

**Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju**

Andela I. Mitrović Rajić

**Mehanohemijaska i termička modifikacija pirofilita
za primenu u elektrohemijskim senzorima
i membranama**

doktorska disertacija

Beograd, 2023

University of Belgrade
Faculty of physical chemistry

Andela I. Mitrović Rajić

**Mechanochemical and thermal modification of
pyrophyllite for use in electrochemical sensors
and membranes**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije

Mentori:

dr Jasmina Grbović Novaković, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu
Institut za nuklearne nauke „Vinča”
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju,
Centar izuzetnih vrednosti za vodoničnu energetiku i obnovljive izvore energije

dr Ivana Stojković Simatović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije:

dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Biljana Šljukić Paunković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Bojana Paskaš Mamula, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu
Institut za nuklearne nauke „Vinča”
Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju,
Centar izuzetnih vrednosti za vodoničnu energetiku i obnovljive izvore energije

U Beogradu,

Datum odbrane: _____

Zahvalnica

Najveću zahvalnost dugujem mentoru dr Jasmini Grbović Novaković, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča” na korisnim savetima i uputstvima tokom izrade ove doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem i dr Ivani Stojković Simatović, vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu koja je kao mentor sa Fakulteta svojim korisnim savetima i predlozima pomogla tokom izrade ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem prof. dr Nikoli Cvjetičaninu, redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu i prof. dr Biljani Šljukić Paunković, redovnom profesoru Fakultet za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu na korisnim savetima.

Zahvalnost dugujem i dr Nenadu Filipoviću, naučnom saradniku Instituta tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti uz čiju veliku pomoć su urađene infracrvena spektroskopija sa Furijevom transformacijom, diferencijalna termalna analiza i termogravimetrijska analiza.

Zahvaljujem dr Bojani Paskaš Mamula, naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča” na pomoći pri diskusiji eksperimentalnih rezultata i korisnoj razmeni mišljenja i dr Jeleni Milićević, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča” na pomoći i savetima tokom izrade elektrohemijskih eksperimenata.

Potom se zahvaljujem dr Silvani Dimitrijević, višem naučnom saradniku Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor za karakterizaciju uzoraka skenirajućom elektronskom mikroskopijom.

Zahvaljujem se i dr Ani Stanković, naučnom saradniku sa Instituta tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, uz čiju pomoć je urađena raspodela veličine čestica.

Veliku zahvalnost dugujem kompaniji A.D. Harbi na obezbeđenom materijalu.

Zahvalnost dugujem i svojim kolegama unutar grupe na podršci tokom izrade ove doktorske disertacije. Zahvaljujem prijateljima na razumevanju i podršci tokom izrade.

Neizmernu zahvalnost dugujem i svom suprugu Vladimiru na podršci, savetima i beskrajnom strpljenju tokom izrade ove doktorske disertacije.

Ovu doktorsku disertaciju posvećujem svojim najbližima: majci, baki, tetki, teći, sestri, bratu i svom suprugu Vladimiru koji su imali strpljenja i bili svakodnevno uz mene kao velika podrška. Hvala!!!

Sažetak: Kako bi se ostvario cilj disertacije, odnosno dizajniranje elektrohemijskog senzora za detekciju pesticida u hrani i vodi, kao i keramičke membrane za filtraciju, konstruisana je modifikovana elektroda od ugljenične paste sa poboljšanim osobinama i izvršena je termička obrada prirodne gline pirofilita. Modifikacija elektrode izvršena je dodatkom gline. Pre konstruisanja elektrode i membrane, pirofilit je mehanički mleven u mlinu sa kuglama u različitim vremenskim intervalima čime je uticano na mikrostrukturu i morfologiju uzorka. Strukturna, morfološka i termijska karakterizacija materijala rađena je metodama RSD, FTIR, RVČ, SEM-EDS, DTA i TGA. Utvrđeno je da najbolje karakteristike za konstrukciju elektrohemijskog senzora pokazuje uzorak koji je mleven 15 minuta. Zahvaljujući delaminaciji, savijanju slojeva, smanjenju veličine čestica i kristalita, elektrokatalitička aktivnost modifikovane elektrode je poboljšana. Elektrohemijske karakteristike praćene su cikličnom voltametrijom u H_2SO_4 i $K_4[Fe(CN)_6]$. Rezultati su pokazali da elektroda napravljena od 50% ugljenične paste i 50% mehanohemijski mlevenog pirofilita u trajanju od 15 minuta ima najbolje osobine. Diferencijalnom pulsnom „striping” voltametrijom detektovan je karbendazim pri različitim pH vrednostima u Briton-Robinsonovom puferu. Razvijena metoda je na pH 4 linearna u opsegu od 1–10 ppm, sa $r = 0,999$ i granicom detekcije od 0,3 ppm. Ispitivanjem termičkih osobina gline, utvrđeno je da se ona može koristiti za konstrukciju keramičkih membrana za prečišćavanje otpadnih voda. Glina je termički tretirana na temperaturama od 600 °C–1200 °C pod pritiskom od 50 MPa. Pokazano je da mehanohemijska aktivacija u vremenu od 5 minuta kao i temperatura od 1200 °C, daju poroznu strukturu sa uniformnom veličinom pora što omogućava konstrukciju membrana.

Ključne reči: elektrohemijski senzor, modifikovana elektroda od ugljenične paste, prirodna glina pirofilit, mehanička modifikacija, vreme mlevenja, keramička membrana, termički tretman, karbendazim, diferencijalna pulsna „striping” voltometrija

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Nauka o materijalima

UDK broj

Abstract: To achieve the goal of the dissertation, i.e. to design an electrochemical sensor for the detection of pesticides in food and water, as well as ceramic membranes for water filtration, a modified carbon paste electrode with improved properties were constructed, while thermal activation at elevated temperatures has been done to construct ceramic membrane. Modification of the carbon paste electrode was made by clay addition. Before constructing the electrode and membrane, the pyrophyllite was mechanically milled in a ball mill at different time intervals, which affected the microstructure and morphology of the sample. Structural, morphological, and thermal characterization of the material was done using XRD, FTIR, PSD, SEM-EDS, DTA and TGA methods. It was found that the best characteristics for the construction of the electrochemical sensor were shown by the sample that was milled for 15 minutes. Thanks to the delamination and bending of the layers, the size of the particles and crystallites decreases, and the electrocatalytic activity of the modified electrode is improved. Electrochemical characteristics were monitored by cyclic voltammetry in H_2SO_4 and $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. The results showed that the electrode made of 50% carbon paste and 50% mechanochemically ground pyrophyllite for 15 minutes had the best properties. Carbendazim was detected by differential pulse stripping voltammetry at different pH in the Britton-Robinson buffer. The developed method is linear at pH 4 in the range of 1–10 ppm, with $r = 0.999$ and a detection limit of 0.3 ppm. Examining the thermal properties of clay, it was determined that it can be used for the construction of ceramic membranes for wastewater treatment. The clay was thermally treated at temperatures of 600 °C–1200 °C under a pressure of 50 MPa. It was shown that mechanochemical activation in a time of 5 minutes, as well as a temperature of 1200 °C, gives a porous structure with a uniform pore size.

Keywords: electrochemical sensor, modified carbon paste electrode, natural pyrophyllite clay, mechanical modification, grinding time, ceramic membrane, thermal treatment, carbendazim, differential pulse stripping voltammetry

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Materials science

UDC number

Lista skraćenica

RSD–metoda rendgenske difrakcije

FTIR–infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

RVČ–metoda difrakcije laserske svetlosti, raspodela veličine čestica

SEM-EDS–skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetski disperzionom spektroskopijom

DTA–diferencijalna termijska analiza

TGA–termogravimetrijske analize

DPSV–diferencijalna pulsna „striping” voltometrija

XRD–X-ray diffraction (difrakcija X-zracima)

PSD–particle size distribution (raspodela veličine čestica)

JNC–Zajednički odbor za nomenklaturu (The Joint Nomenclature Committee)

AIPEA–Međunarodno udruženje za proučavanje glina (Association Internationale pour l'Étude des Argiles)

CMS–Društva za minerale glina (The Clay Minerals Society)

BPR–odnos mase kugli i mase praha

LOD–limit detekcije

LOQ–limit kvantifikacije

RSD–relativna standardna devijacija

Ag/AgCl elektroda–srebro/srebrohloridna elektroda

Sadržaj

Predgovor	10
Uvod	12
1. Gline	12
1. 1. Minerali glina	13
1. 1. 1. Tipovi minerala glina	15
1. 2. Pirofilit - struktura, fizičko-hemijske osobine, modifikacija i primena	16
1. 2. 1. Struktura pirofillita	16
1. 2. 2. Fizičko-hemijske osobine pirofilita	17
1. 2. 3. Modifikacija pirofilita	18
1. 2. 4. Primena pirofilita	18
1. 3. Elektrode i senzori	19
1. 3. 1. Elektrode na bazi ugljenika	19
1. 3. 1. 1. Elektrode od ugljenične paste	20
1. 3. 2. Elektro-hemijski senzori	20
1. 3. 2. 1. Potenciometrijski senzori	21
1. 3. 2. 2. Amperometrijski senzori	21
1. 3. 2. 3. Konduktometrijski senzori	22
1. 3. 2. 4. Elektro-hemijski senzori na bazi kompozita glina-ugljenični materijal	23
1. 4. Pesticidi - definicija i podela	25
1. 4. 1. Hemijske osobine pesticida	26
1. 4. 3. Karbendazim	27
1. 5. Membrane	28
1. 5. 1. Keramičke membrane	28
2. Eksperimentalni deo	29
2. 1. Mehano-hemijska modifikacija čvrstih materijala	29
2. 1. 1. Vrste mehaničkih mlinova	30
2. 2. 1. 1. Vibracioni mlinovi	30
2. 1. 1. 2. Planetarni mlinovi	30
2. 1. 1. 3. Atritori	31
2. 1. 1. 4. Mikser mlinovi	31
2. 1. 2. Parametri mlevenja	32
2. 1. 2. 1. Tip mlina i materijali od koga su mlin i kugle napravljeni	32
2. 1. 2. 2. Odnos mase kugli i mase praha	32
2. 1. 2. 3. Stepenn popunjenosti posude za mlevenje (nasipna gustina)	32
2. 1. 2. 4. Atmosfera u kojoj se vrši mlevenje	32
2. 1. 2. 5. Brzina mlevenja i vreme mlevenja	33

2. 1. 3. Propratni efekti kod mlevenja	33
2. 1. 3. 1. Temperaturski efekti	33
2. 1. 3. 2. Kontaminacija	33
2. 1. 3. 3. Amorfizacija	33
2. 1. 3. 4. Agregacija i aglomeracija	34
2. 1. 4. Mehanohemijaska modifikacija uzoraka pirofilita	35
2. 2. Dobijanje pastila	35
2. 3. Mikrostruktura i morfološka karakterizacija materijala	36
2. 3. 1. Rendgenska difrakcija na prahu	36
2. 3. 2. Skenirajuća elektronska mikroskopija	36
2. 3. 3. Određivanje raspodele veličine čestica	37
2. 3. 4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	37
2. 3. 5. UV/VIS spektroskopija	37
2. 4. Metode termijske analize	38
2. 5. Konstrukcija elektrode i elektrohemijaska merenja	38
2. 5. 1. Konstrukcija elektrode	38
2. 5. 2. Ciklična voltometrija	39
2. 5. 3. „Striping” voltometrija	40
3. Cilj	42
4. Rezultati i diskusija	43
4. 1. Mikrostrukturna i morfološka karakterizacija uzoraka	43
4. 1. 1. Rendgenostrukturna analiza	43
4. 1. 2. Raspodela veličine čestica	49
4. 1. 3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	51
4. 1. 4. Skenirajuća elektronska mikroskopija	57
4. 2. Termijska analiza uzoraka pirofilita	65
4. 3. Elektrohemijaska karakterizacija materijala	73
4. 3. 1. Ciklična voltometrija	73
4. 3. 2. Diferencijalna pulsna „striping” voltometrija	76
4. 3. 2. 1. Diferencijalna pulsna „striping” voltometrija na pH 4	76
4. 3. 2. 2. Diferencijalna pulsna „striping” voltometrija na pH 6	77
4. 3. 2. 3. Diferencijalna pulsna „striping” voltometrija na pH 8	78
4. 3. 2. 4. Diferencijalna pulsna „striping” voltometrija na pH 4 za elektrodu od ugljenične paste modifikovanu pirofilitom sa trikrezil fosfatom	79
4. 4. Apsorpcija metilen plavog na pirofilitu	83
5. Zaključak	84
6. Literatura	86

Predgovor

Senzori su uređaji koji reaguju na promenu neke fizičke osobine (toplota, zvuk, svetlost) i prenose dobijeni električni signal koji nastaje kao posledica merenja promene neke osobine materijala. Sama reč senzor potiče od latinske reči *sentire* što znači osećati. Elektrohemijski senzori predstavljaju posebnu klasu hemijskih senzora u kojima se elektroda koristi kao element pomoću koga se detektuje prisustvo analita. U današnje vreme, ovaj tip senzora se koristi za detekciju i praćenje koncentracije polutanata u životnoj sredini. Razvitak elektrohemijskih senzora podrazumeva primenu novih materijala, detekciju uzoraka različite prirode, kao i nove načine konstrukcije koji bi obezbedili veću selektivnost i granicu detekcije.

Za konstrukciju elektrohemijskog senzora u ovoj doktorskoj disertaciji korišćena je prirodna glina pirofilit iz rudnika Parsovići (Bosna i Hercegovina). Elektroda od ugljenične paste modifikovana je pirofilitom koji je pre konstrukcije senzora mehanohemijski tretiran.

Mehanohemija predstavlja proces hemijske transformacije koja je izazvana mehaničkom modifikacijom, bez upotrebe rastvarača ili reaktanata, pa se može reći da predstavlja ekološki prihvatljivu metodu. Termin mehanohemija prvi put je uveden 1919. godine od strane Vilhelma Ozvalda (*Wilhelm Ostwald*). Trenutno široko prihvaćena definicija mehanohemije je: „Mehanohemija je grana hemije koja se bavi hemijskim i fizičko-hemijskim transformacijama supstanci u svim agregatnim stanjima nastalim dejstvom mehaničke energije”. Prema Međunarodnoj uniji za čistu i primenjenu hemiju (*International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC*) u Zborniku hemijske terminologije, mehanohemijska reakcija se definiše kao „hemijska reakcija izazvana mehaničkom energijom”. Mehanohemijska modifikacija dovodi do stvaranja defekata u strukturi jedinjenja i na taj način se između ostalog povećava i hemijska aktivnost uzoraka. Kao posledica mehanohemijskog tretmana dolazi do smanjenja veličine čestica, dok se specifična površina uzorka povećava, dolazi do prelaska iz kristalnog u amorfno stanje, dešavaju se hemijske reakcije i menjaju se strukturne karakteristike same čestice. Ovom metodom je dobijen modifikovan pirofilit koji je korišćen za formiranje elektrode. Elektroda je konstruisana od kompozita dobijenog mešanjem ugljenične paste i mehanički modifikovanog pirofilita sa binderom. Binder tj. vezivo ili vezivna tečnost predstavlja supstancu ili materijal koja privlači i drži druge materijale kako bi formirali celinu. Ovako dobijena elektroda je korišćena za detekciju pesticida karbendazima.

Pesticidi su hemijska jedinjenja koja se koriste radi zaštite biljaka od bolesti, korova i raznih štetnih insekata. Ova hemijska jedinjenja lako dospevaju u životnu sredinu, jer prilikom njihovog korišćenja određenom količinom pesticida se tretira biljka, dok jedan deo završi u zemljištu. Kako je veliki broj pesticida, kao i proizvoda njihovog raspada, toksičan, mutagen, a mogu biti i kancerogeni, kvalitativna i kvantitativna detekcija pesticida u vodenim rastvorima je od velikog značaja.

Elektroanalitičke metode predstavljaju pogodne metode za određivanje različitih vrsta pesticida. Najčešće korišćene metode su voltametrijske metode jer one pokazuju širok linearni opseg, selektivnost i osetljivost. U tu svrhu razvijene su različite elektrode na bazi ugljenika, jer se mogu koristiti u širokom rasponu potencijala, imaju nisku rezidualnu struju, pokazuju veliku hemijsku inertnost i nisu skupe. Elektrode na bazi ugljenika ne poseduju selektivnost, ali dodavanjem određenog modifikatora povećava se i stepen selektivnosti, povećava se specifična površina i poboljšava limit detekcije.

U ovoj disertaciji, ciklična voltametrija je korišćena za proveru rada dobijene elektrode, dok je diferencijalna pulsna „striping” voltametrija korišćena za kvalitativnu i kvantitativnu detekciju pesticida karbendazima. Takođe, pirofilit je iskorišćen za konstruisanje polupropusne keramičke membrane za prečišćavanje otpadnih voda.

Disertacija se sastoji iz predgovora, uvoda i eksperimentalnog dela, zatim sledi deo koji se odnosi na rezultate i diskusiju i na kraju su predstavljeni zaključak i reference.

U Uvodu dat je literaturni pregled karakteristika glina, osobina pirofilita, elektroda na bazi ugljenika, modifikovanih elektroda na bazi ugljenika sa posebnim osvrtom na elektrode na bazi ugljenika modifikovanih različitim vrstama glina, elektrohemijskih senzora, osobine pesticida sa posebnim delom o osobinama pesticida karbendazima i membrana.

Ekperimentalni deo obuhvata način pripreme elektrode mehanohemijском modifikacijom, zatim metode i instrumente korišćene za karakterizaciju.

U delu koji se odnosi na Rezultate i diskusiju predstavljene su morfološke i strukturne karakteristike modifikovane gline praćene pomoću metode rendgenske difrakcije na prahu (*X-ray diffraction - XRD*), metode infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (*Fourier-transform infrared spectroscopy - FTIR*), metode difrakcije laserske svetlosti (*Particle size distribution - PSD*), skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetski disperzionom spektroskopijom (*Scanning electron microscope with energy dispersive spectroscopy - SEM-EDS*) kao i termičkih metoda diferencijalne termijske analize (*Differential thermal analysis - DTA*) i termogravimetrijske analize (*Thermogravimetric analysis - TGA*).

Na osnovu ovih analiza određena je najbolja struktura i morfologija prirodne gline pirofilit posle mehanohemijske obrade i odabran je uzorak pirofilita koji će se koristiti u konstrukciji elektrohemijskog senzora, kao i keramičkih membrana. U drugom delu ovog odeljka dati su rezultati elektrohemijških merenja dobijenih iz ciklične voltametrije i diferencijalne pulsne „striping” voltametrije. Voltametrijska merenja su pokazala da elektroda radi u širokom opsegu potencijala i da je stabilna, dok su merenja diferencijalne pulsne „striping” voltametrije pokazala da se ovako dobijena elektroda može koristiti za kvalitativnu i kvantitativnu detekciju pesticida u širokom opsegu potencijala, a najbolji rezultati su dobijeni kada je pH vrednost bila 4.

Ekperimentalni deo ove disertacije urađen je u Laboratoriji za materijale (XRD) i laboratoriji Centra izuzetnih vrednosti za vodoničnu energetiku i obnovljive izvore energije (ciklična voltametrija i diferencijalna pulsna „striping“ voltametrija) u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru (SEM-EDS) i u Institutu tehničkih nauka SANU (FTIR, DTA, TGA).

Uvod

1. Gline

Termin „glina” se odnosi na materijal koji se isključivo može naći u prirodi i koji se sastoji prvenstveno od fino-zrnastih minerala. Da bi neki materijal bio okarakterisan kao glina ne može biti sintetička supstanca. Ovaj materijal je uglavnom plastičan sa odgovarajućim sadržajem vode i ukoliko se suši ili zagreva, stvrdnuće se [1]. Ova definicija je prihvaćena od strane Zajedničkog odbora za nomenklaturu (*The Joint Nomenclature Committee (JNC)*). U skladu sa ovom definicijom, sintetičke gline i materijali koji su slični glini ne mogu se smatrati glinom, iako mogu biti fino-zrnasti i mogu pokazati plastičnost i očvršćavanje prilikom sušenja i zagrevanja što su svojstva koja su karakteristična za gline [2]. Materijali koji ispunjavaju ove uslove su kaolin, porculanska glina, bentonit, zemlja za beljenje, obična glina, kuglasta glina i vatrostalna glina [3]. Jedna od bitnih karakteristika gline je veličina čestica, koja je takođe jako važna kada je u pitanju definicija gline, međutim autori se još uvek nisu složili oko ograničenja veličine čestice.

U zavisnosti od discipline, glinama se mogu smatrati različiti materijali (tabela 1.):

Tabela 1. Definicije gline u zavisnosti od discipline u kojoj se koristi. Podela je data na osnovu veličine čestica

Pedologija	Geologija, Sedimentologija i Geoinženjering	Koloidi
čestice imaju sferni presek <2 μm	čestice imaju sferni presek <4 μm [4]	čestice imaju sferni presek <1 μm

U koloidnoj nauci vrednost veličine čestica je <1 μm. Prema Vejveru (*Weaver*), termin „gline” treba da se upotrebljava samo u teksturnom smislu kako bi se označio materijal čija je veličina čestica finija od 4 μm [5].

Sa druge strane, gline se sastoje od minerala koji su neorganski, pa se supstance koje u svom sastavu sadrže velike količine organskih materijala ne mogu smatrati glinama. Dalje, materijal je glina ako pokazuje plastičnost i sadrži odgovarajuću količinu vode. Ovaj materijal očvršćava kada se suši ili peče. Ukoliko se suši na vazduhu, materijal prelazi u tvrdi krhku masu koja se drobljenjem vraća u početno stanje. Kada se ovaj materijal peče, pretvara se u krutu masu koja ne može da se vrati u početno stanje.

Kao što je ranije navedeno, definicija koju je dao Gugenhajm (*Guggenheim*) je prihvaćena od strane JNC-a [1]. Međutim, JNC glinama smatra i neke neplastične gline zbog njihove upotrebe. Oni takođe navode da plastičnim svojstvima gline nije potrebna kvantifikacija, zbog velikog broja faktora koji utiču na ova svojstva, uključujući i hemijski sastav.

Mineralna vrsta koja ulazi u sastav glina se definiše kao: prirodna, homogena čvrsta supstanca, koja ima određeni (ali ne nužno fiksni) hemijski sastav i fiksnu, uređenu unutrašnju strukturu [3]. Ukoliko se mineral proizvodi u povoljnom stanju, onda se njegova uređena unutrašnja struktura ogleda u spoljnoj morfologiji i kristalnom obliku. U suprotnom je mineral kriptokristalni tj. spolja se ne vidi njegov kristalni karakter, ali se može videti pomoću npr. rendgenostrukturalne analize. Mineralnu grupu čine brojne mineralne vrste sličnog hemijskog sastava ili unutrašnje strukture. Mineralne grupe koje imaju hemijske ili strukturne sličnosti čine mineralnu potklasu, dok broj potklasa minerala formira mineralnu klasu koja ujedno predstavlja i najvišu hijerarhijsku jedinicu u klasifikaciji minerala. Minerali koji pripadaju određenoj klasi minerala imaju isti dominantni anjon ili anjonsku grupu. J. D. Dana je anjonske klase minerale podelio na [3]:

- prirodni elementi;
- sulfidi;

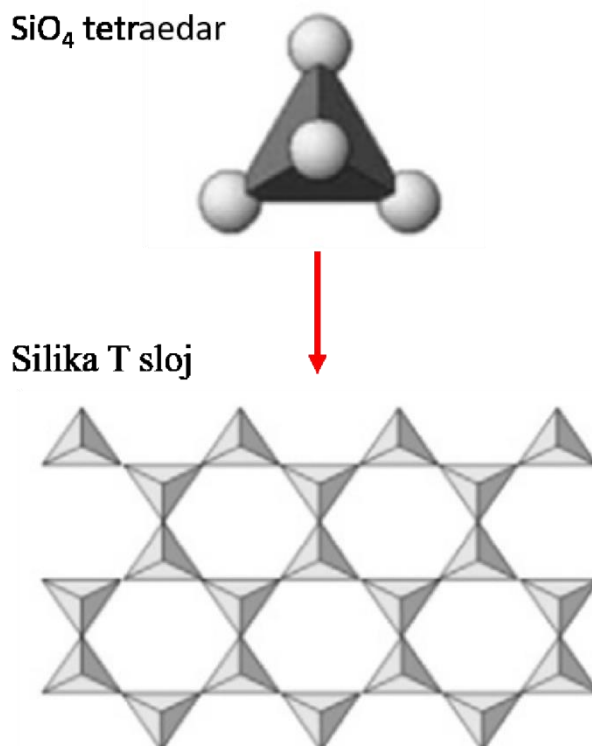
- oksidi i hidroksidi;
- halogenidi;
- karbonati, nitrati, borati;
- sulfati, hromati, molibdati;
- fosfati, arsanati, vanadati;
- silikati.

1. 1. Minerali glina

Definicija minerala glina preporučena je od strane Guggenhajma i Martina (*Guggenheim i Martin*) za Zajednički odbor za nomenklaturu, Međunarodnog udruženja za proučavanje glina (*Association Internationale pour l'Étude des Argiles (AIPEA)*) i Društva za minerale glina (*The Clay Minerals Society (CMS)*) i ona glasi [1]:

Termin „mineral glina” odnosi se na filosilikatne minerale i na minerale koji glini daju plastičnost i koji se stvrdnjavaju prilikom sušenja i pečenja.

Minerali glina su prirodne supstance. Oni pripadaju filosilikatnoj podklasi klase silikata. Tetraedar SiO_4^{4-} je osnovna strukturna jedinica svih silikatnih minerala (slika 1). Svaki Si^{4+} je okružen sa četiri O^{2-} jona u tetraedarskoj koordinaciji. Ovaj tetraedar nije elektroneutralan, ali se njegovo naelektrisanje može uravnotežiti vezivanjem katjona kao što su Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , ... i/ili povezivanjem dva ili više tetraedra. U zavisnosti od povezivanja i unutrašnjeg rasporeda SiO_4^{4-} tetraedra postoje različite podklase. Tako je u nesosilikatnoj podklasi svaki SiO_4^{4-} tetraedar izolovan. Kod sorosilikata su dva tetraedra povezana zajedno, dok su kod ciklosilikata 3, 4 i 6 tetraedra povezani zajedno tako da imaju prstenasti raspored. Kod inosilikata mnogi tetraedri su povezani u strukturu koja je slična lancu. Kod filosilikata tetraedri su povezani i formiraju dvodimenzionalnu strukturu nalik limu. Kod tektosilikata tetraedri su povezani zajedno i formiraju trodimenzionalni okvir [3].



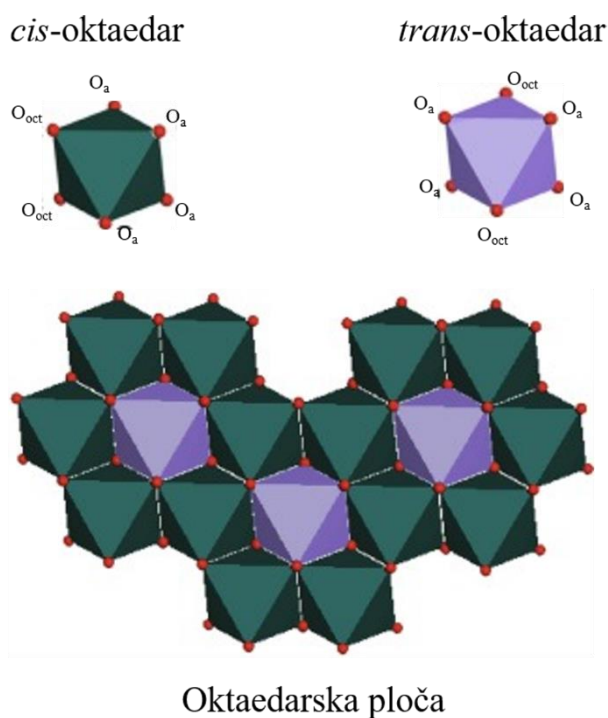
Slika 1. Struktura tetraedra SiO_4

Kod filosilikata svaki SiO_4^{4-} tetraedar je povezan sa tri susedna tetraedra. Svaki tetraedar u ovoj strukturi deli tri apikalna kiseonika koji imaju osnovnu formulu $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$.

Minerali gline imaju sledeća svojstva [3]:

- struktura sloja sa jednom dimenzijom u opsegu nanometra; kod 1:1 strukture (TO) je oko 0,7 nm, dok je kod 2:1 strukture (TOT) oko 1 nm;
- uočava se anizotropija slojeva ili čestica;
- može se uočiti nekoliko vrsta površina: spoljne bazalne (ravne) i unutrašnje (međuslojne) površine [6];
- mogućnost modifikacije i unutrašnje i spoljne površine;
- plastičnost;
- prilikom sušenja ili pečenja dolazi do očvršćavanja (odnosi se na većinu minerala glina).

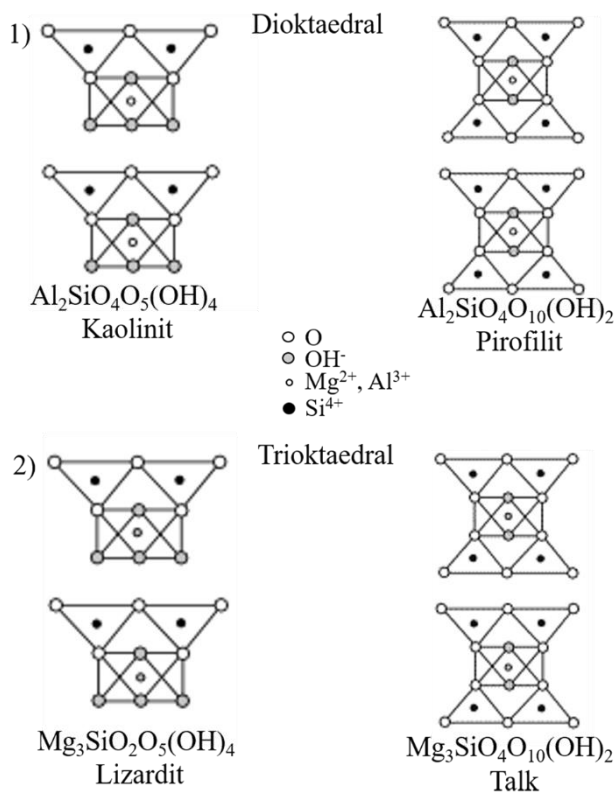
Kod svih struktura filosilikata su prisutni tetraedri koji su složeni u slojeve. Na slici 2. može se videti struktura oktaedarske ploče.



Slika 2. Struktura oktaedarske ploče

Oktaedri koji su složeni u slojeve mogu se naći u filosilikatnoj strukturi, kao i kod nekih hidroksidnih minerala. U zavisnosti od valence katjona koji ulazi u strukturu oktaedra, oktaedarska mesta se mogu popuniti na dva načina (slika 3.). Ukoliko je jon dvovalentan dobija se aranžman koji se naziva trioktaedarski, jer tri mesta od svaka tri mesta u oktaedru može zauzeti katjon. Sloj je elektroneutralan. Drugi način je ugradnja trovalentnog jona, a da bi se sačuvala elektroneutralnost potrebna su dva trovalentna katjona. U ovom slučaju su popunjena dva od svaka tri moguća mesta i ovaj raspored je dioktaedarski [7].

Tetraedarska ploča se sastoji od SiO_4 tetraedra raspoređenih na taj način da se tri O^{2-} jona svakog tetraedra dele sa tri najbliža susedna tetraedra. Ovi zajednički O^{2-} joni se nalaze u istoj ravni i to su bazalni kiseonici. Treba naglasiti da dva susedna tetraedra dele samo jedan O^{2-} jon. Četvrti O^{2-} jon koji se ne deli sa drugim tetraedrom je slobodan da vezuje poliedarske elemente. Ovaj slobodan O^{2-} jon se naziva apikalni kiseonik. Najčešće su strukture kod kojih su apikalni kiseonici jedne ploče usmereni u istom smeru, ali se mogu naći i strukture u kojima su ovi apikalni kiseonici usmereni naizmenično u suprotnim smerovima. Minerali koji sadrže ovakav raspored ploča SiO_4 tetraedra su filosilikati. Na osnovu broja tetraedarskih i oktaedarskih ploča u slojevitoj strukturi, filosilikati su podeljeni u dve grupe, 1:1 i 2:1 tip minerala [7].

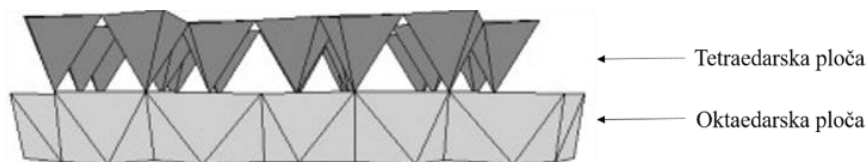


Slika 3. 1) Dioktraedal: kaolinit i pirofilit; 2) Trioktaedral: lizardit i talk

1. 1. 1. Tipovi minerala glina

1:1 tip minerala

Slojevita struktura 1:1 (slika 4.) se sastoji od jedne oktaedarske i jedne tetraedarske ploče, dok se apikalni joni kiseonika tetraedarskih ploča dele sa oktaedarskom pločom. Postoje tri različite ravni anjona. Jedna ravan se sastoji od bazalnih O^{2-} jona tetraedarskog sloja, dok se druga ravan sastoji od O^{2-} jona koji je zajednički za tetraedarske i oktaedarske ploče i OH^- grupe koje pripadaju oktaedarskoj ploči. U trećoj ravni se mogu naći samo OH^- grupe koje pripadaju oktaedarskoj ploči.



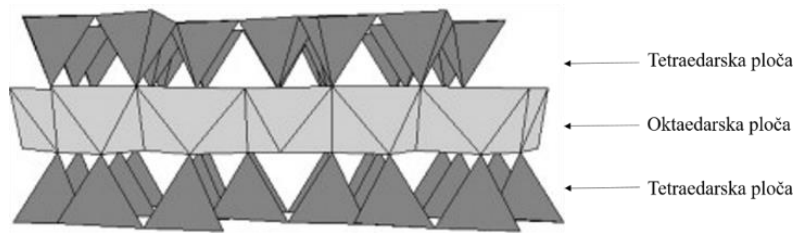
Slika 4. Struktura 1:1 tipa gline

Kaolinit je mineral koji se često može naći u zemljištu i predstavlja najčešćeg člana ove podgrupe. On je dioktraedalan i sadrži Al^{3+} u oktaedarskim mestima, dok u tetraedarskim mestima sadrži Si^{4+} . Između bazalnih kiseonika tetraedarske ploče i hidroksilnih grupa na površini susedne oktaedarske ploče uspostavlja se elektrostatička veza i na taj način se slojevi drže zajedno. Sloj 1:1 je elektroneutralan. Drugi predstavnik ove podgrupe minerala je halozit. Njegova struktura je slična strukturi kaolinita, sa tom razlikom što su slojevi 1:1 odvojeni slojem molekula vode kada su potpuno hidratizovani [7].

Za razliku od minerala 1:1 strukture gde su glavni predstavnici kaolinit i halozit, minerali koji imaju 2:1 strukturu su strukturno raznovrsniji i mogu se predstaviti u više mineralnih vrsta.

2:1 tip minerala

Ovaj tip minerala sastoji se od dve tetraedarske ploče koje su sa obe strane povezane sa oktaedarskom pločom (slika 5.).



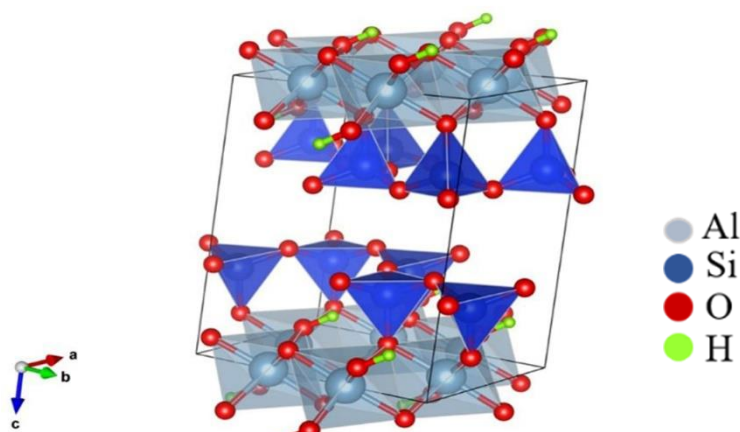
Slika 5. Struktura 2:1 tipa gline

U ovoj strukturi mogu se naći četiri ravni anjona, dve spoljašnje i dve unutrašnje. Dve spoljašnje ravni sastoje se od bazalnih kiseonika dve tetraedarske ploče, a unutrašnje ravni se sastoje od kiseonika koji je zajednički za oktaedarsku ploču i jedne od tetraedarskih ploča i hidroksila oktaedarske ploče [7]. Neki od predstavnika ove podgrupe minerala su talk, pirofilit, mika minerali, vermiculit, smektit i hlorit.

1. 2. Pirofilit - struktura, fizičkohemijaska osobine, modifikacija i primena

1. 2. 1. Struktura pirofillita

Pirofilit je mineral koji pripada grupi filosilikata. Hemijaska formula pirofilita je $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Elementarna ćelija pirofilita se sastoji od četrdeset atoma od kojih su: četiri atoma aluminijuma, osam atoma silicijuma, četiri atoma vodonika i dvadeset četiri atoma kiseonika. Kristalnu rešetku pirofilita čini sloj oktaedra $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ koji se nalazi između dve SiO_4 ploče (struktura 2:1) (slika 6.) [8-10]. Apikalni kiseonik tetraedra SiO_4 povezan je sa aluminijumom koji se nalazi u $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ oktaedru. Aluminijum zauzima samo dve trećine centralnih položaja u oktaedru. Unutrašnji kiseonik je povezan sa unutrašnjim H i Al, dok je prstenasti kiseonik onaj koji ulazi u silikatni prstenasti sistem SiO_4 [11-13]. U tabeli 2. su dati kristalna struktura i parametri elementarne ćelije pirofilita [14].



Slika 6. Jedinična ćelija pirofilit

Tabela 2. Parametri elementarne ćelije pirofilita [14]

Formula	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Mol. masa (g)	260,316
Gustina (g/cm^3)	2,814
Mol. zapremina (cm^3)	128,036
Z	2
Kristalna struktura	Triklinična
Laueova klasa	$\bar{1}$
Prostorna grupa	$C\bar{1}$
Parametri ćelije	
a (Å)	5,160
b (Å)	8,966
c (Å)	9,347
α (°)	91,18
β (°)	100,46
γ (°)	89,64
Zapremina	425,16

1. 2. 2. Fizičkohemijske osobine pirofilita

Pirofilit pripada 2:1 tipu minerala i sadrži dve tetraedarske i jednu oktaedarsku ploču. Kod ove strukture, dolazi do odsustva ili zanemarljivo malog naelektrisanja među slojevima, što je ujedno i najvažnija razlika između pirofilita i minerala koji takođe imaju strukturu 2:1 kao što su smektit, vermiculit, mika i hlorit [15].

Za razliku od ostalih filosilikata strukture 2:1, pirofilit, kao i talk, pokazuje ili odsustvo negativnog naelektrisanja u slojevima ili je ono zanemarljivo malo, pa zato ili nema ili je vrlo malo prisutno pozitivno naelektrisanje u međuslojevima pirofilita. Ova činjenica se koristi za objašnjavanje karakterističnih hemijskih i fizičkih svojstva ovih minerala, a zbog svoje elektroneutralnosti minerali iz pirofilit-talk grupe se smatraju najidealnijim mineralima od svih filosilikata koji imaju strukturu 2:1. U zavisnosti od rasporeda katjona u oktaedarskoj ploči minerali grupe pirofilit-talk podeljeni su u dve podgrupe. Kod dioktaedarske podgrupe, članovi idealno sadrže dva katjona po polovini jedinične ćelije u oktaedarskoj ploči i ovoj podgrupi pripada pirofilit. Drugu podgrupu čine trioktaedri koji idealno sadrže tri katjona u polovini jedinične ćelije u oktaedarskoj ploči i u ovoj podgrupi se nalazi talk.

Najvažnije fizičke i hemijske karakteristike pirofilita su mekoća, inertnost, čistoća, belina, visoka tačka topljenja, visoka toplotna provodljivost i niska električna provodljivost. Ove

karakteristike se mogu objasniti, kao što je navedeno ranije, odsustvom ili minimalnom količinom naelektrisanja koja se uočava kod slojeva u strukturi pirofilita. Između slojeva se nalaze slabe Van der Valsove sile koje se lako mogu raskinuti, pa slojevi lako klize jedan preko drugog. Zbog toga je pirofilit među najmekšim mineralima, ima Mosovu tvrdoću između jedan i dva i pokazuje jaku tendenciju ka bazalnom cepanju [15].

Uzorci mogu odstupati od idealnog sastava katjona. Zbog toga se javlja odgovarajući efekat vezivanja, zbog prisustva međuslojeva kako bi se uravnotežilo naelektrisanje. Takođe, izračunati elektrostatički potencijal je pokazao da površina ovih materijala nije ujednačena, pa se može zaključiti da se određeni stepen elektrostatičkog vezivanja javlja čak i u strukturama koje su neutralne i sa idealnim katjonskim sastavom [15-18].

Zbog odustva naelektrisanja, hemijska reaktivnost pirofilita je takođe minimalna. Katjoni ne mogu lako ući u međuslojeve i pokazuju vrlo nizak kapacitet razmene katjona. Potencijalno reaktivna mesta za sorpciju vode, katjona ili anjona predstavljaju ivice slojeva. Vezivanje katjona i anjona za ova potencijalno reaktivna mesta dešava se verovatno pomoću određene adsorpcije (hemisorpcije) ili mehanizmom vezivanja u unutrašnjoj sferi.

