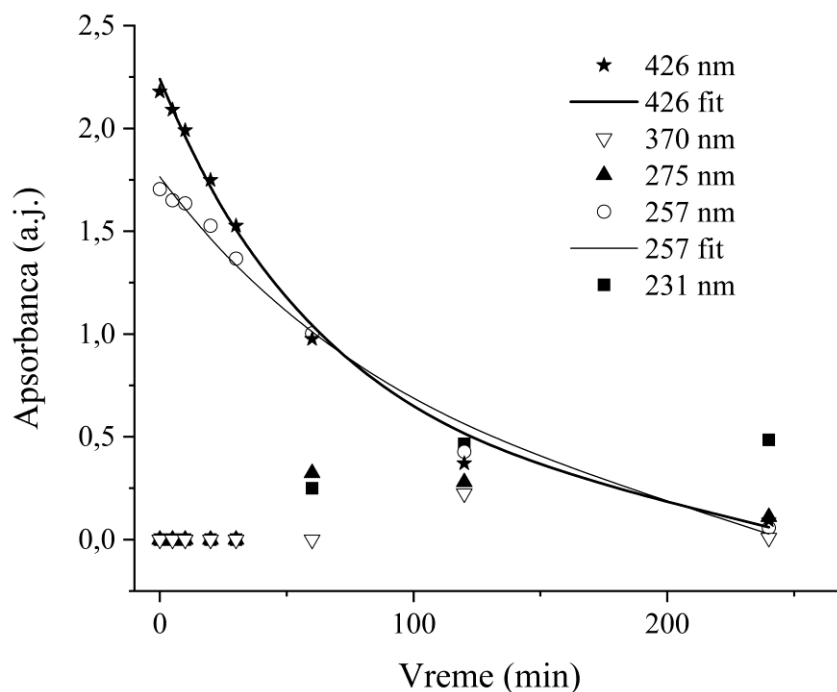


Slika 35. Dekonvolucija UV–Vis spektra tartrazina nakon 240 minuta reakcije u opsegu talasnih dužina od 215 do 310 nm

($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$, $1,30 \text{ mmol}$ oksona po 1 g katalizatora CoAP74 na $50 \text{ }^\circ\text{C}$)

(puna crvena linija – eksperimentalno dobijeni spektar; isprekidana linija – kumulativna kriva; tačkasta linija – pik na $231 \pm 1 \text{ nm}$; crta-tačka – pik na $257 \pm 2 \text{ nm}$; crta-tačka-tačka – pik na $275 \pm 2 \text{ nm}$)

Na Slici 35. su prikazane dobijene krive za svaki pik, kao i kumulativna kriva dobijena sabiranjem krivih za pojedinačne pikove. Može se uočiti dobro slaganje kumulativnih krivih dobijenih primenom modela sa eksperimentalno dobijenim spektrom. Postupkom dekonvolucije dobijeno je dobro razdvajanje sva tri pika i preciznije određivanje njihovog tačnog položaja ($231 \pm 1 \text{ nm}$, $257 \pm 2 \text{ nm}$ i $275 \pm 2 \text{ nm}$). Na ovaj način bilo je omogućeno da se prati promena pikova s vremenom reakcije. Na Slici 36. prikazana je zavisnost apsorbance (A) dekonvoluiranih pikova dobijenih za spektre sa Slike 33.-a od vremena reakcije. Pored dekonvolucijom dobijenih vrednosti, na slici su prikazani i rezultati dobijeni pomoću modela koji pokazuje najbolje slaganje.



Slika 36. Zavisnost apsorbanci svih dekonvoluiranih pikova ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{boje} = 50\text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200\text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5\text{ mg}$ i $1,30\text{ mmol}$ oksena po 1 g katalizatora CoAP74) od vremena reakcije

Samo za pikove koji su uočljivi tokom celog posmatranog vremenskog intervala (na 426 nm i na 257 nm) bilo je moguće testirati različite kinetičke modele [142], dok za preostale pikove nije bilo moguće odrediti odgovarajući model. Pokazalo se da eksponencijalna jednačina (29) pokazuje najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima, kako za pik na 426 nm , tako i za pik na 257 nm :

$$Y_t = X \cdot e^{-kt} + E \quad (29)$$

gde je: X amplituda, k je konstanta brzine prvog reda, a E je krajnja tačka (engl. endpoint).

Parametri korelisanja ovim modelom za pikove na 426 nm i 257 nm dati su u Tabeli 14.

Tabela 14. Rezultati korelisanja podataka eksponencijalnim modelom za dva karakteristična pika na UV-Vis spektrima [96]

Pik (nm)	X	k (1/min)	E	$\Sigma\sigma_i$
426	$2,274 \pm 0,058$	$0,0133 \pm 0,0009$	$-0,034 \pm 0,060$	0,0122
257	$2,034 \pm 0,135$	$0,0080 \pm 0,0012$	$-0,269 \pm 0,146$	0,0186

X - amplituda, k - konstanta brzine prvog reda, E - krajnja tačka i $\Sigma\sigma_i$ – suma kvadratnih odstupanja

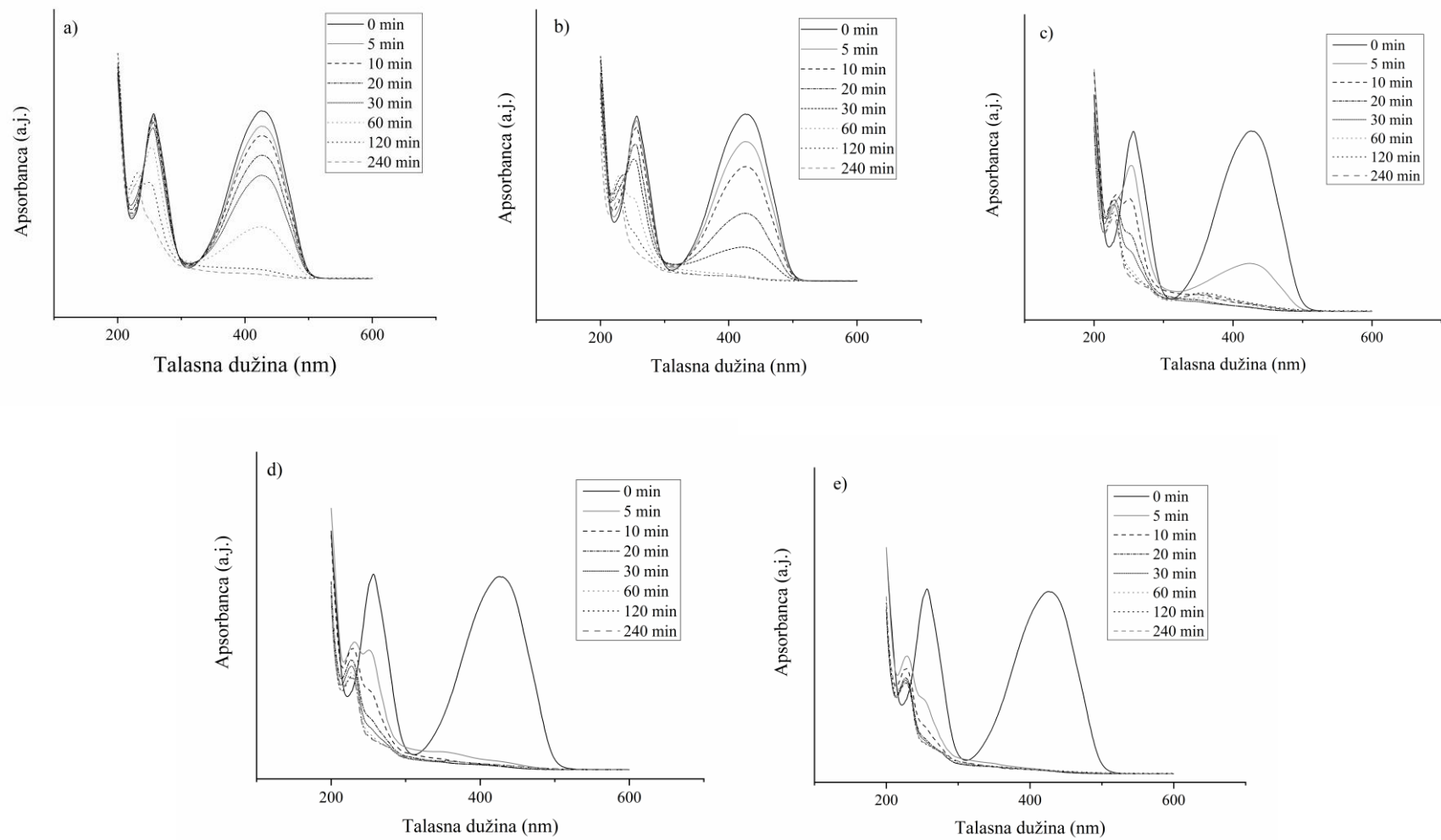
Za oba pika dobijeno je dobro slaganje eksponencijalnih vrednosti sa eksponencijalnim modelom, uz $R^2 \geq 0,993$. Slaganje sa ekponencijalnom korelacijom odgovara kinetici prvog reda, kojom je već u literaturi opisana degradacija različitih azo boja pomoću peroksidnih radikala [165]–[168]. Konstanta brzine prvog reda bila je niža za pik na 257 nm, nego za pik na 426 nm, što ukazuje da je degradacija pojedinačnih aromatičnih prstenova bila sporija od degradacije same hromofore [96].

Pored ova dva pika koji su prisutni pod datim eksperimentalnim uslovima tokom celog ispitivanog perioda, još tri pika se pojavljuju tokom procesa degradacije. Posle 60 minuta pojavljuju se pikovi na 231 nm i 275 nm, dok se pik na 370 nm uočava tek nakon 120 minuta. Pikovi na 231 nm i 275 nm dobijeni su dekonvolucijom širokih pikova u oblasti od 215 do 310 nm. Ovi pikovi, koji ukazuju na pojavu novih proizvoda tokom procesa degradacije, na osnovu literaturnih podataka, najverovatnije potiču od pojedinačnih aromatičnih prstenova sa različitim supstituentima [52], [164], [165], [169].

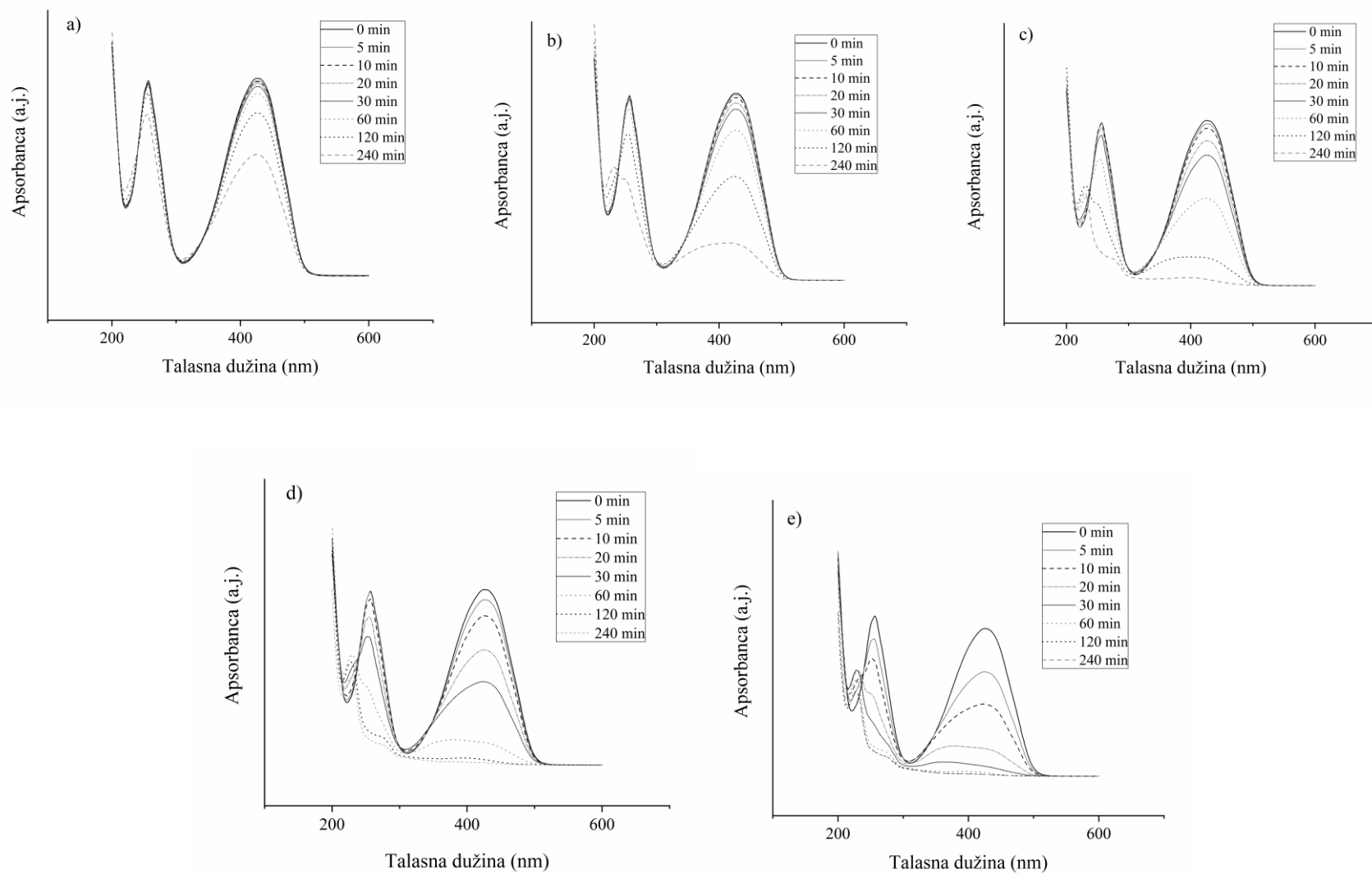
Pikovi na 231 nm i 275 nm pokazuju niže vrednosti apsorbanci u poređenju sa pikom na 257 nm. Vrednost A za pik na 231 nm raste tokom celog ispitivanog vremenskog intervala. S druge strane, vrednosti A za pikove na 275 nm i na 370 nm prvo rastu, a zatim počinju da opadaju [96], što ukazuje da proizvodi reakcije sa pikovima na 275 nm i 370 nm podležu dodatnim reakcijama oksidativne degradacije.

Detaljnija analiza uticaja temperature urađena je na katalizatoru CoAP2. Ispitivane su dve mase katalizatora: 5 mg i 100 mg. Uticaj temperature praćen je u opsegu od 30 °C do 70 °C. Ostali reakcioni parametri su bili isti kao za uzorak CoAP74: $C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, 1,30 mmol oksona po 1 g katalizatora.

Na Slikama 37. i 38. prikazani su UV-Vis spektri dobijeni za katalitičke testove pri masi CoAP2 od 100 mg i 5 mg, redom, na temperaturama iz ispitivanog opsega. Na obe slike je uočljivo da sa porastom temperature raste brzina degradacije tartrazina. To se manifestuje kroz snižavanje intenziteta pika na 426 nm, što ukazuje na obezbojavanje rastvora, kao i pika na 257 nm koji potiče od pojedinačnih arilnih grupa. Uočeno je da pri većoj masi katalizatora ovi pikovi mnogo brže opadaju, što je očekivano, jer sa porastom mase raste i brzina degradacije.



Slika 37. UV-Vis spektri katalitičke degradacije tartrazina za masu CoAP2 od 100 mg na:
a) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ i e) $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$



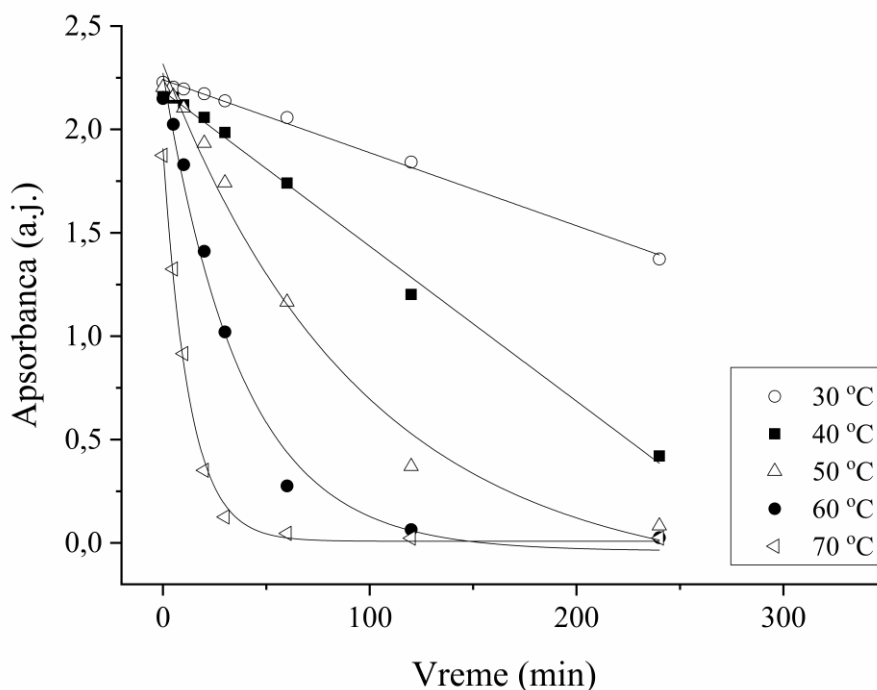
Slika 38. UV-Vis spektri katalitičke degradacije tartrazina za masu CoAP2 od 5 mg na:
 a) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, c) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, d) $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ i e) $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ [146]

Na Slici 37. uočava se da na visokim temperaturama dolazi do potpunog obezbojavanja već u početnim minutima reakcije. Na temperaturi od 70 °C obezbojavanje je potpuno već posle 5 minuta, dok je na 60 °C posle 10 minuta. S druge strane, na 30 °C i 40 °C uočljivo je postepeno smanjenje početnih pikova i pojava novih pikova koji potiču od proizvoda degradacije tartrazina. I na ovim temperaturama potpuno obezbojavanje se ostvaruje tokom ispitivanog vremenskog perioda.

Za nižu masu katalizatora uočeno je sporije smanjenje intenziteta pikova. Na temperaturi od 30 °C ne dolazi do pojave novih pikova tokom ispitivanog vremenskog intervala. Uočava se samo smanjenje intenziteta pikova na 426 nm i 257 nm. S druge strane, na višim temperaturama uočeno je širenje pika na 426 nm, kao i pojava novih pikova u oblasti nižih talasnih dužina. Na temperaturi od 50 °C postignuto je 95 % obezbojavanja posle 240 minuta. Kada je temperatura reakcije bila 30 °C, samo 40 % obezbojavanja je postignuto tokom ispitivanog vremenskog intervala [146]. Tek na temperaturi od 70 °C dolazi do potpunog obezbojavanja za ispitivani vremenski period. Smanjenje pika na 426 nm pratilo je njegovo proširenje usled formiranja novog pika na 370 nm. Ovaj pik je na višim temperaturama nestao tokom reakcije.

Što se tiče pika na 257 nm, karakterističnog za pojedinačne aromatične prstenove [158], na temperaturama višim od 30 °C, tokom odigravanja reakcije došlo je do njegovog širenja, nakon čega je usledilo stvaranje novih pikova. Na 40 °C uočljiva je pojava pika na 231 nm tek nakon 240 minuta, dok je na 50 °C, 60 °C i 70 °C pojava ovog pika bila primetna nakon 60 minuta, 30 minuta i 20 minuta, redom. Novi pik na 275 nm pojavio se na UV-Vis spektrima samo na povišenim temperaturama (≥ 50 °C) nakon pojave pika na 231 nm. Oba novoformirana pika (231 nm i 275 nm) ostala su prisutna do kraja ispitivanog vremena reakcije. Ovi novi pikovi koji su se javljali tokom reakcije su poticali od proizvoda degradacije tartrazina [146].

Za praćenje kinetike reakcije izabrano je da se posmatra promena apsorbance pika na 426 nm, odnosno praćenje obezbojavanja rastvora tartrazina (Slika 38.) tokom 240 minuta i za masu CoAP2 od 5 mg. Niža masa je izabrana zato što se pri toj masi katalizatora intenzitet pikova postepeno smanjivao i bilo je moguće njihovo praćenje. Za svaku od temperatura ispitani su različiti kinetički modeli. Na Slici 39. prikazana je promena apsorbance na 426 nm sa vremenom u posmatranom opsegu temperatura. Linije predstavljaju kinetičke korelacije koje pokazuju najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima. One su dobijene zamenom eksperimentalnih podataka u jednačine koje predstavljaju različite kinetičke modele [170].



Slika 39. Obezbojavanje rastvora tartrazina praćeno na $\lambda_{max} = 426$ nm pri različitim temperaturama ($C_{boje} = 50$ mg/dm³, $V_{rastvora} = 200$ cm³, $m_{kat} = 5$ mg, 1,30 mmol oksona po 1 g katalizatora CoAP2) [146]

Sa Slike 39. uočava se da za temperature od 30 °C i 40 °C postoji linearna zavisnost apsorbance od proteklog vremena, dok je na višim temperaturama bolje slaganje sa eksponencijalnom jednačinom. To ukazuje na činjenicu da na nižim temperaturama brzina prati kinetiku nultog, a na višim prvog reda [170].

U Tabeli 15. prikazane su jednačine koje korelišu eksperimentalne podatke na različitim temperaturama.

Tabela 15. Rezultati korelisanja podataka odgovarajućim modelima za $\lambda_{max} = 426$ nm CoAP2 [170]

Temperatura (°C)	Jednačina koja daje najbolju korelaciju
30	$A_t = 2,241 - 0,00353 \cdot t$
40	$A_t = 2,185 - 0,00750 \cdot t$
50	$A_t = 2,551 \cdot e^{-0,0104 \cdot t} + 0,182$
60	$A_t = 2,311 \cdot e^{-0,0263 \cdot t} - 0,039$
70	$A_t = 1,899 \cdot e^{-0,0792 \cdot t} + 0,008$

t – vreme, A_t – apsorbance pri vremenu t

Primenom odgovarajućih jednačina dobijene su vrednosti konstante brzine reakcije nultog i prvog reda. Konstante brzina (k) rastu sa porastom temperature reakcije. Prema korišćenom modelu [170], izračunate vrednosti za k bile su 0,0104 1/min, 0,0263 1/min i 0,0792 1/min za 50 °C, 60 °C i 70 °C, redom. Ovakvo ponašanje je u saglasnosti sa literaturnim podacima za različite azo boje u prisustvu peroksidnih radikala [165]–[168].

Da bi se odredila energija aktivacije, E_a , korišćena je Arenijusova jednačina, koja u logaritamskom obliku glasi:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (30)$$

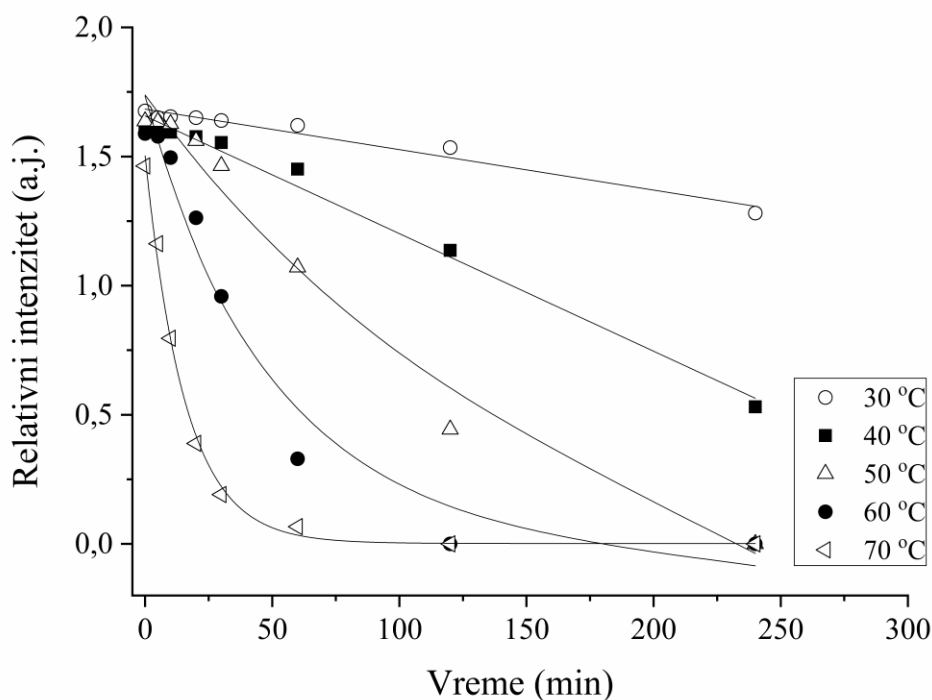
gde su: k - konstanta brzine hemijske reakcije, A je integraciona konstanta, R je univerzalna gasna konstanta čija je vrednost 8,314 J/mol·K i T je apsolutna temperatura.

Dobijena je vrednost $E_a = 84,82$ kJ/mol. Ova vrednost je uporediva sa vrednostima koju su dobili drugi autori za degradaciju tartrazina i drugih sličnih boja. Oancea i Meltezer [158] su u svom radu, u kom je ispitivana kinetika fotodegradacije tartrazina pod dejstvom UV zračenja i vodonik peroksida, takođe dobili da degradacija prati kinetiku prvog reda, a dobijena vrednost energije aktivacije bila je oko 10 kJ/mol. U radu Khan-a i saradnika [171] ispitivana je kinetika degradacije boje *Acid yellow 17* u procesu Fentonovog tipa. Dobijeno je da na nižim temperaturama reakcija degradacije prati kinetiku nultog reda, a na višim prvog reda sa energijom aktivacije 4,85 kJ/mol. Santana i saradnici [172] su koristili proces Fentonovog tipa za degradaciju različitih boja kao što su: metilensko plavo, metil oranž, fenol crvena, safranin T i hromotrop 2R. U ovom radu je takođe praćen uticaj temperature na brzinu degradacije i dobijene energije aktivacije su bile između 60 kJ/mol i 250 kJ/mol.

Pri nižim temperaturama (na 30 °C i 40 °C) dobijeno je slaganje sa lineranom korelacijom, što odgovara brzini reakcije nultog reda. I u ovom slučaju konstanta brzine je rasla sa temperaturom [146].