1. 2. 3. Modifikacija pirofilita

Kao što je već istaknuto, pirofilit ima slojevitou strukturu, a veze između slojeva su slabe Van der Valsove veze koje se lako mogu raskinuti, pa slojevi klize jedan preko drugog. Ovo svojstvo je jako važno za modifikaciju. Modifikacija pirofilita je važna jer se na taj način poboljšavaju fizičkohemijske karakteristike. Postoje različiti tipovi modifikacije, počev od hemijske modifikacije (kiselinsko-bazne reakcije, jonska izmena, pilarenje gline), pa sve do primene fizičkih metoda kao što su liofilizacija, ultrazvuk, plazma, modifikacija u mlinu [19-24]. Prirodno hidrofilnu površinu gline moguće je hemijskom modifikacijom prevesti u hidrofobnu i to se postiže izmenom katjona koji se nalaze u strukturi gline. Glina modifikovana na ovaj način postaje dobar adsorbens za različite polutante iz vode [19]. Modifikacija ultrazvukom dovodi do raslojavanja [0 0 1] ravni pirofilita i do urušavanja slojeva, dok kristalni karakter ostaje očuvan [24]. Smanjuje se veličina čestica, ali se zadržava početna morfologija i ne dolazi do procesa amorfizacije. Za razliku od modifikacije pomoću ultrazvuka, mehanička modifikacija u mlinu sa kuglama izaziva značajno narušavanje strukture pirofilita [21-23]. Strukturne promene koje se dešavaju su takve da SiO_4 tetraedar ostaje nepromenjen, dok se koordinacioni broj aluminijuma i međuatomsko rastojanje oko njega smanjuje [21]. Dolazi do distorzije kristalne strukture, dok 6-koordinisani aluminijum prelazi u aluminijum sa koordinacijom 4 ili 5 [22, 25-28]. Za razliku od velike hemijske stabilnosti koju pokazuje pirofilit, promene koje izaziva mehaničko mlevenje u mlinu sa kuglama izaziva značajne promene u strukturi, smanjuje se veličina čestica, početna morfologija je značajno promenjena i proces amorfizacije čestica je izraženiji sa smanjenjem veličine čestica.

1. 2. 4. Primena pirofilita

Zbog svojih osobina, pirofilit je našao veliku primenu u zaštiti životne sredine, farmaciji, keramici, itd. [19, 21, 29-40]. Žang i saradnici (*Zhang et al.*) su radili studiju u kojoj je pirofilit korišćen za adsorpciju metilenskog plavog iz rastvora i rezultati koji su dobijeni u ovoj studiji su pokazali da pirofilit poseduje jak adsorpcioni koeficijent za metilensko plavo [29]. Gosvami i saradnici (*Goswami et al.*) su radili studiju u kojoj je korišćen pirofilit za adsorpciju fluorida iz vodenih rastvora [31]. Studija je pokazala da se pirofilit može koristiti za uklanjanje fluorida i da je stepen uklanjanja bio čak 85%. Na osnovu urađenih studija, dobijeni rezultati pokazuju da pirofilit ima veliki potencijal i ekonomičnost kada je u pitanju uklanjanje tečnih polutanata iz vode. Sajilkan i saradnici (*Sayilkan et al.*) su hemijski modifikovali površinu gline sa amino-silanskim vezujućim sredstvom i na taj način su poboljšali adsorpcione sposobnosti za uklanjanje 4-nitrofenola iz vodenih rastvora [19]. Erdemoglu i saradnici (*Erdemoglu et al.*) su u svom istraživanju koristili organo-

funkcionalni modifikovan pirofilit za uklanjanje Pb(II) jona [35]. Ova glina se može koristiti i kao keramički vatrostalni materijal. Kada se pirofilit termički tretira, dolazi do dehidroksilacije i kalcinacije i tom prilikom se formira amorfni silicijum dioksid i mulit, pa se amorfni silicijum dioksid može koristiti kao punilac, dok se mulit može koristiti u kompozitima kod kojih je poželjna faza mulit [36-40].

1. 3. Elektrode i senzori

1. 3. 1. Elektrode na bazi ugljenika

Osnovna razlika između ugljeničnih materijala (grafit, dijamant, fuleren, ugljenična vlakna, ugljenične nanotube) je u stepenu kristaliničnosti, mikro i makro morfologiji, što dalje utiče na njihove fizičko-hemijske osobine. Zbog toga je izbor tipa ugljenika važan za konstrukciju elektrode na bazi ugljenika. Naime, pojedini materijali imaju veliku površinu, pokazuju odličnu mehaničku fleksibilnost, imaju veliku hemijsku stabilnost, jako dobru električnu i toplotnu provodljivost. Zbog spore kinetike oksidacije ugljenika mogu se upotrebljavati u širokom rasponu potencijala, posebno u anodnom smeru [41, 42]. Zbog svih ovih svojstava elektrode na bazi ugljenika mogu biti korišćene kao senzori. Ukoliko se formira kompozit ugljenika sa drugim materijalima (TiO₂, ZnO, Bi, polimeri, ...) može doći do poboljšanja električne provodljivosti, stabilnosti i do povećanja elektrokatalitičke aktivnosti kompozitnog materijala [43-46].

Materijal koji se koristi za konstrukciju elektrode mora da pokaže nisku pozadinsku struju i mora biti postojan u širokom rasponu potencijala [47]. Elektrode na bazi ugljenika pokazuju uobičajenu struju punjenja prilikom korišćenja neke od voltometrijskih tehnika, a ta struja zavisi od vrste korišćenog ugljenika. Kod materijala na bazi ugljenika prilikom voltometrijskih merenja dešavaju se faradejski procesi, što dovodi do povećanja kapaciteta iznad očekivanog samo od efekta dvostrukog sloja. Višak struje koji se javlja može se pripisati procesima kao što su poroznost, adsorpcija, površinski redoks procesi, oksidacija, kao i predtretmanima kojima je potrebno podvrgnuti neke elektrode na bazi ugljenika pre korišćenja [47]. Elektrode na bazi ugljenika pokazuju dobru stabilnost i ponovljivost, dok kinetika prenosa naelektrisanja zavisi od vrste ugljeničnog materijala. Adsorpcija koja se javlja na elektrodi je obično nepoželjan proces, posebno ako se traži analitički odgovor, zbog transporta mase kontrolisanom difuzijom. Zbog procesa adsorpcije neelektroaktivnih nečistoća i/ili produkta reakcije može doći do oštećenja površine elektrode. Kako se elektrode na bazi ugljenika upravo koriste za adsorpciju raznih neorganskih i organskih jedinjenja, njihovom upotrebom bi se mogao rešiti problem neželjene adsorpcije [42, 48].

Najčešće korišćena struktura prilikom konstrukcije elektrode od ugljenika je ona u kojoj su lamelarne ravni sp² ugljenika koje su organizovane u šestočlane aromatične prstenove. U ovoj konfiguraciji, dobra električna provodljivost je posledica postojanja visokog stepena delokalizacije p-elektrona zajedno sa slabim Van der Valsovim silama [47]. Ukoliko postoji razlika u obliku konfiguracije to će se odraziti na kinetiku prenosa elektrona za dati redoks analit i to se takođe povezuje sa pozadinskim efektima. Zbog ovog problema elektrode se pre upotrebe obrađuju na različite načine kako bi se povećala brzina prenosa elektrona.

1. 3. 1. 1. Elektrode od ugljениčne paste

Elektrode od ugljениčne paste se prave od grafitnog praha i raznih organskih tečnosti koje se ne mešaju sa vodom i služe kao vezivo i daju nisku pozadinsku struju [47]. Ovaj tip elektrode se naziva nemodifikovana ugljениčna elektroda [49-51]. Dobijena pasta se stavlja u mali inertni držač sa električnim kontaktom. Držač može biti izbušena teflonska tuba, staklena cevčica ili polietilnski špric [52], a površina elektrode treba da bude glatka. Ovaj tip elektrode je dosta korišćen zbog ponovljivosti rezultata i zato što je moguće lako obnoviti površinu. Fizičkochemijska svojstva elektrode od ugljениčne paste mogu se opisati na sledeći način [51, 53]:

- pokazuju nizak omski otpor (visoko su provodljive);
- nestabilne su u vodenim rastvorima (rastvaraju se);
- postoji uticaj starenja (ove elektrode imaju ograničen životni vek);
- lipofilnost (hidrofobnost);
- heterogenost (karakteristike kompozita).

Prednosti jedne ovakve elektrode su niska pozadinska struja, individualna polarizacija, mogućnost različite prethodne obrade površine, različiti načini modifikacije [47]. Tečnost koja se koristi u konstrukciji elektrode mora da ispunjava sledeće uslove: da bude inertna, da pokazuje nisku isparljivost, da ima nisku rastvorljivost u elektrolitu i da bude visoke čistoće. Stoga se najčešće koristi silikonsko ulje, mineralno ulje, parafinsko ulje, itd. Ukoliko se stavi veća količina veziva smanjuje se brzina prenosa elektrona i povećava se pozadinska struja [51]. Ovaj tip elektrode je pogodan za modifikaciju. Modifikacijom elektrode je moguće dobiti novi tip senzora po unapred definisanim svojstvima i ove elektrode predstavljaju jedan od najpogodnijih materijala za modifikaciju. Modifikatori se mogu rastvoriti u vezivu ili se mogu fizički pomešati sa pastom, a mogu se podeliti u tri grupe u zavisnosti od vrste delovanja [47]:

- modifikatori koji menjaju lokalna elektrostatička naelektrisanja;
- modifikatori koji dovode do selektivne adsorpcije molekula određene veličine i naelektrisanja;
- modifikatori koji izazivaju katalitičke efekte za spore reakcije koje se odvijaju na ovim elektrodama.

Količina modifikatora u ovim elektrodama se kreće u opsegu od 10%–30% i to zavisi od sposobnosti modifikatora, od karakteristika koje poseduje i sposobnosti da formira dovoljno aktivnih mesta u pasti.

Problem koji se javlja prilikom korišćenja elektrode od ugljениčne paste je tendencija da se organsko vezivo rastvara u rastvorima koji sadrže veliku količinu organskih rastvarača.

1. 3. 2. Elektrohemijaski senzori

Elektrohemijaski senzori imaju široku primenu u različitim granama industrije [54-58]. Ova vrsta senzora ima niz prednosti kao što su niska granica detekcije, široki linearni odziv, ponovljivost i dobra stabilnost. Elektrohemijaski senzori su klasa hemijskih senzora kod kojih se koristi elektroda kao element za prenos signala u prisustvu analita [54]. Prevođenje hemijskog signala u električni može se izvršiti potenciometrijom, voltometrijom, amperometrijom ili konduktometrijom.

Poboljšanje selektivnosti i osetljivosti kod ove vrste senzora moguće je postići dodavanjem različitih nanočestica kao modifikatora prilikom konstrukcije samog senzora. Dodatak određenih nanočestica, pored poboljšanja selektivnosti i osetljivosti, dovodi i do poboljšanja u električnim, mehaničkim i toplotnim svojstvima senzora. U današnje vreme radi se na razvoju novih elektrohemijskih senzora koji će omogućavati proučavanje novih materijala i uzoraka različite prirode, kao i na razviku novih metoda pomoću kojih bi se dobili senzori koji imaju bolju selektivnost i granicu detekcije [54].

Na elektrodama dolazi do hemijskih promena koje se mogu iskoristiti kao osnova za reakciju osetljivosti [55, 59]. Elektrohemijaski senzori mogu biti amperometrijski, potenciometrijski ili

konduktometrijski [55, 60]. Zbog mogućnosti rada na različitim principima elektrohemijaska ćelija će imati poseban dizajn u zavisnosti od principa na kome će raditi. Elektrohemijaski senzori se mogu upotrebljavati u sistemima na temperaturama od $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura na kojoj će senzor biti upotrebljen zavisi od elektrolita koji se koristi. Ukoliko se upotrebljava tečni elektrolit, temperatura može biti do $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, a ukoliko je elektrolit čvrst, temperatura je u opsegu od $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uslovi u kojima se vrši merenje jako su bitni za selektivnost, stabilnost i osetljivost senzora, a to su pre svega pritisak, temperatura i hemijsko okruženje. Zbog toga se elektrohemijaski senzori upotrebljavaju za merenje električne provodljivosti (impedanse), pH vrednosti i koncentracije (aktivnosti) rastvorenih jona i gasova u oblasti niskih temperatura, dok se senzori na bazi čvrstih elektrolita koriste u oblasti visokih temperatura za merenje npr. komponenti u izduvnim gasovima [61].

1. 3. 2. 1. Potenciometrijski senzori

Potenciometrijski senzori se često definišu kao tehnike nulte struje kod koje se meri potencijal preko interfejsa, tj. membrane [62]. Kod ove vrste senzora razlika potencijala između referentne i radne elektrode se meri bez polarizacije ćelije (dozvoljena je vrlo mala struja) [55]. Referentna elektroda ima i konstantni potencijal i u odnosu na nju se meri potencijal radne elektrode koja ima promenljivi potencijal koji zavisi od aktivnosti tj. koncentracije ispitivanog analita [62]. Promena potencijala sa koncentracijom pokazuje logaritamsku zavisnost. Za određivanje se koristi Nernstova (*Nernst*) jednačina (jednačina 1.) koja povezuje razliku potencijala koja se može uočiti na interfejsu sa aktivnostima vrsta i u fazama uzorka (s) i u fazi elektrode (β) [55]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^s}{a_i^\beta} \quad (1)$$

gde je: E_0 - standardni elektrodni potencijal senzorske elektrode; R - univerzalna gasna konstanta; T - apsolutna temperatura; Z_i - naelektrisanje jona; F - Faradejeva konstanta; a_i - aktivnost jona.

Najčešći potenciometrijski senzor je jon-selektivna elektroda. Sadrži membranu jedinstvenog sastava koja može biti čvrsta (npr. od stakla) ili može biti od nekog plastificiranog polimera. Međutim, sastav membrane jon-selektivne elektrode mora biti takav da do promene potencijala dolazi isključivo zbog prisustva jona koji se ispituje [55]. Kod ovog dvoelektrodnog sistema radna elektroda ima promenljiv potencijal koji zavisi od aktivnosti ili koncentracije ispitivanog analita. Kod konvencionalnih jon-selektivnih elektroda kod kojih se koristi rastvor, reverzibilni mehanizam transporta jona ili elektrona se dešava na međupovršini membrana-analit. Takođe, postoje i drugi tipovi jon-selektivnih polimernih membrana kod kojih se taloženje jona vrši direktno na čvrstu površinu elektrode bez unutrašnjeg rastvora elektrolita. Kako bi se osigurala dobra selektivnost jon-selektivnih elektroda za određeni jon obično se koristi jonofor kao podloga za senzor. Na ovaj način potenciometrijski senzori mogu da posluže za otkrivanje i kvantifikaciju zagađivača [63].

Jon-selektivne elektrode su male veličine, lako prenosive, imaju mali utrošak energije i nisu skupe, što ih čini jako povoljnim za praktičnu primenu [64].

1. 3. 2. 2. Amperometrijski senzori

Amperometrija je metoda kod koje se prati struja koja linearno zavisi od koncentracije analita koji se ispituje. Ova merenja se vrše snimanjem protoka struje u ćeliji na unapred izabranom potencijalu koji se ne menja. Amperometrijski senzori su visoko osetljivi senzori koji mere struju koja nastaje usled gubitka ili dobijanja elektrona tokom reakcije [56].

Suprotno, voltometrijska merenja se izvode kada se razlika potencijala skenira od jedne do druge vrednosti koje su unapred zadate i beleži se dobijena struja u funkciji od primenjenog potencijala [60]. Dakle, struja se meri kao funkcija potencijala talasnog oblika koji se primenjuje na

referentnu elektrodu. Takođe, i u ovom slučaju struja koja se dobija srazmerna je koncentraciji ispitivanog analita u rastvoru. Ovaj tip senzora je jako osetljiv pa je našao široku primenu u analizi različitih zagađujućih supstanci [56].

Zbog oksido-redukcionih reakcija kod kojih se određene hemijske vrste oksiduju, odnosno redukuju, na elektrodama koje su od inertnih metala dolazi do prenosa elektrona sa analita na radnu elektrodu ili sa elektrode na analit. Svojstva analita određuju smer protoka elektrona, a on se takođe može kontrolisati i promenom električnog potencijala koji se primenjuje na radnu elektrodu. Kod amperometrije se mogu koristiti dvoelektrodni i troelektrodni sistemi. Kao radna elektroda obično se koriste platinska elektroda ili elektroda od zlata, dok se kao referentna elektroda obično koristi Ag/AgCl. Referentna elektroda daje stalni potencijal u odnosu na koji se merenje vrši, a služi i za kontrolu potencijala koji se primenjuje na radnu elektrodu. Zbog toga što izmerena struja linearno zavisi od koncentracije analita koji se ispituje, izmerena ćelijska struja u amperometrijskim merenjima je kvantitativna mera analita koji se ispituje [55]. Na osnovu ove zavisnosti moguće je nacrtati grafik sa koga je moguće očitati koncentraciju analita od interesa. Ovaj grafik se naziva voltamogram, a najveći maksimum na voltamogramu predstavlja najveću količinu generisane struje [56].

1. 3. 2. 3. Konduktometrijski senzori

Rad konduktometrijskih senzora se zasniva na merenju provodljivosti, koja je linearna funkcija koncentracije jona, elektrolita koja zavisi od okruženja u kojem se ćelija nalazi. Ovaj tip senzora meri i nalazi promene otpora tj. sposobnost analita da ograniči protok naelektrisanja kroz njega [56]. Ukoliko analit pokazuje veliku provodljivost pokazivaće manji otpor i veća količina struje će proći, i obrnuto, pa je na osnovu ovih merenja moguće utvrditi koji analit pokazuje bolju provodljivost. Proces osetljivosti je zasnovan na promeni broja nosilaca naelektrisanja koji se nalaze u elektrolitu [55]. Takođe, rađena su poboljšanja kako bi se povećala osetljivost ovog tipa senzora i kao rezultat ovih poboljšanja moguće je pratiti promene provodljivosti koje se dešavaju na površini elektroda. Kako je osetljivost moguće povećati izradom elektroda koje imaju jako osetljivu površinu, moguće je merenje provodljivosti više analita istovremeno [56]. Upotreba poluprovodnika i integrisanje senzora sa mikroelektronskim uređajima dovodi do poboljšanja osetljivosti [57]. Poboljšanje u performansama uređaja je takođe moguće postići i pomoću različitih nanostrukture [58].

Ukoliko se elektroda ne polarizuje uočava se omsko ponašanje elektrolita. Kod ove vrste senzora merenje provodljivosti se generalno vrši naizmeničnom strujom. Problem koji se javlja kod ovog tipa senzora je što je on nespecifičan, pa treba izbegavati polarizaciju i način rada ograničavajuće struje [55]. Takođe, ove metode su neselektivne [60]. Selektivnost se može poboljšati modifikacijom površina, kao i poboljšanjem instrumentacije. U tabeli 3. date su prednosti i nedostaci ovih senzora.

Tabela 3. Prednosti i nedostaci različitih vrsta elektrohemijaskih senzora

Senzori	Prednosti	Nedostaci
Potenciometrijski senzori	Jednostavan za upotrebu Analize u realnom vremenu i <i>in-situ</i> analize Kontra elektroda nije potrebna	Stabilnost referentne elektrode Niska senzitivnost Potrebna je česta kalibracija Najčešće se koristi samo za detekciju jona Javljaju se smetnje koje proizvode joni koji nisu od interesa Potrebna je česta obrada površine radne elektrode
Amperometrijski senzori	Analize u realnom vremenu i on-situ analize Velika osetljivost Moguća je laka modifikacija za željenu analizu Detekcija redoks aktivnih analita	Za postizanje visoke selektivnosti neophodna je modifikacija površine elektrode Potrebna je česta obrada površine radne elektrode Pokazuje zavisnost od pH i neophodno je korišćenje nosećeg elektrolita Smetnje koje prouzrokuju elektroaktivne vrste koje nisu od interesa
Konduktometrijski senzori	Jednostavni za upotrebu Referentna elektroda nije potrebna	Ograničeno trajanje elektrode Ograničena upotreba Niska osetljivost i selektivnost

1. 3. 2. 4. Elektrohemijaski senzori na bazi kompozita glina-ugljenični materijal

U današnje vreme elektrohemijaski senzori na bazi glina se koriste za kvalitativnu i kvantitativnu analizu gasova i komponenata u vodenim rastvorima [51, 65-69]. Proces hemisorpcije nastaje kao rezultat unošenja različitih površinskih defekata ili raznih nečistoća, dovodi do specifičnih i reverzibilnih promena u električnim parametrima kao što su kapacitet i provodljivost. Kod glina koje imaju slojevitou strukturu interkalacija jona u slojeve gline dovodi do formiranja novog jedinjenja sa elektronskim i jonskim defektima koji su posledica valentnog broja jona koji se interkalirao u strukturu. Za korišćenje u elektrohemijaskim procesima neophodna selektivnost, osetljivost i stabilnost struktura koje se koriste za konstrukciju senzora se postiže sistematskom optimizacijom međuslojnog prostora i kanala kod gline i to je moguće postići termičkom i hemijskom modifikacijom, podešavanjem radne temperature, dopiranjem različitih jona ili jonskom razmenom. Glavni problem kod ove vrste senzora predstavlja istovremena osetljivost na više gasova. Proces fizisopcije na kome je zasnovana ova reakcija se može opisati slabom Van der Valsovom interakcijom u čijoj su osnovi prilično neselektivne i intramolekulske sile, pa odgovor koji se dobija sa senzora nije dobro definisan.

Istraživanja koja su rađena dosad na glinama slojevite strukture su: sepiolit, halozit, kaolinit, serpentinit, bentonit, montmorilonit, biotit [70-78]. Za konstrukciju elektrohemijaskog senzora, Pekin i saradnici (*Pekin et al.*) su koristili ugljeničnu elektrodu modifikovanu nanočesticama sepiolita i

ovako dobijena elektroda korišćena je za detekciju askorbinske kiseline [70]. U ovom radu elektroda je napravljena mešanjem sepiolita različitih masa (0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 i 3 mg) sa odgovarajućom masom grafitnog praha u takvom odnosu da ukupna masa praha koji sadrži i sepiolit i grafit bude 30 mg. Kao vezujuća tečnost korišćeno je mineralno ulje. Pasta dobijena na ovaj način prebačena je u rupu koja se nalazila na vrhu elektrode. Sva voltametrijska merenja su urađena u 0,1 M KCl koji je sadržao 5mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Opseg potencijala u kome je snimanje vršeno bilo je od -0,8 V do +1,3 V, a brzina skeniranja menjana je od 5 mV/s do 100 mV/s. Korišćen je azot za prođuvavanje rastvora. Performanse svake elektrode dobijene su na osnovu podataka koji su dobijeni cikličnom voltametrijom za $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L askorbinske kiseline, a brzina skeniranja je iznosila 100 mV/s. Ispitivan je i uticaj pH na oksidacione maksimume struja i potencijala i na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da je pH 3 optimalan pH za voltametrijski kvantitativni rad ove elektrode. U metodi adsorptivne diferencijalne pulsne voltometrije korišćeni su sledeći uslovi za snimanje: širina impulsa 0,05 s, visina impulsa 0,05 V, period pulsa od 0,5 s, širina uzorka 0,0167 s, osetljivost $1 \cdot 10^{-5}$ A/V, vreme depozicije 0 s i potencijal taloženja -0,1 V. Akumulacioni potencijal je iznosio -0,1 V, a akumulaciono vreme 15 s. Za snimanje je korišćena serija rastvora askorbinske kiseline u koncentracinom opsegu od $1 \cdot 10^{-8}$ mol/L do $7 \cdot 10^{-6}$ mol/L, a snimanje je rađeno u Briton-Robinsonovom puferu na pH 3. Izračunate vrednosti za limit detekcije i limit kvantifikacije su iznosile 0,0042 i 0,014 $\mu\text{mol/L}$. Relativna standardna devijacija (RSD) za ponovljivost iznosila je 4%. Ovako napravljen senzor razvijen je za voltametrijsko određivanje askorbinske kiseline u pićima i farmaceutskim uzorcima i ova studija je pokazala da senzor konstruisan na ovaj način pokazuje visoku preciznost, praktičnu regeneraciju površine, širok linearni opseg, nisku granicu detekcije, dobru stabilnost i ima nisku cenu.

Goda i saradnici (*Goda et al.*) su koristili halozitne nanotube za konstrukciju elektrohemijaskih senzora i studija je potvrdila da se ove nanotube mogu koristiti za razvoj materijala za različite primene zbog svoje male gustine, biokompatibilnosti, oblika, citokompatibilnosti, velike površine i cene [72]. Kompozit kaolinit-jonske tečnosti korišćen je u studiji koju su uradili Dedzo i saradnici (*Dedzo et al.*) u kojoj je ovako konstruisan senzor korišćen za selektivnu detekciju anjona na osnovu veličine radijusa (jona sulfita, fericijanida i tiocijanida) [73].

Studija u kojoj je korišćen kompozit serpentinit-ugljenik kao prekursor za sintezu elektrohemijaski aktivnih kompozita urađena je od strane Momčilovića i saradnika (*Momčilović et al.*) [74]. Modifikovana ugljenična pasta je dobijena mešanjem serpentinita ili fosterita sa grafitom u odnosu 1:1. Kao vezujuća tečnost korišćena je tri puta manja količina parafinskog ulja. Ovako dobijena pasta pakovana je u teflonski držač čiji je prečnik bio 2 mm. Snimanje ciklične voltometrije je vršeno u 0,1 M H_2SO_4 u opsegu potencijala od -1 V do +1,7 V, dok je brzina skeniranja iznosila 50 mV/s, 10 ciklusa. Snimanje je rađeno i u 1mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ kao redoks modelu jedinjenja, u opsegu potencijala od -0,5 do +1 V, a brzina skeniranja iznosila je 50 mV/s. Na osnovu rezultata koji su dobijeni cikličnom voltametrijom ustanovljeno je da se serpentinit može koristiti kao prekursor za sintezu ovih elektrohemijaski aktivnih kompozita koji bi svoju potencijalnu primenu našli u uklanjanju teških metala iz vode. Mehanizam na osnovu koga bi se ovo uklanjanje vršilo mogao bi se objasniti na sledeće načine: taloženje ovih metala u poroznoj strukturi elektrohemijaski aktivnog kompozita, uklanjanje u spontanim procesima elektrohemijske redukcije i adsorpcije ili u procesu taloženja redukovanih vrsta na površini ovog elektrohemijaski aktivnog kompozita.

Šeti i saradnici (*Shetti et al.*) konstruisali su elektrodu premazivanjem nanočestica $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i kompozita gline bentonita na matrici od ugljenične paste za detekciju tiosalicilne kiseline. Konstruisane su tri elektrode i to: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i ugljenična pasta, bentonita i ugljenična pasta i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, bentonita i ugljenična pasta [75]. Ugljenična pasta dobijena je mešanjem grafita u prahu sa parafinskim uljem gde je odnos bio 7:3. Nakon toga 10 μL nanočestica $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sa suspenzijom bentonita su nanešene na površinu elektrode i osušene. Kao pomoćni elektrolit u opsegu pH od 3 do 11,2 korišćen je fosfatni pufer koncentracije 0,2 M. Cilična voltometrija je rađena u opsegu potencijala od -0,4 V do +1,4 V, brzina skeniranja je bila 100 mV/s u prisustvu i odsustvu 1 mM tiosalicilne kiseline. Korišćena je i voltometrija sa pravougaonim impulsima za određivanje kalibracione krive, granice detekcije i granice kvantifikacije za elektrodu. Koncentracija tiosalicilne

kiseline bila je opsegu od 0,05 μM do 1,2 μM na pH 3, u opsegu potencijala od -0,4 V do +1,4 V. Dobijene vrednosti za granicu detekcije i granicu kvantifikacije iznosile su 5,7 nM i 19 nM, dok je RSD za ponovljivost iznosila 0,93%, a za stabilnost 1,18%. Ovako dobijena elektroda za detekciju tiosalicilne kiseline u ljudskom urinu pokazuje zadovoljavajuće rezultate.

Za detekciju aciklovira [76] korišćena elektroda je napravljena mešanjem određene količine nanočestica montmorilonita i grafitnog praha i ovako dobijena pasta je potom stavljena u politetrafluoroetilensku cev. Ciklična voltametrijija je snimana u fosfatnom puferu na pH 5, u opsegu potencijala od -0,4 V do +1,4 V. Voltametrijija sa pravougaonim impulsima rađena je u istom opsegu potencijala kao i ciklična voltametrijija. Linearnost se dobija u opsegu od $5 \cdot 10^{-8}$ M do $1 \cdot 10^{-6}$ M. Izračunata vrednost za granicu detekcije iznosila je 0,2 nM, za granicu kvantifikacije bila je 0,6 nM i za RSD 2,59%. Zbog dobre stabilnosti i reproduktivnosti ovako dobijenog senzora može se zaključiti da se on može koristiti za određivanje aciklovira u biološkim uzorcima.

1. 4. Pesticidi - definicija i podela

Pesticid je svaka supstanca ili mešavina supstanci, prirodnog ili sintetičkog porekla, koja se koristi radi sprečavanja, uništavanja ili suzbijanja štetočina, kao što su gljivice, glodari, insekti, korov, mikrobi i sisari, koje uništavaju useve u procesu proizvodnje i skladištenja, uništavaju imovinu i šire bolesti [79, 80]. Najčešće su to hemijske supstance, ali se ponekad mogu koristiti i prirodni agensi kao što su bakterije, virusi, gljivice i nematode – biološki pesticidi. Biološki pesticidi pokazuju niz prednosti: specifični su za domaćina, deluju na određenu, ciljanu štetočinu i slične organizme, ekološki su prihvatljivi, manje toksični, biorazgradivi, manje podložni genetskim modifikacijama u biljnim populacijama i upotrebljavaju se u malim količinama. Biopesticidi su gupa koja je izvedena iz prirodnih materijala kao što su biljke, životinje i mikroorganizmi. Za razliku od njih, hemijski pesticidi su otrovni i ponekad nisu biorazgradivi, pa izazivaju zagađenje životne sredine i dele se na karbamate, organofosfate, organohlorate i piretroide [80]. Aktivni sastojak pesticida proizvođači uglavnom prave kao koncentrate za emulgovanje ili u vidu čvrstih supstanci kao što su granule, rastvorljivi prahovi, itd. [81]. Sa razvojem nanotehnologije razvijene su nanoformulacije pesticida koje su manje razgradive, imaju veću rastvorljivost i poseduju nove mehanizme isporuke pomoću kojih je moguće kontrolisati oslobađanje pesticida.

Postoje različite podele pesticida, a najčešće se klasifikuju prema hemijskoj strukturi, nameni i načinu na koji prodiru u organizam [82].

Prema hemijskoj strukturi, mogu se podeliti u tri glavne grupe: neorganska jedinjenja (jedinjenja žive, sumpora, itd.), organska jedinjenja i pesticidi prirodnog porekla (npr. antibiotici).

U pesticide organskog porekla spadaju: ugljovodonici, halogenovani ugljovodonici (aromatični, aciklični, alifatični), organska jedinjenja koja imaju funkcionalne grupe (alkoholi, amini, fenoli, ketoni, hinoni, etri, aldehidi, nitro jedinjenja), organske kiseline i derivati organskih kiselina (aromatični, aciklični, alifatični, ariloksi i njihovi estri), ugljena kiselina i derivati ugljene kiseline (karbamati, tiokarbamati, derivati uree i tiouree), heterociklična jedinjenja, derivati hidrozina i azo jedinjenja, organska jedinjenja sumpora (derivati sumporaste, sumporne i sulfonske kiseline, sulfidi, merkaptani), organska jedinjenja fosfora, organska jedinjenja germanijuma, silicijuma, olova, kalaja i žive, organska jedinjenja bizmuta, bora, antimona, gvožđa i arsena.

Prema nameni, pesticidi se dele na [82]:

- fungicide – pesticidi za suzbijanje gljivičnih oboljenja;
- herbicide – pesticidi za uništavanje korova;
- avicide – pesticidi za suzbijanje ptica;
- rodenticide – pesticidi za suzbijanje glodara;
- nematocide – pesticidi za suzbijanje opasnih crva;
- akaricide – pesticidi za suzbijanje štetnih grinja;

- predicide – pesticidi za suzbijanje predatora;
- fumigante – pesticidi za suzbijanje insekata i drugih organizama;
- ovice – pesticidi za uništavanje jaja opasnih insekata i grinja;
- insekticide – pesticidi za suzbijanje insekata;
- arboricide – pesticidi za uništavanje drveća i žbunja;
- termiticide – pesticidi za uništavanje termita;
- moluscide – pesticidi za suzbijanje puževa i puževa golaća;
- piscicide – pesticidi za kontrolu riba;
- algicide – pesticidi za uništavanje algi;
- larvicide – pesticidi za suzbijanje larvi insekata ili grinja;
- baktericide – pesticidi za suzbijanje bakterijskih oboljenja;
- pedikulicide – pesticidi za uništavanje svih vrsta vaši.

Prema načinu na koji prodiru u organizam, pesticidi se dele na:

- kontaktne – deluju na štetne insekte na mestu na kome dolazi do kontakta;
- stomačne (digestivne) – deluju na štetne insekte putem hrane sa kojom se zajedno unose u organizam;
- fumigantne – deluju tako što u organizam životinja ili štetnih insekata dospevaju disajnim putem.

Takođe, pesticidi se mogu podeliti u dve velike grupe – pesticide sa kontaktnim delovanjem i sa sistematičnim (translokacijskim) delovanjem. Sistematični pesticidi deluju na biljke i životinje na taj način što ih one apsorbuju pa se dalje transportuju kroz njihov organizam ćelijskim putem.

1. 4. 1. Hemijske osobine pesticida

Kada se pesticidi nađu u životnoj sredini, oni prolaze kroz niz složenih međusobno zavisnih procesa koji se jednim imenom zovu hemodinamika pesticida [83]. Ovi procesi su određeni fizičko-hemijaskim svojstvima pesticida i mogu zavisiti i od uslova sredine u kojoj se nalaze, temperature, intenziteta svetlosti, pH, saliniteta, topografije, vlage. Ponašanje pesticida u životnoj sredini, postojanost i distribucija određene su glavnim hemodinamičkim procesima u koje spadaju transport, zadržavanje, razgradnja i usvajanje biote [83]. Razgradnja pesticida u životnoj sredini svakako predstavlja najvažniji stupanj u hemodinamici, jer tada dolazi do hemijske transformacije ili razgradnje molekula pesticida u druge molekule koji ne moraju biti ni jednostavniji, ni manje toksični u odnosu na početni molekul pesticida. Proces degradacije pesticida mogu se svrstati u dve grupe:

- hemijska degradacija;
- biološka degradacija.

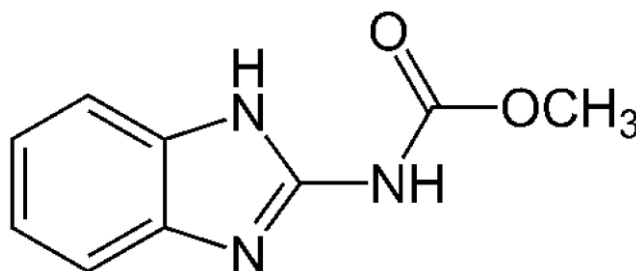
Hemijska degradacija se događa uglavnom u atmosferi ili u vodi, i to po principu jedne od sledećih četiri reakcija: oksidacija, redukcija, fotoliza ili hidroliza. Oksidacija se dešava kada rastvoreni kiseonik iz sredine u kojoj se pesticid nalazi reaguje sa pestioidom. Moguće je koristiti i druge hidroksid radikale (ozon, vodonik, peroksid, singlet kiseonik, itd.) kako bi se postigao isti efekat. U procesu redukcije pesticidi prelaze u manje oksidaciono stanje. Reakcija redukcije se dešava obično u okruženju u kome se nalaze H^+ joni. Fotoliza (fotodegradacija) je reakcija u kojoj dolazi do razgradnje ili transformacije pesticida kada je on izložen sunčevoj svetlosti koja dovodi do raskidanja hemijskih veza. Kada organski molekul apsorbuje foton dolazi do ekscitacije, što za posledicu ima oslobađanje elektrona. Na ovaj način dolazi do promene molekula. Reakcija hidrolize zavisi od pH sredine u kojoj pesticidi reaguju sa vodom (tj. sa hidroksi jonom i vodonikom). Ovo je jedna od najčešćih reakcija u kojoj pesticidi učestvuju jer su vrlo rastvorljivi u vodi, pa neće doći do akumulacije u tlu ili bioti zbog njegove jače polarne prirode [81].

Biološka degradacija predstavlja razgradnju ili transformaciju pesticida različitim mikrobnim agensima koji se uglavnom nalaze u zemljištu i vodi. Brzina kojom se razgradnja dešava zavisi od uslova zemljišta u kome se razgradnja vrši (odgovarajuća vlažnost, visoka temperatura, odgovarajuća pH, količina organske materije u zemljištu i aeracija), mikrobne populacije u zemljištu i prirode i količine pesticida prisutnih u zemljištu. Mikroorganizmi koji učestvuju u biološkoj degradaciji su bakterije, gljivice i drugi mikroorganizmi koji pesticide koriste kao supstrat [83].

1. 4. 3. Karbendazim

Fungicidi su grupa pesticida koja se koristi u cilju suzbijanja biljnih bolesti. Primjenjuju se pre i posle berbe za zaštitu voća, povrća i žitarica od različitih gljivičnih bolesti.

Karbendazim (metil 1H-1,3 benzimidazole-2-il karbamat) je benzimidiazol fungicid koji ima široko rasprostranjenu upotrebu za suzbijanje biljnih bolesti [84-86]. Karbendazim je 2-aminobenzimidiazol kod koga je došlo do supstitucije primarne amino grupe metakarboksilnom grupom. Ovaj pesticid je ester karbamata, a kako je navedeno član je benzimidiazola, fungicida benzimidiazola i fungicida benzimidiazolilkarbamata [87]. Njegova strukturna formula data je na slici 7.



Slika 7. Karbendazim - strukturna formula

Karbendazim služi za kontrolu gljiva mešinarki (*Ascomycetes*), nasadnjača ili stapčara (*Basidiomycota*) i nesavršenih ili nepotpunih gljiva (*Fungi Imperfecti*) na širokom spektru useva kao što su povrće, voće, pamuk, duvan, itd. On ima ulogu metabolita, antigljivične agrohemikalije, antinematodalnog leka i sredstva za destabilizaciju mikrotubula [87]. Ovaj fungicid ima toksičan efekat na sisare. Karbendazim je glavni zagađivač koji se može detektovati u vodi, hrani i zemljištu. Prekomerna upotreba dovodi do akutnog i odloženog toksičnog efekta na mikroorganizme koji se nalaze u zemljištu, vodene forme života, beskičmenjake i ljude [88]. Zbog sve veće upotrebe karbendazima i ozbiljnih toksičnih efekata koje izaziva, njegova detekcija je od velike važnosti. Dosad su za kvantitativno određivanje pesticida najčešće korišćene hromatografske tehnike, zatim UV-Vis spektroskopija, fluorometrija i ramanska spektroskopija [89-94].

Kod voltametrijskog određivanja karbendazima koriste se različiti materijali za pravljenje radne elektrode. U dosadašnjim istraživanjima korišćeni su različiti materijali: višeslojne ugljenične nanocevi, elektroda napravljena od ugljenične nanopaste sa trikrezilfosfatom, dijamantska elektroda, ciklodekstrin-grafen hibridne nanoploče, karboksilna grupa funkcionalizovana poli(3,4-etilendioksitiofen) mimička elektroda, staklena ugljenična elektroda modifikovana grafenom i amberlitnom smolom XAD 2 i natrijum montmorilonit glina [95-103].

U ovoj doktorskoj disertaciji za voltametrijsko određivanje karbendazima biće korišćena radna elektroda napravljena od ugljenične paste i prirodne gline pirofilit.

1. 5. Membrane

Membrana predstavlja barijeru koja omogućava selektivni transport određenog materijala kada se on nađe u kontaktu sa njom. Membrane se mogu razlikovati na osnovu sastava (neorganske i organske), zatim poroznosti (gusta i porozna), agregatnog stanja (tečna ili čvrsta) i strukture (homogena i heterogena) [104]. Prenos mase iz jedne faze u drugu se javlja kao posledica pokretačke sile koja obično predstavlja razliku u koncentraciji ili pritisku. Veličina pora kod membrane omogućava zadržavanje rastvorene materije [105]. Membrane se koriste u mnogim granama industrije, a trenutno se najviše koriste za ultrafiltraciju, elektrodijalizu, mikrofiltraciju, nanofiltraciju i reverznu osmozu [104]. Na osnovu materijala od kojih se izrađuju, membrane se mogu podeliti na keramičke i polimerne. Polimerne membrane su komercijalno dostupnije od keramičkih i njihova cena je znatno niža, jer je proces njihove proizvodnje znatno jednostavniji. Problem kod ovog tipa membrana je taj što nisu stabilne jer se čestice brzo talože na površini ili u porama membrane [106]. Keramičke membrane su skuplje od polimernih zbog složenosti procesa njihove proizvodnje, kao i zbog cene sirovina od kojih se prave. Proizvode se od neorganskih materijala kao što su cirkonijum, oksidi aluminijuma i titanijum. U odnosu na polimerne, keramičke membrane pokazuju niz prednosti kao što su otpornost na hemikalije i rastvarače, visoka mehanička čvrstoća, termička stabilnost i dugotrajna izdržljivost [107].

1. 5. 1. Keramičke membrane

Porozne keramičke membrane su privukle veliko interesovanje zbog njihovih svojstava kao što su niska toplotna provodljivost, niska dielektrična konstanta i niska gustina [108-112]. Najvažnija svojstva keramičkih membrana jesu separacione osobine i propusnost [108, 113].