G. Chen i koautori [73] su ispitivali degradaciju tartrazina u prisustvu PMS-a aktiviranog pomoću kompozita Fe₂O₃/Mn₂O₃. Ispitivan je uticaj različitih faktora na efikasnost degradacije praćen korišćenjem UV-Vis spektroskopije na piku na 426 nm. Korišćeni su različiti molski odnosi Fe₂O₃ i Mn₂O₃ i pokazano je da se najbolji rezultati dobijaju pri odnosu 2:3, pri čemu je efikasnost uklanjanja preko 97 % već nakon 30 minuta. Za poređenje sa sistemom ispitanim u ovoj disertaciji od značaja je promena mase katalizatora i koncentracije PMS-a. Reakcija je praćena na 25 °C pa je to uporedivo sa rezultatima na 30 °C u ovom doktoratu. Masa katalizatora se kretala od 200 do 800 mg po 1 dm³, dok je u disertaciji, kad se preračuna na istu zapreminu, masa katalizatora išla od 25 do 1000 mg. Može se zaključiti da je katalizator korišćen u ovoj disertaciji efikasniji, jer je degradacija na piku na 426 nm potpuna već pri 250 mg/dm³, dok je u slučaju rada G. Chen i koautora pri 200 mg/dm³ ostvareno svega 60 % degradacije, pa čak ni pri 400 mg/dm³ nije ostvareno više od 85 % degradacije.

Na osnovu spektara datih na Slici 38. (a–e), urađena je dekonvolucija u oblasti opsega talasnih dužina od 215 do 310 nm. Dekonvolucijom su dobijeni pikovi na: 231 nm, 257 nm (koji je prisutan i na spektru polaznog rastvora) i 275 nm. Pri dekonvoluciji su testirane različite matematičke funkcije i ona koja je bila u najboljoj korelaciji sa eksperimentalnim podacima (za koju je dobijen kvadrat koeficijenta korelacije $R^2 \geq 0,99$) je primenjena. Relativni intenzitet dekonvoluiranih pikova tokom vremena reakcije na različitim temperaturama za $\lambda_{max} = 257$ nm prikazan je na Slici 40. [146].



Slika 40. Relativni intenzitet dekonvoluiranog pika tokom vremena reakcije na različitim temperaturama za $\lambda_{max} = 257 \text{ nm}$
 ($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$, $1,30 \text{ mmol}$ oksona po 1 g katalizatora CoAP2)
 [146]

Relativni intenzitet pika na 257 nm je opadao tokom reakcije. Ovaj pad je bio brži pri višim temperaturama reakcije. Pik na 257 nm je u potpunosti nestao tokom ispitivanog vremenskog intervala na temperaturama od $60 \text{ }^\circ\text{C}$ i $70 \text{ }^\circ\text{C}$. To nije bio slučaj sa nižim temperaturama.

Na osnovu rezultata prikazanih na Slici 40. za pik na 257 nm su primenjeni različiti kinetički modeli. U Tabeli 16. su prikazane jednačine koje korelišu eksperimentalne podatke za pik na 257 nm na različitim temperaturama.

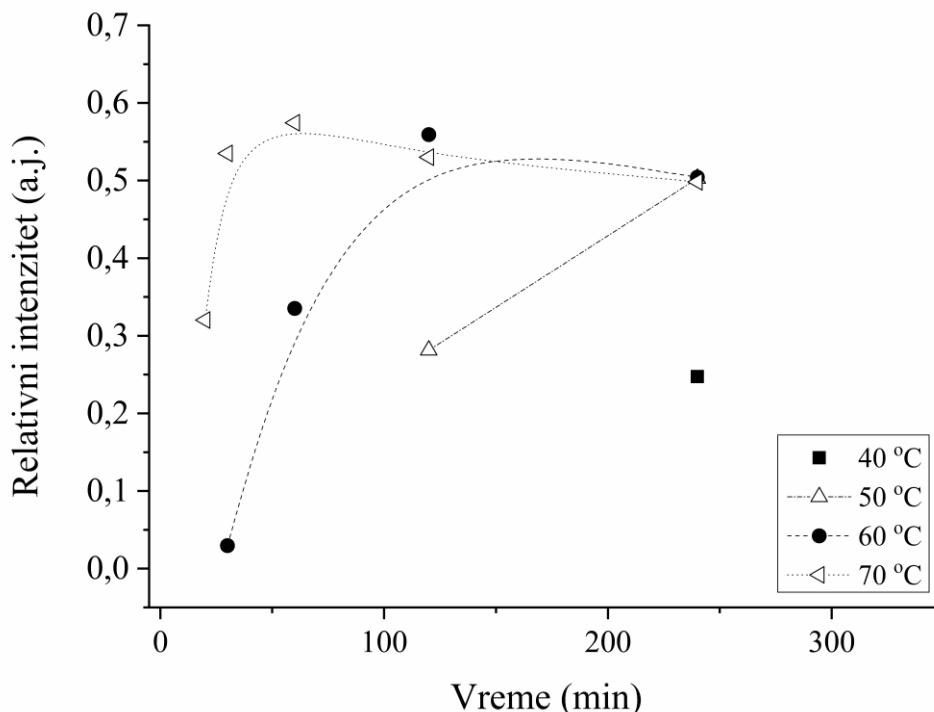
Tabela 16. Rezultati korelisanja podataka odgovarajućim modelima za $\lambda_{max} = 257 \text{ nm}$ za CoAP2 [170]

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Jednačina koja daje najbolju korelaciju
30	$A_t = 1,6835 - 0,00160 \cdot t$
40	$A_t = 1,657 - 0,004600 \cdot t$
50	$A_t = 2,389 \cdot e^{-0,0057 \cdot t} - 0,250$
60	$A_t = 1,836 \cdot e^{-0,0196 \cdot t} - 0,102$
70	$A_t = 1,502 \cdot e^{-0,0639 \cdot t} + 0,001$

t – vreme, A_t – apsorbanca pri vremenu t

Uočeno je da se i za pik na 257 nm dobijaju isti trendovi kao i kod pika na 426 nm. Na nižim temperaturama dobija se dobro slaganje sa kinetikom nultog reda, dok se na temperaturama $\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ najbolje slaganje dobija sa kinetičkim modelom prvog reda. Korišćenjem Arenijusove jednačine (jednačina 30) dobijena je vrednost $E_a = 111,3\text{ kJ/mol}$.

Na Slici 41. prikazan je relativan intenzitet pika na 231 nm dobijenog dekonvolucijom tokom vremena na različitim temperaturama [146].



Slika 41. Relativni intenzitet dekonvoluiranog pika tokom vremena reakcije na različitim temperaturama za $\lambda_{max} = 231\text{ nm}$
 ($C_{boje} = 50\text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200\text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5\text{ mg}$, 1,30 mmol oksona po 1 g katalizatora CoAP2)
 [146]

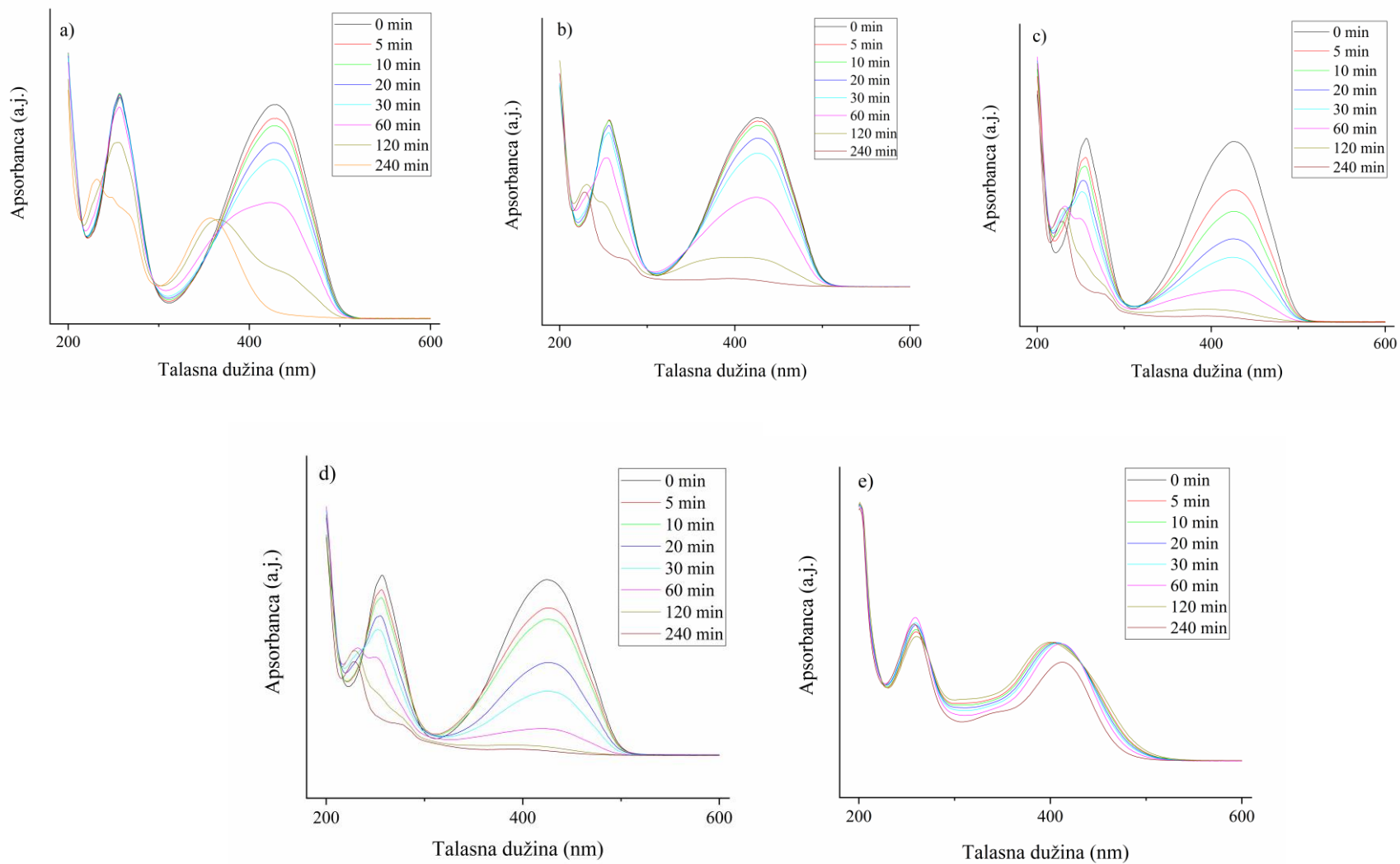
Što se tiče formiranja novog pika na 231 nm, ovaj pik se ne pojavljuje na $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom ispitivanog vremena, dok se na $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pojavio tek nakon 240 minuta. Na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ovaj pik se uočava nakon 120 minuta. Za reakcije na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ bilo je moguće praćenje pojave i rasta relativnog intenziteta pika na 231 nm, kao i njegovo smanjenje pri dužim reakcionim vremenima. Tokom ispitivanog vremenskog perioda, ovaj pik nije u potpunosti nestao [146].

Pik na $\lambda_{max} = 275\text{ nm}$ se uočava samo za temperature $\geq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ovaj pik se pojavio tek nakon 240 minuta, dok se za reakcije na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ pojavljuje nakon 120 minuta. Ovaj proizvod reakcije degradacije tartrazina je postojaniji pri ispitanim eksperimentalnim uslovima i za ovaj reakcioni produkt neophodno je primeniti drugačije reakcione uslove.

4.2.5. Uticaj početne vrednosti pH na koncentraciju boje u rastvoru

Uticaj početne pH vrednosti rastvora na obezbojavanje tartrazina (praćeno na piku na 426 nm) ispitivan je u opsegu pH od 2 do 11. Svi eksperimenti su izvedeni na 50 °C sa početnim parametrima: $C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$ i 1,30 mmol oksona na 1 g katalizatora CoAP2. Nije primećeno pomeranje položaja pika koji odgovara hromofori na 426 nm za pH u opsegu od 2 do 8. S obzirom da je vrednost pKa tartrazina 9,4 [173], promena u UV-Vis spektru je bila očekivana iznad ove vrednosti pH. Za pH iznad pKa ovaj pik je pomeren na 399 nm.