Zbog ovih osobina je jako važna kontrola najveće i prosečne veličine pora i propustljivosti, uz minimalne troškove proizvodnje. Materijali od kojih se prave, kao što su cirkonijum, alumina, titanijum i silika, su jako skupi [114-117]. Kako bi se smanjila cena materijala intezivno su počeli da se koriste prirodni materijali kao što su gline [118-120]. Ovako napravljene membrane odlikuju se odličnom mehaničkom, toplotnom i hemijskom otpornošću, mogu se lako očistiti i imaju dug vek trajanja. Jeong i saradnici (*Jeong et al.*) su uradili istraživanje kada su konstruisali jeftine kompozitne keramičke membrane na bazi pirofilit-alumina i ispitivali primenu ovako dobijenih membrana za prečišćavanje otpadnih voda od štetnih katjona i jona [121]. Ova studija je pokazala da se membrane na bazi pirofilita koje su jeftine i ekološki prihvatljive mogu koristiti za prečišćavanja. Ahmad i saradnici (*Ahmad et al.*) su radili istraživanje na potopljenom keramičkom membranskom reaktoru kombinovanom sa zrnastim česticama aktivnog uglja i membranama na bazi pirofilita za prečišćavanje industrijskih otpadnih voda [122]. Pokazano je da se organska boja skoro u potpunosti uklanja, jer se poboljšava već dobar adsorpcioni efekat sa dodatkom zrnastog aktivnog uglja.

2. Eksperimentalni deo

2. 1. Mehanohemijaska modifikacija čvrstih materijala

Prema IUPAC Zborniku hemijske terminologije, mehanohemijaska reakcija se definiše kao „hemijaska reakcija izazvana mehaničkom energijom“ [123]. Prihvaćena definicija mehanohemije je: „Mehanohemija je grana hemije koja se bavi hemijskim i fizičko-hemijaskim transformacijama supstanci u svim agregatnim stanjima nastalim dejstvom mehaničke energije“ [124]. Kako se mehanohemijom izbegava upotreba rastvarača, ona predstavlja jednu od metoda zelene hemije [125, 126]. Mehanohemijaska aktivacija predstavlja proces u kome intenzivnim mlevenjem mogu nastati strukturni poremećaji, amorfizacija i povećanje hemijske reaktivnosti u materijalu [127]. U toku mehaničkog mlevenja čvrstih materijala odvijaju se različiti procesi [128]:

- formiraju se dislokacije i tačkasti defekti u kristalnoj strukturi;
- nastaju čestice čija veličina zavisi od osobina materijala;
- indukuju se različite hemijske reakcije kao što su jonska razmena, razgradnja, redukcija/oksidacija, itd.;
- u polimorfnim materijalima dolazi do faznih transformacija;
- generišu se velike nove površine.

Mehanohemijaska reakcija je složen proces koji se sastoji od niza etapa. U početnom stadijumu prilikom mlevenja dve čvrste supstance dolazi do niza složenih transformacija, dok mehanička energija dovodi do narušavanja kristalne strukture, stvaranja pukotina i dobijaju se nove površine. Na mestu sudara čvrstih materijala dolazi do deformacije i topljenja, odnosno formiraju se vrele tačke u kojima molekuli dobijaju energiju koja je jednaka energiji veze, što za posledicu ima prekide veza. Ovi stohastički procesi se dešavaju u vremenskom periodu od 10^{-7} s i ne dolazi do uspostavljanja toplotne ravnoteže. Nakon ove faze, nazvane još i faza plazme, dešava se period posle plazme koji traje od 10^{-6} s i više, u kome u procesima relaksacije dolazi do rasipanja (oslobađanja) energije i dostiže se Maksvel-Bolcmanova raspodela [126, 128]. Na kraju, energija koja se akumulira u defektima kristalne rešetke može za posledicu imati izazivanje hemijskih procesa.

Mehanohemijaska aktivacija je proces koji se sastoji od sudara, udara, kompresije i smicanja, a svi ovi procesi unose stres odnosno zamor u materijal što dalje dovodi do strukturnih poremećaja, amofrizacije i na kraju hemijske reakcije [127]. U zavisnosti od vrste opreme za mlevenje različite su i kombinacije ovih događaja, pa samim tim su različite i efikasnosti procesa [129-132]. Mehanohemijaska aktivacija je prenos energije sa kugli za mlevenje na materijal koji se melje. Energija koja se akumulira dovodi do poboljšanja hemijske reaktivnosti materijala stvaranjem dislokacija i makrodefekta.

Za mehanohemijasku aktivaciju moguće je koristiti različitu opremu: kuglične mlinove, planetarne kuglične mlinove ili prstenaste mlinove. Materijali od kojih se prave posude, reaktori i kugle koje se koriste u mehanohemiji napravljene su od različitih materijala kao što su hromirani čelik, cirkonijum, silicijum-dioksid, volfram karbid, Cr-Ni čelik, poliamid, itd. [133, 134].

2. 1. 1. Vrste mehaničkih mlinova

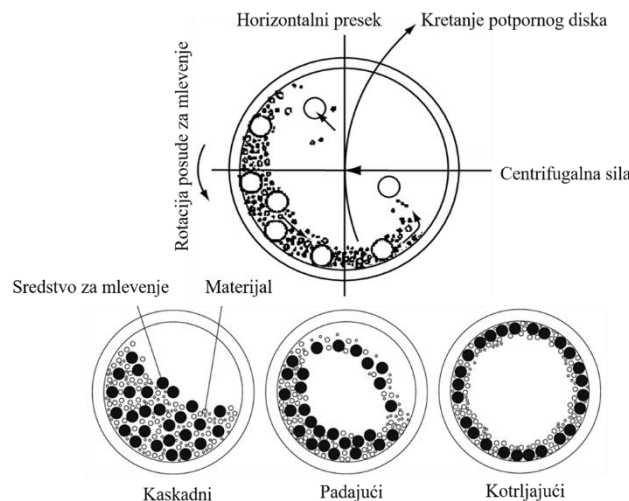
2. 2. 1. 1. Vibracioni mlinovi

Kod vibracionog mlina posuda za mlevenje pokreće se po kružnoj ili eliptičnoj putanji rotacijom van balansa težine. Trodimenzionalno kretanje uključuje četiri faktora i to su vertikalna amplituda, horizontalna amplituda, brzina vibracije i fazni ugao [135]. Kao alati za mlevenje uglavnom se koriste kugle, šipke čiji je stepen punjenja oko 70%–80% i cilindri. Najčešća je primena kugli, dok se šipke koriste kada je potrebno grubo mlevenje, a cilindri kada je poželjno usitnjavanje.

Vibracioni mlinovi se koriste za dobijanje čestica nanometarskih dimenzija. Mehanohemijaska aktivacija kod ove vrste mlina uglavnom zahteva dugo vreme mlevenja i često se mlevenje vrši kao šaržni (*batch*) proces. Glavni nedostatak ovog tipa mlina je mala snaga. Naime, kako je unos energije veliki, a propusnost materijala mala, temperature koja se razvija unutar mlina je visoka. Visoka temperatura se javlja kao posledica skoro potpune popunjenosti mlina, kao i složene putanje koju prolaze alati koji služe za mlevenje unutar mlina [130].

U toku mlevenja, veličina čestica krupno mlevenih supstanci se smanjuje kako vreme mlevenja raste do konstantne vrednosti. Kod visokoenergetskog mlevenja velika prednost je mogućnost uvođenja velikih naprezanja u strukturu i proizvodnja nanokristalnih struktura. Kao proizvod mlevenja se dobija prah.

2. 1. 1. 2. Planetarni mlinovi



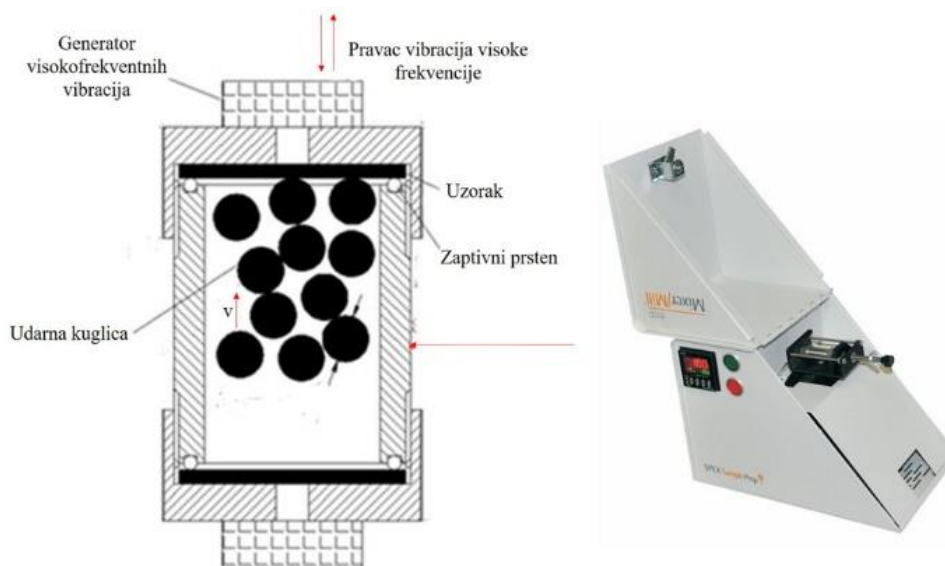
Slika 8. Proces koji se dešavaju tokom mlevenja

Kod planetarnih kugličnih mlinova vreme obrade je kratko, rukovanje mlinom je sigurno i pokazuje dobru ponovljivost [129-131]. Kod ove vrste mlina posuda za mlevenje je pričvršćena za disk koji se okreće oko centralne ose (slika 8.). Pored toga, posuda za mlevenje vrši rotaciju i oko sopstvene ose. U toku procesa nekoliko parametara utiče na kretanje kugli. Ukoliko se, na primer, poveća brzina obrtanja i/ili se promeni nasipna gustina, može doći do promene režima kretanja kugli iz kaskadnog u padajući ili takozvani režim katarakte, i na kraju u režim kotrljanja ili centrifugalni režim. Ukoliko se strukturne promene ponavljaju, može doći do ko-kristalizacije bliskih čestica, čime se smanjuje specifična površina i površinska slobodna energija.

2. 1. 1. 3. Atritori

Ovaj tip mlina ima cilindrične brusne komore sa pogonskom osovnom koja ima više rotora koji vire iz rotirajućih vratila [130]. Vrste rotora mogu biti različiti koncentrični prstenovi, ravni diskovi ili diskovi sa različitim geometrijskim otvorima. Rotirajuća osovina pokreće čestice. Naelektrisanja kugli pokreću radna kola i na taj način se smanjuje veličina praha, u sudaru između kugli, vratila za mešanje i rotora i između kugli i zida posude [129]. Uobičajeni materijali od kojih se prave posuda i kugle su staklo, cirkonijum, pesak, čelik, guma, silicijum-karbid, poliuretan i različite plastike. Atritori rade slično kao kuglični mlinovi, ali pokazuju znatno bolje karakteristike. Ulazna snaga kod ove vrste mlinova se koristi direktno za miksiranje medijuma radi postizanja mlevenja, a ne koristi se za rotaciju ili vibraciju posude za mlevenje. Ove mlinove je moguće koristiti za mehanohemijasku obradu materijala koji se teško melju. Takođe je moguće postići veliku cirkulaciju, što za prednost ima mogućnost mlevenja velike količine materijala [130].

2. 1. 1. 4. Mikser mlinovi



Slika 9. Šematski prikaz SPEX mlina i SPEX mlin u kome je urađena mehanohemijaska aktivacija

Visokoenergični kuglični mlinovi se upotrebljavaju za legiranje, mlevenje, kao i mehanohemijasku sintezu različitih materijala [136, 137]. Kod visokoenergetskog mlevenja reaktivnih sistema dolazi do povećanja brzine hemijske reakcije i smanjenja temperature početka reakcije [138-141]. Kretanje kugli unutar mlina u zavisnosti od koeficijenta trenja, prečnika loptica, brzine rotacije i drugih parametara može biti kretanje duž putanja slobodnog pada, mogu da se kotrljaju i klize duž unutrašnje površine posude za mlevenje, a mogu da se kreću i periodično ili haotično kružno [142]. Efikasnost mlevenja kod ove vrste mlinova može se objasniti preko nekoliko parametara kao što su temperatura paljenja, zatim količina proizvoda koja se dobija u toku mehanohemijaskog procesa - veća količina krajnjeg proizvoda koja se dobija na kraju mehanohemijaskog tretmana ukazuje da su početni reaktanti efikasno interagovali sa lopticama za mlevenje. Kako mehanohemijaski tretman izaziva promene u kristalnoj strukturi reaktanata, ove promene takođe mogu biti merilo efikasnosti visokoenergičnih kugličnih mlinova.

SPEX mikser mlin predstavlja tip vibracionog mlina koji je našao široku primenu u mehanohemijaskoj sintezi materijala i omogućava brzo i efikasno mlevenje male količine materijala (slika 9.). Kako je brzina kretanja velika oko (1300 rpm), a amplitude oko 4-6 cm, brzine kojom se kreću kugle su veće (red veličine 4-6 m/s), pa se kao posledica javlja velika sila udara kugle i zbog toga je i ovaj tip mlinova je takođe visokoenergetski mlin [133].

2. 1. 2. Parametri mlevenja

Na proces mlevenja i osobine dobijenog proizvoda nakon mehaničkog mlevenja utiču tip mlina, odnos mase kugle i mase praha, materijal od kojeg su napravljeni mlin i kugle, vreme mlevenja, brzina mlevenja, atmosfera u kojoj se mlevenje vrši, itd. [130]. Svi ovi parametri mogu se kontrolisati na način da se kao krajnji proizvod dobije materijal tačno definisanih karakteristika.

2. 1. 2. 1. Tip mlina i materijali od koga su mlin i kugle napravljeni

U zavisnosti od primene mlina zavisi i dizajn mlina. Materijal od koga je napravljen alat za mlevenje, komora, posuda i kugle, bitan je zbog načina na koji mlevenje utiče na unutrašnje zidove posude za mlevenje. Materijali koji se najčešće koriste su različite vrste čelika (alatni, kaljeni, nerđajući, ...), zatim silicijum-nitrit, cirkonijum, volfram-karbid, itd. [130]. Kugle koje se koriste moraju imati veću gustinu od materijala koji prolazi mehanohemijsku obradu.

2. 1. 2. 2. Odnos mase kugli i mase praha

Odnos mase kugli i mase praha (*ball powder ratio - BPR*) je parametar koji predstavlja težinski odnos kugli za mlevenje prema prahu. Ovaj odnos je različit i može varirati u zavisnosti od istraživanja [133]. Značaj ovog odnosa se ogleda u tome što on ima kritičan uticaj na vreme obrade materijala koje je potrebno da se dobije željena faza. Ukoliko je ovaj odnos veći, broj sudara po jedinici vremena je takođe veći i zbog toga se prenosi više energije na čestice praha, a vreme koje je potrebno za mehanohemijski proces je kraće. Zbog veće energije koju čestice dobijaju na ovaj način moguće je da se generiše više toplote, pa zbog toga može doći do promene sastava praha. Ukoliko je došlo do značajnog porasta temperature u toku procesa, može doći do prelaska amorfnog u kristalnu fazu [133].

2. 1. 2. 3. Stepen popunjenosti posude za mlevenje (nasipna gustina)

Pošto se interakcija između kugli i čestica praha u mlinu dešava u toku sudara, one moraju imati dovoljno prostora za slobodno kretanje. Stepenn popunjenosti je stoga važan parametar u procesu mlevenja. Veoma mala količina proizvoda se dobija ukoliko je stepen popunjenosti posude za mlevenje mali, a ukoliko je veliki, onda kugle nemaju dovoljno prostora za kretanje i energija sudara je manja. Stepenn popunjenosti posude za mlevenje zavisi od vrste mlina. Tako je u SPEX mlinovima prazno do 50% posude, dok je u atritorima prazno oko 20%–30%.

2. 1. 2. 4. Atmosfera u kojoj se vrši mlevenje

Atmosfera u kojoj se vrši mlevenje je jako važna zbog kontaminacije uzorka, pa se zbog toga često koriste argon ili helijum. Moguće je i korišćenje drugih atmosfera radi dobijanja određenih efekata. Prisustvo vazduha u posudi za mlevenje može za posledicu imati stvaranje oksida, sulfata ili oksisulfata [129]. Kontaminaciju uzorka je takođe moguće izbeći korišćenjem kugla i posude za mlevenje koje su napravljene od istog materijala kao i materijal koji se ispituje [130].

2. 1. 2. 5. Brzina mlevenja i vreme mlevenja

Brzina mlevenja zavisi od vrste mlina. Međutim, iako povećanje brzine mlevenja dovodi do povećanja inteziteta mlevenja, postoji kritična temperatura iznad koje kugle neće vršiti nikakvu silu udara na prah jer će biti pričvršćene za zidove posude. Ukoliko je brzina velika temperatura komore u kojoj se vrši mlevenje takođe može biti velika [133]. Ovo povećanje temperature može da dovede do raspadanja materijala ili kristalizacije amorfne faze. Sa povećanjem vremena mlevenja povećava se i nivo kontaminacije uzorka, i ukoliko se materijal predugo melje može doći do stvaranja faza koje nisu poželjne. Veličina čestica se smanjuje sa povećanjem vremena mlevenja.

2. 1. 3. Propratni efekti kod mlevenja

Nekoliko različitih fenomena se mogu povezati sa mehanohemijaskim procesom: temperaturski efekti, kontaminacija, amorfizacija, agregacija i aglomeracija [130, 131, 133].

2. 1. 3. 1. Temperaturski efekti

Pri formiranju nanostrukture uključeni su difuzioni procesi, pa se zbog toga očekuje da će temperatura imati značajan uticaj na mehanohemijaski proces. Posebno su važne dve temperature [128]:

- ukupna temperatura u posudi za mlevenje;
- lokalni temperaturski impulsi zbog sudara kugli.

U toku mehanohemijaskog procesa deo materijala je pričvršćen za kugle, deo je pričvršćen za zidove posude, a preostala količina materijala se slobodno kreće u posudi i svi ovi delovi imaju različitu temperaturu [133]. Temperatura praha utiče na fazne transformacije koje su izazvane mlevenjem i to na taj način što utiče na koncentraciju defekata koji se nalaze u prahu i na difuzivnost. Rezultati su pokazali da se u toku mehanohemijaskog procesa javlja umereni rast temperature i da se efekti lokalnog topljenja mogu zanemariti [143]. Ukoliko se poveća brzina kojom mlin radi, može se povećati temperatura. Međutim, pri vrlo velikim brzinama kugle ostaju duže vreme pričvršćene za zidove posude u kojoj se odvija proces, pa se smanjuje i efikasnost procesa i zagrevanje što za posledicu ima smanjenje temperature [144].

2. 1. 3. 2. Kontaminacija

Kontaminacija uzorka predstavlja veliki problem jer ovaj proces može biti izražen zbog smanjenja veličine čestica tokom mlevenja, dostupnosti velike površine i zbog površina koje se formiraju tokom mlevenja [133]. Atmosfera u kojoj se mlevenje vrši može biti ozbiljan izvor kontaminacije, a ukoliko se koriste kugle i komore od čelika može se javiti kontaminacija gvožđem. Kontaminacija gvožđem može predstavljati ozbiljan problem kod mlinova visoke energije, dok je kod onih sa malom energijom taj vid kontaminacije zanemarljiv. Kontaminaciju je moguće smanjiti korišćenjem sredstva za kontrolu procesa–surfaktanta, kao i presvlačenjem posude za mlevenje prahom materijala koji se melje, zatim smanjenjem vremena mlevenja, kao i presvlačenjem kugli koji se koriste u mehanohemijaskom procesu [130, 133, 137].

2. 1. 3. 3. Amorfizacija

U mehanohemijaskom procesu u kome se koristi velika energija dolazi do smanjenja veličine kristala do neke kritične vrednosti. Posle dostizanja te kritične vrednosti, ukoliko se nastavi mlevenje, dolazi do dalje deformacije, zatim do akumulacije energije u zapremini kristala ili na njegovoj površini i na kraju do amorfizacije [145].

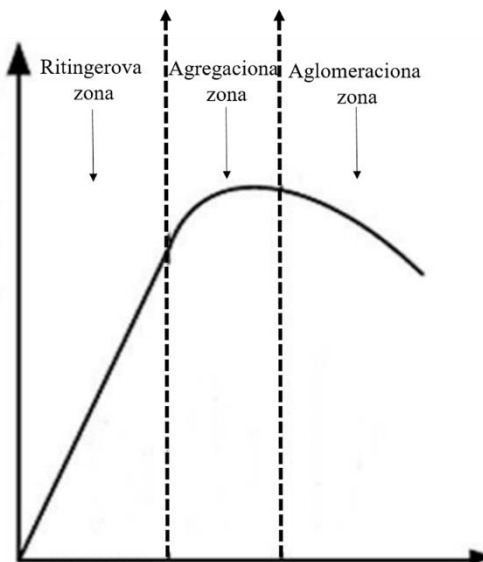
U nekim slučajevima se umesto amorfizacije defekti formiraju po redu, pa se dešava prelazak u metastabilno polimorfno stanje, dok u nekim slučajevima opuštanje polja deformacije može dovesti do raskidanja hemijskih veza. Akumulacija defekata, formiranje metastabilnih stanja, amorfizacija i raskidanje hemijskih veza ujedno predstavljaju „mehaničku aktivaciju” [145].

Ukoliko dođe do pojave amorfne faze dolazi do pojave širokih, loše definisanih maksimuma u rendgenskim spektrima. Zbog toga nije moguće odrediti da li je materijal koji se obrađuje izuzetno sitnozrnast, čvrst u kome su kristali vrlo malih dimenzija ugrađeni u amorfnu matricu ili amorfan.

2. 1. 3. 4. Agregacija i aglomeracija

Efektivnost mehanohemijskog procesa se postepeno pogoršava. Nije moguće proporcionalno povećati unos energije. Smekal (*Smekal*) je dao prvo objašnjenje koje kaže da se sa smanjenjem veličine čestica broj mesta oštećenja povećava, pa se samim tim povećava i otpor mlevenja, pri ekstremnoj disperziji [146]. Kada površina dostigne određenu vrednost ona počinje da se smanjuje. Sa smanjenjem veličine čestice teže da formiraju veće celine, kod kojih je još uvek moguće prepoznavanje originalnih čestica. Ovaj fenomen je nazvan ravnotežno stanje mlevenja i povezan je sa efektima kao što su agregacija i aglomeracija [131].

Juhas i Opocki (*Juhász and Opoczky*) su radili na teoriji koja povezuje promene specifične površine i vremena mlevenja. U svojoj teoriji oni razlikuju tri zone (slika 10.) [147]:



Slika 10. Teorijska kriva zavisnosti specifične površine od vremena mlevenja

➤ Ritingerova (*Rittinger*) zona – U ovoj zoni dolazi do rasta specifične površine proporcionalno vremenu mlevenja; unos energije je proporcionalan stvaranju ove nove površine i interakcija između čestica se može zanemariti.

➤ Agregaciona zona – U ovoj zoni interakcija čestica se ne može zanemariti, pa nova dobijena površina nije proporcionalna unetoj energiji. Dolazi do lepljenja čestica, ali nema strukturnih promena jer su sile između čestica slabe Van der Valsove reda veličine od 0,04 kJ/mol do 4 kJ/mol. Zbog slabih sila ovi agregati se lako mogu razdvojiti mehaničkom intervencijom.

➤ Aglomeraciona zona – U ovoj zoni dolazi do smanjenja specifične površine zbog interakcije čestica koje su u ovoj zoni hemijski povezane i jačina te veze je veličine od 40 do 400 kJ/mol i razdvajanje nije moguće. U ovoj fazi se najčešće javljaju mehanohemijske reakcije, kao i promene u kristalnoj strukturi.

2. 1. 4. Mehanohemijaska modifikacija uzoraka pirofilita

Uzorci pirofilita iz rudnika Parsovići, Bosna i Hercegovina, su mehanohemijaski aktivirani u SPEX Mixer mlinu 5100 sa kuglama, u posudi za mlevenje zapremine 2 ml. Odnos mase kugli prema masi uzorka (BPR – *ball to powder ratio*) bio je 10:1, masa uzorka od 0,1 g stavljena je u mlin i vreme mlevenja je iznosilo od 0 do 120 minuta kao što se može videti u tabeli 4. Posude mlina su od nerđajućeg čelika, spoljni prečnik je 12,8 mm, unutrašnji 11,4 mm, a debljina zida 0,7 mm. Visina posude sa poklopcem je 29 mm, a dubina 21 mm. Prečnici kugli su iznosili 6,3 mm i 7,1 mm. Brzina rotacije mlina je 3000 rps/min (115 V) ili 2500 rps/min (230 V). U tabeli 4. date su oznake uzoraka, vreme mlevenja i BPR.

Tabela 4. Nazivi uzoraka, vreme mlevenja i BPR korišćeni za mehanohemijasku modifikaciju pirofilita

Oznaka uzorka	BPR	Vreme mlevenja (min)
P-0	10:1	0
P-AT		15 (avan i tučak)
P-5		5
P-10		10
P-15		15
P-20		20
P-30		30
P-60		60
P-120		120

2. 2. Dobijanje pastila

Za pravljenje pastila korišćeno je 2 grama pirofilita. Pastile su napravljene presovanjem pod pritiskom od 50 MPa na temperaturi od 600 °C, 800 °C i 1200 °C. Uzorak P1-1200 je pored pored termičke obrade i mehanohemijaski aktiviran 5 minuta. Uzorak bez prethodne termičke obrade (P-50) korišćen je kao etalon jer primenjeni pritisak ne dovodi do promena u strukturi materijala. U tabeli 5. date su oznake uzoraka i uslovi pod kojima su napravljeni.

Tabela 5. Oznake ispitivanih uzoraka i uslovi na kojima su pravljene

Oznaka uzorka	Uslovi		
	Temperatura (°C)	Pritisak (MPa)	Vreme mlevenja (min)
P-0	0	0	0
P-50	0	50	0
P1-5	0	50	5
P-600	600	50	0
P-800	800	50	0
P-1200	1200	50	0
P1-1200	1200	50	5

2. 3. Mikrostruktura i morfološka karakterizacija materijala

2. 3. 1. Rendgenska difrakcija na prahu

Metoda rendgenske difrakcije (RSD) je nedestruktivna metoda karakterizacije kristalnih materijala na osnovu koje je moguće dobiti informacije o kristalnoj strukturi, veličini kristalita, mikronaprezanju rešetke i supstanci koje se nalaze u različitim kristalnim stanjima. Kod ove vrste materijala postoji uređenost dugog dometa, pa atomi unutar materijala formiraju više različitih paralelnih ravni. Do difrakcije X-zraka određene talasne dužine dolazi kada je njegova talasna dužina istog reda veličine kao i rastojanje između ravni na koju padne. Po Bragovom zakonu, da bi došlo do difrakcije zraka sa određene ravni mora biti ispunjen uslov konstruktivne interferencije. Po ovom zakonu, do konstruktivne interferencije dolazi ukoliko je putna razlika zraka difraktovanog sa određene ravni jednaka celobrojnom umnošku njegove talasne dužine (λ). Bragov zakon glasi (jednačina 2.):

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

gde je: d - interplanarno rastojanje, θ - upadni ugao zračenja, n - red difrakcije.

Kao rezultat konstruktivne interferencije javlja se difrakcioni maksimum.

Pomoću ove metode moguće je izvršiti kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Na osnovu položaja, širine i oblika difrakcionih maksimuma mogu se dobiti korisne informacije o strukturi materijala (fazni sastav, prisustvo defekta, veličina kristalita, itd.).

Veličina kristalita i deformacija rešetke izračinate su pomoću Viliamson-Hol (*Williamson-Hall*) jednačine [148]:

$$\beta \cdot \cos(\theta) = 2 \cdot \varepsilon \cdot \sin \theta + \frac{0,9 \cdot \lambda}{D} \quad (3)$$

gde je: $k = 0,9$ - faktor oblika, β - korigovani pik pune širina na polovini visine maksimuma, $\lambda = 1,54$ nm - talasna dužina CuK_α zračenja [149]. $\beta \cdot \cos(\theta)$ je prikazana kao funkcija $\sin \theta$ i prava linija je dobijena metodom najmanjih kvadrata, gde je nagib $\frac{0,9 \cdot \lambda}{D}$, a odsečak $2 \cdot \varepsilon$.

Sva ispitivanja kristalna strukture u ovoj disertaciji urađena su na difraktometru Rigaku Ultima IV, Japan. Korišćeni rendgenski snop je bio niki-filtriran $\text{CuK}_{\alpha 1}$, talasne dužine $\lambda = 0,1540$ nm, koji radi na 40 kV u 40 mA. Merenja su rađena od 5° do 80° (2θ), brzina skeniranja je bila $5^\circ/\text{min}$ sa korakom od $0,02^\circ$. Za faznu analizu korišćen je softver PDXL2 (verzija 2.0.3.0, 2011, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan), sa podacima iz baze podataka Međunarodnog centra za difrakciju (*International Centre for Diffraction Data base (ICDD)*), verzija 2012.

2. 3. 2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je često korišćena metoda za ispitivanje morfologije uzorka. Da bi se neki uzorak mogao snimati SEM uređajima, on mora biti provodan i neisparljiv (u suprotnom se uzorci moraju naparavati metalom ili ugljenikom u vrlo tankom sloju). Zahvaljujući sekundarnim ili reflektovanim elektronima dobija se lik objekta. Naime, reflektovani elektroni se dobijaju sa dubine od 1 μm do 2 μm , pa slika koja se dobija ujedno predstavlja i dubinu uzorka, dok sekundarni elektroni potiču sa dubine ne veće od 5 nm, pa slika koja se dobija pomoću ovih elektrona verno predstavlja sliku površine uzorka.

U ovoj doktorskoj disertaciji morfologija svih uzoraka ispitivana je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije, a korišćen je model JEOL JSM6610LV, proizvođač JEOL, US Za analizu elemenata koji se nalaze na površini uzorka korišćena je energetski disperzivna spektroskopija (EDS).

Za dobijanje hemijskih mapa korišćen je spektrometar model BLACK-Comet CXR-SR-50, proizvođač StellarNet Inc, SAD. Uzorci su snimani bez pripreme ili su prethodno pripremljeni standardnim metalografskim postupkom (zatapanjem uzorka u smolu i poliranjem).

2. 3. 3. Određivanje raspodele veličine čestica

Merenje veličine čestica je urađeno metodom difrakcije laserske svetlosti (RVČ). Svojstva disperznih materijala zavise od veličine čestica materijala i uniformnosti raspodele. Laserska difraktometrija je zasnovana na činjenici da je prostorni raspored difraktovane svetlosti zapravo funkcija veličine čestica uzoraka koji se ispituje [150]. Prilikom osvetljavanja čestica pored difrakcije javljaju se i apsorpcija, refleksija i prelamanje. Svi ovi fenomeni se nazivaju rasejanje svetlosti. Rasejana svetlost se prostire u svim pravcima i prostorni raspored rasejane svetlosti sa čestica materijala koji se analizira naziva se mapa rasejanja. Ovaj prostorni raspored zavisi od odnosa veličine čestice (D) i talasne dužine upadne svetlosti (λ) [150]. Sve analize uzoraka rađene su na optičkom instrumentu Mastersizer 2000, (Marlvers Instruments Ltd, UK). Uzorci su bili dispergovani u izopropanolu. Ovaj instrument koristi dva izvora svetlosti. Prvi izvor svetlosti predstavlja HeNe laser koji je izvor crvene svetlosti čija je talasna dužina 633 nm, i ovaj laser se nalazi u osi instrumenta. Prečnik korišćenog zraka je 0,63 mm, dok divergencija iznosi 1,5 mrad. Maksimalna optička snaga ovog lasera je 4 mW. Drugi izvor svetlosti je LED koji emituje plavu svetlost. Talasna dužina koju emituje ovaj izvor svetlosti je 455 nm. Opseg veličina čestica koje se mogu meriti kreću se u opsegu od 0,02 do 2000 μm .

2. 3. 4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Metoda infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR) pripada nedestruktivnim spektroskopskim tehnikama. U osnovi ove tehnike je interakcija elektromagnetnog zračenja iz infracrvene (IC) oblasti (0,75 - 1000 μm) i ispitivanog materijala [151]. Osnovni uslov koji mora biti ispunjen da bi neka vibracija bila aktivna u IC spektru jeste da dolazi do promene dipolnog momenta. Pored toga, mora biti ispunjen i kvantnomehanički uslov po kome moment prelaza između osnovnog i pobuđenog vibracionog stanja mora biti različit od nule [152]. Pomoću ove metode moguće je uraditi kvalitativnu analizu, jer svaka hemijska vrsta ima jedinstven spektar u oblasti koja je poznata kao „oblast otiska prsta” koja se nalazi u opsegu $\sim 500 - 1200 \text{ cm}^{-1}$. Problem koji se javlja kod ove metode, iako se mogu analizirati uzorci koji se nalaze u sva tri agregatna stanja, je taj što nije moguće analizirati uzorke koji sadrže vodu, jer dolazi do prejake apsorpcije upadnog zračenja. Ovaj problem je rešen otkrićem ATR-a, tehnike prigušene totalne refleksije (*Attenuated Total Reflection*). Naime, ovo je specijalan dodatak kod koga je glavni deo kristal koji ima veliku optičku gustinu i visoki indeks refrakcije. U ovom slučaju uzorak se stavlja iznad kristala, a kristal stvara talas upadnog zračenja, dolazi do interakcije ovog talasa sa površinom ispitivanog uzorka i do njegovog slabljenja. Ovakav talas se vraća na detektor gde se zatim prevodi u signal. Kao konačan rezultat dobija se spektar u kome je data zavisnost inteziteta od talasne dužine (ili frekvencije).

U ovoj doktorskoj disertaciji kvalitativna analiza uzoraka izvršena je na FTIR spektrometru marke THERMO SCIENTIFIC model NICOLET IS10, SAD, sa dodatkom ATR tehnike. FTIR spektri su snimljeni u opsegu od 400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1} i izraženi kao prosek od 32 skeniranja. Rezolucija spektra je iznosila 4 cm^{-1} .

2. 3. 5. UV/VIS spektroskopija

UV/VIS spektroskopija je instrumentalna metoda analize koja je zasnovana na apsorpcionoj spektroskopiji u ultraljubičastom i vidljivom delu spektra. Prema Lamber-Berovom zakonu, koncentracija vrste koja apsorbuje direktno je proporcionalna apsorbanci i dužini puta. UV/VIS

apsorpcioni spektri su snimljeni korišćenjem LLG-uniSPEC 2, spektrofotometra, SAD. Spektri su snimljeni u kvarcnim kivetama na sobnoj temperaturi u opsegu od 200 nm do 900 nm.

Kao polazni rastvor korišćen je rastvor dobijen mešanjem 40 μ l metilen plavog (MP) u 50 ml vode. U ovaj rastvor stavljeno je 4 grama pirofilita. Nakon toga, rastvor sa pirofilitom je stajao 24 sata i 7 dana. Procenat efikasnosti katalitičkog postupka razgradnje metilen plavog iz vodenog rastvora u prisustvu pirofilita izračunata je na osnovu jednačine:

$$\eta = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot 100\% \quad (4)$$

gde je: η - katalitička efikasnost, C - koncentracija boje nakon određenog vremena i C_0 - početna koncentracija metilen plavog.

2. 4. Metode termijske analize

Metoda diferencijalne termijske analize (DTA) omogućava analizu termijskih osobina supstanci i to na taj način što meri razliku u temperaturi između etalona/referensa i uzorka koji se ispituje nastalu tokom njihovog zagrevanja pod identičnim uslovima [151]. Usled zagrevanja, promene koje nastaju mogu biti endotermne ili egzotermne i dobijaju se kao funkcija vremena tj. temperature. Metoda termogravimetrijske analize (TGA) prati promenu mase uzorka u funkciji od temperature ili vremena u kontrolisanoj atmosferi i u kontrolisanom režimu grejanja [151]. U današnje vreme svi TG uređaji su napravljeni tako da u isto vreme mere i DTA signal. Kada se nosači uzorka za DTA analizu povežu na osetljivu termovagu, moguće je istovremeno pratiti i promenu temperature/toplotnog fluksa i mase uzorka koji se ispituje u temperaturskom režimu koji je kontrolisan. Termička analiza uzoraka izvršena je na SETARAM aparatu (Setsys Evolution), Češka, za termogravimetrijsku i diferencijalnu termijsku analizu (TGA-DTA). Uzorci u obliku praha su stavljani u posudice od aluminijuma i zagrevani do 1000 °C, dok je brzina zagrevanja bila 10 °C/min. Eksperiment je vršen u sintetičkom vazduhu kao radnoj atmosferi. Za konstrukciju membrane pirofilit je prošao mehanohemijasku modifikaciju u trajanju od 5 minuta, zatim je na ovako dobijen materijal primenjen pritisak od 50 MPa kako bi se napravila pastila i na kraju je ovako dobijena pastila bila termički tretirana na 600 °C, 800 °C i 1200 °C.

2. 5. Konstrukcija elektrode i elektrohemijaska merenja

2. 5. 1. Konstrukcija elektrode

Tabela 6. Masa pirofilita, masa ugljenika i zapremina parafinskog ulja za konstrukciju elektrode

Uzorak	Masa pirofilita (g)	Masa ugljenika (g)	Zapremina parafinskog ulja (μ l)
Pre mehanohemijaska modifikacije			
50P:50U	0,14	0,14	10
60P:40U	0,168	0,112	10
Nakon mehanohemijaska modifikacije			
50P:50U	0,14	0,14	40
60P:40U	0,168	0,112	40

Elektroda (slika 11.) se sastoji od bakarne žice koja služi kao provodnik i poliacetilena kao kućišta koje se puni pastom napravljenom od pirofilita i ugljenika, a za vezivnu tečnost je korišćeno parafinsko ulje. Početni uzorak (P-0) i uzorci koji su mehanohemijaski modifikovani mešani su sa ugljenikom u odnosu 50:50 i 60:40 na strani pirofilita (tabela 6.)



Slika 11. Kućište elektrode

2. 5. 2. Ciklična voltametrija

Voltametrijske metode su metode koje su zasnovane na promeni potencijala radne elektrode sa vremenom i merenju struje koja se javlja usled oksido-redukcionih procesa. Ciklična voltametrija predstavlja jednu od najkorišćenijih metoda u elektrohemiji. Sastoji se od cikliranja potencijala elektrode koja je uronjena u elektrolit, bez mešanja, i meri se rezultujuća struja [153]. Ciklična voltametrija se izvodi na taj način što se u voltametrijskom eksperimentu, nakon dostizanja krajnjeg anodnog potencijala, nastavi polarizacija radne elektrode, ali u suprotnom smeru stalnom brzinom ka početnom potencijalu. Eksperiment je moguće izvesti u dvoelektrodnom sistemu koji se sastoji od radne i referentne elektrode čiji je potencijal unapred poznat, a potencijal radne elektrode se kontroliše u odnosu na referentnu elektrodu. Problem koji se javlja kod korišćenja dvoelektrodnog sistema jeste taj što je jako teško održati konstantni potencijal referentne elektrode, jer referentna elektroda ima funkciju i etalona potencijala i radne elektrode, pa ukoliko odnos površina radne i referentne elektrode nije dovoljno veliki dolazi do promene potencijala referentne elektrode čime ona gubi svojstvo etalona [154]. Zbog toga se u novije vreme koriste troelektrodni sistemi koji se sastoje od radne, referentne i pomoćne elektrode. U ovom sistemu referentna elektroda ima ulogu etalona prilikom merenja i kroz nju ne teče struja. Sada pomoćna elektroda provodi struju. Najčešće korišćene referentne elektrode su srebro/srebrohloridna (Ag/AgCl) i zasićena kalomelska elektroda (SCE). Kontrolni potencijal koji se primenjuje na referentnu elektrodu je signal pobude. Dakle, ciklični voltamogram se dobija kao rezultat merenja struje na radnoj elektrodi tokom skeniranja potencijala [153]. Grafički se predstavlja kao zavisnost struje od potencijala. Važni podaci koji se mogu dobiti iz cikličnog voltamograma su vrednost anodne struje, veličina katodne struje, veličina anodnog potencijala i katodnog potencijala.

Razlika potencijala ΔE_{pc} računata je prema sledećoj jednačini:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (5)$$

Potencijal na poluvisini pika $E_{1/2}$ računat je prema jednačini (6):

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (6)$$

gde je u jednačinama (5) i (6): E_{pa} - potencijal anodnog maksimuma; E_{pc} - potencijal katodnog maksimuma.

2. 5. 3. „Striping” voltometrija

„Striping” voltometrija je metoda kojom se određuju jako niske koncentracije velikog broja metala i organskih jedinjenja. Metoda se odvija kroz dva koraka: prvi predstavlja depoziciju analita na elektrodu, a drugi vraćanje u prvobitno stanje. U toku prvog koraka, jon od interesa se izdvaja na površini elektrode na taj način što se primenjuje odgovarajući negativni ili pozitivni potencijal u određenom vremenskom periodu. U drugom koraku, korišćenjem pogodnog potencijala moguće je ponovno rastvaranje jona od interesa u elektrolit. Najveći deo elektrohemijaskih merenja urađena su na Gamry potentiostat Interface 1010E (Gamry Instruments, Warminster, PA, SAD) u troelektrodnom sistemu. Kao radna elektroda korišćena je modifikovana ugljenik-pirofilit elektroda, referentna elektroda je bila Ag/AgCl, dok se kao pomoćna elektroda koristila platinska žica. Kao elektroliti korišćeni su 0,5 M H₂SO₄ i 0,1 M KCl kome je dodat 1 mM K₄Fe(CN)₆ kod ciklične voltometrije. Korišćen je potencijal u opsegu od -0,5 V do +1,1 V prema Ag/AgCl elektrodi (zasićeni KCl), dok je brzina skeniranja u oba slučaja iznosila 50 mV/s. Deo elektrohemijaskih merenja koji se odnosi na elektrodu od ugljenične paste modifikovane pirofilitom gde se kao vezujuća tečnost koristio trikrezil fosfatom, koja je korišćena kao radna elektroda, referentna elektroda Ag/AgCl, a pomoćna elektroda platina, urađen je na 797 VA Computrace analyzer (Methrom, Švajcarska) kontrolisana sa 797 VA Computrace software version 1.2. Diferencijalna pulsna „striping” voltometrija rađena je u Briton-Robinsonovom puferu koji je dobijen kao smeša 0,04 M H₃BO₃, 0,04 M CH₃COOH, 0,04 M H₃PO₄ i 0,2M NaOH. Sva merenja su vršena u odnosu na referentnu Ag/AgCl elektrodu. Rastvor karbendazima od 2000 ppm dobijen je rastvaranjem karbendzazima u metanolu. Metoda diferencijalne pulsne „striping” voltometrije je korišćena za kvantitativno određivanje karbendazima. Merenja su rađena u Briton-Robinsonovom puferu na pH 4, 6 i 8 kao pomoćnom elektrolitu. Korišćen je potencijal u opsegu od +0,2 do +1,2 V, akumulacioni potencijal je iznosio -0,15 V, akumulaciono vreme bilo 60 s i brzina skeniranja 50 mV/s i kroz rastvor je sve vreme puštan azot. Opseg koncentracije karbendazima u kome je rađeno merenje je od 1 ppm do 10 ppm. Ova koncentracija karbendazima je dobijena razblaživanjem početnog rastvora karbendazima koncentracije 2000 ppm.

Limit detekcije (*LOD*) je računat prema jednačini [155]:

$$LOD = \frac{3 \cdot \sigma}{S} \quad (7)$$

Limit kvantifikacije (*LOQ*) je računat prema sledećoj jednačini:

$$LOQ = \frac{10 \cdot \sigma}{S} \quad (8)$$

gde je: σ - procenjena vrednost standardne devijacije maksimalnog inteziteta pika za najnižu koncentraciju karbendazima; *S* - nagib.

Standardna devijacija σ računata je prema sledećoj jednačini (jednačina 9.) [156]:

$$FWHM = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln 2} \cdot \sigma \quad (9)$$

gde je: *FWHM* - širina na poluvisini maksimuma.

$$\sigma = \frac{FWHM}{2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln 2}} \quad (10)$$

Relativna standardna devijacija (*RSD*) računata prema formuli [157]:

$$RSD = \frac{\sqrt{\sum(Y - Y_{est})^2}}{n-2} \quad (11)$$

gde je: Y - izmerena vrednost (u ovom slučaju struje); Y_{est} - izračunata vrednost na osnovu jednačine prave:

$$y = a \cdot x + b \quad (12)$$

gde je: a - nagib prave, b - odsečak.

3. Cilj

Prirodna glina pirofilit pripada grupi filosilikata. Njegova kristalna rešetka se sastoji od dve SiO_4 ploče između kojih se nalazi oktaedar $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ [8-10]. Zahvaljujući slojevitoj strukturi i slabim Van der Valsovim silama između slojeva, različitim načinama modifikacije moguće je poboljšati fizičkohemijske karakteristike ove gline [17-22].

Dosadašnja istraživanja vezana za korišćenje gline za konstrukciju elektrohemijaskih senzora i polupropusnih membrana su pokazala da gline imaju izuzetna svojstva, veliku stabilnost i osetljivost, a imaju i nisku cenu [68-76]. Jonska izmena i adsorpciona svojstva su karakteristike koje daju mogućnost za potenciometrijsko i amperometrijsko određivanje pesticida, lekova i teških metala u vodi i mogu predstavljati osnovu za razvoj senzora. [68-76].

Elektrohemijaski senzori na bazi gline su našli primenu za kvalitativnu i kvantitativnu analizu gasova i komponenata u vodenim rastvorima [49, 63-67]. Dosadašnja istraživanja rađena su na glinama kao što su kaolinit, halozit, bentonit, montmorionit, serpentinit. [68-76]. Momčilović i saradnici (*Momčilović et al.*) su koristili elektrodu od ugljenične paste modifikovane serpentinitom za potencijalnu primenu uklanjanja teških metala iz vode [72]. Šeti i saradnici (*Shetti et al.*) su napravili elektrodu od ugljenične paste modifikovanu montmorilonitom za detekciju leka aciklovira [76]. Zbog odličnih osobina koje pokazuje pirofilit, kao što su jaka hemijska otpornost i strukturna stabilnost u poređenju sa polimernim membranama prilikom tretmana otpadnih voda, u novije vreme keramičke membrane privlače sve veću pažnju. Istraživanje koje su uradili Jeong i saradnici (*Jeong et al.*) konstrukcijom membrane na bazi pirofilit-alumina pokazala su da se ova membrana može koristiti za prečišćavanje voda [121]. Ahmad i saradnici (*Ahmad et al.*) su konstruisali membrane na bazi pirofilita za prečišćavanje voda od organskih boja koje se koriste u industriji [122].

Uzevši u obzir kristalnu strukturu pirofilita, mogućnost modifikacije strukture metodama koje ne zahtevaju rastvarače, kao i činjenicu da rude pirofilita na području Zapadnog Balkana ima u količinama koja se mere milionima tona, krajnji cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je:

- 1) da se dobiju optimalne strukturne hemijske promene na prirodnoj glini pirofilit kako bi se iskoristila za konstrukciju elektrohemijaskog senzora i polupropusnih membrana koristeći zelene metode sinteze kakva je mehanohemija;
- 2) da se dobije porozna keramička membrana;
- 3) da se ispituju fizičkohemijske osobine materijala i predloži najbolja polazna osnova za kompozit pirofilit – ugljenična pasta za elektrodu senzora;
- 4) da se nakon ispitivanja fizičkohemijaskih osobina predloži najbolja polazna osnova za membranu;
- 5) da se ispituju elektrohemijske osobine elektrode;
- 6) da se ispituju sorpcione osobine membrane.

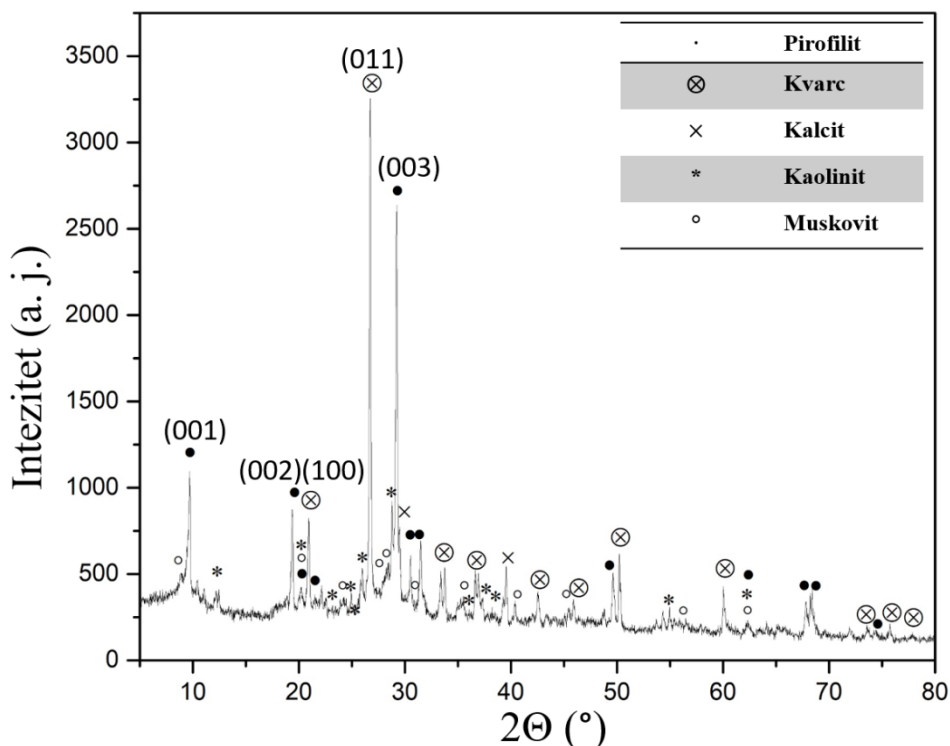
Krajnji cilj ove doktorske disertacije da se dokaže koncept membrana i elektrohemijaskih senzora na bazi prirodnih materijala.

4. Rezultati i diskusija

4. 1. Mikrostrukturalna i morfološka karakterizacija uzoraka

4. 1. 1. Rendgenostrukturalna analiza

Kristalna struktura mehanički modifikovane prirodne gline pirofilit, kao i početnog, nemodifikovanog uzorka određena je rendgenostrukturalnom analizom.



Slika 12. Rendgenostrukturalni difraktogram rude pirofilita iz rudnika Parsovići, Bosna i Hercegovina

Prirodne gline sadrže nekoliko različitih minerala koji se po tvrdoći mogu podeliti na meke i tvrde faze [21, 22, 158-162]. Kao što se može videti sa slike 12., prirodna glina pirofilit iz rudnika Parsovići, Bosna i Hercegovina sadrži pirofilit, kaolinit i muskovit kao meke faze i kvarc i kalcit, što se razlikuje od ostalih nalazišta [21, 22, 158-161].

Kim i saradnici (*Kim et al.*) su istraživali rudu pirofilit iz rudnika Vando, Haenam, Južna Koreja, i našli da ova ruda sadrži pirofilit, kaolinit, rutil, dikit i dijasporu [158]. Erdemoglu i saradnici (*Erdemoglu et al.*) su istraživali ležišta rude pirofilita u regionu Puturge, Malatija, Turska i pokazali da ova ruda sadrži meke faze, pirofilit, dijasporu i muskovit, dok od čvrstih faza sadrži kvarc i poludragi kamen topaz [159]. Perez-Rodriguez i saradnici (*Pérez-Rodríguez et al.*) su istraživali efekte mlevenja na osobine pirofilita iz Hilsboroa, Severna Karolina, SAD. Našli su da ovo ležište ne sadrži uobičajne čvrste faze već samo meke faze pirofilit, kaolinit i liskun [22]. Vievióra i saradnici (*Wiewióra et al.*) su ispitivali rudu pirofilit iz Zamale, Badahoz, Španija i utvrdili da u rudi ima pirofilita, kaolinita, ilita, mešanog sloja ilit-smektit kao i i male količine kvarca i rutila [160]. Bentajeb i saradnici (*Bentayeb et al.*) su proučavali rudu pirofilita iz regiona Agadir u Maroku i našli su pirofilit, miku i kvarc [161].

U tabeli 7. dato je poređenje međuravanskih rastojanja (d vrednosti) za pirofilit i kvarc koji vode poreklo iz različitih rudnika i uzorka korišćenog u ovoj tezi, dok je u tabeli 8. dato poređenje d

vrednosti za kvarc i pirofilit u uzorcima mehanički mlevenih u intervalu od 0 do 120 minuta. Zang i saradnici (*Zhang et al.*) su izračunali da su karakteristične d vrednosti za pirofilit 9,25 Å (refleksija (001)) i 3,07 Å (refleksija (003)), dok za kvarc one iznose 4,26 Å (refleksija (100)) i 3,35 Å (refleksija 011) [162]. Bentajeb i saradnici (*Bentayeb et al.*) su izračunali da su karakteristične d vrednosti za pirofilit 9,20 Å (refleksija (001)) i 3,06 Å (refleksija (003)), dok za kvarc iznosi 4,26 Å (refleksija (100)) i 3,34 Å (refleksija 011) [161]. Za pirofilit koji potiče iz Turske, Erdemoglu i saradnici (*Erdemoglu et al.*) su za karakteristične d vrednosti dobili za pirofilit 9,26 Å (refleksija (001)) i 3,06 Å (refleksija (003)), dok su za kvarc dobili 3,58 Å (refleksija (100)) i 3,35 Å (refleksija 011) [35]. Dve osnovne faze prisutne u rudi pirofilita u ovoj doktorskoj disertaciji su pirofilit i kvarc sa karakterističnim refleksijama na uglovima 2Θ , za pirofilit na $9,68^\circ$ i $29,21^\circ$ (refleksije (001) i (003)), dok je za kvarc na $20,94^\circ$ i $26,72^\circ$ (refleksije (100) i (011)), d vrednosti za ove refleksije su 9,13 Å i 3,06 Å za pirofilit i 4,24 Å i 3,31 Å za kvarc. Refleksija (002) koja pripada pirofilitu nalazi se na $19,39^\circ$.

Tabela 7. Poređenje karakterističnih d vrednosti za pirofilit i kvarc za uzorke iz različitih rudnika

$d_{\text{pirofilit}} (\text{Å})$ (001)	$d_{\text{pirofilit}} (\text{Å})$ (003)	$d_{\text{kvarc}} (\text{Å})$ (100)	$d_{\text{kvarc}} (\text{Å})$ (011)	Reference
9,25	3,07	4,26	3,35	[162]
9,20	3,06	4,26	3,34	[161]
9,26	3,06	3,58	3,35	[35]
9,13	3,05	4,24	3,31	Ova disertacija

U toku mehanohemijske modifikacije ove rude dolazi do promena u strukturi koja se ogleda ili u smanjenju inteziteta odgovarajućih refleksija ((003) refleksija) ili u potpunom nestanku istih ((001) i (002)). Slično ponašanje je primećeno i kod ruda iz različitih rudnika [21, 22, 26]. Sa smanjenjem veličine kristalita dolazi do proširenja i smanjenja inteziteta tipičnih difrakcionih maksimuma, promene d vrednosti (tabela 8.) kao i do deformacije i indukovano naprezanja u kristalnoj rešetki što se može videti u tabeli 9.

Tabela 8. Karakteristične d vrednosti za uzorke pirofilita mehanički mlevenih u intervalu od 0 do 120 minuta.

Oznaka uzorka	$d_{\text{pirofilit}} (\text{Å})$ (001)	$d_{\text{pirofilit}} (\text{Å})$ (003)	$d_{\text{kvarc}} (\text{Å})$ (100)	$d_{\text{kvarc}} (\text{Å})$ (011)
P-0	9,13	3,06	4,24	3,31
P-AT	9,18	3,06	4,25	3,34
P-5	9,20	3,10	4,25	3,33
P-10		3,10	4,26	3,33
P-15		3,10	4,26	3,34
P-20		3,11	5,26	3,34
P-30		3,11	4,26	3,35
P-60		3,11	4,26	3,35
P-120		3,10	4,25	3,34

Na slici 13. dati su difraktogrami uzoraka koji su mleveni u mlinu sa kuglama u vremenskom intervalu od 0 do 120 minuta, kao i uzorka koji je mleven u avanu sa tučkom 15 minuta. Sa slike 13. uočava se da se inteziteti refleksija koje pripadaju pirofilitu smanjuju sa povećanjem vremena mehaničkog mlevanja. Takođe je primećeno i širenje maksimuma koji su karakteristični za pirofilit. Smanjenje inteziteta refleksije započinje posle 15 minuta mehanohemijske aktivacije, dok nakon 30 minuta refleksije (001), (002), (003) i (005) koje pripadaju pirofilitu skoro da potpuno nestaju. Nakon 120 minuta mehanohemijske modifikacije dolazi do amorfizacije uzorka. Ovakvo ponašanje rude pirofilita primećeno je i kod uzorka pirofilita iz drugih rudnika. [21, 22, 26].

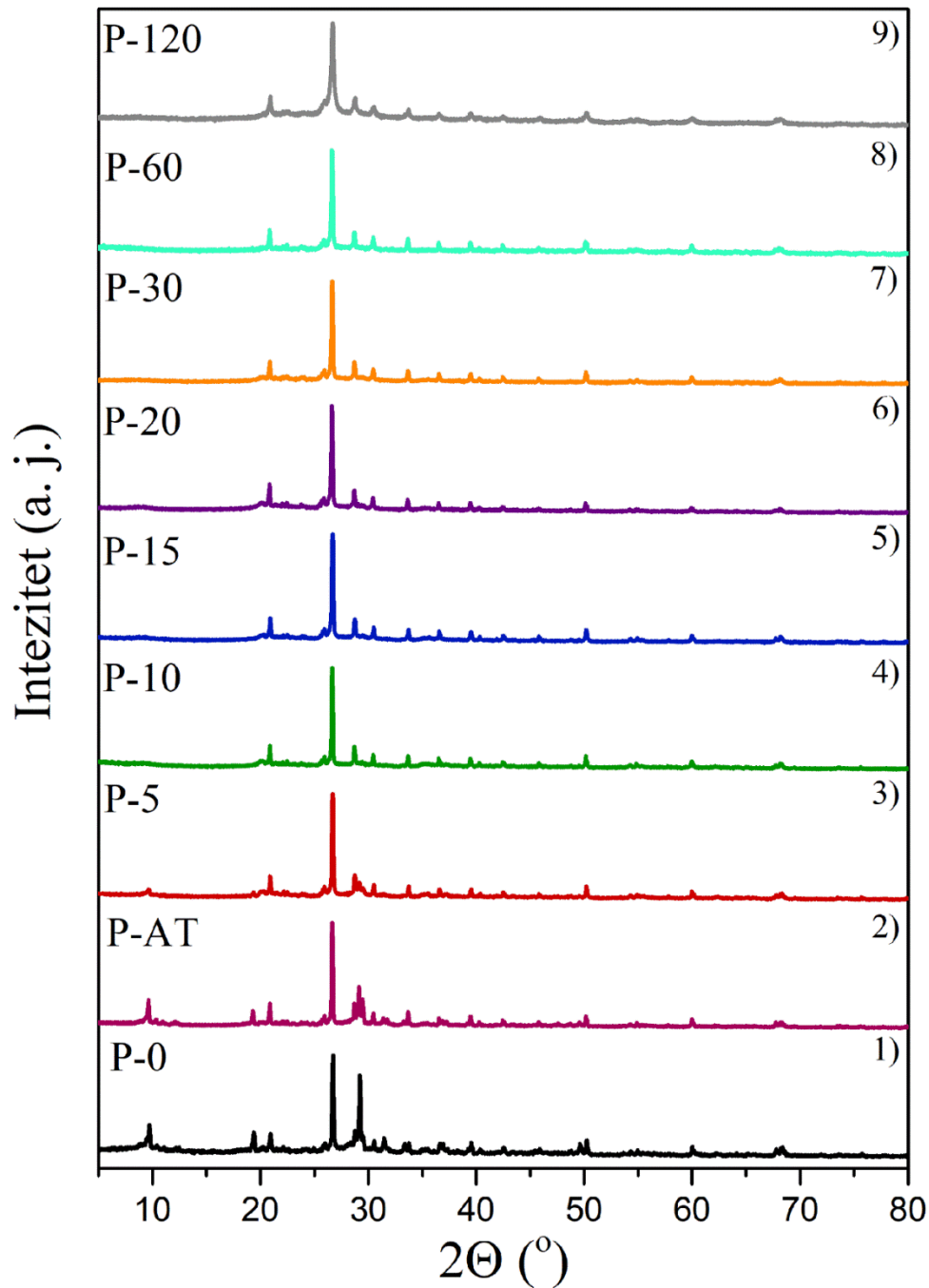
Tabela 9. Veličina kristalita i mikronaprezanje kod uzoraka pirofilita mehanički mlevenih u intervalu od 0 do 120 minuta.

Uzorak	Veličina kristalita $D_{\text{pirofilit}}$ (nm)	Naprezanje $\epsilon_{\text{pirofilit}}$	Veličina kristalita D_{kvarc} (nm)	Naprezanje ϵ_{kvarc}
P-0	10	0,0080	115	0,0003
P-AT	10	0,0090	46	0,0002
P-5	12	0,0092	22	0,0039
P-10	10	0,0088	15	0,0026
P-15	10	0,0080	19	0,0021
P-20	7	0,0072	57	0,0013
P-30	10	0,0079	22	0,0038
P-60	17	0,0023	46	0,0016
P-120	27	0,0050	71	0,0002

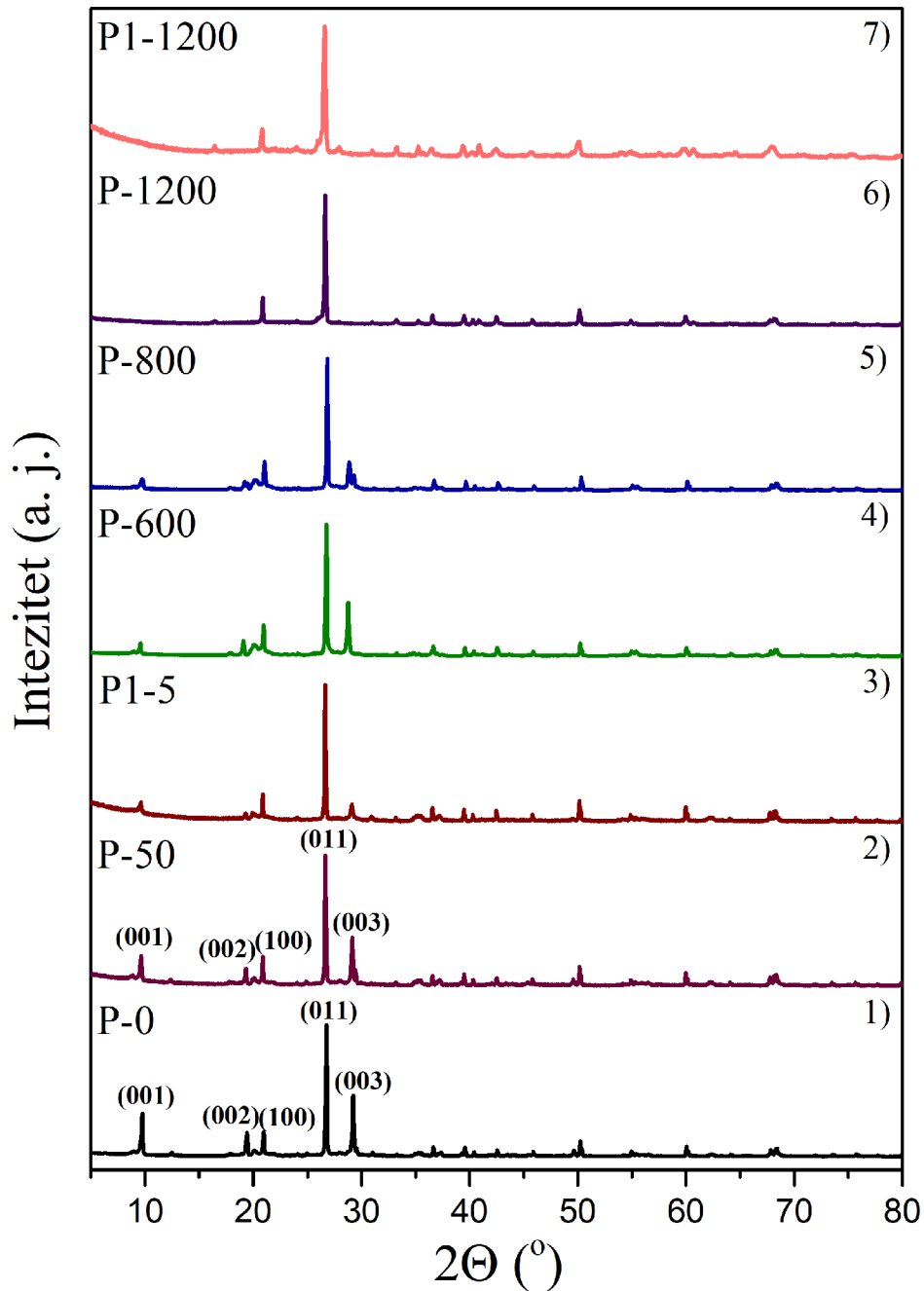
Erdemoglu i saradnici (*Erdemoglu et al.*) koji su proučavali ležište rude pirofilita u Turskoj takođe su uočili da intezivno mlevenje dovodi do smanjenja inteziteta difrakcionih maksimuma pirofilita, muskovita i kaolinita, dok kvarc zadržava svoju strukturu. Posle 30 minuta mlevenja difrakcioni maksimumi ovih glina na difraktogramu nestaju, što znači da su strukture ovih glina postale amorfne [159]. Perez-Rodriguez i saradnici (*Pérez-Rodríguez et al.*) koji su radili sa pirofilitom iz Hilsboroa, Severna Karolina, SAD su došli do istog rezultata [22]. Sa povećanjem vremena mlevenja smanjuje se veličina kristalita, stvaraju se defekti u strukturi i mikronaprezanja, što za posledicu ima smanjenje inteziteta i širenja difrakcionih maksimuma. Istraživanje Žanga i saradnika (*Zhang et al.*) je pokazalo da mlevenje izaziva promene u strukturi i da sa povećanjem vremena mlevenja i smanjenjem veličine čestica amorfizacija materijala postaje izraženija. Na difraktogramu dobijenom u ovom istraživanju vidi se smanjenje inteziteta ili potpuni nestanak karakterističnih refleksija [162]. Mohamadnejad i saradnici (*Mohammadnejad et al.*) takođe su došli do zaključka da intezivno mlevenje dovodi do smanjenja inteziteta refleksija koje pripadaju pirofilitu [22].

Proširenje karakterističnih maksimuma koji pripadaju pirofilitu primećeno je i kod mehanički mlevenih uzoraka u intervalu od 0 do 120 minuta sintetisanih u ovoj tezi. Smanjenje inteziteta refleksija nastaje kao posledica smanjenja veličine kristalita pirofilita. Očigledno je da je dugotrajno mlevenje dovelo do razlaganja sloja 2:1, odnosno stvaranja pukotina između oktaedarske (aluminijumske) i tetraedarske (silicijumske) ploče, što se manifestuje gubitkom periodičnosti normalno na ravan sloja. Pošto postoji odsustvo periodičnosti u ovom pravcu (001 refleksije nestaje) to znači da su dimenzije kristalita duž c pravca toliko male da ne mogu dovesti do koherentnog rasejanja. Dakle, jasno je da je strukturna promena pirofilita veća duž c -ose jer su refleksije sa bazalnih ravni nestale mnogo pre onih sa nebazalnih ravni, npr kao (110), stvarajući anizotropno proširenje linija uzrokovano mikronaprezanjem i deformacijom.

Slično kao i kod Perez-Rodrigeza i saradnika (*Pérez-Rodríguez et al.*) [24, 26] i uzorcima rude iz rudnika Parsovići potvrđeno je da se najveće promene dešavaju duž c -ose koja predstavlja smer slaganja za tetraedarske i oktaedarske ploče povezane slabom Van der Valsovom/vodoničnom vezom silikatne kristalne strukture što se može uočiti na osnovu nestanka (001) refleksija tokom mehanohemijaskog tretmana [24, 26]. Iako se najveće promene dešavaju duž c -ose, (003) refleksija ne nestaje u potpunosti [21, 22, 26]. Očigledno je da bi dalje produženje mlevenja preko 2 sata, s obzirom na fazni sastav rude potpuno uništilo početnu strukturu, stvarajući matricu koja se sastoji uglavnom od ostatka tetraedarskih silicijumskih ploča i nepotpuno deformisanih oktaedarskih ploča što bi imalo nepovoljan uticaj na sorpcione sposobnosti materijala.



Slika 13. Rendgenostrukturni difraktogram: 1) početnog uzorka pirofilita (P-0), 2) uzorka mlevenog u avanu sa tučkom 15 minuta (P-AT) i uzorka mlevenih u mlinu sa kuglama: 3) 5 minuta (P-5); 4) 10 minuta (P-10); 5) 15 minuta (P-15); 6) 20 minuta (P-20); 7) 30 minuta (P-30); 8) 60 minuta (P-60); 9) 120 minuta (P-120)



Slika 14. Rendgenostrukturni difraktogrami: 1) početnog uzorka pirofilita (P-0); 2) uzorka na koji je primenjen pritisak od 50 MPa (P-50); 3) uzorka mlevenog u mlinu sa kuglama 5 minuta i na koji je delovano pritiskom od 50 MPa (P1-5); 4) uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 600 °C (P-600); 5) uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 800 °C (P-800); 6) uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 1200 °C (P-1200); 7) uzorka koji je mleven u mlinu sa kuglama 5 minuta, na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 1200 °C (P1-1200)

Na slici 14. dati su difraktogrami uzoraka termički tretiranog pirofilita u intervalu od 0 °C do 1200 °C. Kao što je već rečeno u uvodnom delu pastile su napravljene presovanjem pod pritiskom od 50 MPa. Uzorak P1-1200 je pre termičke obrade i mehanohemijски aktiviran 5 minuta. Uzorak bez prethodne termičke obrade P-50 korišćen je kao etalon jer primenjeni pritisak ne dovodi do promena u strukturi materijala.

Sanchez-Soto i Perez-Rodriguez (*Sánchez-Soto, Pérez-Rodríguez*) su istraživali uticaj temperature na transformacije u strukturi pirofilita [39]. Pokazali su da uzorci termički tretirani na 1000 °C i 1050 °C imaju karakteristične refleksije za dehidroksilovani pirofilit i ova faza i dalje ima kristalnu strukturu. Ove refleksije nestaju veoma brzo kada se uzorak zagreva od 1150 °C do 1200 °C, dok se na 1250 °C mogu videti samo veoma slabe linije na 2,94 Å i 3,11 Å [39]. Posle termičke obrade na 1150 °C na difraktogramu je bilo karakterističnih refleksija mulita, a na 1200 °C dešava se postepena kristalizacija mulita, dok dehidroksilovani pirofilit nestaje. Li i saradnici (*Li et al.*) su dobili slične rezultate [37]. Pokazali su da je na difraktogramu uzorka koji je termički tretiran na 500 °C nema promene strukture pirofilita dok na temperaturi od 800 °C dolazi do većih promena. Karakteristične vrednosti za međuravansko rastojanje (d) za refleksije (002), (004) i (006) se povećavaju sa 9,21 Å na 9,34 Å, sa 4,62 Å na 4,67 i sa 3,07 na 3,11 Å. Intezitet refleksija (002) i (004) se smanjuje, a intezitet refleksije (006) se povećava [37]. Intezitet difrakcija u opsegu od 20° do 25° se smanjuje, dok neke nestaju. Dolazi do pojave nove asimetrične i široke difrakcije na $d = 4,45$ Å. Sve ove promene pokazuju da je došlo do transformacije pirofilita u dehidroksilovani pirofilit. Slojevita struktura pirofilita je i dalje održana, što se može videti na osnovu karakterističnih difrakcija koje su ostale na istoj poziciji u difraktogramu. Na 1100 °C izgled difraktograma se značajno promenio i sve refleksije dehidroksilovanog pirofilita nestaju. Struktura nije više kristalna. Na 1200 °C karakteristične refleksije mulita postaju intezivnije, simetričnije i jasnije.

Erdemoglu i saradnici (*Erdemoğlu et al.*) su takođe došli do sličnih zaključaka. U opsegu od 200 °C do 500 °C nema promena u difraktogramu [40]. Za razliku od kvarca koji je ostao nepromenjen zbog svoje strukture, kod muskovita, kaolinita i pirofilita dolazi do postepenih promena u strukturi. Refleksija na 29,16° postaje intezivnija kod uzorka koji je termički tretiran na 800 °C što znači da je došlo do stvaranja nove faze, dehidroksilovanog pirofilita. Struktura pirofilita se i dalje održava iako je on prešao u dehidroksilovani pirofilit. Na 1000 °C na difraktogramu ima refleksija koje pripadaju pirofilitu i kvarcu i pojavljuje se veoma mala refleksija koja ukazuje na prisustvo mulita na 16,4°. Na 1200 °C na difraktogramu postoje samo refleksije koje su karakteristične za kvarc i mulit.

Slični rezultati dobijeni su i u ovoj doktorskoj disertaciji. Na osnovu difraktograma uzoraka termički tretiranog na 600 °C (P-600), može se videti da dolazi do smanjenja inteziteta karakterističnih difrakcija koje pripadaju pirofilitu na 9,68° i 29,21° (refleksije (001) i (003)). Na ovoj temperaturi počinje reakcija dehidroksilacije pirofilita. Na 800 °C (uzorak P-800) ove difrakcije skoro u potpunosti nestaju. Tipične d vrednosti za ove refleksije 9,13 Å i 3,06 Å na 800°C rastu do 9,17 Å i 3,09 Å (tabela 10).

Tabela 10. Karakteristične d vrednosti termički i mehanohemijaski aktiviranih uzoraka pirofilita

	$d_{\text{pirofilit}} (\text{Å})$ (001)	$d_{\text{pirofilit}} (\text{Å})$ (003)	$d_{\text{kvarc}} (\text{Å})$ (100)	$d_{\text{kvarc}} (\text{Å})$ (011)
P-0	9,13	3,06	4,24	3,31
P-50	9,20	3,06	4,25	3,34
P1-5	9,23	3,07	4,26	3,34
P-600	9,25	3,10	4,24	3,33
P-800	9,11	3,15	4,22	3,32
P-1200			4,26	3,34
P1-1200			4,26	3,35

Ostale refleksije koje pripadaju pirofilitu postaju asimetrične, a neke čak i nestaju. Na osnovu ovih promena, moguće je zaključiti da na ovoj temperaturi dolazi do transformacije pirofilita u dehidroksilovani pirofilit [37]. Takođe, karakteristične refleksije koje pripadaju pirofilitu (001) i (003) su manjeg inteziteta, ali ostaju na istim pozicijama, što pokazuje da je pirofilit, iako transformisan u dehidroksilovani pirofilit, zadržao svoju slojevitost strukturu. Na 1200 °C potpuno nestaju karakteristične refleksije koje pripadaju pirofilitu, tako da se samo mogu uočiti refleksije koje pripadaju kvarcu na 20,94° i 26,72° (refleksije (100) i (011)) i pojavljuje se mala refleksija koja

pripada mulitu na položaju $16,3^\circ$ [40]. Uzorak na koji je pored primenjene temperature od 1200°C primenjena i mehanohemijska aktivacija (P1-1200) pokazuje potpuno odsustvo refleksija koje su karakteristične za pirofilit, pa se u njegovom difraktogramu mogu uočiti samo refleksije koje pripadaju kvarcu i mulitu. U tabeli 10. se mogu videti karakteristične d vrednosti za uzorke koji su termički i mehanohemijski aktivirani. U tabeli 11. date su vrednosti veličine kristalita i naprezanje kod uzoraka termički tretiranih u temperaturnom opsegu od 600°C do 1200°C . Za sintezu pastila P1-5 i P1-1200 korišćeni su mehanohemijski modifikovani prahovi rude pirofilita.

Tabela 11. Veličina kristalita i naprezanje kod uzorka pirofilita termički tretiranih u temperaturnom opsegu od 600°C do 1200°C

Uzorak	Veličina kristalita $D_{\text{pirofilit}}$ (nm)	Naprezanje $\epsilon_{\text{pirofilit}}$	Veličina kristalita D_{kvarc} (nm)	Naprezanje ϵ_{kvarc}
P-0	58	0,0017	14	0,0030
P-50	12	0,0028	23	0,0018
P1-5	16	0,0024	53	0,0011
P-600	83	0,0017	36	0,0005
P-800	32	0,0022	130	0,0013
P-1200			43	0,0015
P1-1200			96	0,0062

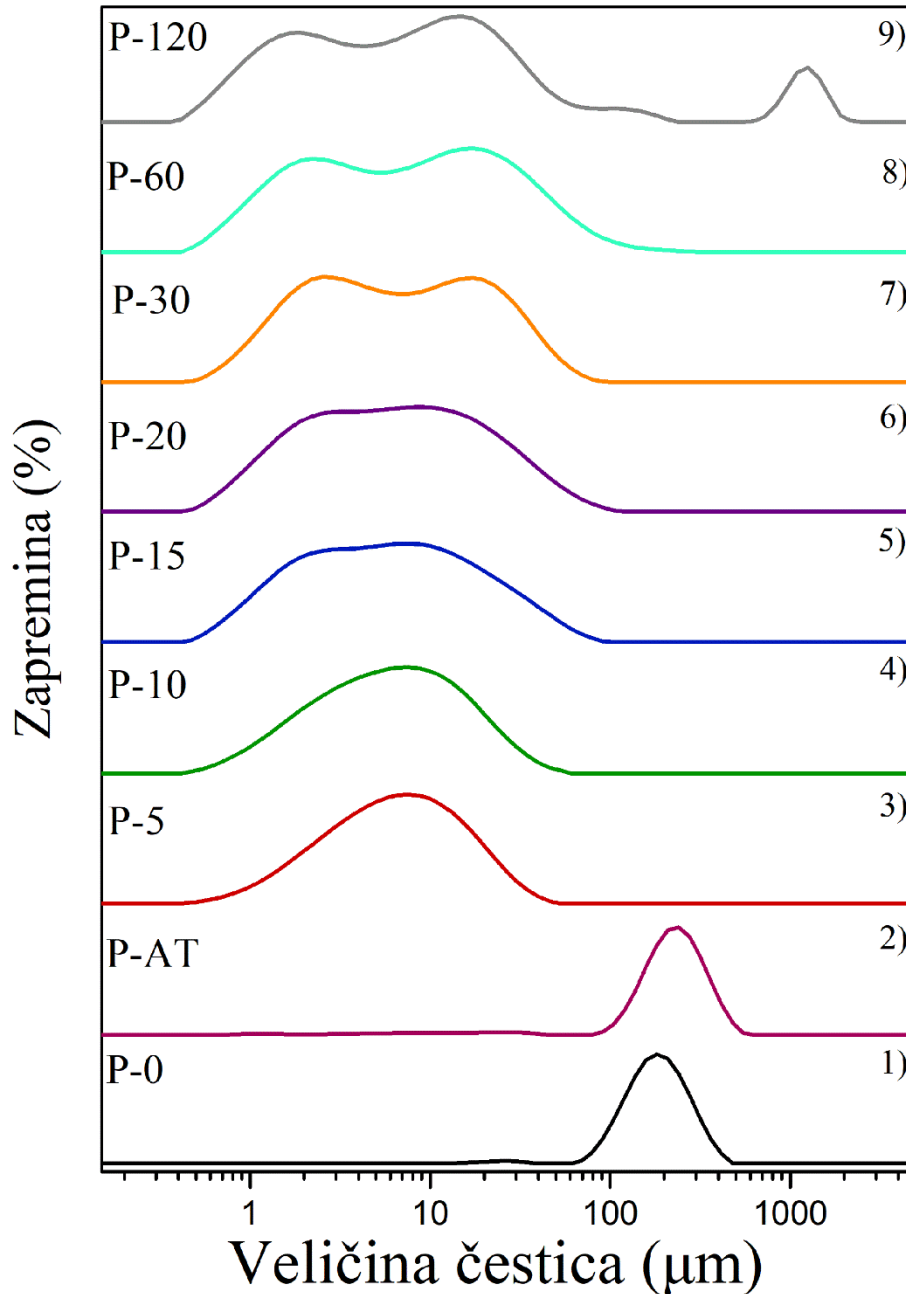
4. 1. 2. Raspodela veličine čestica

Tabela 12. Veličina i frakcija čestica za uzorke koji imaju bimodalnu raspodelu veličine čestica

Uzorak	Veličina čestice (μm)	Frakcija (%)
P-15	3	30
	8	70
P-20	3	37
	10	63
P-30	3	53
	17	47
P-60	2	40
	17	60

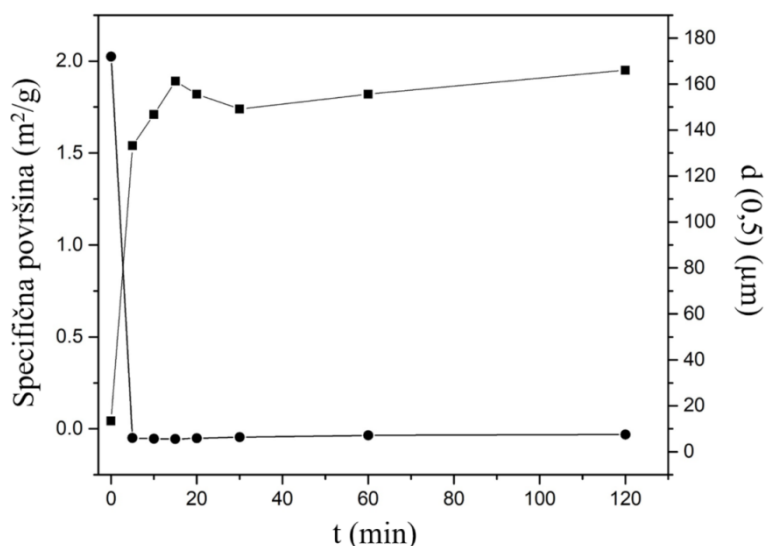
Na slici 15. prikazana je raspodela veličine čestica početnog uzorka pirofilita (P-0), kao i uzoraka mehanički mlevenih u različitim vremenskim intervalima i uzorka mlevenog 15 minuta u avanu sa tučkom. Početni uzorak je bio svetlo ljubičaste boje. Nakon mlevenja, uzorak koji nosi oznaku P-AT (mleven je u avanu sa tučkom 15 minuta) je bio rastresit, lepio se za zidove avana i bio je blede roze. Uzorci mlevljeni u mlinu sa kuglama su sa porastom vremena mlevenja postajali rastresitiji, više su se lepili za zidove mlina i čestice uzorka su bile manje. Uzorci koji nose oznaku od P-5 do P-20 su bili svetlo žute boje, P-30 i P-60 su bili blede roze boje, dok je kod uzorka koji nosi oznaku P-120 boja bila siva. Promena boje nastaje kao posledica smanjenje veličine čestica i najuočljivija je kod uzorka P-120. Uzorci P-0, P-AT, P-5 i P-10 pokazuju monomodalnu simetričnu distribuciju, maksimumima koji se javljaju na $180\ \mu\text{m}$, $239\ \mu\text{m}$, $7,7\ \mu\text{m}$, $7,3\ \mu\text{m}$, redom. Kod uzorka P-15, P-20, P-30 i P-60 postoji bimodalna distribucija što znači da postoji dve vrste čestica. Uzorak koji je mleven 15 minuta (P-15) ima dva maksimuma koji nisu simetrični i nalaze se na $2,6\ \mu\text{m}$ i na $7,5\ \mu\text{m}$, pri čemu manja frakcija čestica ima manji dijametar (tabela 12.). Kod uzorka P-20 takođe se javljaju dva maksimuma koja nisu simetrični, na $2,9\ \mu\text{m}$ i $8,9\ \mu\text{m}$. Uzorak P-30 ima dva simetrična maksimuma na $2,7\ \mu\text{m}$ i $17\ \mu\text{m}$, dok uzorak P-60 takođe ima dva simetrična maksimuma na $2,30\ \mu\text{m}$ i $17\ \mu\text{m}$, a udeo čestica sa manjim dijametrom je veći (tabela 7.). Uzorak P-120 pokazuje polimodalnu

distribuciju. Kod ovog uzorka postoje tri vrste čestica. Pokazuje tri simetrična maksimuma na 1,8 μm , 14,6 μm i 1257,7 μm . Sa povećanjem broja čestica čija je prosečna veličina preko 1000 μm , proces aglomeracije je izraženiji, pa otud polimodalna distribucija u slučaju uzorka mlevenog 120 minuta [163-165]. U tabeli 12. date su veličine čestica i frakcija čestica koje imaju bimodalnu raspodelu veličine čestica. Može se uočiti povećanje frakcija malih čestica.