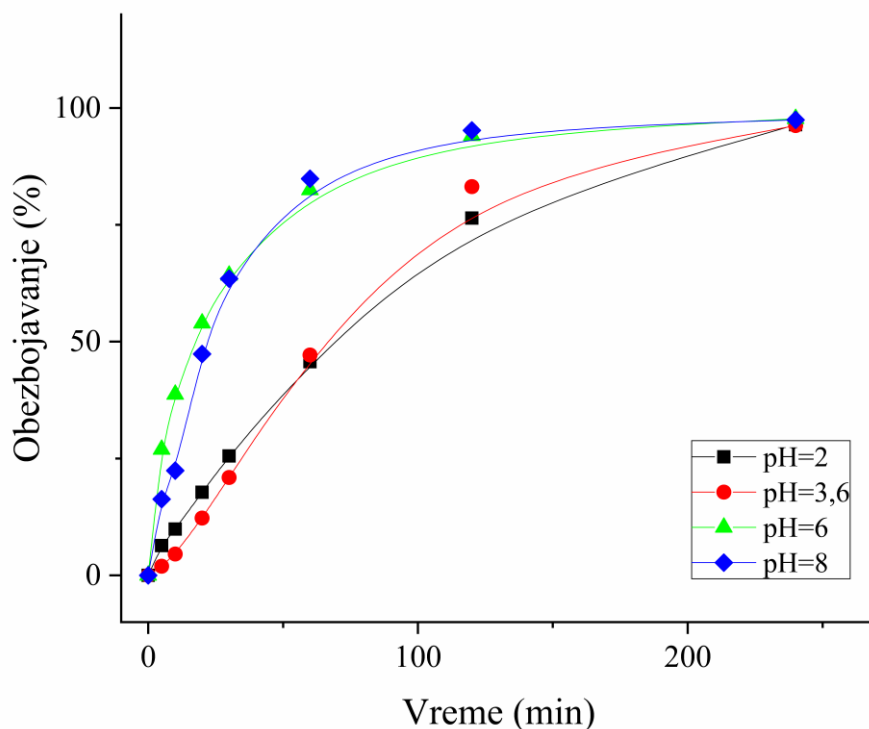
Na Slici 42. prikazani su UV-Vis spektri dobijeni na različitim pH vrednostima početnog rastvora tartrazina. Može se uočiti da spektri dobijeni za početne vrednosti pH = 2; 3,6; 6 i 8 imaju početne pikove na istim talasnim dužinama, na 426 nm i 257 nm. Međutim, u slučaju početnog pH = 2, uočava se da pri dužim vremenima dolazi do promene u izgledu spektara u odnosu na ostale pH \leq pKa (tartrazina). Kao i za nepodešeno pH, i u ovom spektru se pojavljuju novi pikovi na istim talasnim dužinama, ali je redosled njihovog pojavljivanja i nestajanja drugačiji, što ukazuje na drugačiji mehanizam degradacije. Pri pH = 11, pod istim eksperimentalnim uslovima, dobijeni spektar ima potpuno drugačiji izgled sa pikovima koji su pomereni u odnosu na one koji se javljaju pri pH \leq pKa. U ovom slučaju degradacija je znatno sporija nego na nižim pH vrednostima i intenzitet karakterističnog pika na 399 nm se smanjio za samo 15 % tokom ispitivanog vremena. S druge strane, pri nižim pH je ostvareno potpuno obezbojavanje tokom posmatranog vremena.



Slika 42. UV-Vis spektri katalitičke degradacije tartrazina pri različitim početnim pH rastvora: a) pH = 2; b) nepodešeno pH = 3,6; c) pH = 6; d) pH = 8; e) pH = 11

Na Slici 43. prikazano je obezbojavanje rastvora tartrazina, praćeno na osnovu promene intenziteta apsorpcionog pika na $\lambda_{max} = 426 \text{ nm}$ tokom vremena za različite početne pH vrednosti $< pK_a$.

Sa slike se može uočiti da je reakcija bila brža za početne pH vrednosti od 6 i 8, zatim za nepodešenu vrednost pH i na kraju najsporija za $\text{pH} = 2$. Za $\text{pH} = 6$ i $\text{pH} = 8$ obezbojavanje je bilo završeno nakon 120 minuta, a za druge dve vrednosti pH potpuno obezbojavanje je postignuto nakon 240 minuta. Tokom reakcije je došlo do promene pH vrednosti rastvora i ona je na kraju reakcije iznosila 3,6 za početne vrednosti pH u intervalu od 3,6 do 8. Pošto je ta krajnja vrednost pH jednaka nepodešenoj vrednosti pH rastvora, može se zaključiti da podešavanje pH nije opravdano za ovu reakciju. U slučaju izrazito kiselih ili baznih početnih uslova, pH tokom reakcije ne podleže promeni [146].



Slika 43. Obezbojavanje rastvora tartrazina praćeno na $\lambda_{max} = 426 \text{ nm}$ za različite početne pH vrednosti reakcione smeše na $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$ [146]

Na osnovu izvedenih katalitićkih testova, zaključuje se da sintetisane, kobaltom impregnirane aluminijumom pilarene gline pokazuju dobra katalitićka svojstva u procesu degradacije tartrazina sa oksonom sa veoma dobrim efektima na obezbojavanje rastvora boje. Reakcija je znatno brža od reakcije sa oksonom bez prisustva katalizatora. Efikasnost katalizatora raste sa porastom mase katalizatora, kao i na višim temperaturama reakcije. Takođe je utvrđeno da nije neophodno podešavanje pH rastvora pre reakcije, iako je reakcija najefikasnija u oblasti pH između 6 i 8.

5. ZAKLJUČAK

Ova doktorska disertacija obuhvatila je sintezu i karakterizaciju aluminijumom pilarenih glina impregnisanih kobaltom i njihovo ispitivanje u procesu katalitičke oksidativne degradacije tartrazina, kao model zagađujuće materije vode u prisustvu oksona.

Za sintezu katalizatora korišćena je glina sa visokim sadržajem monmorijonita. Sintetisana su dva katalizatora. Katalizator CoAP74 je sintetisan korišćenjem originalnog glinenog materijala (frakcija $\leq 74 \mu\text{m}$), dok je za katalizator CoAP2 korišćena glina (frakcija $\leq 2 \mu\text{m}$) dobijena postupkom hidroseparacije. Oba katalizatora sintetisana su na isti način. Prvi korak sinteze katalizatora bila je natrijumska izmena kako bi se dobila homojonska glina. Nakon toga je izvršeno pilarenje aluminijum polihidroksi katjonima. Poslednji korak sinteze bila je kapilarna impregnacija pilarenih uzoraka kobaltom.

Polazni i sintetisani materijali su okarakterisani primenom različitih metoda karakterizacije. Potvrđena je uspešnost pilarenja i impregnacije kobaltom. Metodom rendgensko-difrakcione analize praha (XRPD) određen je fazni sastav uzoraka. U svakom od uzoraka su identifikovani: monmorijonit, kvarc i feldspat. Procesom hidroseparacije sadržaj kvarca je značajno smanjen. Pilarenje i impregnacija nisu uticali na promenu faznog sastava. Došlo je samo do promene u međuravanskom rastojanju monmorijonita, na šta je ukazala promena d_{001} vrednosti. Ova promena je pokazatelj uspešnosti pilarenja. Gubitak sposobnosti bubrenja je drugi pokazatelj uspešnog ugrađivanja pilara u strukturu gline, što je potvrđeno testom određivanja indeksa bubrenja. Kod impregnisanih uzoraka pik koji odgovara refleksiji 001 monmorijonita nije jasno definisan, što ukazuje na pojavu amorfizacije uzoraka.

Prisustvo kobalt-oksida u impregnisanim uzorcima potvrđeno je sledećim metodama: indukovano spregnutom plazmom (ICP), energetsko-disperzivnom spektrometrijom (EDS), rendgensko fluorescentnom analizom (XRF) i rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS). Sve metode su potvrdile da je kobalt prisutan u impregnisanim uzorcima. Dobijeni sadržaj kobalta u zavisnosti od primenjene metode karakterizacije kretao se u opsegu od $(2,2 \pm 1,4)$ mas. % (EDS) do $(5,6 \pm 1,4)$ mas. % (XPS). Vrednost od $(3,0 \pm 0,2)$ mas. % za kobalt dobijena XRF metodom veoma dobro se slaže sa teorijski unetom količinom kobalta. Dobijeni veći sadržaj kobalta XPS metodom u odnosu na rezultate dobijene pomoću XRF-a ukazuje na mogućnost prisustva veće koncentracije kobalta u površinskom sloju uzorka u odnosu na masu uzorka. XPS-om je potvrđeno da se kobalt u uzorku nalazi u dvovalentnom stanju, najverovatnije u obliku CoO.

Usled pilarenja aluminijumom, došlo je do povećanja sadržaja Al_2O_3 u pilarenom uzorku u poređenju sa natrijumski izmenjenom glinom. Ovo je posledica ugrađivanja aluminijumskih pilara koji su zamenili jone natrijuma u međulamelarnom prostoru, zbog čega je smanjen sadržaj Na_2O .

Morfologija uzoraka je ispitana korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) i pokazala je slojevitou strukturu tipičnu za monmorijonit, koja se nije promenila ni nakon modifikacije. Došlo je do smanjenja veličine agregata usled modifikacije.

Niskotemperaturnom fizisorpcijom azota na $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ dobijene su izoterme tipa II karakteristične za materijale koji uključuju čestice ili agregate čestica pločastog oblika, sa porama tipa proreza. Pri višim ravnotežnim pritiscima od $p/p_0 = 0,4$ došlo je do pojave histerezisne petlje tipa H3, što ukazuje na višeslojnu adsorpciju azota i kapilarnu kondenzaciju u mezoporama monmorijonita. Pojava prevojne tačke na adsorpcionoj izotermi na $p/p_0 \approx 0,2$ ukazuje na to da ne dolazi do preklapanja monoslojne i višeslojne adsorpcije. Značajan porast količine adsorbovanog azota na izotermama na pritiscima u oblasti mikropora kod pilarenih uzoraka je još jedan dokaz uspešnog pilarenja.

Usled pilarenja došlo je do povećanja ukupne zapremine pora, kao i specifične površine mezopora i razvijanja mezo i mikroporoznosti u odnosu na natrijumski izmenjene uzorke. S druge strane, impregnacija je dovela do pada vrednosti teksturalnih parametara u odnosu na pilarene uzorke, usled popunjavanja mikro i mezopora kobaltom. Ipak, impregnisani uzorci imaju razvijeniju površinu od natrijumski izmenjenih uzoraka. Uočeno je da je pilarenje dovelo do razvoja mezopora sa manjim prečnikom i pojave novih mezopora u širokom opsegu veličina. Nakon impregnacije kobaltom, najzastupljeniji prečnik mezopora, d_{max} ostao je nepromenjen, dok su se zapremina i specifična površina pora prečnika od oko 4,0 nm smanjile na otprilike polovinu vrednosti u odnosu na pilareni uzorak pre impregnacije. Zaključeno je da se impregnacijom popunjavaju mezopore većeg prečnika, možda čak i makropore. S druge strane, raspodela prečnika mikropora nakon impregnacije ostaje slična kao kod pilarenog uzorka, dok površina značajno opada, ali ipak ostaje veća nego kod natrijumski izmenjene gline. Na osnovu toga se zaključuje se da su i mikropore popunjene fazom koja sadrži CoO.

Primenjenim metodama karakterizacije dokazana je ugradnja kobalta u aluminijumom pilarene glinene uzorke po celoj zapremini uzoraka (u međučestičnom i međulamelarnom prostoru), a ne samo po površini.

Pre ispitivanja sintetisanih materijala kao katalizatora, vršeno je ispitivanje potencijalne adsorpcije model boje tartrazin na njima. Adsorpcioni test, bez prisustva oksona, pokazao je da je adsorpcija bila zanemarljiva.

UV-Vis spektroskopija je korišćena za praćenje toka degradacije. Na karakterističnom piku na 426 nm posmatran je tok obezbojavanja rastvora tartrazina. Provera katalitičke aktivnosti podrazumevala je uporedne testove tri sistema: 1) sistem sa oksonom bez katalizatora, 2) natrijumski izmenjena glina i okson i 3) sistem koji čine katalizator i okson. Rezultati ovih testova pokazali su da je reakcija degradacije tartrazina samo sa oksonom ili u prisustvu Na-izmenjenog uzorka skoro zanemarljiva u odnosu na sistem sa kobaltom impregnisanom aluminijumom pilarenom katalizatoru. Na ovaj način je potvrđen značaj kobalta za degradaciju boje u prisustvu oksona.

Daljim ispitivanjima proveravan je uticaj različitih odnosa okson/katalizator i utvrđeno je da pri najvišim količinama oksona (1,00 mmol) i pri odnosu okson/katalizator 10,00 mmol oksona na 1 g katalizatora najbrže dolazi do potpunog obezbojavanja. Međutim, nedostatak ovakvih reakcionih uslova je bio nizak pH polaznog rastvora koji pogoduje većem izluživanju kobalta. Postizanje minimalnog izluživanja kobalta uz zadovoljavajuću brzinu reakcije je od ključnog značaja pri optimizaciji uslova reakcije. Utvrđeno je da je najpovoljniji odnos okson/katalizator 26,00 mmol oksona na 1 g katalizatora, pri čemu je odnos okson/boja 0,130 mmol oksona na 10 mg boje. Za dalje eksperimente su korišćeni ovi uslovi.

Praćena su dva karakteristična pika na UV-Vis spektrima koji su prisutni u polaznom spektru tartrazina. Pik na 426 nm potiče od hromofore, a pik na 257 nm od arilnih delova molekula tartrazina. Tokom reakcije dolazi do smanjenja intenziteta oba pika, pri čemu nestajanje pika na 426 nm dovodi do potpunog obezbojavanja rastvora. Uočeno je da tokom reakcije degradacije, pored smanjenja intenziteta pika, dolazi i do proširenja pika na 426 nm i promene izgleda pika na 257 nm. Da bi se analizirale ove promene u spektru, urađena je dekonvolucija u dva opsega talasnih dužina: od 215 do 310 nm i od 300 do 510 nm, kako bi se dobilo dobro razdvajanje pikova i preciznije određivanje njihovog tačnog položaja. Proširivanje pika u oblasti oko 426 nm je posledica pojave novog pika na 370 nm koji potiče od proizvoda degradacije. Pojava pika na 370 nm praćena je promenom boje rastvora. U oblasti pika oko 257 nm nastaju novi pikovi na 231 nm i 275 nm koji potiču od produkata degradacije tartrazina.

Ispitivan je uticaj mase katalizatora CoAP2. Uočeno je da brzina obezbojavanja raste sa porastom mase katalizatora. Za sve ispitivane mase katalizatora u intervalu od 5 do 200 mg, pri temperaturi od 50 °C, došlo je do potpunog obezbojavanja tokom 240 minuta. Pri istim uslovima ispitivanja, na

temperaturi od 30 °C, nije došlo do potpunog obezbojavanja ni za jednu od ispitivanih masa katalizatora tokom ispitivanog vremenskog perioda, iako je i ovde uočljiv porast brzine obezbojavanja sa porastom mase katalizatora.