Slika 15. Raspodela veličine čestica: 1) početnog uzorka pirofilita (P-0), 2) uzorka mlevenog u avanu sa tučkom 15 minuta (P-AT) i uzorka mlevenih u mlinu sa kuglama: 3) 5 minuta (P-5); 4) 10 minuta (P-10); 5) 15 minuta (P-15); 6) 20 minuta (P-20); 7) 30 minuta (P-30); 8) 60 minuta (P-60); 9) 120 minuta (P-120)

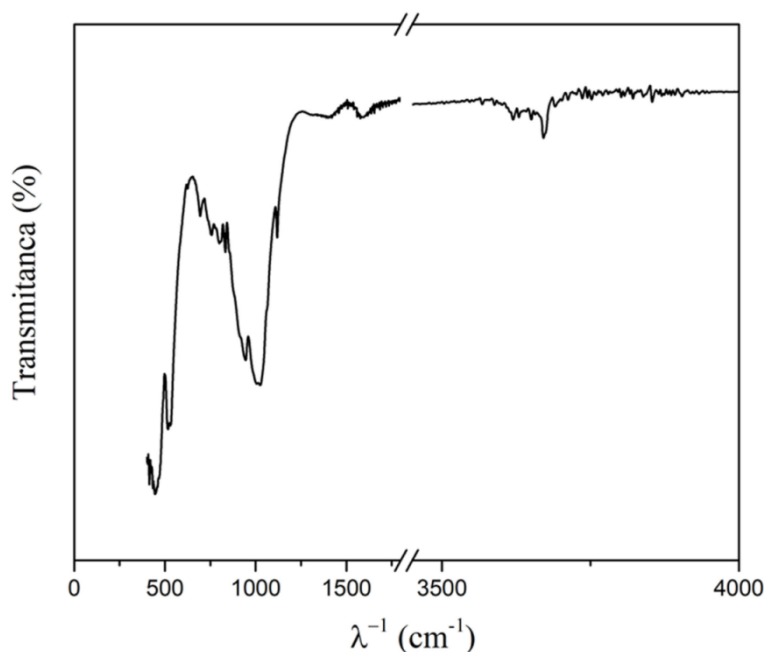
Na slici 16. prikazana je zavisnost specifične geometrijske površine i prosečna veličina čestica $d(0,5)$ za sve uzorke od vremena mlevanja.



Slika 16. Specifična površina i prosečna veličina čestica $d(0,5)$ za uzorke mehanomehanički mlevene u mlinu sa kuglama u različitim vremenskim intervalima od 0 do 120 minuta

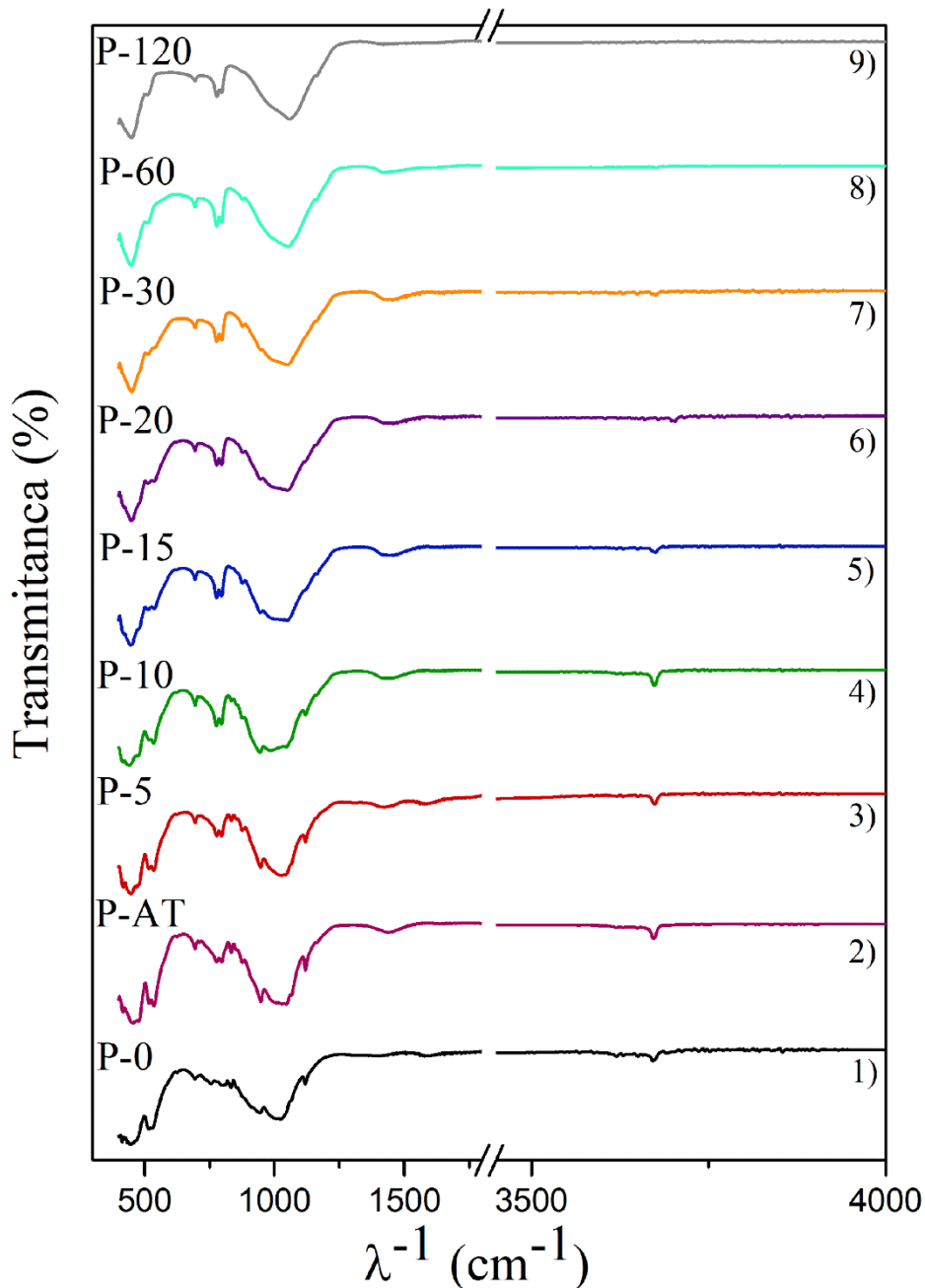
Kao što je navedeno, proces aglomeracije je izraženiji sa smanjenjem veličine čestica. Granično vreme mlevenja zavisiće, pre svega, od samog sastava rude i nečistoća koja se nalaze u njenom sastavu [23]. U slučaju rude pirofilit iz rudnika Parsovići, koja se proučava u ovoj doktorskoj disertaciji, granično vreme mlevenja je 20 minuta.

4. 1. 3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom



Slika 17. FTIR-ATR spektar početnog uzorka pirofilita iz rudnika Parsovići, Bosna i Hercegovina

Prisustvo funkcionalnih grupa i hemijskih veza u pirofilitu, kao i uticaj mehanohemijske modifikacije na položaj karakterističnih maksimuma u spektru praćen je takođe infracrvenom



Slika 18. FTIR-ATR spektar: 1) početnog uzorka pirofilita (P-0), 2) uzorka mlevenog u avanu sa tučkom 15 minuta (P-AT) i uzorka mlevenih u mlinu sa kuglama: 3) 5 minuta (P-5); 4) 10 minuta (P-10); 5) 15 minuta (P-15); 6) 20 minuta (P-20); 7) 30 minuta (P-30); 8) 60 minuta (P-60); 9) 120 minuta (P-120)

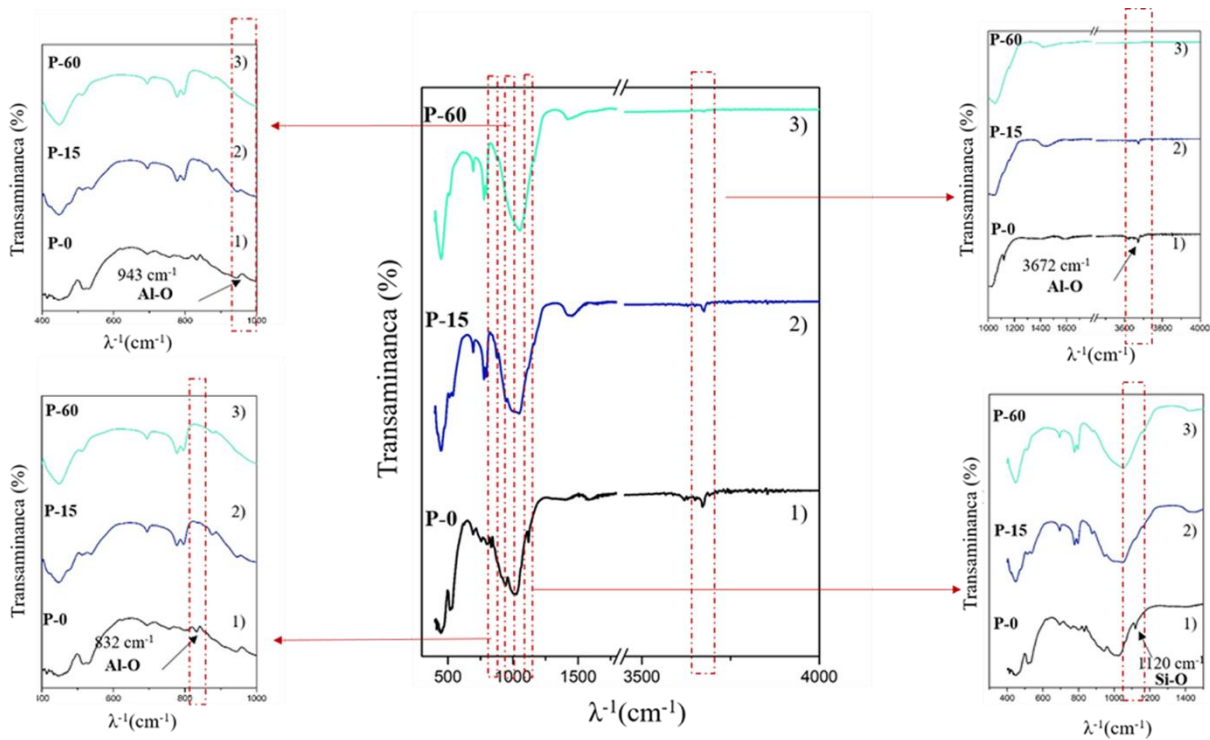
spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom. Razlog primene ove metode je to što je amorfizacija mekih faza jako izražena, te nije moguće detektovati prisustvo faza samo rendgenostruktornom analizom. Na slici 17. dat je infracrveni spektar početnog uzorka pirofilita (P-0).

Početni uzorak pirofilita (P-0) pokazuje karakterističnu traku na 3673 cm^{-1} koja pripada OH vibraciji iz Al-OH veze [162]. Apsorpcioni maksimum na 1120 cm^{-1} odgovara Si-O istežućoj vibraciji. Traka na 1616 cm^{-1} odgovara savijanju površinske OH grupe. Trake na 832 cm^{-1} i 943 cm^{-1} odgovaraju Al-OH savijajućoj vibraciji. Jaka traka na 518 cm^{-1} odgovara Si-O-Si savijajućoj vibraciji [162]. Traka na 802 cm^{-1} karakteristična je za silicijum dioksid [166]. Apsorpcioni maksimum na 532 cm^{-1} ukazuje na oktaedarsku AlO_6 vibraciju ploče. Traka na 754 cm^{-1} ukazuje na prisustvo Si-O-Al gde je Al u tetraedarskoj koordinaciji odnosno na moguće prisustvo minerala sericita/muskovita.

Slaba traka na 1028 cm^{-1} odgovara intezivnoj Si-O i Si-O-Al istežućoj vibraciji koja je karakteristična za alumosilikate [36]. Traka na 450 cm^{-1} odgovara savijanju Si-O grupe [35].

Na slici 18. su prikazani FTIR-ATR spektri svih uzoraka pirofilita. Nakon 5 minuta mlevenja pojavljuju se trake na 779 cm^{-1} i 797 cm^{-1} koje ukazuju na prisustvo kvarca u strukturi pirofilita. Ove trake se pojavljuju u svim uzorcima na gotovo identičnim talasnim brojevima čak i posle 120 minuta mlevenja, što je posledica stabilnije strukture kvarca nego pirofilita.

Uzorci koji su mleveni 5 i 10 minuta, kao i uzorak koji je mleven u avanu sa tučkom 15 minuta i originalan uzorak imaju slične spektre. Nakon 15 minuta mlevenja nestaje traka na 1120 cm^{-1} , što znači da je došlo do deformacije Si-O veze, tj. došlo je do urušavanja tetraedarske strukture. Posle 60 minuta mlevenja nestaju trake na 3672 cm^{-1} , 943 cm^{-1} i 832 cm^{-1} što ukazuje da je došlo do oslobađanja OH grupa koje koordiniraju centralne atome (uglavnom je taj centralni atom Al) u oktaedru i oktaedarske ploče su oštećene (slika 19.). Smanjenje inteziteta trake na 518 cm^{-1} je posledica raskidanja Si-O-Al veze, odnosno razara se veza između tetraedarske i oktaedarske ploče [162].



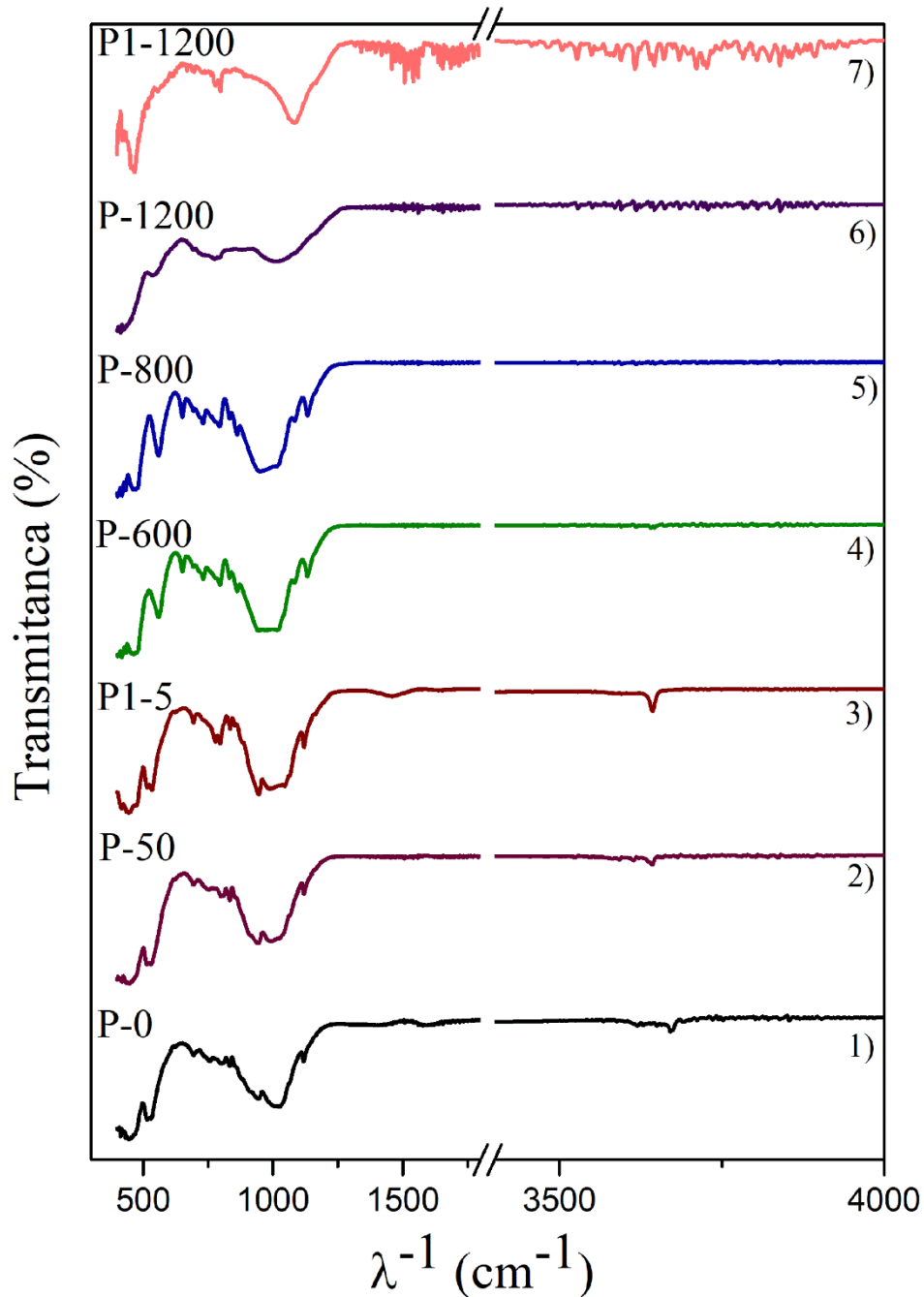
Slika 19. FTIR spektar: 1) početnog uzorka pirofilita (P-0), 2) 15 minuta (P-15); 3) 60 minuta (P-60). Crveni pravouganci označavaju regione gde je došlo do najvećih promena u strukturi materijala

U tabeli 13. sumirane su vibracije koje potiču od funkcionalnih grupa kako čistog uzorka tako i mehanički mlevnog praha u vremenskom intervalu od 0 do 120 minuta. Iako je vreme mlevenja dugačko, narušavanje svih hemijskih veza u rudi pirofilitu je sporo zbog postojanja kvarca u strukturi, čija je struktura kao čvrste faze stabilnija od strukture pirofilita i ostalih mekih faza u rudi. Prisustvo kvarca u rudi potvrđeno je i nakon 120 minuta mehanohemijske modifikacije na osnovu XRD analize. Prisustvo funkcionalnih grupa i hemijskih veza u pirofilitu određeno FTIR-ATR analizom pre i posle mehaničke modifikacije u mlinu sa kuglama i termičke aktivacije na 600 °C , 800 °C i 1200 °C predstavljeno je na slici 20. i u tabeli 14. Maksimum koji se javlja na 3672 cm^{-1} i ukazuje na prisustvo OH vibracije u Al-OH vezi nestaje na 600 °C , što ukazuje na činjenicu da u uzorku nestaju OH grupe i da je došlo do dehidroksilacije pirofilita [37]. Za razliku od početnog uzorka pirofilita, u IC spektru uzoraka (slika 20.) koji su bili izloženi pritisku od 50 MPa i temperaturi od 600 °C (P-600), 800 °C (P-800) i 1200 °C (P-1200) pojavljuju se novi maksimum na $732, 732$ i 724 cm^{-1} , redom.

Tabela 13. Položaji i vibracije veza u FTIR spektru uzoraka mehanički mlevenih u mlinu sa kuglama i za uzorak koji je mleven u avanu sa tučkom 15 minuta

Talasni broj (cm ⁻¹)	Uzorak									Vibracija
	P-0	P-AT	P-5	P-10	P-15	P-20	P-30	P-60	P-120	
-	420	414	416	-	-	-	-	-	-	Si-O traka K-diooktraedralnih 1M mika
450	458	443 448	438	449	451	447	450	450	Savijanje Si-O grupe	
-	-	-	478	-	-	-	-	-	Oktaedarska AlO ₆ vibracija ploče	
518	513	517	519	511	516	511	509	516	Si-O-Si savijajuća vibracija	
532	539	534	532	534	539	-	-	-	Oktaedarska AlO ₆ vibracija ploče	
694	695	693	696	693	694	698	692	693	Prisustvo kvarca	
754	-	-	-	-	-	-	-	-	Ukazuje na prisustvo Si-O-Al gde je Al u tetraedarskoj koordinaciji koja podržava moguće prisustvo sericita/muskovita minerala	
-	779	777	776	779	778	776	779	777	Prisustvo kvarca	
-	798	799	795	796	797	797	797	797		
802	-	-	-	-	-	-	-	-	Karakteristična traka silicijum dioksida	
832	839	835	-	-	-	-	-	-	Al-OH savijajuća vibracija	
-	874	869	-	882	878	881	879	-	Al-OH savijajuća vibracija	
943	944	943	943	-	-	-	-	-	Al-OH savijajuća vibracija	
-	-	-	-	950	945	-	-	-	OH savijajuća vibracija iz Al-OH veze	
-	-	-	987	-	-	-	-	-	Si-O istežuća vibracija	
1009	-	-	-	-	-	-	-	-	Si-O and Si-O-Al istežuće vibracije u muskovitu	
1028	-	1022	-	-	-	-	-	-	Intezivna Si-O i Si-O-Al istežuća vibracija, karakteristična za alumosilikate	
-	1042	-	1049	1048	1052	1045	1051	1058	Si-O-Si vibracija veze karakteristična za alumosilikate	
1120	1120	1120	1119	-	-	-	-	-	Si-O istežuća vibracija	
-	1445	-	1439	1442	1448	1450	-	-	Si-O-Si savijajuća vibracija	
1616	-	1589	-	-	-	-	-	-	Savijanje površinske OH grupe	
-	-	3290	-	-	-	-	-	-	OH vibracije grupa iz vode	
3672	3672	3672	3674	3671	3666	3674	-	-	OH vibracije iz Al-OH veze	

Ovaj maksimum se može pripisati Si-O-Al istežućoj vibraciji [37]. Traka na 1120 cm⁻¹ koja odgovara Si-O istežućoj vibraciji, kod uzoraka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturama od 600 °C i 800 °C se pomera na 1133 cm⁻¹, dok kod uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 1200 °C i uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa, temperaturom od 1200 °C i koji je mleven u mlinu 5 minuta (P-1200 i P1-1200 redom) ova traka nestaje. Apsorpcione trake su i dalje oštre pa se može zaključiti da je dehidroksilirani pirofilit zadržao delimično uređenu strukturu, ali da je došlo do promena u njegovoj strukturi. Pojava novih traka u spektru nastaje kao posledica strukturne reorganizacije koja nastaje usled uklanjanja OH grupa [167]. U FTIR-ATR spektru uzorka P1-1200 pojavljuje se maksimum na 467 cm⁻¹ koji odgovara Si-O vibraciji u mulitu [167, 168].



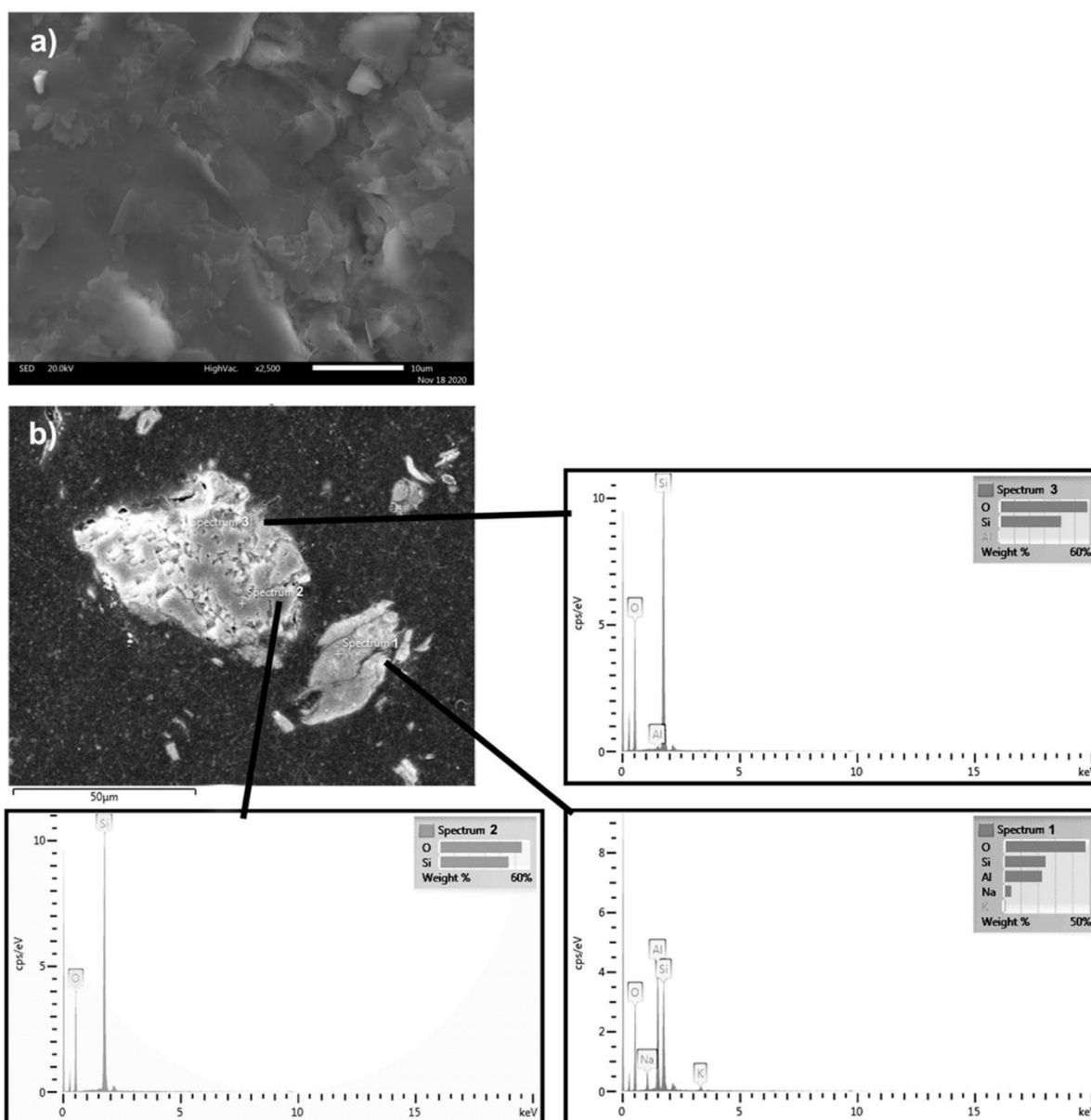
Slika 20. FTIR spektr: 1) početnog uzorka pirofilita (P-0); 2) uzorka na koji je primenjen pritisak od 50 MPa (P-50); 3) uzorka mlevenog u mlinu sa kuglama 5 minuta i na koji je delovano pritiskom od 50 MPa (P1-5); 4) uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 600 °C (P-600); 5) uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 800 °C (P-800); 6) uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 1200 °C (P-1200); 7) uzorka koji je mleven u mlinu sa kuglama 5 minuta, na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 1200 °C (P1-1200)

Tabela 14. Položaji i vibracije veza u FTIR spektru uzoraka pirofilita pre i posle mehaničkog mlevenja u mlinu sa kuglama

Uzorak								Vibracije
P-0	P-50	P1-5	P-600	P-800	P-1200	P1-1200		
-	-	-	-	419	416	-	-	Si-O traka K-diooktraedralnih 1M mika
450	445	444	-	434	428	-	-	Savijanje Si-O grupe
-	-	-	-	-	-	467	-	Si-O vibracije u mulitu
-	-	-	471	-	-	-	-	Si-O-Si traka K-diooktraedralnih 1M mika
-	-	-	-	482	-	-	-	Si-O-Fe traka K-diooktraedralnih 1M mika
-	-	-	-	-	-	501	-	Si-O-Al traka
518	513	-	-	-	-	517	-	Si-O-Si vibracija savijanja
532	527	533	-	-	536	-	-	Oktaedralne AlO ₆ vibracije ploče
-	-	-	560	561	-	-	-	Al-O vibracije u mulitu
-	625	-	-	-	-	-	-	Prisustvu kvarca
-	-	-	650	650	-	-	-	Prisustvo kvarca
694	693	694	-	-	692	-	-	Prisustvo kvarca
-	-	-	732	732	724	-	-	Si-O-Al istežuća vibracija
754	755	-	-	-	752	-	-	Ukazuje na prisustvo Si-O-Al gde je Al u tetraedarskoj koordinaciji koja podržava moguće prisustvo sericita/muskovita minerala
-	777	777	-	-	776	-	-	Prisustvo kvarca
-	796	796	796	795	792	797	-	
802	805	-	-	-	-	-	-	Karakteristična traka silicijum dioksida
832	832	834	832	-	-	-	-	Al-OH vibracija savijanja
-	-	-	862	862	-	-	-	Al-O-Al vibracija
-	913	-	-	-	-	-	-	O-H vibracija u muskovitu
943	940	945	-	-	-	-	-	Al-OH vibracija savijanja
-	986	985	-	-	-	-	-	Si-O istežuća vibracija
1009	-	-	-	-	-	-	-	Si-O and Si-O-Al istežuće vibracije u muskovitu
1028	-	1119	1023	1024	1016	-	-	Intezivna Si-O i Si-O-Al istežuća vibracija, karakteristična za alumosilikate
-	1067	-	-	-	-	1079	-	Si-O istežuća vibracija
1120	1117	-	1133	1133	-	-	-	Si-O istežuća vibracija
1616	-	-	-	-	-	-	-	Savijanje površinske OH grupe
3672	3667	3673	-	-	-	-	-	OH vibracija u Al-OH vezi

4. 1. 4. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Morfologija čestica pirofilita pre i posle mehanohemijskog mlevenja u mlinu sa kuglama i termičke aktivacije, kao i uticaj mehaničkog mlevenja na veličinu čestica, ispitivane su pomoću SEM-EDS mikroskopije. Na slici 21. prikazane su SEM-EDS mikrografije početnog uzorka rude pirofilita: a) bez metalografske pripreme i b) sa metalografskom pripremom. Sa SEM mikografije početnog uzorka može se videti da čestice imaju hrapavu površinu i neujednačenu veličinu. Čestice pirofilita imaju laminarnu strukturu.



Slika 21. SEM-EDS mikrografija: početnog uzorka rude pirofilita (P-0) a) uzorak bez metalografske pripreme; b) mikrografija uzorka P-0 posle standardne metalografske procedure pripreme uzorka

Prisustvo čestica oštih ivica kvarca (SiO_2), kao i prisustvo mekih faza kaolinita, pirofilita, kalcita i muskovita [163-165] u rudi iz rudnika Parsovići, Bosna i Hercegovina potvrđeno je EDS analizom. EDS spektari pokazuju prisustvo aluminijuma i silicijuma kao glavnih elementa koji ulaze u sastav ove rude, a još se mogu naći i kalijum, natrijum, gvožđe i kalcijum.

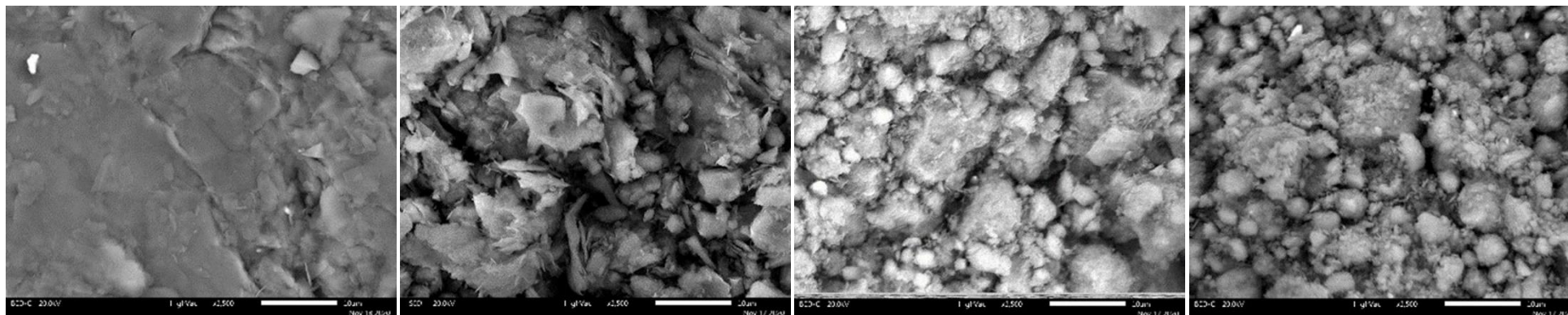
Tabela 15. Hemijski sastav čestica dobijen EDS analizom uzorka P-0

	O	Na	Al	Si	K
Spektar 1	47,56	4,49	22,38	24,36	1,21
Spektar 2	54,3			46,66	
Spektar 3	58,53		0,28	41,19	

Maseni odnos prikazan u tabeli 14. odgovara mineralima kvarca, pirofilita, muskovita, kaolinita i kalcita. U toku mehanohemijskog tretmana dolazi do delaminacije, tako da u skladu sa ovim procesom, ukoliko vreme mlevenja raste i sadržaj silicijuma raste, dok sadržaj aluminijuma opada [163-165, 169]. Mehaničko mlevenje dovodi do smanjenja veličine čestica (slika 22.), a ukoliko je trajanje mehaničkog mlevenja dugo, veće od 30 minuta, dolazi do nastajanja kvazisfernih agregata. Žang i saradnici (*Zhang et al.*) su na osnovu SEM mikrografije uzorka pirofilita koji su proučavali utvrdili da ima mikrostrukturne karakteristike lamele. Kada je vreme mlevenja kratko dolazi do smanjenja veličine čestica i njihovog raslojavanja. Sa porastom vremena mlevenja dolazi do stvaranja kvazi- sferičnih agregata oblika ploče koji su nastali od malih čestica povezanih visokom površinskom energijom koja nastaje u toku mlevenja [162]. FiliO i saradnici (*Filio et al.*) su dobili slične rezultate proučavajući pirofilit i talk. Zaključili da čestice pre mlevenja imaju ploče oštih ivica dok sa porastom vremena mlevenja, nastaju agregati koji su sfernog oblika i koji su sastavljeni od sitnih čestica [170]. Perez-Rodriguez i saradnici (*Pérez-Rodríguez et al.*) su zaključili da se tokom mehanohemijske aktivacije, raslojava struktura pirofilita, smanjuje veličina čestica i povećava specifična površina. Sa porastom vremena mlevenja, proces aglomeracije postaje izraženiji [22].

Rezultati dobijeni u ovoj doktorskoj disertaciji su slični kao i u prethodno navedenim istraživanjima. Sa slike 16. se može videti da smanjenje čestica dovodi do povećanja specifične geometrijske površine. Međutim, ukoliko je vreme mehaničkog mlevenja dugo, proces aglomeracije je sve izraženiji, broj aglomerata se povećava i specifična površina se smanjuje. Aglomerati nastaju kao posledica slepljivanja većeg broja jako sitnih čestica. Ovi rezultati se slažu i sa rezultatima dobijenim rendgenostrukturnom analizom, gde se može uočiti smanjenje inteziteta ili potpuni nestanak karakterističnih refleksija u difraktogramu, koji nastaje kao posledica prelaska strukture pirofilita iz kristalne u amorfnu. Početna morfologija čestica se značajno menja, one gube slojevitost strukturu i postaju zaobljene sa neravnom površinom.

SEM-EDS mlevenih uzoraka pokazuje postepeno povećanje količine mekih faza. Na slici 23. dat je primer takve promene za uzorak mleven 10 minuta (P-10), dok se u tabeli 16. može videti hemijski sastav čestica dobijen EDS analizom uzorka P-10.