Uticaj temperature praćen je u opsegu temperatura od 30 °C do 70 °C. Potvrđeno je da sa porastom temperature raste brzina degradacije tartrazina, pri čemu je to izraženije pri većoj masi katalizatora. Korišćenjem dekonvoluiranih spektara praćena je promena relativnog intenziteta pikova s vremenom reakcije. Za pikove na 426 nm i 257 nm bilo je moguće ispitati kinetiku reakcije. Na osnovu dobijenih rezultata i korišćenjem odgovarajućih modela, zaključeno je da za temperature od 30 °C i 40 °C postoji linearna zavisnost apsorbance od početnog vremena, što odgovara kinetici nultog reda. Pri višim temperaturama primenljiv je bio eksponencijalni model, što ukazuje da reakcija degradacije tartrazina prati kinetiku prvog reda. Korišćenjem konstanti brzina za ispitivane procese degradacije izračunate su energije aktivacije. Za proces obezbojavanja (pik na 426 nm) E_a je iznosila 84,82 kJ/mol. Ova vrednost energije aktivacije je u skladu sa literaturnim vrednostima. S druge strane, energija aktivacije potrebna za degradaciju arilnih grupa (pik na 257 nm) iznosila je 111,3 kJ/mol. Iako su arilne grupe postojanije, korišćenjem sintetisanih katalizatora moguća je i njihova oksidativna razgradnja u prisustvu oksiona.

Novi pikovi na 231 nm i 275 nm koji potiču od produkata degradacije tartrazina pojavljuju se na višim ispitivanim temperaturama reakcije. Pik na 231 nm se pojavljuje na 40 °C tek nakon 240 minuta. Na višim temperaturama bilo je moguće praćenje pojave i rasta relativnog intenziteta pika na 231 nm, kao i njegovo smanjenje pri dužim reakcionim vremenima. Tokom ispitivanog vremenskog perioda, ovaj pik nije u potpunosti nestao. Pik na 275 nm se uočava samo za temperature ≥ 50 °C. Ovaj proizvod reakcije degradacije tartrazina je postojaniji pri ispitanim eksperimentalnim uslovima i za ovaj reakcioni produkt neophodno je primeniti drugačije reakcione uslove.

Ispitivan je uticaj početne pH vrednosti rastvora tartrazina, u opsegu pH od 2 do 11, na obezbojavanje. Ispitivan je CoAP2 na temperaturi od 50 °C. Za početno pH u opsegu od 2 do 8 nije primećeno pomeranje položaja pika koji odgovara hromofori na 426 nm, kao ni pika na 257 nm koji potiče od arilnih grupa. Uočeno je da se tokom reakcije pH vrednost rastvora menjala i na kraju reakcije iznosila 3,6 za početne vrednosti pH u intervalu od 3,6 do 8. Pri ispitivanim uslovima, za sve $\text{pH} \leq 8$ došlo je do potpunog obezbojavanja rastvora. Reakcija je bila brža za početne pH vrednosti od 6 i 8, zatim za nepodešenu vrednost pH i na kraju najsporija za $\text{pH} = 2$. Zbog pomeranja pH tokom reakcije na vrednost koja odgovara nepodešenoj pH rastvora, zaključeno je da podešavanje pH nije opravdano za ovu reakciju. Uočeno je da spektar tartrazina na $\text{pH} = 11$ ($\text{pH} \geq \text{p}K_a \text{ tartrazin} = 9,4$) ima drugačiji izgled i položaj pikova u odnosu na ostale spektre. Pri početnom $\text{pH} = 11$ degradacija je bila znatno sporija i obezbojenje je bilo ≈ 15 %.

Oba ispitivna katalizatora su se pokazala kao efikasna u ispitivanom procesu. Dobijeni rezultati degradacije boje za CoAP74 i CoAP2 se ne razlikuju u velikoj meri. Iako je hidroseparacijom dobijena glina sa većim sadržajem smektita, to nije u značajnoj meri uticalo na poboljšanje efikasnosti ovog katalizatora. Na osnovu toga se može zaključiti da je za eventualne potrebe industrijskog korišćenja sintetisanih katalizatora sasvim opravdano kao polaznu sirovinu koristiti neprečišćenu glinu, jer se time postupak sinteze skraćuje, što utiče na njegovu veću isplativost.

Rezultati laboratorijskih istraživanja u okviru ove disertacije ukazuju na to da sintetisane aluminijumom pilarene gline impregnirane kobaltom imaju dobra katalitička svojstva i da mogu biti korišćene kao katalizatori u procesu oksidativne degradacije zagađujućih materija vode u prisustvu oksiona.

6. LITERATURA

- [1] C. Collins-Williams, Clinical Spectrum of Adverse Reactions to Tartrazine, *J. Asthma*, vol. 22, no. 3, pp. 139–143, 1985, doi: 10.3109/02770908509073132.
- [2] F. Bergaya and G. Lagaly, Handbook of Clay Science. Part A: Fundamentals, Second edition, vol. 5A, Amsterdam, Elsevier, 2013.
- [3] R. T. Martin et al., Report of the clay minerals society nomenclature committee: Revised classification of clay materials, *Clays Clay Miner.*, vol. 39, no. 3, pp. 333–335, 1991, doi: 10.1346/CCMN.1991.0390315.
- [4] R. A. Schoonheydt, T. O. M. Pinnavaia, G. Lagaly, and N. Gangas, Pillared clays and pillared layered solids, 1999. doi: 10.1351/pac199971122367.
- [5] J. Sun, X. Li, J. Feng, and X. Tian, Oxone/Co²⁺ oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate, *Water Res.*, vol. 43, no. 17, pp. 4363–4369, 2009, doi: 10.1016/j.watres.2009.06.043.
- [6] O. Gimeno, J. Rivas, M. Carbajo, and T. Borralho, Catalytic decomposition of Potassium monopersulfate. The kinetics, *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, vol. 57, pp. 223–226, 2009.
- [7] H. H. Murray, Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolines, Bentonites, Palygorskite–Sepiolite, and Common Clays, Amsterdam, Elsevier, 2007.
- [8] J. Konta, Clay and man: clay raw materials in the service of man, *Appl. Clay Sci.*, vol. 10, no. 4, pp. 275–335, 1995, doi: 10.1016/0169-1317(95)00029-4.
- [9] D. Moore and R. Reynolds, X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Second edition, New York, Oxford University Press, 1997.
- [10] S. Guggenheim and R. T. Martin, Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees, *Clays Clay Miner. Miner.*, vol. 43, no. 2, pp. 255–256, 1995, doi: 10.1346/CCMN.1995.0430213.
- [11] P. Nadeau and G. Brown, Crystal Structures of Clay Minerals and Related Phyllosilicates, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, Math. Phys. Sci.*, vol. 311, no. 1517, pp. 221–240, 1984, doi: 10.1098/rsta.1984.0025.
- [12] I. Janković-Častvan, doktorska disertacija, Svojstva nanostrukturnih kompozitnih materijala na bazi sepiolita i primena u industriji papira, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2016.
- [13] P. Banković, doktorska disertacija, Katalitička oksidacija vodonik peroksidom na čvrstim katalizatorima sa nanetim ili ugrađenim prelaznim metalima, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2010.
- [14] Z. Vuković, doktorska disertacija, Teksturalna svojstva smektita modifikovanog kiselinom, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2007.
- [15] F. Wypych and G. Satyanarayana, Clay Surfaces, Volume 1, Fundamentals and Applications, First edition, Academic Press, 2004.
- [16] J. T. Klopogge, Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review, *J. Porous Mater.*, vol. 5, pp. 5–41, 1998.
- [17] K. S. W. Sing, D. H. Everet, R. A. W. Haul, L. Moscou, A. Pierotti, and J. Rouquerol, Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity, *Pure Applied Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–

619, 1985, doi: 10.1351/pac198557040603.

- [18] The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project, 2018.
- [19] D. S. Ross and Q. Ketterings, Recommended Methods for Determining Soil Cation Exchange Capacity, *Reccomended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States*, 1995, pp. 75–86.
- [20] M. E. Summer and W. P. Miller, Cation Exchange Capacity and Exchange Coefficients, no. 5, Athens: University of Georgia, 1996, pp. 1201–1229.
- [21] E. M. Flanigen, J. C. Jansen, and Van Bekkum, Introduction to Zeolite Science and Practice, Volume 58, Elsevier, 1991.
- [22] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 53–71, 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00038-8.
- [23] M. Tomić, doktorska disertacija, Uticaj hemijske modifikacije glina na strukturu i svojstva njihovih epoksidnih nanokompozita, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2017.
- [24] T. Mudrinić, doktorska disertacija, Uticaj interakcije gvožđa i nikla na elektrohemijsko ponašanje elektroda na bazi bentonita modifikovanih kiselinom i polihidroksi katjonima, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2016.
- [25] M. Žunić, doktorska disertacija, Elektrohemijsko ponašanje 4-nitrofenola na modifikovanoj elektrodi od staklastog ugljenika, Hemijski fakultet, Beograd, 2014.
- [26] K. A. Carrado and P. Komadel, Acid activation of bentonites and polymer-clay nanocomposites, *Elements*, vol. 5, no. 2, pp. 111–116, 2009, doi: 10.2113/gselements.5.2.111.
- [27] Z. Tomić, D. Ašanin, R. Đurović, A. Đorđević, and P. Makreski, Near-infrared spectroscopy study for determination of adsorbed acetochlor in the organic and inorganic bentonites, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 98, pp. 47–52, 2012, doi: 10.1016/j.vibspec.2011.11.002.
- [28] I. Barshad and A. E. Foscolos, Factors affecting the rate of interchange reaction of adsorbed H^+ on the 2:1 clay minerals, *Soil Sci.*, vol. 110, pp. 52–60, 1970.
- [29] Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, J. Krstić, A. Abu-Rabi, T. Novaković, and D. Jovanović, The influence of acid treatment on the nanostructure and textural properties of bentonite clays, *Mater. Sci. Forum*, vol. 494, pp. 339–344, 2005, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.494.339.
- [30] M. Pichowicz and R. Mokaya, Porous clay heterostructures with enhanced acidity obtained from acid-activated clays, *Chem. Commun.*, vol. 1, no. 20, pp. 2100–2101, 2001, doi: 10.1039/b106660a.
- [31] D. Anderson and A. Tice, Low-Temperature Phases of Interfacial Water in Clay-Water Systems, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 35, pp. 2–9, 1970, doi: 10.2136/sssaj1971.03615995003500010019x.
- [32] J. M. Cases et al., Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite. 1. The Sodium-Exchanged Form, *Langmuir*, vol. 8, no. 11, pp. 2730–2739, 1992, doi: 10.1021/la00047a025.
- [33] U. Hofmann and R. Klemen, Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung, *Zeitschrift für Anorg. Chemie*, vol. 262, no. 1–5, pp. 95–99, 1950, doi: 10.1002/zaac.19502620114.
- [34] S.-T. Wong and C. Soofin, Pillared layered manganese oxide. Synthesis and redox properties,

- J. Therm. Anal.*, vol. 40, pp. 1181–1192, 1993, doi: 10.1007/BF02546881.
- [35] P. Cool and E. F. Vansant, Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications, *Molecular Sieves, Synthesis, Science and Technology*, vol. 1, 1998, pp. 265–288.
- [36] F. Bergaya, The meaning of surface area and porosity measurements of clays and pillared clays, *J. Porous Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 91–96, 1995, doi: 10.1007/BF00486575.
- [37] E. P. Ng and S. Mintova, Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 1–26, 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.12.022.
- [38] J. Y. Bottero, D. Tchoubar, J. M. Cases, and F. Fiessinger, Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2. Nature and structure by small-angle X-ray scattering, *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 18, pp. 3667–3673, 1982, doi: 10.1021/j100215a034.
- [39] J. W. Akitt and A. Farthing, Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 5. Slow hydrolysis using aluminium metal, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 7, pp. 1624–1628, 1981, doi: 10.1039/DT9810001624.
- [40] J. W. Akitt and A. Farthing, Aluminium-27 Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis of Aluminium (III). Part 2. Gel - permeat ion Chromatography, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, vol. 12, no. 1606, pp. 1606–1608, doi: 10.1039/DT9810001606.
- [41] J. Sterte and J. Shabtai, Cross-linked smectites. V. Synthesis and properties of hydroxy-silicoaluminum montmorillonites and fluorhectorites, *Clays Clay Miner.*, vol. 35, no. 6, pp. 429–439, 1987, doi: 10.1346/CCMN.1987.0350603.
- [42] Z. Ding, J. T. Klopogge, R. L. Frost, G. Q. Lu, and H. Y. Zhu, Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications, *J. Porous Mater.*, vol. 8, no. 4, pp. 273–293, 2001, doi: 10.1023/A:1013113030912.
- [43] F. Pinna, Supported metal catalysts preparation, *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 129–137, 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00043-1.
- [44] N. M. Deraz, The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods, *J. Ind. Environ. Chem.*, vol. 2, no. 1, pp. 19–21, 2018.
- [45] P. S. Vankar, Handbook on Natural Dyes for Industrial Applications (Extraction of Dyestuff from Flowers, Leaves, Vegetables), Second review, NIIR Project Consultancy Services, 2016.
- [46] H. Zollinger and A. Iqbal, Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments, Third edition, Zurich, Wiley, Switzerland, 2003.
- [47] M. Krajinović, Tehnologija bojenja i analiza boja, Zagreb, Nakladni zavod, 1947.
- [48] N. Jović-Jovičić, magistarski rad, Sinteza, karakterizacija i primena organobentonita kao sorbenta tekstilnih boja, Hemijski fakultet, Beograd, 2008.
- [49] A. D. Broadbent, Basic principles of textile coloration, West Yorkshire, Society of Dyers and Colourists, 2001.
- [50] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fifth edition, Wiley, 2006.
- [51] R. Rother, Pigment and Nanopigment Dispersion Technologies, iSmithers Rapra Publishing, 2012.
- [52] S. Gürses, A.; Açıkyıldız, M.; Güneş, K.; Gürses, Dyes and Pigments: Their Structure and Properties, *Dyes and Pigments*, Springer, Switzerland, 2016, pp. 13–29.
- [53] V. Arsovski, doktorska disertacija, Eksperimentalna i kvantno-hemijska proučavanja

hinolonskih azo boja i njihovih prekursora, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2016.

- [54] N. Hećimović, završni rad, Primjena UV filtriranja kod spektrofotometrijskog mjerenja, Sveučilište u Zagrebu, 2017.
- [55] K. Hunger, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley, 2003.
- [56] M. Shah, Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process, *Int. J. Environ. Bioremediation Biodegrad.*, vol. 2, no. 5, pp. 231–242, 2014, doi: 10.12691/ijebb-2-5-4.
- [57] T. Olmez-Hanci and I. Arslan-Alaton, Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol, *Chem. Eng. J.*, vol. 224, no. 1, pp. 10–16, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.007.
- [58] N. Muhd Julkapli, S. Bagheri, and S. Bee Abd Hamid, Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes, *Sci. World J.*, vol. 2014, no. October, 2014, doi: 10.1155/2014/692307.
- [59] H. Ying-Shan, R. Van der Heijden, and R. Verpoorte, Biosynthesis of anthraquinones in cell cultures of the Rubiaceae, *Plant Cell. Tissue Organ Cult.*, vol. 67, pp. 201–220, 2001, doi: 10.1023/A:1012758922713.
- [60] M. Unlu, doktorska disertacija, Indigo Dyeing Wastewater Treatment By the Membrane Based Filtration Process, Middle-East Technical university, 2008.
- [61] D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, S. G. Makarov, A. Kazarin, and O. N. Suvorova, Practical Applications of Phthalocyanines – from Dyes and Pigments to Materials for Optical, Electronic and Photo-electronic Devices, *Macroheterocycles*, vol. 5, no. 3, pp. 191–202, 2012, doi: 10.6060/mhc2012.120990w.
- [62] M. Ferus-Comelo, doktorska disertacija, Control of the adsorption of dyes on cotton, University of Leeds, 2002.
- [63] L. Pereira and M. Alves, Dyes-environmental impact and remediation, *Environmental protection strategies for sustainable development, strategies for sustainability*, New York, Springer, 2012, pp. 111–162.
- [64] S. Burkinshaw, *Physico-chemical Aspects of Textile Coloration*, Hoboken, New Jersey, Wiley, 2016.
- [65] M. M. Ayad and A. A. El-Nasr, Anionic dye (acid green 25) adsorption from water by using polyaniline nanotubes salt/silica composite, *J. Nanostructure Chem.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–9, 2012, doi: 10.1186/2193-8865-3-3.
- [66] G. D. Considine, Douglas M., Considine, Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, New York, Springer, 1995.
- [67] T. Robinson, M. Geoff, M. Roger, and P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.*, vol. 77, pp. 247–255, 2001, doi: 10.1016/s0960-8524(00)00080-8.
- [68] N. Chekir et al., A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 13, pp. 8948–8954, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.057.
- [69] S. Race, *Tartrazine. FD&C Yellow No 5*, Tigmor Books, 2012.
- [70] R. Jain, M. Bhargava, and N. Sharma, Electrochemical studies on a pharmaceutical azo dye: Tartrazine, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 2, pp. 243–247, 2003, doi: 10.1021/ie020228q.
- [71] W. S. W. Ngah, N. F. M. Ariff, and M. A. K. M. Hanafiah, Preparation, Characterization,

and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions, *Water, Air Soil Pollut.*, vol. 206, pp. 225–236, 2010, doi: 10.1007/s11270-009-0098-5.

- [72] M. A. Salem and A. H. Gemeay, Kinetics of the oxidation of tartrazine with peroxydisulfate in the presence and absence of catalysts, *Monatshefte fur Chemie*, vol. 131, no. 2, pp. 117–129, 2000, doi: 10.1007/s007060050013.
- [73] G. Chen, L. C. Nengzi, Y. Gao, G. Zhu, J. Gou, and X. Cheng, Degradation of tartrazine by peroxymonosulfate through magnetic Fe₂O₃/Mn₂O₃ composites activation, *Chinese Chem. Lett.*, no. 2019, 2020, doi: 10.1016/j.ccllet.2020.02.033.
- [74] Therapeutic Goods Administration, Toxicity of tartrazine, 2014.
- [75] S. D. Lockey, Allergic reactions due to F D and C yellow #5 tartrazine, an aniline dye used as a coloring agent in various steroids, *Ann. Allergy, Asthma Immunol.*, vol. 38, no. 3, pp. 719–725, 1959.
- [76] M. S. Bhatia, Allergy to tartrazine in alprazolam, *Indian J. Med. Sci.*, vol. 50, no. 8, pp. 285–286, 1996.
- [77] J. Botey, C. Navarro, A. Marin, and J. L. Eseverri, Aspirin-induced asthma in children, *Allergol Immunopathol (Madr)*, vol. 16, no. 3, pp. 145–149, 1988.
- [78] M. Samter and R. F. Beers, Intolerance to aspirin. Clinical studies and consideration of its pathogenesis, *Ann. Intern. Med.*, vol. 68, no. 5, pp. 975–983, 1968, doi: 10.7326/0003-4819-68-5-975.
- [79] M. Kolly, A. Pécoud, and P. C. Frei, Additives contained in drug formulations most frequently prescribed in Switzerland, *Ann. Allergy, Asthma Immunol.*, vol. 62, no. 1, pp. 21–25, 1989.
- [80] K. S. Rowe and K. J. Rowe, Synthetic food coloring and behavior: A dose response effect in a double-blind, placebo-controlled, repeated-measures study, *J. Pediatr.*, vol. 125, no. 5, pp. 691–698, 1994, doi: 10.1016/S0022-3476(06)80164-2.
- [81] G. S. Jiménez-Aranda, G. Flores-Sandoval, J. Gómez-Vera, and M. Orea-Solano, Prevalence of chronic urticaria following the ingestion of food additives in a third tier hospital, *Rev. Alerg. Mex.*, vol. 43, no. 6, pp. 152–156, 1996.
- [82] T. Watabe, N. Ozawa, F. Kobayashi, and H. Kurata, Reduction of sulphonated water-soluble azo dyes by micro-organisms from human faeces, *Food Cosmet. Toxicol.*, vol. 18, no. 4, pp. 349–352, 1980.
- [83] A. Maekawa et al., Lack of carcinogenicity of tartrazine (FD & C Yellow No. 5) in the F344 rat, *Food Chem. Toxicol.*, vol. 25, no. 12, pp. 891–896, 1987, doi: 10.1016/0278-6915(87)90281-x.
- [84] A. Mittal, J. Mittal, and L. Kurup, Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials- Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents, *J. Hazard. Mater.*, vol. B136, no. 3, pp. 567–578, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.037.
- [85] E. P. Chagas and L. R. Durrant, Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*, *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 29, no. 8–9, pp. 473–477, 2001, doi: 10.1016/S0141-0229(01)00405-7.
- [86] J. Bell, J. J. Plumb, C. A. Buckley, and D. C. Stuckey, Treatment and decolorization of dyes in an Anaerobic Baffled Reactor, *J. Environ. Eng.*, vol. 126, no. November, pp. 1026–1032, 2000.

- [87] K. Fukatsu and S. Kokot, Bleaching of Cotton Fabric by Electrogenerated Species—Decoloration of Coloring Matter by Electrolysis, *Text. Res. J.*, vol. 70, no. 4, pp. 340–346, 2000, doi: 10.1177/004051750007000410.
- [88] M. Wawrzkievicz and Z. Hubicki, Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins, *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 502–509, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.021.
- [89] V. Vaiano, G. Iervolino, and D. Sannino, Photocatalytic removal of tartrazine dye from aqueous samples on LaFeO₃/ZnO Photocatalysts, *Chem. Eng. Trans.*, vol. 52, pp. 847–852, 2016, doi: 10.3303/CET1652142.
- [90] Y. Zhou, Y. Qin, W. Dai, and X. Luo, Highly Efficient Degradation of Tartrazine with a Benzoic Acid/TiO₂ System, *ACS Omega*, vol. 4, no. 1, pp. 546–554, 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b03267.
- [91] H. Y. Shu and C. R. Huang, Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process, *Chemosphere*, vol. 31, no. 8, pp. 3813–3825, 1995, doi: 10.1016/0045-6535(95)00255-7.
- [92] F. Parolin, U. M. Nascimento, and E. B. Azevedo, Microwave-enhanced UV/H₂O₂ degradation of an azo dye (tartrazine): Optimization, colour removal, mineralization and ecotoxicity,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 34, no. 10, pp. 1247–1253, 2013, doi: 10.1080/09593330.2012.744431.
- [93] P. Oancea and V. Meltzer, “Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 44, no. 6, pp. 990–994, 2013, doi: 10.1016/j.jtice.2013.03.014.
- [94] G. E. do Nascimento et al., Degradation of a Sunset Yellow and Tartrazine Dye Mixture: Optimization Using Statistical Design and Empirical Mathematical Modeling, *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 231, no. 5, 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04547-5.
- [95] Y. Yang, G. Banerjee, G. W. Brudvig, J. H. Kim, and J. J. Pignatello, Oxidation of Organic Compounds in Water by Unactivated Peroxymonosulfate, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 10, pp. 5911–5919, 2018, doi: 10.1021/acs.est.8b00735.
- [96] M. Marković et al., Cobalt impregnated pillared montmorillonite in the peroxymonosulfate induced catalytic oxidation of tartrazine, *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 125, no. 2, pp. 827–841, 2018, doi: 10.1007/s11144-018-1466-1.
- [97] Y. Deng and R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr. Pollut. Reports*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [98] J. Molnar, doktorska disertacija, Efekti odabranih unapređenih procesa oksidacije i koagulacije na sadržaj prirodnih organskih materija u vodi, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, 2011.
- [99] G. Divyapriya, I. M. Nambi, and J. Senthilnathan, Nanocatalysts in fenton based advanced oxidation process for water and wastewater treatment, *J. Bionanoscience*, vol. 10, no. 5, pp. 356–368, 2016, doi: 10.1166/jbns.2016.1387.
- [100] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, and H. E. B. Lempers, Liquid phase oxidation at metal ions and complexes in constrained environments, *Catal. Today*, vol. 41, no. 4, pp. 387–407, 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00027-3.
- [101] F. Ghanbari and M. Moradi, Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review, *Chem. Eng. J.*, vol. 310, pp. 41–62, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.10.064.

- [102] C. Qi, X. Liu, J. Ma, C. Lin, X. Li, and H. Zhang, Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants, *Chemosphere*, vol. 151, pp. 280–288, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.089.
- [103] K. Y. A. Lin, Y. C. Chen, and C. F. Huang, Magnetic carbon-supported cobalt prepared from one-step carbonization of hexacyanocobaltate as an efficient and recyclable catalyst for activating Oxone, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 170, pp. 173–182, 2016, doi: 10.1016/j.seppur.2016.06.048.
- [104] K. C. Huang, R. A. Couttenye, and G. E. Hoag, Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE), *Chemosphere*, vol. 49, no. 4, pp. 413–420, 2002, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00330-2.
- [105] W. Da Oh, Z. Dong, and T. T. Lim, Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 194, pp. 169–201, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.04.003.
- [106] V. Pavkov, G. Bakić, V. Maksimović, B. Matović, and M. Đukić, Rendgenska difraktometrija praha - XRPD, *Sinteza 2019, International Scientific Conference On Information Technology And Data Related Research*, 2019, no. September 2020, pp. 341–348, doi: 10.15308/sinteza-2019-341-348.
- [107] J. Aleksić, master rad, Rendgenska difrakciona analiza strukture materijala primenjena na praškaste uzorke, Prirodno-matematički fakultet, Niš, 2016.
- [108] S. Đorđević i V. Dražić, Fizička hemija, Beograd, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 2010.
- [109] <http://mikroelektronika.elfak.ni.ac.rs/files/materijali-za-elektroniku/2-milerovi-indeksi.pdf>, accessed 21st of January, 2021.
- [110] Lj. Veselinović, doktorska disertacija, Kristalna struktura i električne karakteristike $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ i $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ru}_x\text{O}_{12}$ perovskitnih materijala, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2016.
- [111] M. Pucarević, publikacija, Instrumentalne metode analize u upravljanju životnom sredinom u poljoprivredi, Sremska Kamenica, Univerzitet Educons, 2019.
- [112] S. Petrović, master rad, Optimizacija i validacija ICP – OES metoda određivanja mineralnog sastava uzoraka meda i polena, Prirodno-matematički fakultet, Niš, 2017.
- [113] <https://www.thermofisher.com/rs/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/icp-oes-information/icp-oes-system-technologies.html>, accessed 29th of June 2020.
- [114] http://www.ffh.bg.ac.rs/Dokumenti/doktorske_nove_fizickohemijske_metode/2015-2016/xps_spektroskopija.pdf, accessed 29th of June 2020.
- [115] P. Van der Heide, XPS instrumentation, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*, John Wiley and Sons, 2012, pp. 27–60.
- [116] J. Rouquerol et al., Recommendations For The Characterization of Porous Solids, 1994. doi: 10.1016/S0022-460X(03)00515-7.
- [117] B. Jokić, doktorska disertacija, Proučavanje procesa formiranja poroznih biokompatibilnih materijala na bazi nedopiranih i silicijumom dopiranih α -kalcijum-fosfata i hidroksiapatita, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2011.
- [118] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, Adsorption at the Liquid–Solid Interface: Thermodynamics and Methodology, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, London,

Academic Press, 1999, pp. 117–163.