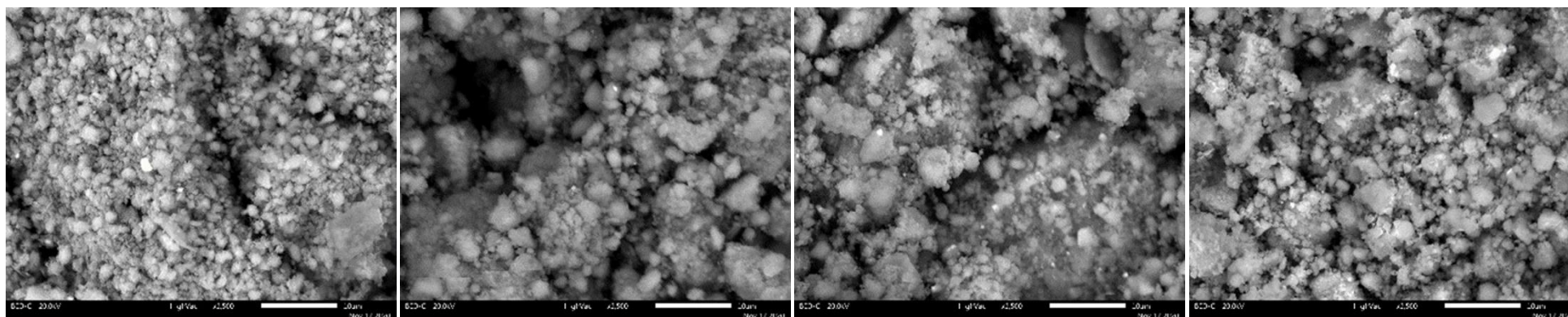


P-0

P-5

P-10

P-15



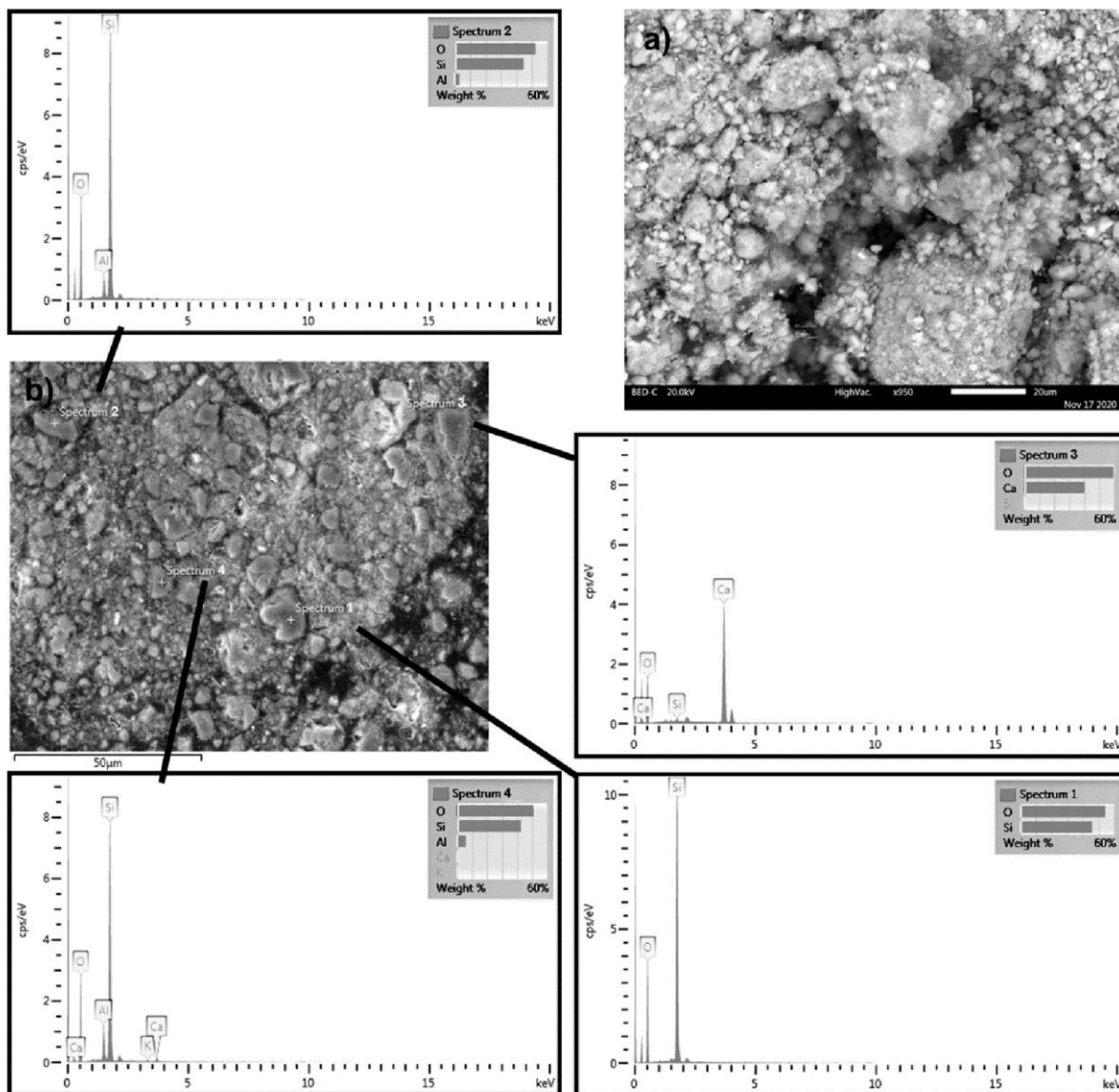
P-20

P-30

P-60

P-120

Slika 22. SEM mikrografije : početnog uzorka pirofilita (P-0) i mehanohemijski mlevenih uzoraka u različitim vremenskim intervalima, uzorka mlevenog u avanu sa tučkom 15 minuta (P-AT) i uzorka mlevenih u mlinu sa kuglama, 5 minuta (P-5); 10 minuta (P-10); 15 minuta (P-15); 20 minuta (P-20); 30 minuta (P-30); 60 minuta (P-60); 120 minuta (P-120)

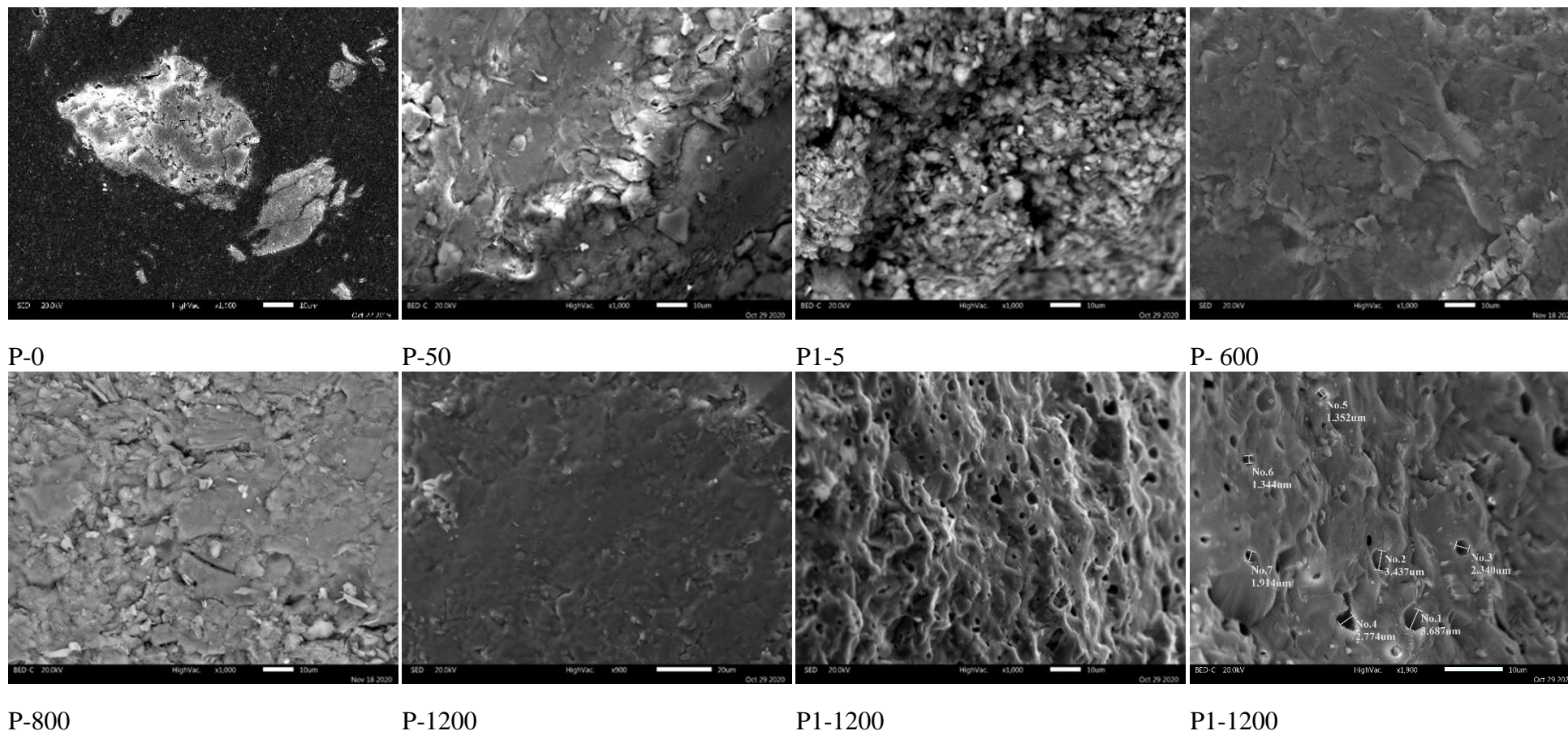


Slika 23. SEM-EDS mikrografija: 1) uzorka rude pirofilita mlevenog 10 minuta (P-10) u mlinu sa kuglama: a) uzorak nakon metalografske pripreme: b) uzorka bez metalografske pripreme

Tabela 16. Hemijski sastav čestica uzorka P-10 dobijen EDS analizom

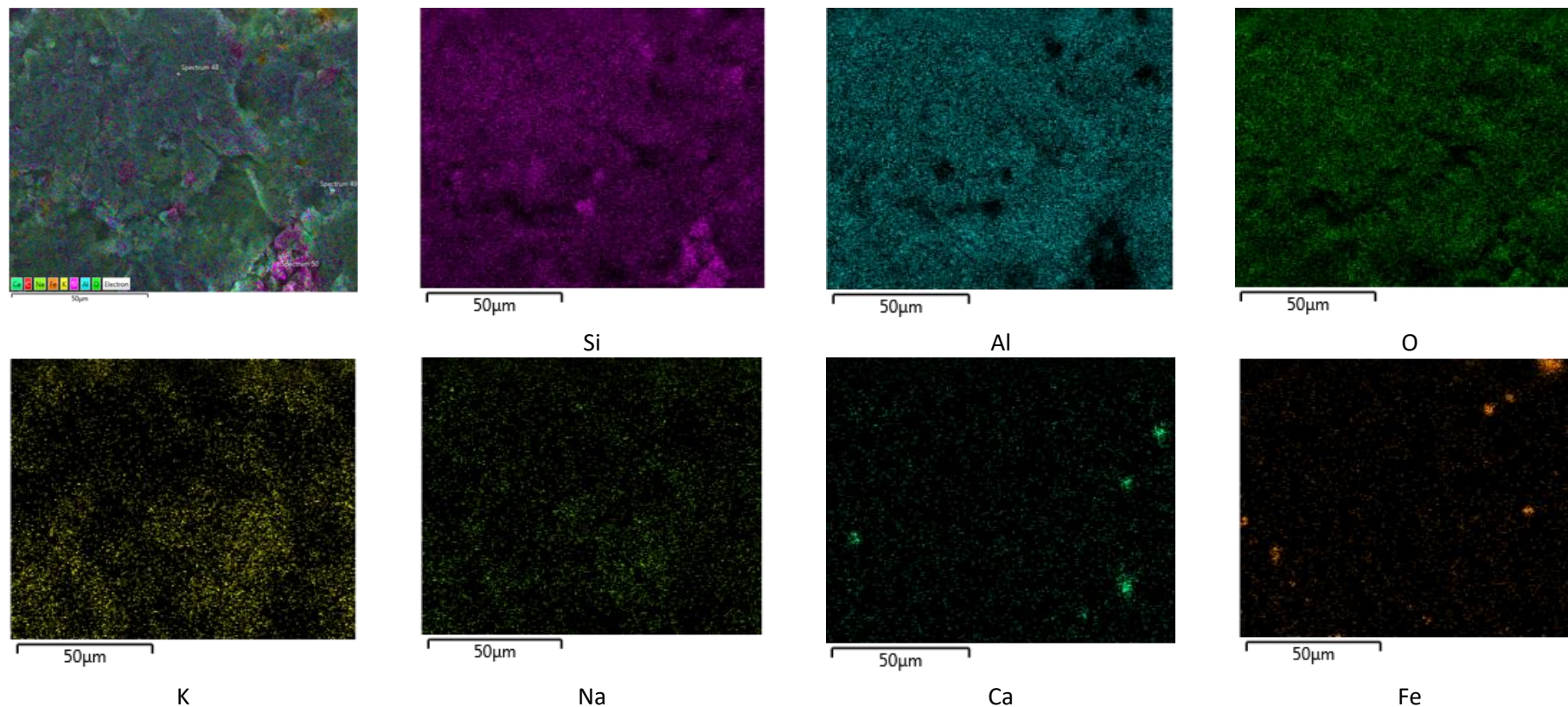
	O	Al	Si	K	Ca
Spektar 1	54,10		45,90		
Spektar 2	52,12	3,26	44,63		
Spektar 3	59,45		0,40		40,15
Spektar 4	50,75	5,65	42,37	0,50	0,74

Morfologija čestica pirofilita pre i posle mehanohemijskog i termičkog tretmana i smanjenje veličine čestica ispitivane su pomoću SEM-EDS i date su na slici 24.

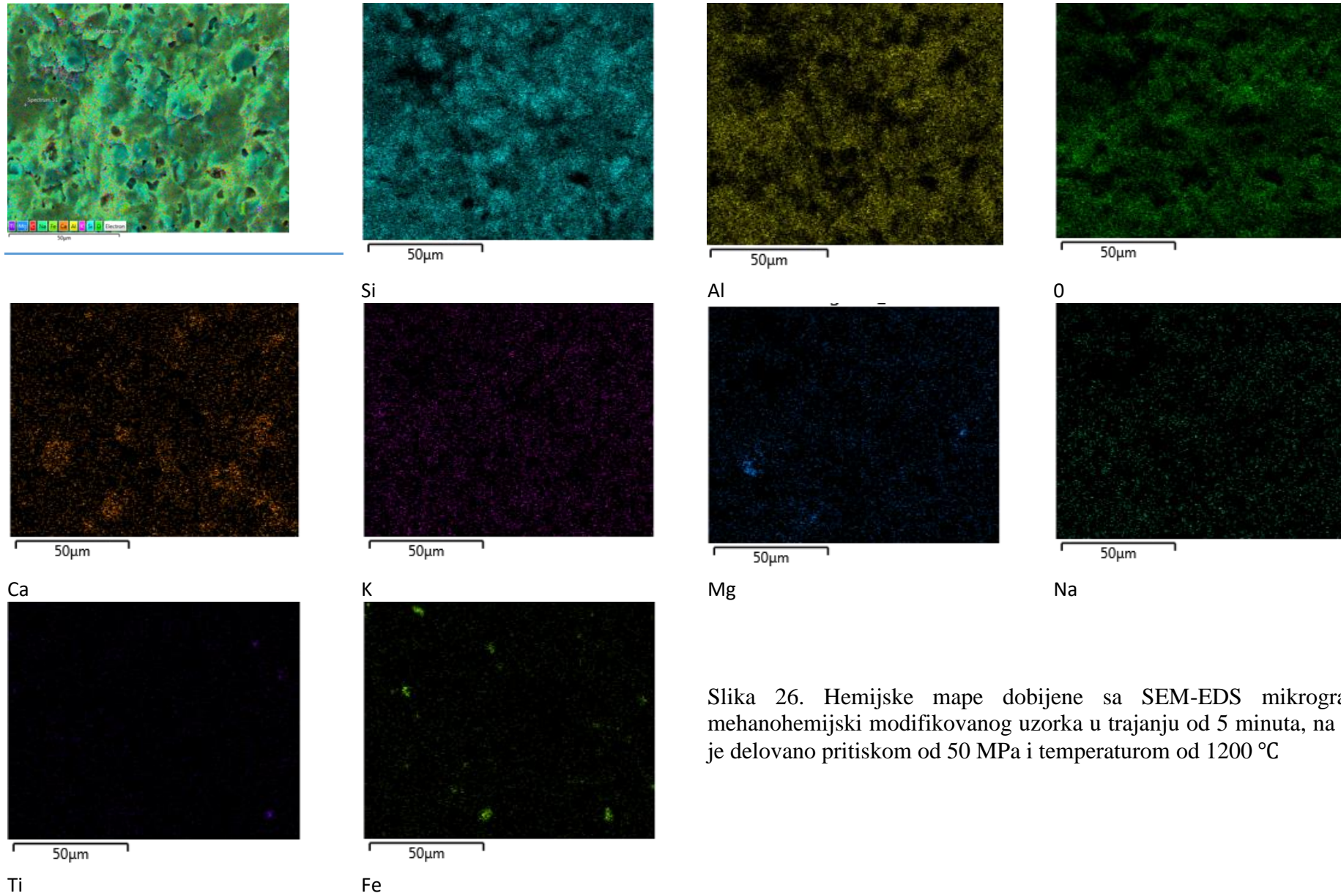


Slika 24. SEM mikrografije: početnog uzorka pirofilita (P-0); uzorka na koji je primenjen pritisak od 50 MPa (P-50); uzorka mlevenog u mlinu sa kuglama 5 minuta i na koji je delovano pritiskom od 50 MPa (P1-5); uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 600 °C (P-600); uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 800 °C (P-800); uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 1200 °C (P-1200); uzorka koji je mleven u mlinu sa kuglama 5 minuta, na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 1200 °C (P1-1200)

Sa mikrografije date na slici 24. uočava se da pritisak od 50 MPa ne utiče na promenu mikrostrukture uzorka. Kao i kod rude pirofilita, uočavaju se izlomljene čestice nepravilnog oblika (P-50) sa dijametrom većim od 10 μm . Kada je uzorak pirofilita mehanički modifikovan u mlinu sa kuglama u trajanju od 5 minuta pa potom primenjen pritisak od 50 MPa, morfologija materijala je značajno izmenjena. Dobijeni materijal ima poroznu strukturu. Pored čestica lisnate strukture koje potiču pirofilita, uočeno je i prisustvo čestica igličastog oblika koje potiču od kalcita. Prosečna veličina čestica je ispod 5 μm . Obizrom da se proces dehidroksilacije dešava već u intervalu od 450 $^{\circ}\text{C}$ do 900 $^{\circ}\text{C}$, proces kalcinacije uzrokovan dilatacijom hidroksilnih slojeva započinje na 600 $^{\circ}\text{C}$ (P-600) i postaje izraženiji na 800 $^{\circ}\text{C}$. Oslobođanje OH grupe dovodi do formiranja porozne strukture sa veličinama pora između 1 i 4 μm (P1-1200). Vidi se da temperatura od 600 $^{\circ}\text{C}$ nije bila dovoljna da bi porozna struktura bila izražena. Može se proceniti sa slike P-800 da povećanje temperature za 200 $^{\circ}\text{C}$ utiče na povećanje veličine zrna (čestica). Slična zapažanja dali su Kosta de Silva i saradnici (*Costa da Silva et al.*) [171]. Na temperaturama od 1200 $^{\circ}\text{C}$ i iznad formira se mulitna faza koja takođe doprinosi formiranju mezopora [172]. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima koji su dobijeni rendgenostruktornom analizom, gde se na difraktogramu uzorka koji je tretiran na 1200 $^{\circ}\text{C}$ (P-1200) pojavljuje refleksija mulita. Hemijske mape potvrđuju prisustvo razuređene strukture rude, kao i prisustvo mulitne faze. Nakon termičke obrade od 600 $^{\circ}\text{C}$ pojavljuje se Fe, a nakon primene temperature od 1200 $^{\circ}\text{C}$ primetna je pojava Ti. Prisustvo Fe i Ti je očekivano obzirom na poreklo rude.



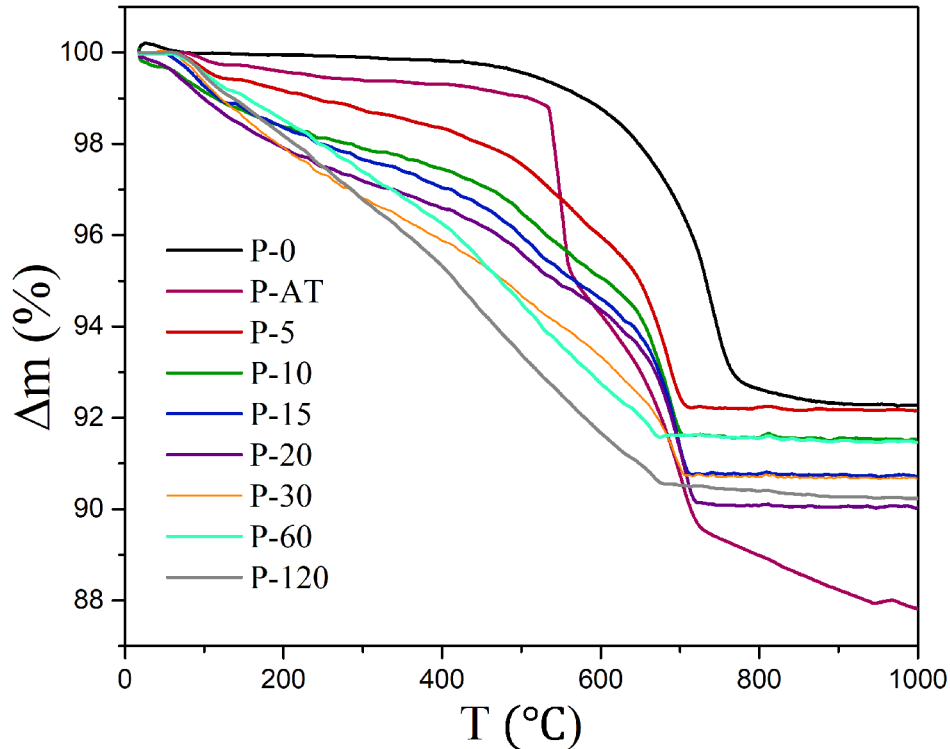
Slika 25. Hemijske mape dobijene sa SEM-EDS mikrografija uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 600 °C



Slika 26. Hemijske mape dobijene sa SEM-EDS mikrografija mehanohemijski modifikovanog uzorka u trajanju od 5 minuta, na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 1200 °C

4. 2. Termijska analiza uzoraka pirofilita

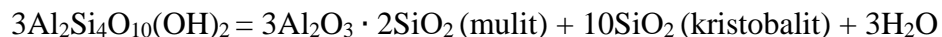
Termičke osobine pirofilita ispitane su pomoću termogravimetrijske analize (TG analiza) i diferencijalne termalne analize (DTA analiza). Na slici 27. dati su TG dijagrami početnog uzorka i uzoraka nakon mehanohemičkog mlevenja u mlinu sa kuglama.



Slika 27. TG krive: početnog uzorka pirofilita (P-0), uzorka mlevenog u avanu sa tučkom 15 minuta (P-AT) i uzoraka mlevenih u mlinu sa kuglama od 0 do 120 minuta: 5 minuta (P-5); 10 minuta (P-10); 15 minuta (P-15); 20 minuta (P-20); 30 minuta (P-30); 60 minuta (P-60) i 120 minuta (P-120)

Kod početnog uzorka P-0 gubitak mase počinje na oko 550 °C i završava se na oko 750 °C kada TG kriva dostiže plato. Ukupan gubitak mase se slaže sa onim koji je izračunat za idealan pirofilit i iznosi 5% [173, 174]. Pretpostavlja se da je ovaj gubitak mase posledica procesa dehidroksilacije. Obzirom na kristalnu strukturu pirofilita i energiju vezivanja OH grupa u kristalnoj strukturi, dehidroksilacija se dešava na višim temperaturama nego kod kaolinita [175]. U pirofilitu ne postoji izomorfna supstitucija u tetraedarskim listovima silikatnog sloja (2:1).

Reakcija dehidroksilacije i raspadanja strukture dešava se između 450 i 850 °C na sledeći način:

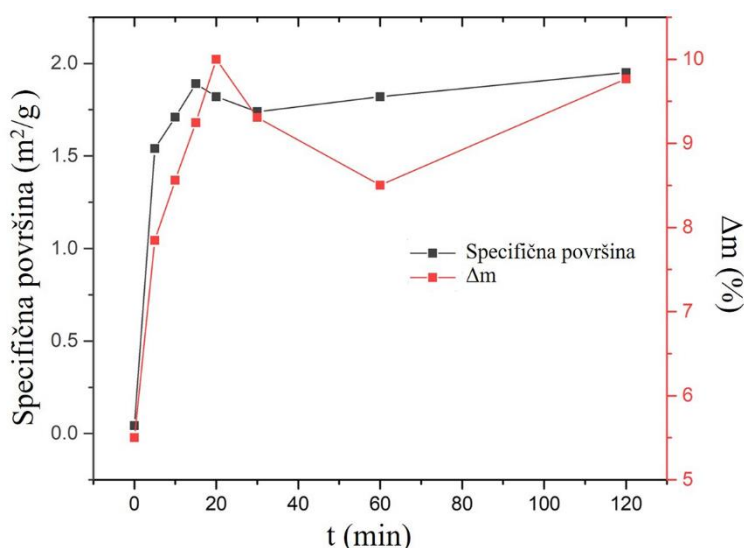


Ovaj proces pokazuje zavisnost od sastava rude, a ne od vremena mlevenja.

Kod početne rude primećen je relativno mali gubitak mase od 0,1% na temperaturi do 200 °C. Kako se povećava vreme mlevenja ovaj procenat raste na skoro 2,5%. Ovaj gubitak se pripisuje gubitku apsorbovane vlage. Kako se povećava vreme mlevenja tako se povećava i specifična površina materijala, a samim tim i količina vezane vode (videti sliku 16.) [176]. Sa druge strane, pad mase na ovoj temperaturi, Perez Rodriges i saradnici pripisuju oslobađanju ekstremno lako vezanih hidroksilnih grupa [176]. Nakon 15 minuta mehanohemijske aktivacije uzorka pirofilita iz rudnika Parsovići gubitak mase počinje već na 115 °C. Ako se vreme mlevenja poveća na 20 minuta, gubitak mase se povećava do 10% (tabela 17.) što se može pripisati velikog specifičnoj površini (slika 28.) i velikoj količini apsorbovane

vlage. Kao što je objašnjeno u prethodnom odeljku, na početku mlevenja dolazi do raslojavanja pirofilnog sloja i smanjenja veličine čestica, a istovremeno dolazi do strukturne distorzije i mikronaprezanje se povećava. Ove pojave dovode do povećanja specifične površine. Kasnije, kao posledica interakcije aktivnih izlomljenih ivica nakon mlevenja, čestice se aglomerišu, stoga specifična površina počinje da se smanjuje. Ovi procesi utiču na brzinu difuzije OH^- jona.

Procesi aglomeracije odvijaju se prirodno u prahu zbog sila adhezije koje uvek deluju između finih (sitnih) čestica proizvedenih mlevenjem. Juhász (*Juhász*) je ukazao da je prilikom mlevenja čvrste materije korisno razlikovati primarne i sekundarne mehanohemijske procese [177]. Prvi stvaraju povećanje slobodne energije sistema i povećavaju kapacitet hemijske reakcije i aktivnost materije. Ovi procesi su mehanohemijska disperzija praćena površinskim strukturnim transformacijama i mehanohemijska aktivacija koja utiče na unutrašnju strukturu i hemijske veze. Energija potrebna za primarne procese dobija se apsorpcijom mehaničke energije. Drugi se odvijaju spontano u aktiviranim sistemima i praćeni su smanjenjem slobodne energije. Sve ove promene utiču na ponašanje materijala i reflektuju se u FTIR spektrima pirofilita.

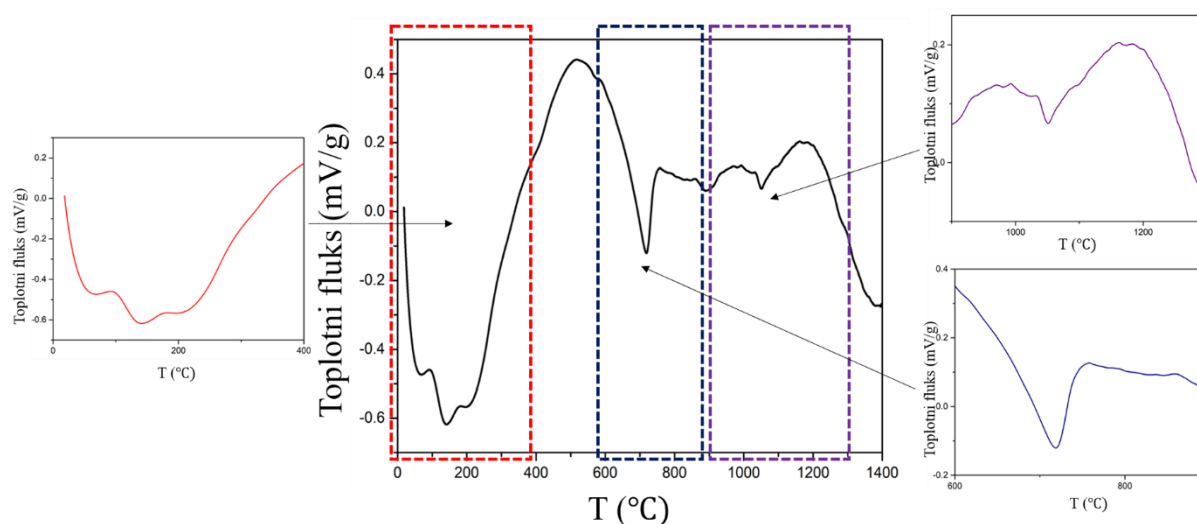


Slika 28. Zavisnost geometrijske specifične površine i gubitka mase od vremena mlevenja

Kao što se vidi iz zavisnosti prikazane na slici 28., gubitak mase prati trend promene specifične geometrijske površine.

Tabela 17. Gubitak mase, opseg pika i maksimum pika za sve ispitivane uzorke

Oznaka uzorka	TG	DTA	
	Gubitak mase Δm (%)	Uži opseg pika (°C)	Maksimum pika dehidroksilacije (°C)
P-0	5,500	582-750	716
P-AT	12,191	589-741	717
P-5	7,845	647-724	702
P-10	8,563	609-716	695
P-15	9,247	636-738	712
P-20	10,008	643-734	718
P-30	9,307	663-718	705
P-60	8,503	634-691	672
P-120	9,766	631-691	676

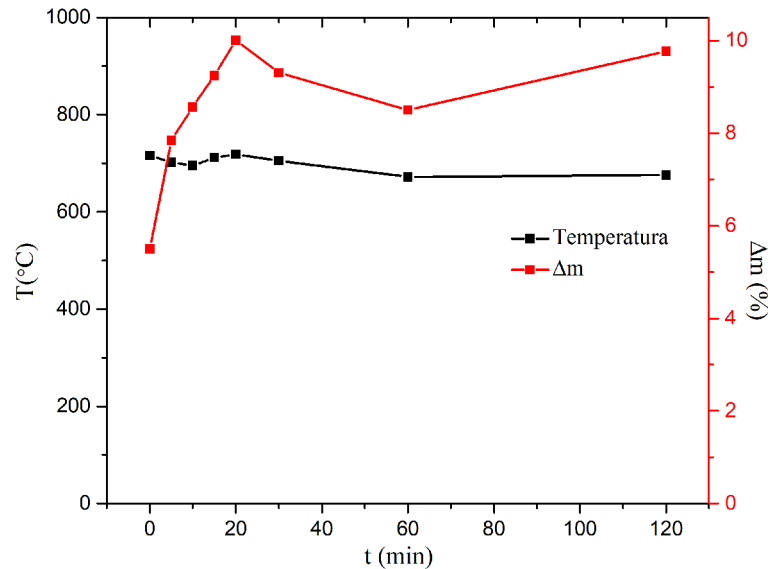


Slika 29. DTA kriva za uzorak rude pirofilita iz rudnika Parsovići, Bosna i Hercegovina (P-0)

Na DTA krivoj početnog uzorka rude pirofilita iz rudnika Parsovići, P-0, uočavaju se tri regiona. Od sobne temperature do 400 °C prostire se prvi region (crveni pravougaonik). Ovaj signal može poticati od oslobađanja apsorbirane vode, ali i od delimične dehidroksilacije, kako je već objašnjeno kod razmatranja TGA krivih. Različiti autori različito tumače uočene promene (videti tabelu 11.). Širok endotermni maksimum u temperaturskom opsegu od 593 °C do 880 °C sa maksimumom na 716 °C je drugi region gde se uočavaju promene. U ovom regionu dolazi do potpune dehidroksilacije:

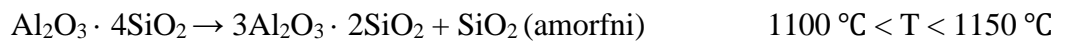


Treći region nalazi se u intervalu od 880 °C do 1200 °C i karakterišu ga dva endotermna maksimuma na 900 °C i 1050 °C. Svi ovi endotermni procesi odgovaraju postepenom urušavanju

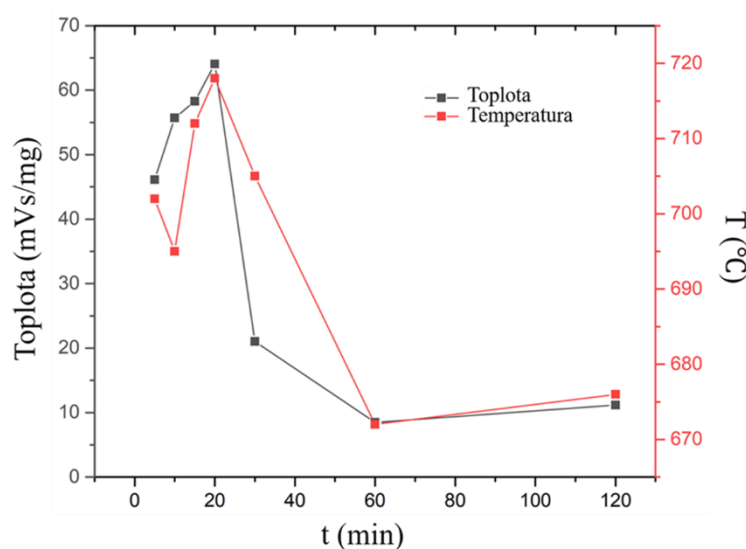


Slika 30. Zavisnost temperature i gubitka mase uzoraka mehanički modifikovanog pirofilita od vremena mlevenja

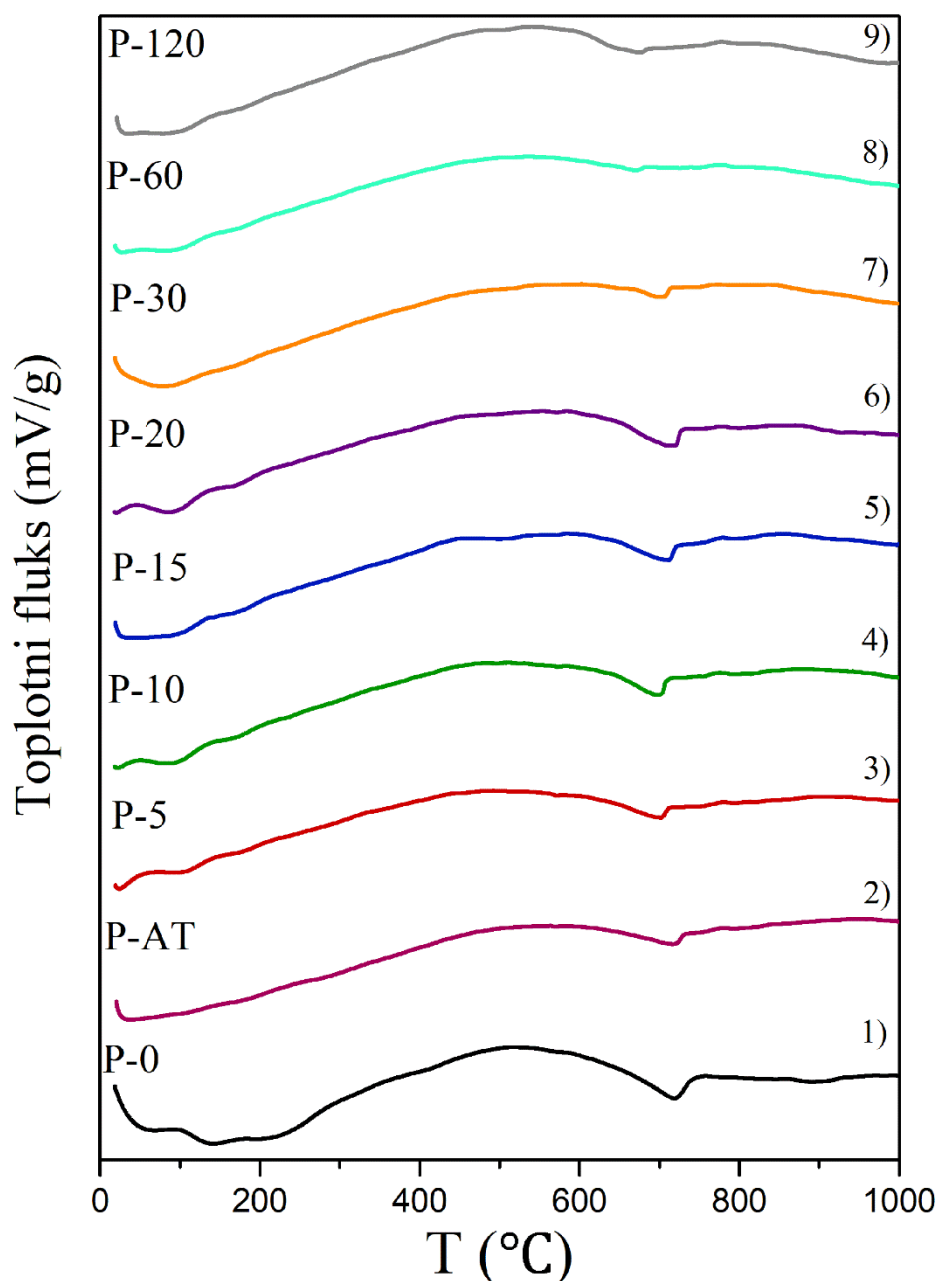
kristalne strukture dehidroksilacijom kako pirofilita, tako i ostalih mekih faza, odnosno glina prisutnih u rudi. Ovaj maksimum ukazuje na razdvajanje alumino-silikatnih slojeva, što je dovelo do trajne linearne ekspanzije [36]. U ovom regionu dolazi do struktunih promena i formiranja amornog SiO₂ (tabela 18.)



Iznad 1200 °C dolazi do postepene kristalizacije kristobalita iz amornog SiO₂ kao i formiranja mulitne faze.



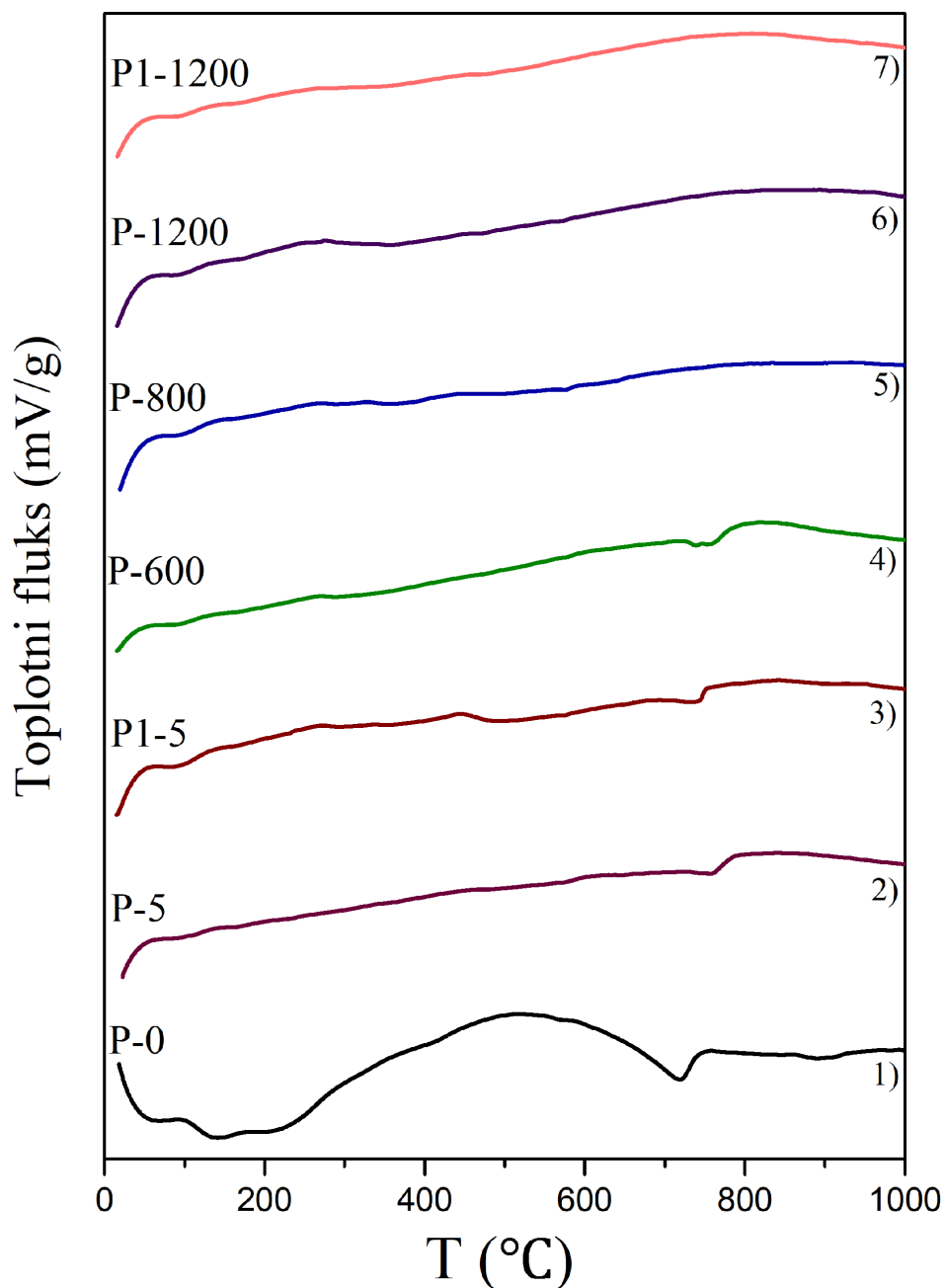
Slika 31. Zavisnost temperature i toplote dehidroksilacije uzoraka mehanički modifikovanog pirofilita od vremena mlevenja



Slika 32. DTA krive: 1) početnog uzorka pirofilita (P-0), 2) uzorka mlevenog u avanu sa tučkom 15 minuta (P-AT) i uzoraka mlevenih u mlinu sa kuglama: 3) 5 minuta (P-5); 4) 10 minuta (P-10); 5) 15 minuta (P-15); 6) 20 minuta (P-20); 7) 30 minuta (P-30); 8) 60 minuta (P-60); 9) 120 minuta (P-120)

Ove transformacije su vidljive kako u FTIR spektrima, tako i na rendgenostrukturnim dijagramima opisanim u prethodnom odeljku (slika 18., odeljak 4. 1. 3.). Diferencijalne termijske (DTA) krive za mehanohemijški aktivirane uzorke i početni nemodifikovani prah date su na slici 32. Sa slike se uočava da kratka vremena mlevenja (do 10 minuta) pomeraju pik asociiran sa dehidroksilacijom ka nižim temperaturama. Ova pojava praćena je povećanjem specifične površine uzorka i značajnim smanjenjem veličine čestica nakon 5 minuta mlevenja (slika 16.). Kako raste broj aglomerata tako je proces dehidroksilacije usporen, a temperatura se povećava do maksimalnih 718 °C za 20 minuta mlevenja (slika 31.). Povećanje vremena mlevenja preko 20 minuta dovodi do daljeg smanjenja temperature dehidroksilacije (slika 32.) [175]. Neki autori [175, 178] smanjenje temperature dehidroksilacije pripisuju smanjenju veličine čestica pirofilita uzrokovane mlevenjem (tabela 17.). Kao

što se vidi na slici 16. duže vreme mlevenja ne utiče značajno na smanjenje veličine čestica, te u slučaju rude pirofilita iz rudnika Parsovići, veličina čestica ne igra ulogu već promena specifične geometrijske površine utiče na temperaturu dehidroksilacije.



Slika 33. DTA krive: 1) početnog uzorka pirofilita (P-0); 2) uzorka na koji je primenjen pritisak od 50 MPa (P-50); 3) uzorka mlevenog u mlinu sa kuglama 5 minuta i na koji je delovano pritiskom od 50 MPa (P1-5); 4) uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 600 °C (P-600); 5) uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 800 °C (P-800); 6) uzorka na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 1200 °C (P-1200); 7) uzorka koji je mleven u mlinu sa kuglama 5 minuta, na koji je delovano pritiskom od 50 MPa i temperaturom od 1200 °C (P1-1200)

Slične promene uočavaju se i kod uzoraka koji su termički tretirani u intervalu temperature od 600 °C do 1200 °C i pod pritiskom od 50 MPa (slika 33.). Dehidroksilacija je započela na 600 °C. Potpuno oslobađanje OH grupa dešava se kod uzorka koji je sinterovan na 800 °C. Na 1200 °C dolazi do

strukturnih promena i formiranja amornog SiO_2 kao što je objašnjeno od strane Zenga i saradnika [37]. Gubitak mase je najveći kod mehanohemijski aktiviranog uzorka u trajanju od 5 min na koji je primenjen pritisak P1-5 (tabela 19.). Vrlo mali gubitak mase primećen je kod uzorka koji je tretiran na $1200\text{ }^\circ\text{C}$, što se može pripisati dihidroksilaciji mulita. Ovo nam govori da bi pod pritiskom i od 50 MPa i u temperaturskom intervalu od $1200\text{ }^\circ\text{C}$ do $1350\text{ }^\circ\text{C}$ mogla da se dobije keramička membrana zadovoljavajućeg kvaliteta.