- [119] S. Marinović, doktorska disertacija, Primena novih polimernih nanokompozitnih materijala sa glinom u prečišćavanju vode koje sadrže derivate fenola, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2015.
- [120] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 207–219, 1998, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00050-9.
- [121] H. C. Griener and T. L. Threlfall, *UV–Vis Spectroscopy and Its Applications*, Dusseldorf, Springer Laboratory, 1992.
- [122] V. Mitić, master rad, Uperedna spektroskopska analiza jona prelaznih metala, Prirodno-matematički fakultet, Niš, 2018.
- [123] A. V. Girão, G. Caputo, and M. C. Ferro, Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS), *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 75, no. June, 2017, pp. 153–168.
- [124] R. Perić, Z. Karastojković, Z. Kovačević, and D. Gusković, Skenirajuća elektronska mikroskopija legure zlata $\text{Au}_{585}\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{264}\text{Zn}_{61}$ za proizvodnju nakita, *Zast. Mater.*, vol. 56, no. 3, pp. 373–377, 2015, doi: 10.5937/zasmat1503373p.
- [125] J. Deng, Y. Shao, N. Gao, C. Tan, S. Zhou, and X. Hu, CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water, *J. Hazard. Mater.*, vol. 262, pp. 836–844, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.09.049.
- [126] F. Ji, C. Li, and L. Deng, Performance of CuO/Oxone system: Heterogeneous catalytic oxidation of phenol at ambient conditions, *Chem. Eng. J.*, vol. 178, pp. 239–243, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.10.059.
- [127] K. Y. A. Lin, Y. C. Chen, T. Y. Lin, and H. Yang, Lanthanum cobaltite perovskite supported on zirconia as an efficient heterogeneous catalyst for activating Oxone in water, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 497, pp. 325–332, 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2017.03.004.
- [128] K. Y. A. Lin, H. A. Chang, and R. C. Chen, MOF-derived magnetic carbonaceous nanocomposite as a heterogeneous catalyst to activate oxone for decolorization of Rhodamine B in water, *Chemosphere*, vol. 130, pp. 66–72, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.025.
- [129] Y. R. Wang and W. Chu, Degradation of a xanthene dye by Fe(II)-mediated activation of Oxone process, *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 1455–1461, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.033.
- [130] L. Hu, F. Yang, W. Lu, Y. Hao, and H. Yuan, Heterogeneous activation of oxone with CoMg/SBA-15 for the degradation of dye Rhodamine B in aqueous solution, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 134–135, pp. 7–18, 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.12.028.
- [131] K. Y. A. Lin and Z. Y. Zhang, Metal-free activation of Oxone using one-step prepared sulfur-doped carbon nitride under visible light irradiation, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 173, pp. 72–79, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.09.008.
- [132] K. Y. A. Lin and Y. C. Chen, Accelerated decomposition of Oxone using graphene-like carbon nitride with visible light irradiation for enhanced decolorization in water, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 60, pp. 423–429, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2015.10.046.
- [133] K. Y. A. Lin, T. Y. Lin, Y. C. Lu, J. T. Lin, and Y. F. Lin, Electrospun nanofiber of cobalt titanate perovskite as an enhanced heterogeneous catalyst for activating peroxydisulfate in water, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 168, pp. 372–379, 2017, doi: 10.1016/j.ces.2017.05.013.

- [134] G. Wei et al., Heterogeneous activation of Oxone by substituted magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Cr, Mn, Co, Ni) for degradation of Acid Orange II at neutral pH, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 398, pp. 86–94, 2015, doi: 10.1016/j.molcata.2014.11.024.
- [135] X. Chen, J. Chen, X. Qiao, D. Wang, and X. Cai, Performance of nano- Co_3O_4 /peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 80, no. 1–2, pp. 116–121, 2008, doi: 10.1016/j.apcatb.2007.11.009.
- [136] N. T. Dung et al., Catalytic activation of peroxymonosulfate with manganese cobaltite nanoparticles for the degradation of organic dyes, *RSC Adv.*, vol. 10, no. 7, pp. 3775–3788, 2020, doi: 10.1039/c9ra10169a.
- [137] S. Schlichter, M. Dennehy, and M. Alvarez, Activation of Peroxymonosulfate and Persulfate by Metal Loaded Mesoporous Catalysts for Orange G Dye Degradation, *Environ. Process.*, vol. 6, no. 4, pp. 805–818, 2019, doi: 10.1007/s40710-019-00389-4.
- [138] M. Ahmadi and F. Ghanbari, Organic dye degradation through peroxymonosulfate catalyzed by reusable graphite felt/ferriferrous oxide: Mechanism and identification of intermediates, *Mater. Res. Bull.*, vol. 111, pp. 43–52, 2019, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.10.027.
- [139] R. Ramachandran, Thangavel Sakthivel, Minzhang Li, Haiquan Shan, Zong-Xiang Xu, and F. Wang, Efficient degradation of organic dye using Ni-MOF derived NiCo-LDH as peroxymonosulfate activator, *Chemosphere*, p. 128509, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128509.
- [140] Y. H. Zhao et al., Polyphenol-metal network derived nanocomposite to catalyze peroxymonosulfate decomposition for dye degradation, *Chemosphere*, vol. 244, p. 125577, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125577.
- [141] Y. Pang, Z. Tong, T. Lin, L. Ya-ni, and L. Kun, Effect of Humic Acid on the Degradation of Methylene Blue by Peroxymonosulfate, *Open Chem.*, vol. 16, pp. 401–406, 2018, doi: 10.1515/chem-2018-0044.
- [142] Y. Zhiyong et al., Acceleration comparison between $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Co}^{2+}/\text{oxone}$ for decolouration of azo dyes in homogeneous systems, *Chem. Eng. J.*, vol. 234, pp. 475–483, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.08.013.
- [143] Z. M. El-Bahy, M. M. Mohamed, F. I. Zidan, and M. S. Thabet, Photo-degradation of acid green dye over Co-ZSM-5 catalysts prepared by incipient wetness impregnation technique, *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 1–2, pp. 364–371, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.060.
- [144] Clay Minerals Society, Source Clay Physical/Chemical Data, http://www.clays.org/sourceclays_data.html, accessed 4th of March 2019.
- [145] T. Mudrinić et al., Beneficial effect of Ni in pillared bentonite based electrodes on the electrochemical oxidation of phenol, *Electrochim. Acta*, vol. 144, pp. 92–99, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.07.115.
- [146] M. Marković et al., Co(II) impregnated Al(III)-pillared montmorillonite–Synthesis, characterization and catalytic properties in Oxone® activation for dye degradation, *Appl. Clay Sci.*, vol. 182, no. June, p. 105276, 2019, doi: 10.1016/j.clay.2019.105276.
- [147] V. Kaloidas, C. A. Koufopoulos, N. H. Gangas, and N. G. Papayannakos, Scale-up studies for the preparation of pillared layered clays at 1 kg per batch level, *Microporous Mater.*, vol. 5, no. 1–2, pp. 97–106, 1995, doi: 10.1016/0927-6513(95)00047-D.
- [148] <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAAHGABUFABXMATY>, accessed 20th of May 2019.

- [149] <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/XR-PS41207-UniQuant-1113.pdf>, accessed 20th of May 2019.
- [150] S. H. Gregg and S. K. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, New York, Academic Press, 1967.
- [151] P. Webb and C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Norcross, Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- [152] C. Scherdel, G. Reichenauer, and M. Wiener, Relationship between pore volumes and surface areas derived from the evaluation of N₂-sorption data by DR-, BET- and t-plot, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 132, no. 3, pp. 572–575, 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2010.03.034.
- [153] International Center for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Swarthmore, USA, 1990.
- [154] M. Brotas De Carvalho, J. Pires, and A. P. Carvalho, Characterisation of clays and aluminium pillared clays by adsorption of probe molecules, *Microporous Mater.*, vol. 6, no. 2, pp. 65–77, 1996, doi: 10.1016/0927-6513(95)00089-5.
- [155] M. E. Roca Jalil, M. Baschini, E. Rodríguez-Castellón, A. Infantes-Molina, and K. Sapag, Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays, *Appl. Clay Sci.*, vol. 87, pp. 245–253, 2014, doi: 10.1016/j.clay.2013.11.014.
- [156] C. Flego, L. Galasso, R. Millini, and I. Kiricsi, The influence of the composition on the thermal and acid characteristics of multi-component oxide pillared montmorillonite, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 168, no. 2, pp. 323–331, 1998, doi: 10.1016/S0926-860X(97)00362-1.
- [157] A. Gil, L. M. Gandía, and M. A. Vicente, Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 42, no. 1–2, pp. 145–212, 2000, doi: 10.1081/CR-100100261.
- [158] P. Oancea and V. Meltzer, Kinetics of tartrazine photodegradation by UV/H₂O₂ in aqueous solution, *Chem. Pap.*, vol. 68, no. 1, pp. 105–111, 2014, doi: 10.2478/s11696-013-0426-8.
- [159] V. Metz, K. Amram, and J. Ganor, Stoichiometry of smectite dissolution reaction, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 69, no. 7, pp. 1755–1772, 2005, doi: 10.1016/j.gca.2004.09.027.
- [160] M. M. Dubinin, On physical feasibility of Brunauer's micropore analysis method, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 351–356, 1974, doi: 10.1016/0021-9797(74)90044-7.
- [161] G. Horvath and K. Kawazoe, Method for calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon, *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 16, no. 6, pp. 470–475, 1983, doi: 10.1252/jcej.16.470.
- [162] Toxicological profile for Cobalt, U.S. Department of health and human services Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry." <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp33.pdf>, accessed 4th of June 2018.
- [163] S. S. Al-Shahrani, Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite, *Alexandria Eng. J.*, vol. 53, no. 1, pp. 205–211, 2014, doi: 10.1016/j.aej.2013.10.006.
- [164] T. C. Dos Santos, G. J. Zocolo, D. A. Morales, G. de A. Umbuzeiro, and M. V. B. Zanoni, Assessment of the breakdown products of solar/UV induced photolytic degradation of food dye tartrazine, *Food Chem. Toxicol.*, vol. 68, pp. 307–315, 2014, doi: 10.1016/j.fct.2014.03.025.
- [165] E. S. Beach, R. T. Malecky, R. R. Gil, C. P. Horwitz, and T. J. Collins, Fe-TAML/hydrogen peroxide degradation of concentrated solutions of the commercial azo dye tartrazine, *Catal.*

Sci. Technol., vol. 1, no. 3, pp. 437–443, 2011, doi: 10.1039/c0cy00070a.

- [166] M. Li et al., FD&C yellow No. 5 (tartrazine) degradation via reactive oxygen species triggered by TiO₂ and Au/TiO₂ nanoparticles exposed to simulated sunlight, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 62, no. 49, pp. 12052–12060, 2014, doi: 10.1021/jf5045052.
- [167] G. V. Morales, E. L. Sham, R. Cornejo, and E. M. Farfan Torres, Kinetic studies of the photocatalytic degradation of tartrazine, *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 45–49, 2012.
- [168] A. S. Özen, V. Aviyente, G. Tezcanli-Güyer, and N. H. Ince, Experimental and modeling approach to decolorization of azo dyes by ultrasound: Degradation of the hydrazone tautomer, *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 15, pp. 3506–3516, 2005, doi: 10.1021/jp046374m.
- [169] R. M. C. Silverstein and G. C. Bassler, Spectrophotometric identification of organic compounds, New York, John Wiley and Sons, 1991.
- [170] G. Lente, Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology: The Dynamics of Complex Reaction Networks, New York, Springer, 2015.
- [171] J. Khan et al., Kinetic and Thermodynamic Study of Oxidative Degradation of Acid Yellow 17 dye by fenton-like process: effect of HCO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻ and SO₄⁻ on dye degradation, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, vol. 33, no. 2, pp. 243–254, 2019, doi: 10.4314/bcse.v33i2.5.
- [172] C. S. Santana, M. D. N. Ramos, C. C. V. Velloso, and A. Aguiar, Kinetic evaluation of dye decolorization by fenton processes in the presence of 3-hydroxyanthranilic acid, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 16, no. 9, pp. 1–16, 2019, doi: 10.3390/ijerph16091602.
- [173] M. Pérez-Urquiza and J. L. Beltrán, Determination of the dissociation constants of sulfonated azo dyes by capillary zone electrophoresis and spectrophotometry methods, *J. Chromatogr. A*, vol. 917, no. 1–2, pp. 331–336, 2001, doi: 10.1016/S0021-9673(01)00707-5.

Spisak slika

Slika 1. Jedinični $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedar (levo) i tetraedarski filosilikatni sloj (desno).....	4
Slika 2. Jedinični $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ oktaedar (levo) i oktaedarski filosilikatni sloj (desno).....	4
Slika 3. 1:1 (T-O) filosilikat (gore) i 2:1 (T-O-T) filosilikat (dole).....	5
Slika 4. Izomorfna supstitucija u oktaedarskom sloju (levo) i u tetraedarskom sloju (desno).....	6
Slika 5. (a) trioktaedarski i (b) dioktaedarski slojevi.....	6
Slika 6. Morfološki prikaz filosilikata i njihovih pora: a) T-O-T sloj, b) čestica, c) agregat i d) skup agregata.....	10
Slika 7. Šematski prikaz promena u strukturi T-O-T tokom različitih faza procesa pilarenja ilustrovan promenom međuravanskog rastojanja: $d_3 > d_4 > d_2 > d_1$	15
Slika 8. Keglin jon.....	16
Slika 9. Način povezivanja između pilara i tetraedarskog sloja filosilikata.....	17
Slika 10. Šematski prikaz strukture aluminijumom pilarenog smektita.....	18
Slika 11. Vidljivi spektar zračenja.....	20
Slika 12. Tartrazin.....	26
Slika 13. Okson (Oxon®, $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$).....	30
Slika 14. Metode aktiviranja oksona.....	31
Slika 15. Milerovi indeksi ravni kubne elementarne ćelije.....	33
Slika 16. Tipovi adsorpciono-desorpcionih izotermi.....	35
Slika 17. Aparatura koja je korišćena za izvođenje eksperimenta - pilarenja.....	44
Slika 18. Šematski prikaz sinteze katalizatora postupkom pilarenja i kapilarne impregnacije (I deo).....	45
Slika 18. Šematski prikaz sinteze katalizatora postupkom pilarenja i kapilarne impregnacije (II deo).....	46
Slika 19. XRP difraktogrami uzoraka frakcije $\leq 74 \mu\text{m}$: 1) Na-Wy74, 2) AP74 i 3) CoAP74 (Mt – monmorijonit, Q – kvarc, F – feldspat).....	51
Slika 20. XRP difraktogrami uzoraka frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$: a) $3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$; b) $2^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ snimljeno pri većoj osetljivosti: 1) Na-Wy2, 2) AP2 i 3) CoAP2 (Mt – monmorijonit, Q – kvarc, F – feldspat).....	51
Slika 21. XRP difraktogrami uzoraka frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$: Na-Wy2, AP2 i CoAP2 (Mt–monmorijonit, Q–kvarc, F–feldspat) i teorijski difraktogrami različitih oksida kobalta.....	53
Slika 22. Karakteristični delovi XPS spektra uzorka CoAP2.....	55
Slika 23. SEM mikrofotografije: a) Na-Wy2, b) AP2 i c) CoAP2.....	57
Slika 24. Adsorpciono–desorpcione izoterme azota za uzorke frakcije $\leq 74 \mu\text{m}$	58
Slika 25. Adsorpciono–desorpcione izoterme azota za uzorke frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$	58

- Slika 26.** Integralne i diferencijalne krive raspodele zapremine mezopora po prečnicima pora za ispitivane uzorake dobijene primenom BJC metode; za proračune je korišćena desorpciona izoterma za p/p_0 od 0,3 do 0,96..... 61
- Slika 27.** Krive raspodele prečnika mikropora metodom Horvat-Kawazo, pri ravnotežnom pritisku p/p_0 u intervalu od 0 do 0,35..... 62
- Slika 28.** Obezbojavanje rastvora tartrazina ($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{max} = 426 \text{ nm}$): a) okson, bez katalizatora, b) Na-Wy74 i c) CoAP74..... 64
- Slika 29.** Obezbojavanje rastvora tartrazina ($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{max} = 426 \text{ nm}$) za različite odnose oksona i katalizatora: a) 0,651 mmol, b) 1,30 mmol, c) 10,0 mmol i d) 26,0 mmol oksona na 1 g katalizatora..... 65
- Slika 30.** Uticaj mase katalizatora CoAP2 na obezbojavanje tartrazina na $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 65
- Slika 31.** Uticaj mase katalizatora CoAP2 na obezbojavanje tartrazina na $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 66
- Slika 32.** Uticaj mase katalizatora CoAP2 na obezbojavanje tartrazina u 10-om minutu reakcije..... 67
- Slika 33.** UV-Vis spektri katalitičke degradacije tartrazina u prisustvu katalizatora CoAP74 ($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$ i 1,30 mmol oksona po 1 g katalizatora) na: a) $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 68
- Slika 34.** Predlog prvog stupnja degradacije tartrazina..... 69
- Slika 35.** Dekonvolucija UV-Vis spektra tartrazina u opsegu talasnih dužina od 215 do 310 nm za vreme 240 minuta ($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$, 1,30 mmol oksona po 1 g katalizatora CoAP74 na $50 \text{ }^\circ\text{C}$) (puna crvena linija – eksperimentalno dobijeni spektar; isprekidana linija – kumulativna kriva; tačkasta linija – pik na $231 \pm 1 \text{ nm}$; crta-tačka – pik na $257 \pm 2 \text{ nm}$; crta-tačka-tačka – pik na $275 \pm 2 \text{ nm}$)..... 70
- Slika 36.** Zavisnost apsorbanci svih dekonvoluiranih pikova ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$ i 1,30 mmol oksona po 1 g katalizatora) od vremena reakcije..... 71
- Slika 37.** UV-Vis spektri katalitičke degradacije tartrazina za masu CoAP2 od 100 mg na: a) $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, c) $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, d) $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ i e) $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 73
- Slika 38.** UV-Vis spektri katalitičke degradacije tartrazina za masu CoAP2 od 5 mg na: a) $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, b) $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, c) $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, d) $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ i e) $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 74
- Slika 39.** Obezbojavanje rastvora tartrazina praćeno na $\lambda_{max} = 426 \text{ nm}$ pri različitim temperaturama ($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$, 1,30 mmol oksona po 1 g katalizatora CoAP2)..... 76
- Slika 40.** Relativni intenzitet dekonvoluiranog pika tokom vremena reakcije na različitim temperaturama za $\lambda_{max} = 257 \text{ nm}$ ($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$, 1,30 mmol oksona po 1 g katalizatora CoAP2)..... 78
- Slika 41.** Relativni intenzitet dekonvoluiranog pika tokom vremena reakcije na različitim temperaturama za $\lambda_{max} = 231 \text{ nm}$ ($C_{boje} = 50 \text{ mg/dm}^3$, $V_{rastvora} = 200 \text{ cm}^3$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$, 1,30 mmol oksona po 1 g katalizatora CoAP2)..... 79
- Slika 42.** UV-Vis spektri katalitičke degradacije tartrazina pri različitim početnim pH rastvora: a) pH = 2; b) nepodešeno pH = 3,6; c) pH = 6; d) pH = 8; e) pH = 11..... 81
- Slika 43.** Obezbojavanje rastvora tartrazina praćeno na $\lambda_{max} = 426 \text{ nm}$ za različite početne pH vrednosti reakcione smeše na $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{kat} = 5 \text{ mg}$ 82

Spisak tabela

Tabela 1. Klasifikacija planarnih hidratanih filosilikata.....	7
Tabela 2. Klasifikacija neplanarnih hidratanih filosilikata.....	9
Tabela 3. Hromoforne i auksohromne grupe boja.....	21
Tabela 4. Odnos između talasnih dužina apsorbovane svetlosti i boje.....	21
Tabela 5. Različiti procesi i reagensi za uklanjanje boja, sa prednostima i nedostacima.....	25
Tabela 6. Napredni oksidacioni procesi u tretmanu otpadnih voda.....	28
Tabela 7. Sastav i odabrana svojstva polaznog materijala (SWy74) poreklom iz nalazišta Njukastl, okrug Kruk, država Vajoming, SAD.....	43
Tabela 8. Dobijene d_{001} vrednosti za monmorijonit.....	52
Tabela 9. Hemijski sastav uzoraka frakcije $\leq 2 \mu\text{m}$	54
Tabela 10. Rezultati XPS analize.....	56
Tabela 11. Rezultati EDS analize.....	58
Tabela 12. Odabrana teksturalna svojstva ispitivanih uzoraka.....	59
Tabela 13. pH vrednosti i koncentracija Co^{2+} jona u rastvoru na kraju reakcije, za različite odnose oksidanta i katalizatora.....	64
Tabela 14. Rezultati korelisanja podataka eksponencijalnim modelom za dva karakteristična pika na UV-Vis spektrima.....	71
Tabela 15. Rezultati korelisanja podataka odgovarajućim modelima za $\lambda_{max} = 426 \text{ nm}$ za CoAP2.....	76
Tabela 16. Rezultati korelisanja podataka odgovarajućim modelima za $\lambda_{max} = 257 \text{ nm}$ za CoAP2.....	78

Biografija

Marija Marković, master inženjer zaštite životne sredine

Kandidat Marija (Predrag) Marković je rođena 28.01.1989. godine u Skoplju. Osnovnu školu i srednju medicinsku školu "dr Milenko Hadžić" završila je u Nišu. Nosilac je Vukove diplome za postignute odlične rezultate u osnovnoj i srednjoj školi. Nakon završetka srednje škole, upisala je osnovne akademske studije na Vojnoj akademiji Univerziteta odbrane u Beogradu (smer – tehnička služba/ubojna sredstva – vojno-hemijsko inženjerstvo), gde je diplomirala 2011. godine sa prosečnom ocenom 8,76. Tema diplomskog rada pod nazivom "Imitatori nuklearne eksplozije za višekratnu upotrebu" ocenjena je ocenom 10 i navedeni rad izglasan je od strane nastavnog veća za najbolji diplomski rad u 132. klasi kadeta Vojne akademije 2011. godine. Potom je upisala master akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu (smer – inženjerstvo zaštite životne sredine), gde je diplomirala 2013. godine sa prosečnom ocenom 9,00. Tema master završnog rada pod nazivom "Aktivni biomonitoring izotopa olova mahovinama u Beogradu" takođe je ocenjena ocenom 10. U toku izrade diplomskog i master rada Marija Marković je pokazala opredeljenost ka naučno-istraživačkom radu i stručnim usavršavanjima.

Doktorske akademske studije upisala je školske 2014/2015 godine, smer - inženjerstvo zaštite životne sredine. Položila je sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, sa prosečnom ocenom 9,80.

Tokom studija, kao prvi autor objavila je ukupno 2 rada:

- M. Marković, S. Marinović, T. Mudrinić, Z. Mojović, M. Ajduković, A. Milutinović–Nikolić, P. Banković, "Cobalt impregnated pillared montmorillonite in the peroxymonosulfate induced catalytic oxidation of tartrazine", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Springer (2018) 125, 2: 827–841. (doi: 10.1007/s11144–018–1466–1) i
- M. Marković, S. Marinović, T. Mudrinić, M. Ajduković, N. Jović–Jovičić, Z. Mojović, J. Orlić, A. Milutinović–Nikolić, P. Banković, "Co(II) impregnated Al(III)–pillared montmorillonite–synthesis, characterization and catalytic properties in Oxone® activation for dye degradation", *Applied Clay Science* (2019) 182: 105276 (doi: 10.1016/j.clay.2019.105276).

Marija Marković je aktivno profesionalno vojno lice – oficir, od 11.09.2011. godine u profesionalnoj vojnoj službi, čin kapetan prve klase, trenutno zaposlena na mestu referenta za ubojna sredstva u Odseku za snabdevanje ubojnim sredstvima Odeljenja za snabdevanje u Komandi Centralne logističke baze Uprave za logistiku (J-4) Generalštaba Vojske Srbije. Odlično poznaje rad na računaru i dobro se koristi engleskim jezikom, za šta poseduje adekvatne sertifikate (za rad na računaru – ECDL, za poznavanje engleskog jezika – STANAG 6001 (nivo 2+, 2+, 2+, 2+)). U periodu maj - novembar 2016. godine, bila je angažovana u multinacionalnoj mirovnoj operaciji Ujedinjenih Nacija u Republici Liban u svojstvu oficira logistike u Grupi za logistiku (S-4) Komande španskog bataljona SECEAST UNIFIL. Pored navedenog, učesnik je brojnih multinacionalnih vežbi u zemlji i inostranstvu.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Марија Марковић

Број индекса: 4018/2014

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**”КОБАЛТОМ ИМПРЕГНИСАНЕ ПИЛАРЕНЕ ГЛИНЕ КАО КАТАЛИЗАТОРИ
ОКСИДАТИВНЕ ДЕГРАДАЦИЈЕ ЗАГАЂУЈУЋИХ МАТЕРИЈА ВОДЕ”**

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

У Београду, _____

Потпис аутора

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Марија Марковић

Број индекса: 4018/2014

Студијски програм: инжењерство заштите животне средине

Наслов рада: "КОБАЛТОМ ИМПРЕГНИСАНЕ ПИЛАРЕНЕ ГЛИНЕ КАО КАТАЛИЗАТОРИ
ОКСИДАТИВНЕ ДЕГРАДАЦИЈЕ ЗАГАЂУЈУЋИХ МАТЕРИЈА ВОДЕ"

Ментор: проф. др Александра Перић-Грујић, др Сања Мариновић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања 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.

У Београду, _____

Потпис аутора

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом: ”КОБАЛТОМ ИМПРЕГНИСАНЕ ПИЛАРЕНЕ ГЛИНЕ КАО КАТАЛИЗАТОРИ ОКСИДАТИВНЕ ДЕГРАДАЦИЈЕ ЗАГАЂУЈУЋИХ МАТЕРИЈА ВОДЕ”, 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/ла.

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).

У Београду, _____

Потпис аутора

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.