Tabela 18. Promene nastale u strukturi pirofilita na različitim temperaturama (literaturni pregled)

Mineral	Temperatura	Termalna transformacija faza	Ref.
Pirofilit	$< 450\text{ }^\circ\text{C}$	Uklanjanje površinske, vode u porama i adsorbovane vode	[9]
	$780\text{ }^\circ\text{C} < T < 1100\text{ }^\circ\text{C}$ $780\text{ }^\circ\text{C} < T < 1100\text{ }^\circ\text{C}$ $T > 1200\text{ }^\circ\text{C}$	Dehidroksilacija Formiranje amornog SiO_2 Formiranje mulitne faze i kristalizacija kristobalita iz amornog SiO_2	[179] [38] [37, 180]
Pirofilit	$< 500\text{ }^\circ\text{C}$	Dehidroksilacija	[181]
	$700\text{ }^\circ\text{C} < T < 800\text{ }^\circ\text{C}$	Maksimalni gubitak strukturalne vode	[182]
	$T = 1050\text{ }^\circ\text{C}$	Eliminacija vode	[9]
	$T = 1215\text{ }^\circ\text{C}$	Kristalizacija mulita uz nestanak dehidroksilovanog pirofilita	[183] [184]
	$T = 1325\text{ }^\circ\text{C}$ $T = 1430\text{ }^\circ\text{C}$	Kristalizacija kristobalita Mulitna i kristobalitna faza su dobro kristalizovane	[185] [181]
Kaolinit	$< 400\text{ }^\circ\text{C}$	Uklanjanje površinske, vode u porama i adsorbovane vode	[167]
	$400\text{ }^\circ\text{C} < T < 700\text{ }^\circ\text{C}$ $T = \sim 1000$ $T > 1200\text{ }^\circ\text{C}$	Dehidroksilacija Formiranje mulitne faze i amornog SiO_2 Kristalizacija kristobalita iz amornog SiO_2	
	$T < 350\text{ }^\circ\text{C}$	Uklanjanje površinske, vode u porama i adsorbovane vode	[186]
Muskovit	$475\text{ }^\circ\text{C} < T < 950\text{ }^\circ\text{C}$ $T = \sim 1050\text{ }^\circ\text{C}$	Dehidroksilacija Formiranje spinela (MgAl_2O_4) i sanidina (KAlSi_3O_8)	[187] [188]
	$T > 1300\text{ }^\circ\text{C}$	Formiranje mulitne i leucitne faze (KAlSi_2O_6)	[189]
	Pirofilit rudnik Parsovići	$600\text{ }^\circ\text{C} < T < 800\text{ }^\circ\text{C}$	Dehidroksilacija i maksimalni gubitak strukturalne vode

Tabela 19. Gubitak mase, opseg pika i maksimum pika za sve ispitivane uzorke

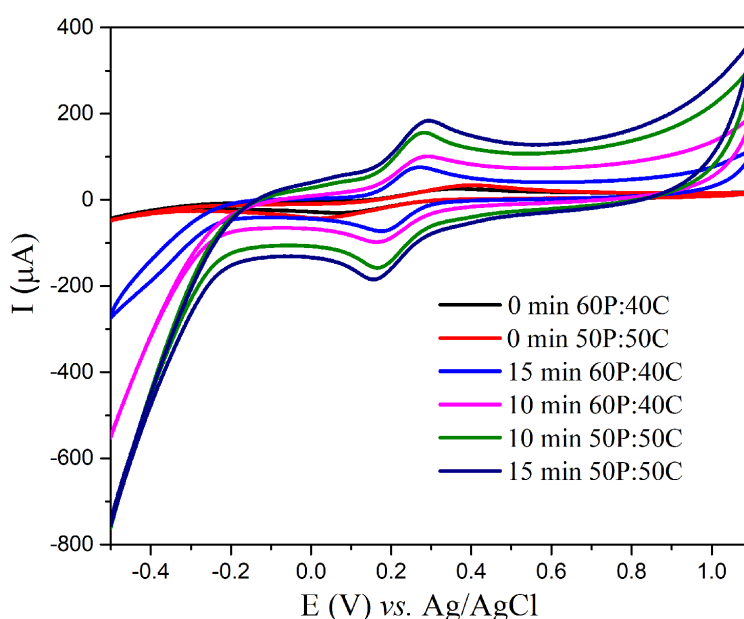
Oznaka uzorka	TG	DTA	
	Gubitak mase Δm (%)	Uži opseg pika (°C)	Maksimum pika dehidroksilacije (°C)
P-0	5,500	582-750	716
P-50	7,74	722-790	758
P1-5	10,827	715-755	739
P-600	7,347	723-774	750
P-800	1,198		
P-1200	0,817		
P1-1200	0,273		

4. 3. Elektrohemijaska karakterizacija materijala

4. 3. 1. Ciklična voltometrija

U ovom doktoratu metoda ciklične voltometrije korišćena je za ispitivanje elektrode od ugljenične paste modifikovane pirofilitom sa parafinskim uljem kao vezujućom tečnošću u 0,1 M KCl gde je kao model redoks jedinjenja korišćen kalijum ferocijanid, $K_4Fe(CN)_6$ i u 0,5 M H_2SO_4 pomoćnom elektrolitu. $K_4Fe(CN)_6$ je izabran kao standardni redoks sistem jer pokazuje odličan reverzibilan elektrohemijaski odgovor [190-192].

Na slici 34. dati su voltamogrami dobijeni u 0,1 M KCl + 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ sa elektrodom od ugljenične paste modifikovane pirofilitom sa parafinskim uljem kao vezujućom tečnošću gde je odnos ugljenika i pirofilita bio 50P:50C i 60P:40C. Takođe su dati i ciklovoltamogrami elektroda koje sadrže pirofilit i ugljenik u istom odnosu, ali je pirofilit mehanohemijaski aktiviran u vremenu od 10 i 15 minuta.



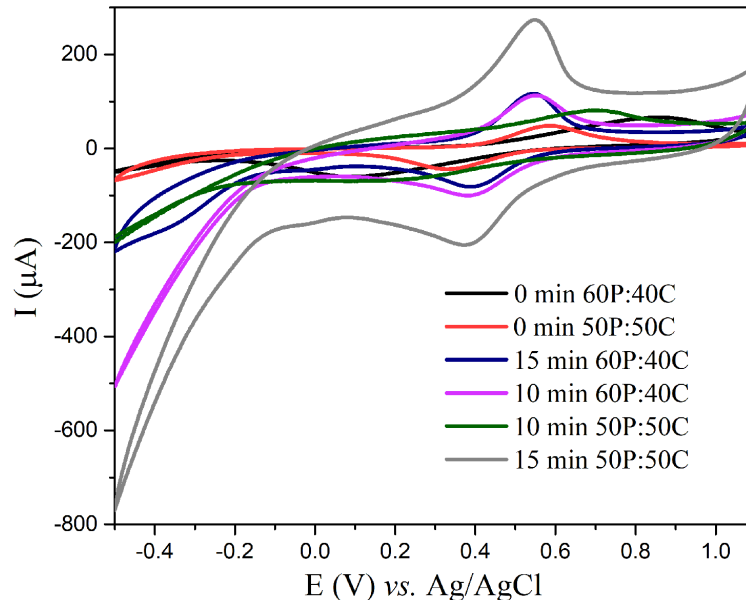
Slika 34. Ciklovoltamogrami dobijeni sa elektrodom od ugljenične paste modifikovane pirofilitom sa parafinskim uljem kao vezujućom tečnošću sa odnosom pirofilita i ugljenika 50P:50C i 60P:40C i sa sa pirofilitom mehanohemijaski aktiviranim 10 i 15 minuta i ugljenikom u istim odnosima. Elektrolit je 0,1 M KCl + 1 mM $K_4Fe(CN)_6$

Tabela 20. Vrednosti anodne struje i potencijala, katodne struje i potencijala, odnos anodne i katodne struje, razlika anodnog i katodnog potencijala i potencijal na poluvisini pika kada je merenje rađeno u 0,1 M KCl + 1 mM $K_4Fe(CN)_6$

	I_{pa} (μA)	E_{pa} (V)	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)
0 min 60P:40C	26,20	0,36	-30,63	0,06	0,85	0,30	0,21
0 min 50P:50C	34,16	0,40	-42,85	0,02	0,80	0,38	0,21
10 min 60P:40C	75,49	0,27	-72,69	0,18	1,03	0,09	0,22
15 min 60P:40C	101,07	0,29	-96,77	0,17	1,04	0,12	0,23
10 min 50P:50C	157,95	0,28	-157,30	0,17	1,01	0,11	0,23
15 min 50P:50C	184,66	0,29	-184,94	0,16	1,00	0,12	0,22

U tabeli 20. date su vrednosti anodne struje i potencijala, katodne struje i potencijala, odnos anodne i katodne struje, razlika potencijala anodnog i katodnog i potencijal na poluvisini pika izračunata iz jednačine (5) i (6) za merenja u rastvoru 0,1 M KCl + 1 mM $K_4Fe(CN)_6$.

Na slici 35. dati su voltamogrami dobijeni u 0,5 M H_2SO_4 sa elektrodom od ugljenične paste modifikovane pirofilitom gde je odnos ugljenika i pirofilita bio 50P:50C i 60P:40C. Takođe su dati i ciklovoltamogrami elektroda koje sadrže pirofilit i ugljenik u istom odnosu, ali je pirofilit mehanohemijски aktiviran u vremenu 10 i 15 minuta.



Slika 35. Ciklovoltamogrami dobijeni u 0,5 M H_2SO_4 sa elektrodom od ugljenične paste modifikovane pirofilitom gde je odnot pirofilita i ugljenika bio 50P:50C i 60P:40C i mogu se videti ciklovoltamogrami elektroda koje sadrže pirofilit i ugljenik u ovom odnosu gde je pirofilit mehanohemijски aktiviran 10 i 15 minuta

Tabela 21. Vrednosti anodne struje i potencijala, katodne struje i potencijala, odnos anodne i katodne struje, razlika potencijala anodnog i katodnog i potencijal na poluvisini pika kada je merenje rađeno u 0,5 M H_2SO_4

	I_{pa} (μA)	E_{pa} (V)	I_{pc} (μA)	E_{pc} (V)	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)
0 min 60P:40C	66,01	0,86	-60,07	0,09	1,10	0,77	0,48
0 min 50P:50C	48,23	0,59	-44,07	0,33	1,10	0,26	0,46
10 min 60P:40C	116,94	0,55	-81,58	0,39	1,42	0,16	0,47
15 min 60P:40C	113,52	0,56	-100,62	0,39	1,12	0,18	0,48
10 min 50P:50C	81,32	0,70	-67,33	0,20	1,21	0,50	0,45
15 min 50P:50C	269,10	0,54	-220,9	0,37	1,20	0,17	0,45

Kako je opisano u uvodnom delu Kalijadis i saradnici (*Kalijadis et al.*) su metodom ciklične voltometrije ispitivali elektrohemijsko ponašanje elektrode od ugljenične paste zasnovane na novosintetizovanom hidrotermalnom ugljeniku dopiranom karbonizovanim azotom i vezujućom tečnošću trikrezil fosfatom [96]. Karakterizacija je urađena pomoću ciklične voltometrije praćenjem $Fe(CN)_3^{3-/4-}$ redoks para. Najbolje ponašanje pokazala je elektroda koja sadrži 0,1 M nominalne koncentracije azota, tj. koncentraciju u rastvoru prekursora glukoze. Ova elektroda ima najmanju razliku potencijala između katodnog i anodnog maksimuma ($\Delta E_p = 210$ mV), najbolji odnos anodne i katodne struje ($I_{pa}/I_{pc} = 0,958$) što je u direktnoj korelaciji sa brzinom prenosa elektrona. Svi dobijeni voltamogrami su imali dobro definisane anodne i katodne maksimume. Ashrafi i saradnici (*Ashrafi et*

al.) su ispitivali ponašanje elektrode od ugljenične paste sa trikrezil fosfatom kao vezujućom tečnošću pomoću ciklične voltametrije [98]. Na voltamogramu se može uočiti dobro definisan anodni maksimum na potencijalu blizu $-0,8$ V u odnosu na referentnu elektrodu, i pojavljuju se dva katodna maksimuma slabijeg inteziteta na $+0,4$ V i $+0,7$ V. Ispitivanjem brzine skeniranja utvrđeno je da pri višim brzinama skeniranja, dolazi do reverzibilne reakcije u jednom koraku i da je odnos anodne i katodne struje (I_{pa}/I_{pc}) jednak 1. Đorđević i saradnici (Đorđević et al.) su uradili karakterizaciju elektrode od ugljenične paste na bazi jonskih tečnosti pomoću ciklične voltametrije [97]. Sva ispitivanja su rađena u $0,1$ M KCl + 1 mM $K_4Fe(CN)_6$. Za elektrodu koja je sadržala 19% jonske tečnosti (1-heksil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)), a koja je pokazala najbolje elektrohemijasko ponašanje, razlika potencijala između katodnog i anodnog maksimuma (ΔE_p) iznosila je $0,202$ V, dok je odnos anodne i katodne struje (I_{pa}/I_{pc}) bio blizu 1.

Elektroda je konstruisana na osnovu prethodne analize uticaja koncentracije pirofilita i ugljenika na CV signal (slika P1 u prilogu). Kao što se može videti sa slike P1. a) i b) kako se koncentracija pirofilita povećava, struja se takođe povećava, ali najbolje razdvajanje katodnog i anodnog vrha i stabilnost elektrode dobija korišćenjem masenog odnosa pirofilita i ugljenika 50P:50C i 60P:40C.

Merenja u ovom doktoratu su izvršena u opsegu potencijala od $-0,5$ V do $+1,1$ V u odnosu na Ag/AgCl elektrodu, dok je brzina polarizacije u oba slučaja iznosila 50 mV/s.

Kao što je objašnjeno u eksperimentalnom delu, kriterijumi reverzibilnosti su sledeći: $I_{pa}/I_{pc} = 1$, $E_{1/2}$ kod reverzibilnih redoks procesa sa brzom kinetikom prenosa elektrona iznosi $60/n$ mV na sobnoj temperaturi, ΔE_{pc} iznosi $57/n$ mV, a n je broj elektrona prenetih u datom redoks procesu [193-195].

Na osnovu vrednosti odnosa anodne i katodne struje (I_{pa}/I_{pc}) u $0,1$ M KCl + 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ može se zaključiti da su procesi koji se odvijaju na elektrodama reverzibilni (tabela 19.). Reverzibilnost postaje izraženija sa porastom vremena mehanohemijske aktivacije pirofilita i za elektrodu čiji je sastav 50P:50C gde je mehaničko mlevenje pirofilita bilo 15 minuta kada je odnos jedan. Takođe, vrednosti dobijene za razliku potencijala anodnog i katodnog ΔE_{pc} i potencijal na poluvisini pika $E_{1/2}$ pokazuju da su procesi koji se odigravaju na elektrodama reverzibilni (tabela 19.). Kako je najveća vrednost razlika potencijala ΔE_{pc} za elektrodu 50P:50C, ova elektroda ima najveći otpor. Vrednost razlike potencijala ΔE_{pc} za ovu elektrodu je iznosila $0,38$ V, dok je potencijal na poluvisini maksimuma iznosio $0,21$ V. U slučaju kada je merenje rađeno u $0,5$ M H_2SO_4 vrednosti koje se dobijaju za odnos I_{pa}/I_{pc} pokazuju da su procesi koji se dešavaju na elektrodama reverzibilni (tabela 20.). I u ovom slučaju sa porastom vremena mlevenja raste i reverzibilnost procesa na elektrodama. Vrednosti koje su dobijene za parametre ΔE_{pc} i $E_{1/2}$ takođe ukazuju da su procesi dobijeni na elektrodama reverzibilni. Vrednost razlike potencijala ΔE_{pc} je iznosila $0,77$ V, dok je potencijal na poluvisini maksimuma iznosio $0,48$ V za elektrodu 60P:40C.

Dobijene vrednosti parametara (tabele 20. i 21.) za elektrodu čiji je sastav 50P:50C gde je pirofilit mehanohemijaski aktiviran u vremenskom periodu od 15 minuta pokazuju da elektroda napravljena na ovaj način pokazuje najbolje elektrohemijasko ponašanje. Ova elektroda je stabilna i procesi koji se odigravaju na njoj u oba slučaja su reverzibilni. Sve ove osobine elektrode (bolja osetljivost, granica detekcije i kvantifikacije) se javljaju se kao posledica povećanja specifične površine pirofilita sa porastom vremena mehanohemijaskog tretmana i nastanku novih aktivnih mesta za adsorpciju na elektrodi. Razlika potencijala katodnog i anodnog maksimuma (peak-to peak separation) na ciklovoltamogramu je u korelaciji sa kinetikom prenosa elektrona, pa se na osnovu slika 34. i 35. može zaključiti da su elektrohemijske reakcije prenosa elektrona najbrže i najreverzibilnije kad se koristi elektroda čiji je sastav 50P:50C gde je pirofilit prošao mehanohemijaski tretman u vremenskom periodu od 15 minuta.

Ovako dobijeni rezultati ukazuju da se pirofilit može koristiti kao elektrohemijaska aktivna komponenta u sensorima za detekciju polutanata u vodi.

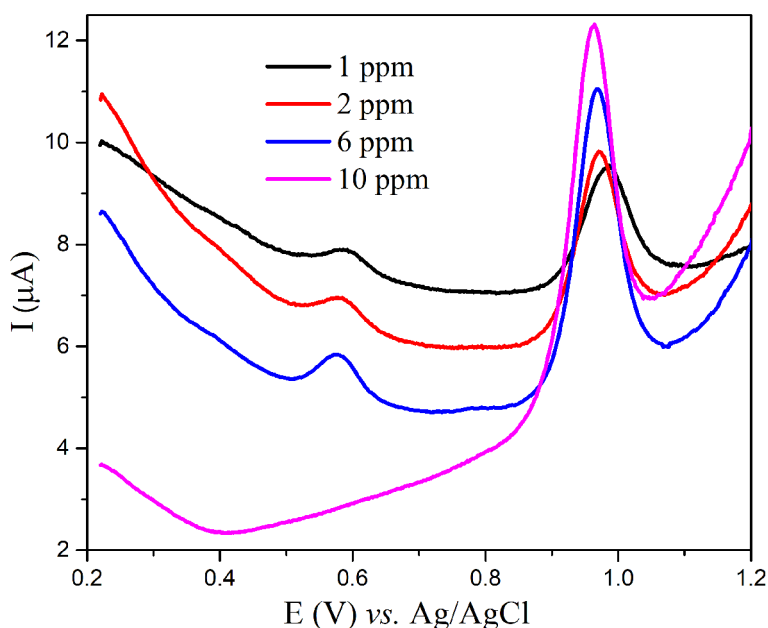
4. 3. 2. Diferencijalna pulsna „striping” voltametrija

Metoda diferencijalne pulsne „striping” voltametrije je korišćena za kvantitativno određivanje pesticida karbendazima. Na osnovu prethodnih rezultata, kao radna elektroda je izabrana elektroda čiji je sastav 50P:50C gde je pirofilit mehanohemijски aktiviran u vremenskom periodu od 15 minuta. Promene su praćene u intervalu pH od 2 do 8.

4. 3. 2. 1. Diferencijalna pulsna „striping” voltametrija na pH 4

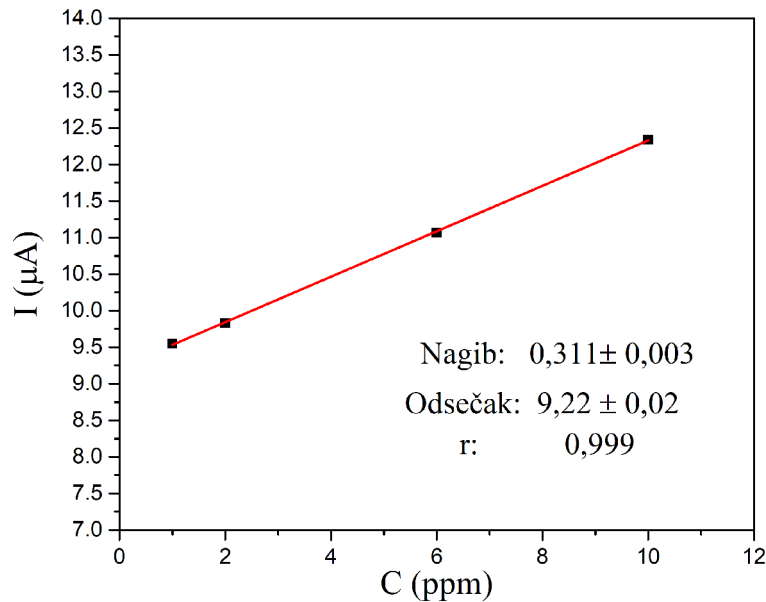
Na slici 36. dati su diferencijalni pulsni voltamogrami za određivanje karbendazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 4.

Struji maksimum se javlja na + 0,96 V i njegov intezitet raste sa porastom koncentracije. Na osnovu toga se može zaključiti da se karbendazim može detektovati elektrodom od ugljenične paste modifikovane pirofilitom sa parafinskim uljem kao vezujućom tečnošću. Sa grafika zavisnosti strujnog maksimuma koji se javlja na +0,96 V na pH 4, od koncentracije karbendazima [164] se može odrediti nepoznata koncentracija karbendazina u uzorku. U ovoj doktorskoj disertaciji pokazano je da se detekcija pesticida karbendazima može odrediti u koncentracionom opsegu od 1 ppm do 10 ppm (slika 38.) pri pH 4 u Briton-Robinsonovom puferu. U opsegu koncentracija od 1 ppm do 10 ppm moguće je raditi detekciju karbendazima sa $r = 0,999$. Koeficijent korelacije (r) predstavlja meru linearnosti fita. Vrednost ovog koeficijenta varira od -1 do +1. Što je bliže +1, to je linearnost izraženija. Izračunata vrednost limita detekcije (LOD) na



Slika 36. Diferencijalno pulsni voltamogrami za određivanje karbendazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 4

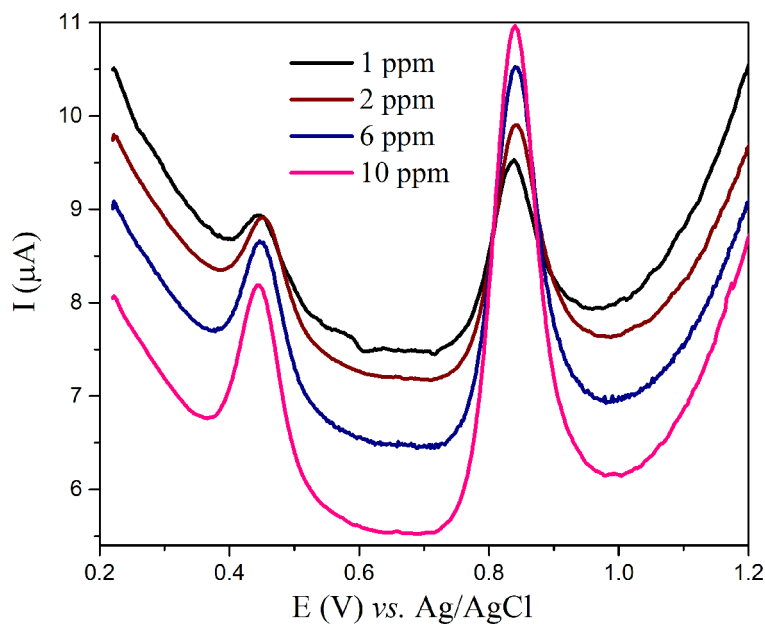
osnovu jednačine (7) iznosila je 0,3 ppm, granica kvantifikacije (LOQ) izračunata na osnovu jednačine (8) je 1,03 ppm, dok je vrednost izračunate relativne standardne devijacije (RSD) na osnovu jednačine (11) iznosila 2,3%. Dodatni pik koji se pojavljuje na +0,5 V može se pripisati metabolitima karbendazima.



Slika 37. Zavisnost struje od koncentracije karbendazima za elektrodu od ugljenične paste modifikovanu pirofilitom sa parafinskim uljem kao vezujućom tečnošću za detekciju karbedazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 4 u koncentracionom opsegu od 1 ppm do 10 ppm

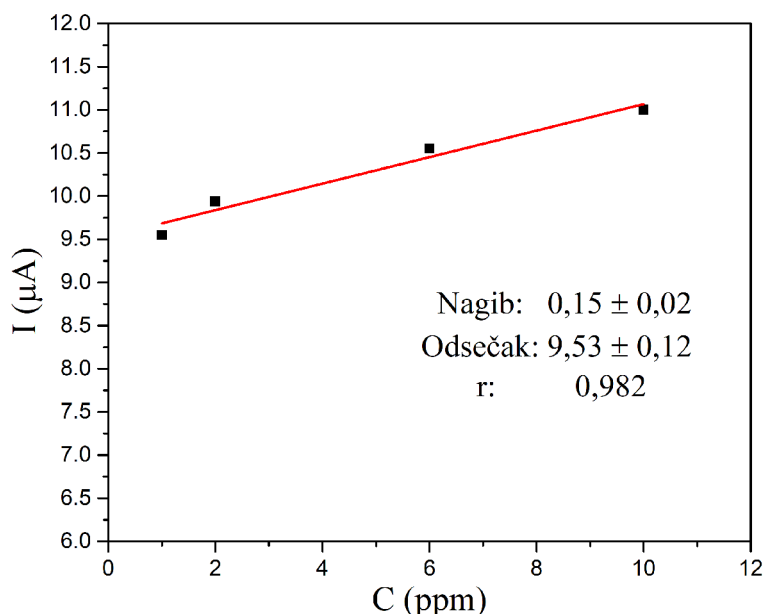
4. 3. 2. 2. Diferencijalna pulsna „striping” voltometrija na pH 6

Kod diferencijalnih pulsni voltamograma u Briton-Robinsonovom puferu na pH 6, maksimum se javlja na +0,84 V i njegov intezitet takođe raste sa porastom koncentracije (slika 38.).



Slika 38. Diferencijalno pulsni voltamogrami za određivanje karbendazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 6

Detekcija pesticida karbendazima se može raditi i na pH 6 u Briton-Robinsonovom puferu u koncentracionom opsegu od 1 ppm do 10 ppm (slika 39.) sa $r = 0.982$.

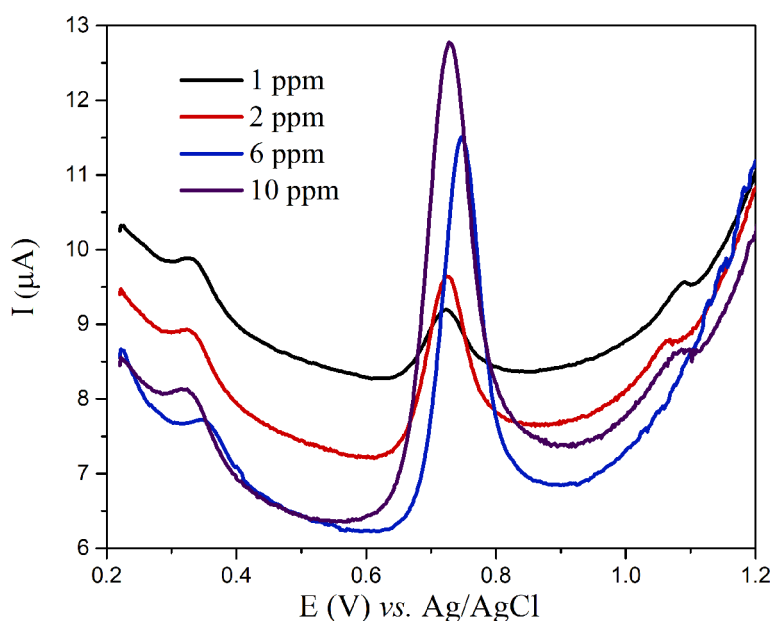


Slika 39. Zavisnost struje od koncentracije karbendazima za elektrodu od ugljenične paste modifikovanu pirofilitom sa parafinskim uljem kao vezujućom tečnošću za detekciju karbedazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 6 u koncentracionom opsegu od 1 ppm do 10 ppm

Izračunata vrednost limita detekcije (LOD) na pH 6 iznosila je 0,64 ppm, granica kvantifikacije (LOQ) 2,13 ppm, a vrednost izračunate relativne standardne devijacije (RSD) iznosila je 15,4%. Ove vrednosti su izračunate kao u prethodnom slučaju, na osnovu jednačina (7), (8) i (11).

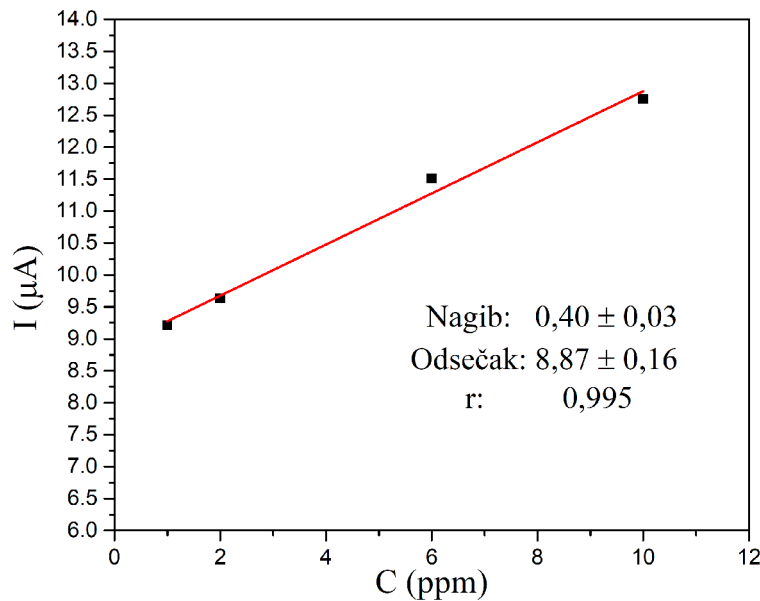
4. 3. 2. 3. Diferencijalna pulsna „striping” voltimetrija na pH 8

Rađeno je i merenje diferencijalne pulsne „striping” voltetrije u Briton-Robinsonovom puferu na pH 8 (slika 40.). U slučaju ove pH vrednosti, strujnog maksimum se javlja na +0,73 V i njegov intezitet takođe raste sa porastom koncentracije.



Slika 40. Diferencijalno pulsni voltamogram za određivanje karbendazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 8

I u ovom slučaju, detekcija pesticida karbendazima rađena je pH 8 u Briton-Robinsonovom puferu u koncentracionom opsegu od 1 ppm do 10 ppm (slika 41.) sa $r = 0,995$.

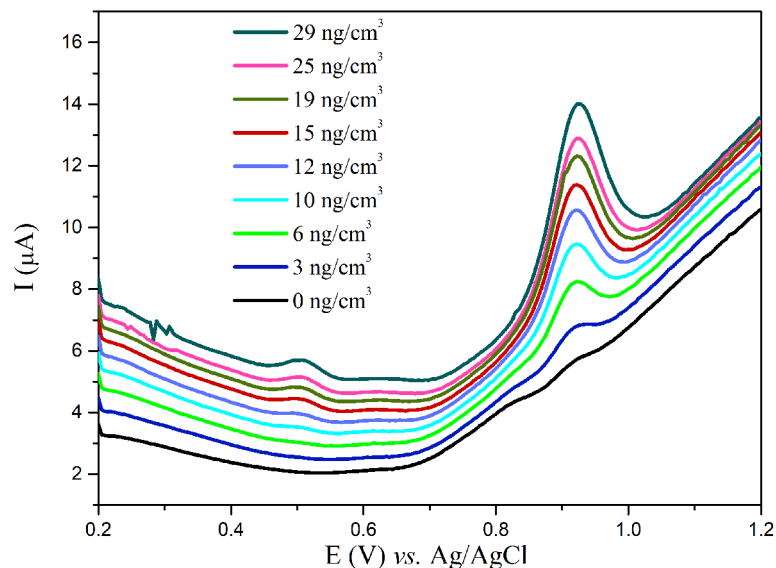


Slika 41. Zavisnost struje od koncentracije karbendazima za elektrodu od ugljenične paste modifikovanu pirofilitom sa parafinskim uljem kao vezujućom tečnošću za detekciju karbedazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 8 u koncentracionom opsegu od 1 ppm do 10 ppm

Limit detekcije računat prema jednačini (7) iznosio je 0,21 ppm, granica kvantifikacije (LOQ) izračunata prema jednačini (8) iznosila je 0,71 ppm, dok je izračunata relativna standardna devijacija izračunata prema jednačini (11) bila 19,6%. Maksimum relativno niskog intenziteta koji se javlja na +0,58 V na pH 4, na +0,45 V na pH 6 i na +0,34 V na pH 8 može se pripisati reakciji izdvajanja vodonika. Maksimumi na +0,96 V na pH 4, na +0,84 V na pH 6 i na +0,73 V na pH 8 odgovaraju maksimumu koji se može pripisati oksidaciji karbendazima. Ovaj maksimum je stabilan i linearan prema maksimumu koji odgovara struji i moguće je meriti različite opsege koncentracije u širokom rasponu potencijala. Na osnovu dobijenih rezultata, pokazano je da je da je najbolji dogovor elektrode na pH 4.

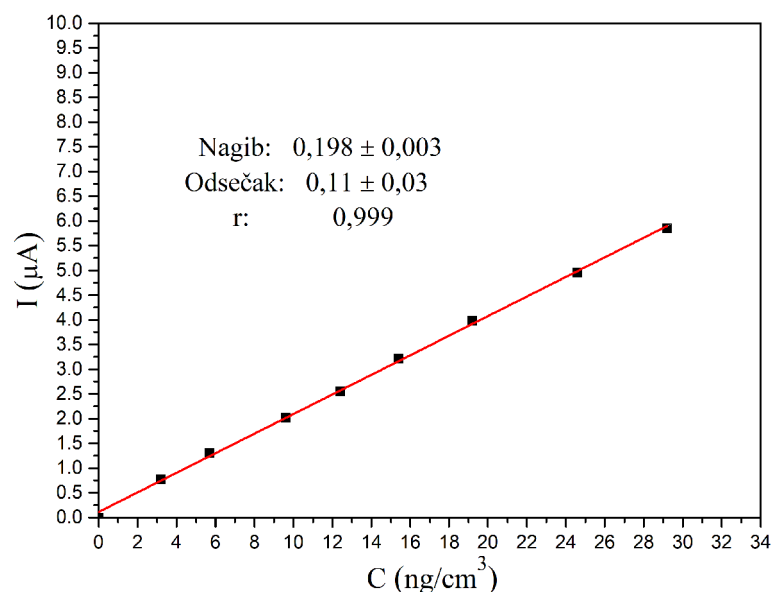
4. 3. 2. 4. Diferencijalna pulsna „striping” voltometrija na pH 4 za elektrodu od ugljenične paste modifikovanu pirofilitom sa trikrezil fosfatom

Na slici 42. dati su diferencijni pulsni voltamogrami za detekciju karbendazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 4, gde je kao radna elektroda korišćena elektroda od ugljenične paste modifikovane pirofilitom sa trikrezil fosfatom kao vezujućom tečnošću. Odnos ugljenika i pirofilita je bio 50P:50C, a pirofilit je mehanički aktiviran u trajanju od 15 minuta u avanu sa tučkom. Maksimum se javlja na +0,9 V i njegov intezitet takođe raste sa porastom koncentracije.



Slika 42. Diferencijalno pulsni voltamogrami za elektrodu sa trikrezil fosfatom kao vezujućom tečnošću za detekciju karbendazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 4

Detekcija pesticida karbendazima se može vršiti u koncentracionom opsegu od 3,2 ng/cm³ do 29,3 ng/cm³ (slika 43.) sa $r = 0,999$ [155].



Slika 43. Zavisnost struje od koncentracije karbendazima za elektrodu od ugljenične paste modifikovanu pirofilitom sa trikrezil fosfatom za detekciju karbedazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 4 u koncentracionom opsegu od 3,2 ng/cm³ do 29,3 ng/cm³

Limit detekcije računat prema jednačini (7) iznosio je 1,9 ng/cm³, dok je izračunata relativna standardna devijacija bila 2,3%. Maksimum na +0,9 V potiče od oksidacije karbendazima, dok dodatni maksimum na +0,5 V koji raste sa povećanjem koncentracije potiče od metabolita karbendazima. U tabeli 22. mogu se videti granice detekcije karbedazima za različite vrste elektroda. Na osnovu tabele 22. može se zaključiti da su granice detekcije za detekciju karbendazima dobijenih u ovoj disertaciji jako niske. Najbolje vrednosti se dobijaju na pH 4 gde je granica detekcije iznosila 0,3 ppm, dok je RSD bila 2,3%. Rezultati pokazuju da senzor konstruisan na ovaj način, ugljenična pasta modifikovana pirofilitom gde je kao vezujuća tečnost korišćeno parafinsko ulje, u Briton-Robinsonovom puferu pokazuje odličnu osetljivost i nisku granicu detekcije u opsegu od 1 ppm do 10 ppm. Kalijadis i saradnici (*Kalijadis et al.*) su koristili metodu diferencijalne pulsne „striping” voltometrije za kvalitativnu i kvantitativnu

detekciju karbendazima gde je kao radna elektroda korišćena elektroda od ugljenične paste dopirana azotom, dok se kao vezujuća tečnost koristio trikrezil fosfat [96]. Uticaj pH vrednosti rastvora u kome se vrši merenje, ispitivan je u Briton-Robinsonovom puferu u pH opsegu od 2 do 8. Položaj maksimuma koji potiče od oksidacije karbendazima i njegov intenzitet menja se sa promenom pH. Pokazano je da je na pH 3 ovaj maksimum $+0,98 \text{ V}$. Izračunate vrednosti za granicu detekcije i granicu kvantifikacije iznosile su $1,24 \text{ ng/cm}^3$ i $4,04 \text{ ng/cm}^3$, dok je relativna standardna devijacija iznosila 2,9 %. Ashrafi i saradnici (*Ashrafi et al.*) su ispitivali elektrodu od ugljenične paste sa trikrezil fosfatom kao vezujućom tečnošću za detekciju karbendazima [98]. Strujni maksimum oksidacije karbendazima bio je najintezivniji na pH 4. Takođe je ispitivan i uticaj prisustva 2-hidroksipropil- β -ciklodekstrina na elektrohemijasko ponašanje karbendazima. Detekcija je praćena metodom diferencijalne pulsne adsorptivne „striping” voltametrije. Utvrđeno je da se analitičke performanse elektrode od ugljenične paste sa trikrezil fosfatom mogu skoro dva puta poboljšati dodatkom modifikatora-2-hidroksipropil- β -ciklodekstrina. Ovako razvijena metoda pokazala je linearnost u koncentracionom opsegu od $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ do $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ sa $r = 0,995$ i granicom detekcije od $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$. Franca i saradnici (*França et al.*) ispitivali su dijamantsku elektrodu za detekciju karbendazima [99]. Uticaj pH ispitivan je u 0,1 mol/L Briton-Robinsonovom puferu na pH u opsegu od 2 do 8. Maksimalni intezitet maksimuma oksidacije karbendazima dobija se na pH 2. Izračunata granica detekcije iznosila je $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ ($22,0 \text{ } \mu\text{g/L}$), dok je granica kvantifikacije iznosila $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ ($75,0 \text{ } \mu\text{g/L}$). Đorđević i saradnici (*Đorđević et al.*) su koristili elektrodu od ugljenične paste na bazi jonskih tečnosti [97]. Elektroda koja je sadržala 19 % jonske tečnosti (1-heksil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)) korišćena je za detekciju pesticida karbendazima pomoću diferencijalne pulsne adsorpcione voltametrije. Uticaj pH na položaj oksidacionog maksimuma karbendazima ispitivan je u Briton-Robinsonovom puferu u opsegu od 2 do 8 sa 30 mg/L karbendazima. Najintezivniji maksimum je dobijen kada je pH bio 5. Granica detekcije je iznosila $1,7 \text{ } \mu\text{g/L}$, a granica kvantifikacije $5,7 \text{ } \mu\text{g/L}$. Guo i saradnici (*Guo et al.*) koristili su ciklodekstrin-grafen hibridne nanoploče kao materijal za elektrohemijasku detekciju karbendazima [100]. Uticaj pH ispitivan je u opsegu od 5 do 10 u 0,1 M fosfatnom puferu. Na pH 7, maksimum oksidacije karbendazima je bio najintezivniji, pa su merenja vršena na ovoj vrednosti pH. Diferencijalna pulsna voltametrija korišćena je za detekciju karbendazima. Granica detekcije iznosila je $2,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$, a relativna standardna devijacija 4,67%.

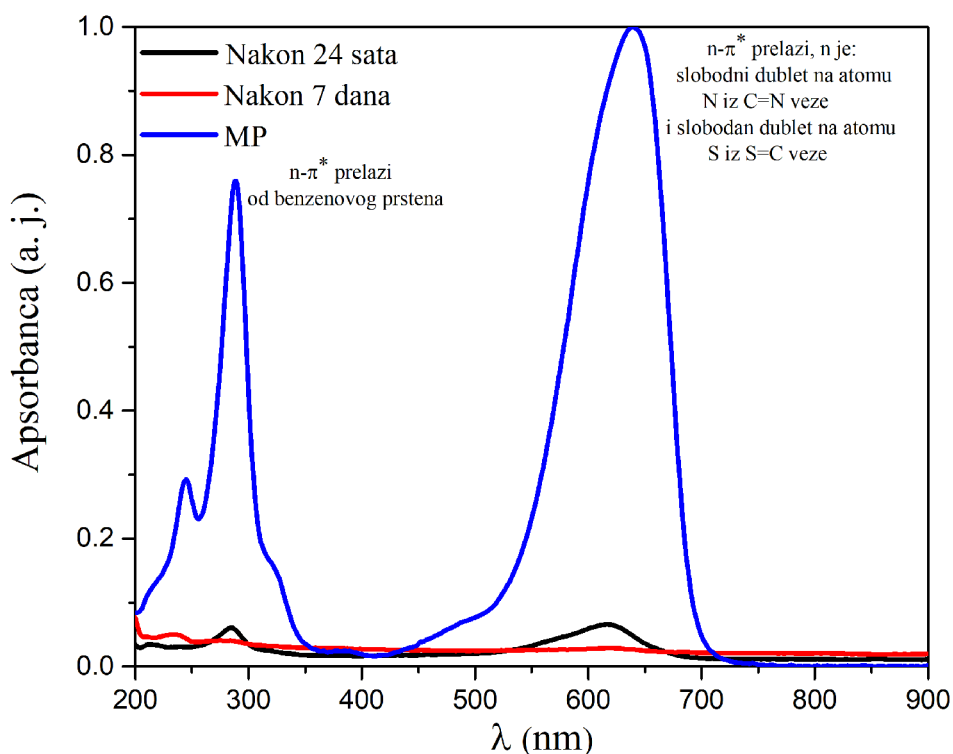
Elektrode konstruisane u ovoj doktorskoj disertaciji pokazale su jako dobre granice detekcije. Elektroda čiji je sastav 50P:50C gde je pirofilit mehanohemijaski aktiviran u vremenskom periodu od 15 minuta i gde se kao vezujuća tečnost koristilo parafinsko ulje ima granicu detekcije 0,30 ppm ($2,28 \text{ mg/m}^3$) na pH 4, 0,69 ppm ($5,48 \text{ mg/m}^3$) na pH 6 i 0,21 ppm ($1,66 \text{ mg/m}^3$) na pH 8, dok elektroda čiji je sastav bio 50P:50C, a pirofilit je mehanički aktiviran u trajanju od 15 minuta u avanu i sa tučkom i kao vezujuća tečnost se koristio trikrezil-fosfat ima granicu detekcije na pH 4 $1,9 \text{ ng/cm}^3$. Ovako dobijene vrednosti za granicu detekcije pokazuju da tako konstruisane elektrode imaju značajno bolje granice detekcije u odnosu na dosad korišćene elektrode.

Tabela 22. Granice detekcije karbendazima za različite vrste elektroda

Radna elektroda	Osetljivost	Referenca
Dijamantska elektroda	$1,2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ($22,0 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$)	[99]
Elektroda od ugljenične paste koja sadrži trikresilfosfat	$3,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	[98]
Elektroda od staklastog ugljenika modifikovana grafenom i amberlit XAD 2 smolom	$3,14 \cdot 10^{-9} \text{ M}$	[102]
Natrijum montmorilonit glina	Granica detekcije do mikromolekularnih nivoa	[103]
Elektroda od ugljenične paste koja sadrži trikresilfosfat	$1,7 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$	[97]
Karboksilna grupa funkcionalizovana poli(3,4-etilendioksitiofen) mimička elektroda	3,5 nM	[101]
Ciklodekstrin-grafen hibridne nanoploče	2 nM ($2,0 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$)	[100]
Elektroda od ugljenične paste koja sadrži trikrezil fosfat	$1,24 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^3}$	[96]
Elektroda od ugljenične paste modifikovana pirofilitom koja sadrži trikrezil fosfat	$1,9 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^3}$	[155]
Višeslojne ugljenične nanocevi	10,5 ppb ($5,49 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$)	[95]
Elektroda od ugljenične paste modifikovana pirofilitom na pH 4	0,30 ppm ($2,28 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$)	Rezultati prikazani u disertaciji
Elektroda od ugljenične paste modifikovana pirofilitom na pH 6	0,69 ppm ($5,48 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$)	Rezultati prikazani u disertaciji
Elektroda od ugljenične paste modifikovana pirofilitom na pH 8	0,21 ppm ($1,66 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$)	Rezultati prikazani u disertaciji

4. 4. Apsorpcija metilen plavog na pirofilitu

Sve veća količina boja u otpadnim vodama podstakla je potragu za efikasnijim apsorcentima niskih cena. Kao što je objašnjeno u uvodnom delu velika specifična površina glina kao i specifične hemijske vrste koje se nalaze na površini, netoksičnost i visok potencijal za razmenu jona čine ih specifičnim apsorcentima za uklanjanje različitih vrsta boja iz vode i otpadnih voda kao potencijalne alternative aktivnom uglju. Na slici 44. dat je UV/VIS spektar metilenskog plavog pre i posle dodavanja pirofilita. Apsorbanca je praćena nakon 24 sata i nakon 7 dana. Ovaj jednostavan eksperiment pokazuje apsorpcionu sposobnost pirofilita.



Slika 44. UV/VIS spektar metilenskog plavo pre i nakon primene pirofilita

UV/VIS spektar metilensko plavog ima dva karakteristična apsorpciona maksimuma, a izraženiji je 665 nm. Na osnovu jednačine (4) nakon 24 sata 94% metilenskog plavog je apsorbovano u pirofilitu, a nakon 7 dana čak 98% MP je apsorbovano. Na osnovu dobijenih rezultata, zaključuje se da pirofilit može da se koristi kao apsorbens boja iz vodenih rastvora.

5. Zaključak

Mehanohemijški i termički modifikovan pirofilit korišćen je za konstrukciju membrana i elektrohemijških senzora. Mehanohemijška modifikacija urađena je u mlinu sa kuglama. Vreme mehanohemijške modifikacije je bilo od 0-120 minuta, dok je odnos mase kugli prema masi uzorka bio 10:1. Termička modifikacija je rađena na 600 °C, 800 °C i 1200 °C u trajanju od 2 sata. Pre termičkog tretmana pirofilit je presovan pod pritiskom od 50 MPa.

Izvršena je mikrostrukturna i morfološka karakterizacija materijala rendgenostrukturnom analizom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom, infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom, a praćena je i raspodela veličine čestica metodom laserske difrakcije. Termičke osobine materijala ispitivane su diferencijalnom termijskom analizom, dok je odgovor senzora dobijen cikličnom voltametrijom i diferencijalnom pulsnom „striping” voltametrijom. Apsorpcija boja praćena je UV/VIS spektroskopijom.

Na osnovu rendgenostrukturne analize, zaključeno je da mehanohemijška modifikacija dovodi do promene u kristalnoj strukturi pirofilita, kao i da nakon 30 minuta mlevenja dolazi do skoro potpunog narušavanja kristalne strukture. Povećanje temperature takođe dovodi do smanjenja intenziteta karakterističnih refleksija koje potiču od kvarca i pirofilita na 600 °C i 800 °C, dok na 1200 °C one potpuno nestaju, ali se pojavljuje refleksija karakteristična za mulit. Morfološke karakteristike materijala ispitivane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Pokazano je da čestice menjaju svoju morfologiju iz lamelne u čestice koje nemaju karakterističan oblik već nakon 5 minuta mlevenja. Uočeno je da je sa porastom vremena mlevenja, proces aglomeracije sve izraženiji i da nastaju kvazisferni agregati. Pokazano je da termički tretman dovodi do stvaranja makroporozne strukture. Na 600 °C dešava se proces kalcinacije, dok se na 1200 °C stvara mezoporozna struktura koja nastaje kao posledica oslobađanja OH grupa.

Metoda laserske difrakcije je pokazala da se sa smanjenjem veličine čestica, povećava geometrijska specifična površina praha. Proces aglomeracije je izraženiji sa smanjenjem veličine čestica i povećanja vremena mlevenja, pa posle 20 minuta mlevenja, dolazi do drastičnog smanjenja specifične površine. S obzirom da mehaničko mlevenje izaziva amorfizaciju mekih faza rude pirofilita dalji uvid u strukturu materijala dala je infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom. Pokazano je da nakon 15 minuta mlevenja dolazi do urušavanja tetraedarske strukture (SiO_4 ploče), dok posle 60 minuta mlevenja dolazi do promena i kod oktaedarske ($\text{AlO}_4(\text{OH})_2$) ploče. Termički tretman na 600 °C, 800 °C i 1200 °C dovodi do smanjenja intenziteta traka u FTIR spektru što je posledica dehidroksilacije pirofilita. Ova promena počinje na 600 °C. Na 1200 °C dolazi do urušavanja tetraedarske strukture, što se može videti na osnovu nestanka trake na 1120 cm^{-1} . Takođe, pojavljuju se i nove trake u spektru kao posledica strukturne reorganizacije koja nastaje prilikom prelaska pirofilita u dehidroksilovani pirofilit.

Ukupan gubitak mase koji je određen je na osnovu termogravimetrijske analize kreće se od 5% do 12% i potiče od procesa dehidroksilacije kako pirofilita tako i ostalih mekih faza i zavisnosti od vremena mlevenja. Mehanohemijški tretman dovodi do povećanja specifične površine i količine vezane vode, pa gubitak mase počinje na nižim temperaturama. Na osnovu DTA krivih, zaključeno je da kada je vreme mlevenja kratko, zbog povećanja specifične površine, smanjuje se temperatura dehidroksilacije. Kada je vreme mlevenja dugo, specifična površina se smanjuje, broj aglomerata se povećava i dehidroksilacija je otežana.

Mehanohemijški aktivirani pirofilit je iskorišćen za formiranje modifikovane elektrode od ugljenične paste. Ova elektroda je deo senzora za detekciju pesticida. Elektrohemijške osobine dobijene elektrode ispitivane su cikličnom voltametrijom i diferencijalnom pulsnom „striping” voltametrijom. Rezultati ciklične voltametrije pokazuju da elektroda koja je konstruisana od ugljenične paste modifikovane pirofilitom koji je mleven 15 minuta (odnos ugljenika i pirofilita 50:50) može da se koristiti u širokom opsegu potencijala. Takođe je pokazano da su reakcije na elektrodi brze i reverzibilne i da je elektroda stabilna. Diferencijalna pulsna „striping” voltametrija je pokazala da se ova elektroda može koristiti za kvalitativnu i kvantitativnu detekciju fungicida karbendazima. Najbolji rezultati su

dobijeni na pH 4, gde je granica detekcije bila 0,3 ppm, granica kvantifikacije 1,03 ppm, a relativna standardna devijacija 2,3%.

Početna ispitivanja potencijalne primene pirofilita za konstrukciju keramičkih membrana su pokazala da se makroporozna struktura pirofilita javlja nakon termičke obrade na 1200 °C i mehanohemijske aktivacije od 5 minuta.

Rezultati pokazuju da je pirofilit dobar apsorvent boja u laboratorijskim uslovima. Rezultati UV/VIS spektrometrije ukazuju da pirofilit dobro apsorbuje metilensko plavo, nakon 24 sata pirofilit apsorbuje 94% boje iz vodenog rastvora.

6. Literatura

1. S. Guggenheim, R. T. Martin, Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *Clays and Clay Minerals* 43(2) (1995), 255–256.
2. F. Bergaya, G. Lagaly, Chapter 1- General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in: F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly (Ed.) *Handbook of Clay Science*, Elsevier, (2013), 1-19.
3. S. Mukherjee, Chapter 1- Definitions and a Brief Overview, in: S. Mukherjee (Ed.) *The Science of Clay*, Springer, (2013), 3–22.
4. D. M. Moore, R.C. Reynolds Jr., *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, (1997).
5. C. E. Weaver, *Clays, Muds, and Shales*, 1st edition, Elsevier, Amsterdam, 1989.
6. F. Annabi- Bergaya, , M. I. Cruz, L. Gatinéau, J. J. Fripiat, Adsorption of alcohols by smectites. I. Distinction between internal and external surfaces, *Clay Minerals* 14(4) (1979), 249–258.
7. D. G. Schulze, Chapter 1- An Introduction to Soil Mineralogy, in: J. B. Dixon, D. G. Schulze (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Soil Science Society of America, (2002), 1-35.
8. X. Qin, J. Zhao, J. Wang, M. He, Atomic Structure, Electronic and Mechanical Properties of Pyrophyllite under Pressure: A First-Principles Study, *Minerals* 10(9) (2020), 778.
9. R. Wardle, G. W. Brindley, The crystal structures of pyrophyllite, 1Tc, and of its dehydroxylate, *American Mineralogist* 57 (1972), 732-750.
10. J. Rayner, G. Brown, Structure of pyrophyllite, *Clays and Clay Minerals* 25 (1966), 73–84.
11. R. Giese, Hydroxyl orientation in pyrophyllite, *Nature Physical Science* 241 (1973), 151.
12. S. V. Churakov, Ab Initio Study of Sorption on Pyrophyllite: Structure and Acidity of the Edge Sites, *The Journal of Physical Chemistry B* 110(9) (2006), 4135–4146.
13. V. A. Drits, S. Guggenheim, B. B. Zviagina, T. Kogure, Structures of the 2:1 Layers of Pyrophyllite and Talc, *Clays and Clay Minerals* 60(6) (2012), 574–587.
14. J.R. Smyth, D.V. Bish, *Crystal Structures and Cation Sites of the Rock-Forming Minerals*, Allen and Unwin, (1988), 187.
15. J. B. Dixon, D. G. Schulze, L. W. Zelazny, P. J. Thomas, C. L. Lawrence, Chapter 13- Pyrophyllite-Talc Minerals, in: J. B. Dixon, D. G. Schulze (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Soil Science Society of America, (2002), 415-430.
16. W.F. Bleam, Electrostatic potential at the basal (001) surface of talc and pyrophyllite as related to tetrahedral sheet distortions, *Clays and Clay Minerals* 38(5) (1990), 522–526.
17. C. T. Johnston, E. Tombácz, Chapter 2- Surface chemistry of soil minerals, in: J. B. Dixon, D. G. Schulze (Ed.) *Soil Mineralogy with Environmental Applications*, Soil Science Society of America, (2002), 37–68.
18. B. W. Evans, S. Guggenheim. Chapter 8- Talc, pyrophyllite, and related minerals, in: S. W. Bailey (Ed.) *Hydrous phyllosilicates*, Mineralogical Society of America, (1988.), 225–294.
19. H. Sayılkan, S. Erdemoğlu, Ş. Şener, F. Sayılkan, M. Akarsu, M. Erdemoğlu, Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 275(2) (2004), 530–538.
20. Y.- H. Shen, Removal of phenol from water by adsorption–flocculation using organobentonite, *Water Research*, 36(5) (2002), 1107-1114.
21. S. Mohammadnejad, J. L. Provis, J. S. J. van Deventer, Effects of grinding on the pre-grinding behaviour of pyrophyllite, *Hydrometallurgy*, 146 (2014), 154–163.
22. J.L. Pérez-Rodríguez, L. Madrid Sánchez del Villar, P.J. Sánchez-Soto, Effects of dry grinding on pyrophyllite, *Clay Minerals* 23 (1988), 399–410.

23. J. Temuujin, K. Okada, T.S. Jadambaa, K.J.D. MacKenzie, J. Amarsanaa, Effect of grinding on the leaching behaviour of pyrophyllite, *Journal of the European Ceramic Society* 23(8) (2003), 1277–1282.
24. J. L. Pérez-Rodríguez, A. Wiewiora, V. Ramirez-Valle, A. Durán, L. A. Pérez-Maqueda, Preparation of nano-pyrophyllite: Comparative study of sonication and grinding, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68(5-6) (2007), 1225–1229.
25. K. Sugiyama, J.M. Filio, F. Saito, Y. Waseda, Structural change of kaolinite and pyrophyllite induced by dry grinding, *Mineralogical Journal* 17(1) (1994), 28–41.
26. P. J. Sánchez-Soto, A. Justo, J. L. Pérez-Rodríguez, Grinding effect on kaolinite-pyrophyllite-illite natural mixtures and its influence on mullite formation, *Journal of Materials Science* 29(5) (1994), 1276–1283.
27. P. J. Sánchez-Soto, J. L. Pérez-Rodríguez, I. Sobrados, J. Sanz, Influence of grinding in pyrophyllite-mullite thermal transformation assessed by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR Spectroscopies, *Chemistry of Materials* 9(3) (1997), 677–684.
28. P. J. Sánchez-Soto, M. d. C. Jiménez de Haro, L. A. Pérez-Maqueda, I. Varona, J. L. Pérez Rodríguez, Effects of dry grinding on the structural changes of kaolinite powders, *Journal of American Ceramic Society* 83(7) (2000), 1649–1657.
29. J. Zhang, Y. Zhou, M. Jiang, J. Li, J. Sheng, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on pyrophyllite, *Journal of Molecular Liquids* 209, (2015), 267–271.
30. H. Heller, R. Keren, Anionic polyacrylamide polymer adsorption by pyrophyllite and montmorillonite, *Clays and Clay Minerals* 51(3) (2003), 334–339.
31. A. Goswami, M. K. Purkait, Kinetic and Equilibrium Study for the Fluoride Adsorption using Pyrophyllite, *Separation Science and Technology* 46(11) (2011), 1797–1807.
32. S. Saxena, M. Prasad, S. S. Amritphale, N. Chandra, Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface, *Separation and Purification Technology* 24(1-2) (2001), 263–270.
33. A. Gücek, S. Şener, S. Bilgen, M. A. Mazmançı, Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science* 286(1) (2005), 53–60.
34. R. Keren, D. L. Sparks, Effect of pH and Ionic Strength on Boron Adsorption by Pyrophyllite, *Soil Science Society of America Journal* 58(4) (1994), 1095–1100.
35. M. Erdemoğlu, S. Erdemoğlu, F. Sayılkan, M. Akarsu, Ş. Şener, H.S Ayılkan, Organofunctional modified pyrophyllite: preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property, *Applied Clay Science* 27(1-2) (2004), 41–52.
36. T. K. Mukhopadhyay, S. Ghatak, H. S. Maiti, Pyrophyllite as raw material for ceramic applications in the perspective of its pyro-chemical properties, *Ceramics International* 36(3) (2010), 909–916.
37. G. Li, J. Zeng, J. Luo, M. Liu, T. Jiang, G. Qiu, Thermal transformation of pyrophyllite and alkali dissolution behavior of silicon, *Applied Clay Science* 99 (2014), 282–288.
38. J. J. Fitzgerald, A. I. Hamza, S. F. Dec, C. E. Bronnimann, Solid-State ^{27}Al and ^{29}Si NMR and ^1H CRAMPS Studies of the Thermal Transformations of the 2:1 Phyllosilicate Pyrophyllite, *The Journal of Physical Chemistry* 100(43) (1996), 17351–17360
39. P. J. Sánchez-Soto, J. L. Pérez-Rodríguez, Thermal analysis of pyrophyllite transformations, *Thermochimica Acta* 138(2) (1989), 267–276.
40. M. Erdemoğlu, M. Birinci, T. Uysal, Thermal Behavior of Pyrophyllite Ore during Calcination for Thermal Activation for Aluminum Extraction by Acid Leaching, *Clays and Clay Minerals* 68 (2020), 89-99.
41. S. A. Ozkan, B. Uslu, H.Y. Aboul-Enein, Analysis of pharmaceuticals and biological fluids using modern electroanalytical techniques, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 33(3) (2003), 155–181.
42. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2nd edition, Marcel Dekker: New York, (1996).

43. A. A. Ensafi, E. Khoddami, B. Rezaei, H. Karimi-Maleh, p-Aminophenol–multiwall carbon nanotubes–TiO₂ electrode as a sensor for simultaneous determination of penicillamine and uric acid, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 81(1) (2010), 42–49.
44. J. Liu, C. Guo, C. M. Li, Y. Li, Q. Chi, X. Huang, L. Liao, T. Yu, Carbon-decorated ZnO nanowire array: A novel platform for direct electrochemistry of enzymes and biosensing applications, *Electrochemistry Communications* 11(1) (2009), 202–205.
45. V. Guzsvány, Z. Papp, J. Zbiljić, O. Vajdle, M. Rodić, Bismuth Modified Carbon-Based Electrodes for the Determination of Selected Neonicotinoid Insecticides, *Molecules* 16(6) (2011), 4451–4466.
46. D. Preda, I. G. David, D. E. Popa, M. Buleandra, G. L. Radu, Recent Trends in the Development of Carbon-Based Electrodes Modified with Molecularly Imprinted Polymers for Antibiotic Electroanalysis. *Chemosensors* 10(7) (2022), 243.
47. B. Uslu, S. Ozkan, Electroanalytical Application of Carbon Based Electrodes to the Pharmaceuticals, *Analytical Letters* 40(5) (2007), 817–853.
48. M. R. Smyth, J. G. Vos, *Analytical Voltammetry*, 1st edition, Elsevier Science: New York, (1992).
49. K. Kalcher, J. M. Kauffmann, J. Wang, I. Švancara, K. Vytras, C. Neuhold, Z. Yang, Sensor based on carbon paste in electrochemical analysis: A review with particular emphasis on the period 1990–1993, *Electroanalysis* 7(1) (1995), 5–22.
50. K. Kalcher, I. Švancara, R. Metelka, K. Vytras, A. Walcarius, Heterogeneous carbon electrochemical sensors, in: C. A. Grimes, E. C. Dickey, M. V. Pishko (Ed.) *Encyclopedia of Sensors*, American Scientific Publishers, (2006), 283–429.
51. I. Švancara, K. Vytras, J. Barek, J. Zima, Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 31(4) (2001), 311–345.
52. K. Vytras I. Švancara, R. Metelka, Carbon paste electrodes in electroanalytical chemistry, *Journal of the Serbian Chemical Society* 74(10) (2009), 1021–1033.
53. S. Tajik, H. Beitollahi, F. G. Nejad, M. Safaei, K. Zhang, Q. Van Le, R. S. Varma, H. W. Jang, M. Shokouhimehr, Developments and applications of nanomaterial-based carbon paste electrodes, *RSC Advances* 10(36) (2020), 21561–21581.
54. F. Faridbod, V. K. Gupta, H. A. Zamani, Electrochemical Sensors and Biosensors, *International Journal of Electrochemistry* (2011), 1–2.
55. Y. Wang, H. Xu, J. Zhang, G. Li, Electrochemical Sensors for Clinic Analysis, *Sensors* 8(4) (2008), 2043–2081.
56. C. M. Hussain, R. Keçili, Chapter 8- Electrochemical techniques for environmental analysis, in: *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants*, Elsevier (2020), 199–222.
57. D. C. Cullen, R. S. Sethi, C. R. Lowe, Multi-analyte miniature conductance biosensor, *Analytica Chimica Acta* 231 (1990), 33–40.
58. F. Patolsky, G. Zheng, C. M. Lieber, Nanowire-Based Biosensors, *Analytical Chemistry* 78(13) (2006), 4260–4269.
59. J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, 2nd edition, Plenum Press: New York, (1989), 81.
60. N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, M. V. B. Zanoni, Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14(2) (2003), 159–173.
61. U. Guth, W. Vonau, J. Zosel, Recent developments in electrochemical sensor application and technology—a review, *Measurement Science and Technology* 20(4) (2009), 042002.
62. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd edition, John Wiley & Sons, In: Hoboken, New Jersey, 2006
63. D. W. Kimmel, G. LeBlanc, M. E. Meschievitz, D. E. Cliffel, Electrochemical Sensors and Biosensors, *Analytical Chemistry* 84(2) (2011), 685–707.
64. J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, Potentiometric Ion Sensors, *Chemical Reviews* 108(2) (2008), 329–351.

65. G. Lagaly, R. M. Barrer, K. Goulding, Clay-Organic Interactions [and Discussion], *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 311(1517) (1984), 315–332.
66. M. Stockmeyer, K. Kruse, Adsorption of Zn and Ni ions and phenol and diethylketones by bentonites of different organophilicities, *Clay Minerals* 26(3) (1991), 431-434.
67. U. Guth, S. Brosda, J. Schomburg, Applications of clay minerals in sensor techniques, *Applied Clay Science* 11(2-4) (1996), 229–236.
68. G. S. Gupta, V. A. Senapati, A. Dhawan, R. Shanker, Heteroagglomeration of zinc oxide nanoparticles with clay mineral modulates the bioavailability and toxicity of nanoparticle in *Tetrahymena pyriformis*, *Journal of Colloid and Interface Science* 495 (2017), 9–18.
69. P. K. Kalambate, Z. Rao, Dhanjai, J. Wu, Y. Shen, R. Boddula, Y. Huang, Electrochemical (bio) sensors go green, *Biosensors and Bioelectronics* 163 (2020), 112270.
70. M. Pekin, D. E. Bayraktepe, Z. Yazan, Electrochemical sensor based on a sepiolite clay nanoparticle-based electrochemical sensor for ascorbic acid detection in real-life samples, *Ionics* 23(12) (2017), 3487–3495.
71. T. Madhusudana Reddy, S. Jayarama Reddy, Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Nifedipine and Nimodipine in Pharmaceutical Formulations, Urine, and Serum Samples by Using a Clay-Modified Carbon-Paste Electrode, *Analytical Letters* 37(10) (2004), 2079–2098.
72. E. S. Goda, M. A. Gab-Allah, B. S. Singu, K. R. Yoon, Halloysite nanotubes based electrochemical sensors: A review, *Microchemical Journal* 147 (2019), 1083-1096.
73. G. K. Dedzo, S. Letaief, C. Detellier, Kaolinite–ionic liquid nanohybrid materials as electrochemical sensors for size-selective detection of anions, *Journal of Materials Chemistry* 22(48) (2012), 24981-24982.
74. M. Z. Momčilović, M. S. Randelović, M. M. Purenović, J. S. Đorđević, A. Onjia, B. Matović, Morpho-structural, adsorption and electrochemical characteristics of serpentinite, *Separation and Purification Technology* 163 (2016), 72–78.
75. N. P. Shetti, D. S. Nayak, G. T. Kuchinad, R. R. Naik, Electrochemical behavior of thiosalicylic acid at γ -Fe₂O₃ nanoparticles and clay composite carbon electrode, *Electrochimica Acta* 269 (2018), 204–211.
76. N. P. Shetti, D. S. Nayak, S. J. Malode, R. M. Kulkarni, Nano molar detection of acyclovir, an antiviral drug at nanoclay modified carbon paste electrode, *Sensing and Bio-Sensing Research* 14 (2017), 39–46.
77. P. Kula, Z. Navrátilová, P. Kulová, M. Kotoucek, Sorption and determination of Hg(II) on clay modified carbon paste electrodes, *Analytica Chimica Acta* 385(1-3) (1999), 91-101.
78. N. P. Shetti, D. S. Nayak, S. J. Malode, Electrochemical behavior of azo food dye at nanoclay modified carbon electrode-a nanomolar determination, *Vacuum* 155 (2018), 524-530.
79. J. T. Zacharia, Chapter 1- Identity physical and chemical properties of pesticides, in: Margarita Stoytcheva (Ed.) *Pesticides in the Modern World: Trends in Pesticides Analysis*, InT echopen, Rijeka, (2011), 1-18.
80. Y. Abubakar, H. Tijjani, C. Egbuna, C. O. Adetunji, S. Kala, T. L. Kryeziu, K. C. Patrick-Iwuanyanwu, *Pesticides, History, and Classification. Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control* (2020), 29–42.
81. J. L. Tadeo, B. Albero, R. A. Pérez, Chapter 1- Pesticides, in: J. L. Tadeo (Ed.) *Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples*, CRC Press, 1-35.
82. G. S. Gruzdyev, V. A. Zinchenko, V. A. Kalinin, R. I. Slovtsov (Ed.), *The Chemical Protection of Plants*, G. S. Gruzdyev (Ed.), 2nd edition, Mir Publishers, Moskow, 1988.
83. *Pesticides in the Modern World: Trends in Pesticides Analysis* in: Margarita Stoytcheva (Ed.), InT echopen, Rijeka, (2011).

84. M. Del Pozo, L. Hernández, C. Quintana, A selective spectrofluorimetric method for carbendazim determination in oranges involving inclusion-complex formation with cucurbit[7]uril, *Talanta* 81(4-5) (2010), 1542–1546.
85. T. A. Zari, A. M. Al-Attar, Therapeutic effects of olive leaves extract on rats treated with a sublethal concentration of carbendazim, *European Review for Medical and Pharmacological Sciences* 15(4) (2011), 413–426.
86. US Environmental Protection Agency, 2002. EEB Chemical Profile: Carbendazim, US EPA, Washington, DC.
87. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/25429>
88. S. Singh, N. Singh, V. Kumar, S. Datta, A. B. Wani, A. D. Singh, K. Singh, J. Singh, Toxicity, monitoring and biodegradation of the fungicide carbendazim, *Environmental Chemistry Letters* 14(3) (2016), 317–329.
89. T. Trtić-Petrović, J. Đorđević, N. Dujaković, K. Kumrić, T. Vasiljević, M. Laušević, Determination of selected pesticides in environmental water by employing liquid-phase microextraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397(6) (2010), 2233–2243.
90. Q. Wu, Y. Li, C. Wang, Z. Liu, X. Zang, Z. Zhou, Z. Wang, Dispersive liquid–liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography–fluorescence detection for the determination of carbendazim and thiabendazole in environmental samples, *Analytica Chimica Acta* 638(2) (2009), 139–145.
91. M. Radišić, S. Grujić, T. Vasiljević, M. Laušević, Determination of selected pesticides in fruit juices by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography– tandem mass spectrometry, *Food Chemistry* 113(2) (2009), 712–719.
92. N. Pourreza, S. Rastegarzadeh, A. Larki, Determination of fungicide carbendazim in water and soil samples using dispersive liquid-liquid microextraction and microvolume UV–vis spectrophotometry, *Talanta* 134 (2015), 24–29.
93. S. H. Zhu, H. L. Wu, B. R. Li, A. L. Xia, Q. J. Han, Y. Zhang, Y. C. Biam, R. Q. Yu, Determination of pesticides in honey using excitation–emission matrix fluorescence coupled with second-order calibration and second-order standard addition methods, *Analytica Chimica Acta* 619(2) (2008), 165–172.
94. A. D. Strickland, C. A. Batt, Detection of Carbendazim by Surface-Enhanced Raman Scattering Using Cyclodextrin Inclusion Complexes on Gold Nanorods, *Analytical Chemistry* 81(8) (2009), 2895–2903.
95. W. F. Ribeiro, T. M. G. Selva, I. C. Lopes, E. C. S. Coelho, S. G. Lemos, F. C. de Abreu, V. B. do Nascimento, M. C. U. de Araújo, Electroanalytical determination of carbendazim by square wave adsorptive stripping voltammetry with a multiwalled carbon nanotubes modified electrode, *Analytical Methods* 3(5) (2011), 1202–1206.
96. A. Kalijadis, J. Đorđević, Z. Papp, B. Jokić, V. Spasojević, B. Babić, T. Trtić Petrović, A novel paste electrode based on nitrogen-doped hydrothermal carbon for electrochemical determination of carbendazim, *Journal Serbian Chemical Society* 82(11) (2017), 1259–1272.
97. J. Đorđević, V. Maksimović, S. B. Gadžurić, T. Trtić-Petrović, Determination of Carbendazim by an Ionic Liquid-Modified Carbon Paste Electrode, *Analytical Letters* 50(7) (2016), 1075–1090.
98. A. M. Ashraf, J. Đorđević, V. Guzsvány, I. Švancara, T. Trtić-Petrović, M. Purenović, K. Vitřas, Trace determination of carbendazim fungicide using adsorptive stripping voltammetry with a carbon paste electrode containing tricresyl phosphate, *International Journal of Electrochemical Science* 7(10) (2012), 9717–9731.
99. R. F. França, H. P. M. de Oliveira, V. A. Pedrosa, L. Codognoto, Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural waters using a diamond electrode, *Diamond and Related Materials* 27–28 (2012), 54–59.

100. Y. S. Guo, S. Guo, J. Li, E. Wang, S. Dong, Cyclodextrin–graphene hybrid nanosheets as enhanced sensing platform for ultrasensitive determination of carbendazim, *Talanta* 84(1) (2011), 60–64.
101. Y. Yao, Y. Wen, L. Zhang, Z. Wang, H. Zhang, Electrochemical recognition and trace-level detection of bactericide carbendazim using carboxylic group functionalized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) mimic electrode, *Analytica Chimica Acta* 831 (2014), 38–49.
102. N. G. Khare, R. A. Dar, A. K. Srivastava, Determination of Carbendazim by Adsorptive Stripping Differential Pulse Voltammetry Employing Glassy Carbon Paste Electrode Modified with Graphene and Amberlite XAD 2 Resin. *Electroanalysis* 27(8) (2015), 1915–1924.
103. P. Manisankar, G. Selvanathan, C. Vedhi, Utilization of sodium montmorillonite clay-modified electrode for the determination of isoproturon and carbendazim in soil and water sample, *Applied Clay Science* 29(3-4) (2005), 249–257.
104. S. Mestre, A. Gozalbo, M. M. Lorente-Ayza, E. Sánchez, Low-cost ceramic membranes: a research opportunity for industrial application, *Journal of the European Ceramic Society* 39 (2019), 3392-3407.
105. M. Aissat, S. Hamouda, N. Bettahar, B. J. Abu Tarboush, A. Bahmani, Characterization and application of ceramic membranes prepared from Algerian kaolin, *Ceramica* 65(376) (2019), 554–561.
106. A. Abdullayev, M. F. Bekheet, D. A. H. Hanaor, A. Gurlo, Materials and applications for low-cost ceramic membranes, *Membranes* 9(9) (2019), 105-136.
107. A. Majouli, S. Tahiri, Y. S. Alami, H. Loukili, A. Albizane, Elaboration of new tubular ceramic membrane from local Moroccan Perlite for microfiltration process, Application to treatment of industrial wastewaters, *Ceramics International* 38(5) (2012), 4295–4303.
108. J. - H. Ha, Y. - H. Park, I. - H. Song, The preparation and pore characteristics of an alumina coating on a diatomite-kaolin composite support layer, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 122(1428) (2014), 714–718.
109. F. Raether, M. Iuga, Effect of particle shape and arrangement on thermoelastic properties of porous ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 26(13) (2006), 2653–2667.
110. Z. - Y. Deng, J. M. F. Ferreira, Y. Tanaka, Y. Isoda, Microstructure and thermal conductivity of porous ZrO₂ ceramics, *Acta Materialia* 55(11) (2007), 3663–3669.
111. Z. Hou, F. Ye, L. Liu, Q. Liu, H. Zhang, Effects of solid content on the phase assemblages, mechanical and dielectric properties of porous α -SiAlON ceramics fabricated by freeze casting, *Ceramics International* 39(2) (2013), 1075–1079.
112. U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, D. Steinlin, E. Tervoort and L. J. Gauckler, Processing of Particle-Stabilized Wet Foams Into Porous Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 90(11) (2007), 3407–3414.
113. J. - H. Ha, S. Z. Abbas Bukhari, J. Lee, I. - H. Song, Preparation and characterisation of alumina-based composite support layers, *Advances in Applied Ceramics* 115(4) (2016), 229–235.
114. P. Rao, M. Iwasa, T. Tanaka, I. Kondoh, Centrifugal casting of Al₂O₃–15 wt.% ZrO₂ ceramic composites, *Ceramics International* 29(2) (2003), 209–212.
115. C. Falamaki, J. Veysizadeh, Taguchi design of experiments approach to the manufacture of one-step alumina microfilter/membrane supports by the centrifugal casting technique, *Ceramics International* 34(7) (2008), 1653–1659.
116. X. - Y. Gong, Z. - H. Huang, H. Zhang, W. - L. Liu, X. - H. Ma, Z. - L. Xu, C. Y. Tang, Novel high-flux positively charged composite membrane incorporating titanium-based MOFs for heavy metal removal, *Chemical Engineering Journal* 398 (2020), 125706.
117. H. Zhang, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, Fabrication and Characterization of Silica/Titania Nanotubes Composite Membrane with Photocatalytic Capability, *Environmental Science & Technology* 40(19) (2006), 6104–6109.

118. E. A. Nazarova, D. S. Alimova, V. I. Mikhaylov, E. F. Krivoshapkina, P. V. Krivoshapkin, Macroporous ceramic filters from mineral raw materials for machine oils filtration, *Ceramics International* 45(7) (2019), 8767-8773.
119. A. Elgamouz, N. Tijani, I. Shehadi, K. Hasan, M. Al-Farooq Kawam, Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support, *Heliyon* 5(8) (2019), e02281.
120. C. Kadiri, A. Harabi, F. Bouzerara, L. Foughali, N. Brihi, S. Hallour, A. Guechi, B. Boudaira, Preparation and properties of tubular macroporous ceramic membrane supports based on natural quartz sand and dolomite, *Journal of the Australian Ceramic Society* 56(2) (2019), 379–387.
121. Y. Jeong, S. Lee, S. Hong, C. Park, Preparation, characterization and application of low-cost pyrophyllite-alumina composite ceramic membranes for treating low-strength domestic wastewater, *Journal of Membrane Science* 536 (2017), 108–115.
122. R. Ahmad, M. Aslam, E. Park, S. Chang, D. Kwon, J. Kim, Submerged low-cost pyrophyllite ceramic membrane filtration combined with GAC as fluidized particles for industrial wastewater treatment, *Chemosphere* 206 (2018), 784–792.
123. IUPAC Compendium of Chemical Technology, (the “Gold Book”), ed. A. D. McNaught and A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2nd edn, 1997; XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org>, created by M. Nic, J. Jirat and B. Kosata, updates compiled by A. Jenkins, 2006.
124. L. Takacs, The historical development of mechanochemistry, *Chemical Society Reviews* 42(18) (2013), 7649.
125. T. Friscic, C. Mottillo, H. M. Titi, Mechanochemistry for Synthesis, *Angewandte Chemie International Edition*, (2019).
126. G. Heinicke, Tribochemistry, Akademie-Verlag, Berlin, (1986).
127. I. Tole, K. Habermehl-Cwirzen, A. Cwirzen, Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review, *Mineralogy and Petrology* 133 (2019), 449-462.
128. J. F. Fernández- Bertran, Mechanochemistry: an overview, *Pure and Applied Chemistry* 71(4) (1999) , 581–586.
129. P. Baláž, Extractive metallurgy of activated minerals, Elsevier, (2000).
130. Baláž, P. (2008). Chapter 4- From minerals to nanoparticles, in: P. Baláž (Ed.), *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*, Springer, Berlin, Heidelberg, 177–256.
131. P. Baláž, M. Achimovičová, M. Baláž, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criado, F. J. Gotor, Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology, *Chemical Society Reviews* 42(18) (2013), 7571–7637.
132. F. Delogu, L. Takacs, Information on the mechanism of mechanochemical reaction from detailed studies of the reaction kinetics, *Journal of Materials Science* 53 (2018), 13331-13342.
133. C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science* 46 (2001), 1-184.
134. P. R. Sooni, *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, (2001).
135. R. R. Klimpel, *Introduction to the Principles of Size Reduction of Particles by Mechanical Means*, NSF Engineering Resource Center for Particle Science & Technology, University of Florida, Gainesville, (1997), 1–41.
136. C. C. Koch, J. D. Whittenberger, Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics* 4(5) (1996), 339-355.
137. C. C. Koch, Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities, *Nanostructured materials* 9(1-8) (1997), 13-22.
138. L. Takacs, Self-sustaining reactions induced by ball milling, *Progress in Materials Science* 47(4) (2002), 355–414.

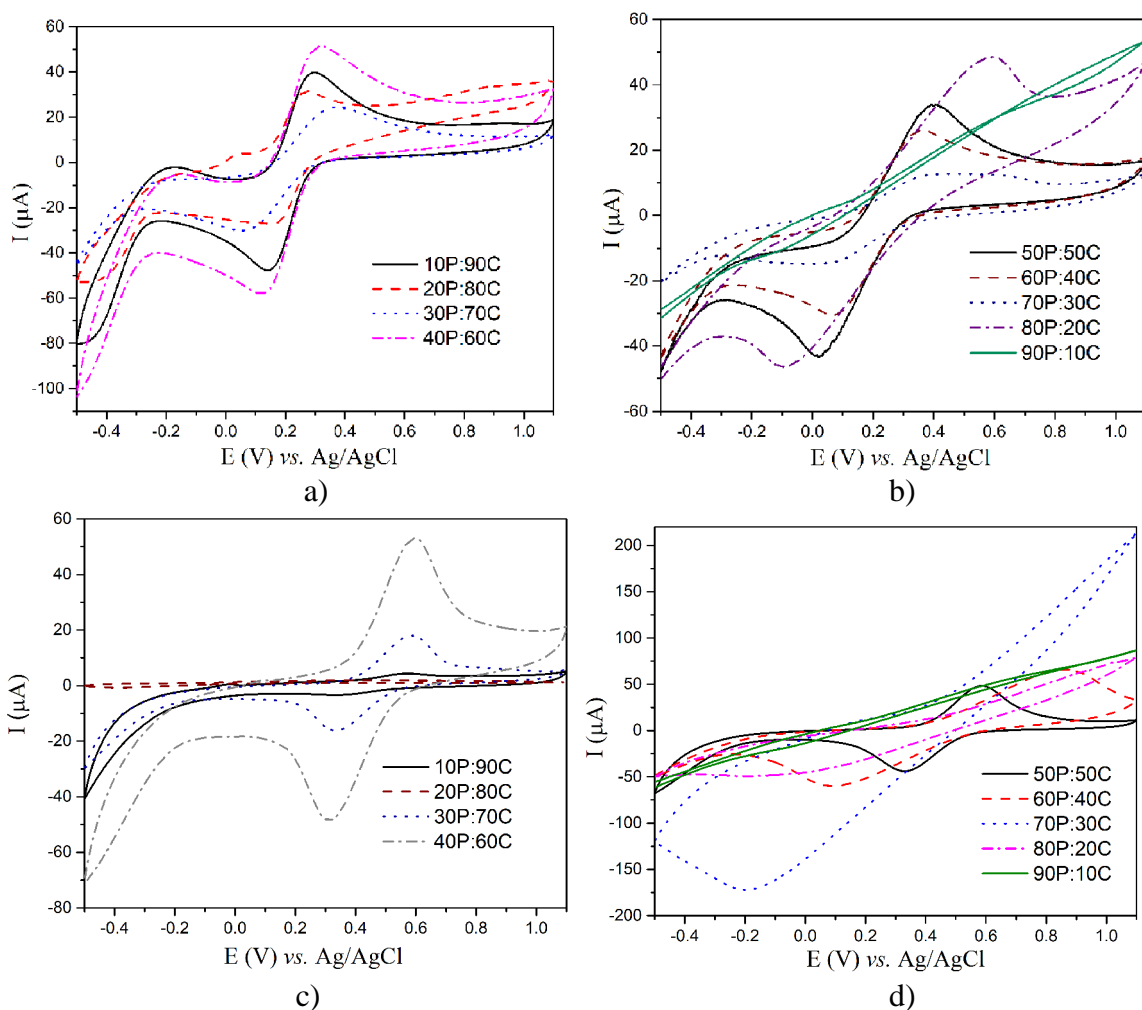
139. F. Maglia, U. Anselmi- Tamburini, C. Deidda, F. Delogu, G. Cocco, Z. A. Munir, Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC, *Journal of Material Science* 39 (2004), 5227-5230.
140. E. L. Dreizin, Metal-based reactive nanomaterial, *Progress in Energy and Combustion Science* 35(2) (2009), 141–167.
141. N. F. Shkodich, A. S. Rogachev, S. G. Vadchenko, N. V. Sachkova, R. Chassagnon, Reactivity of mechanoactivated Ni-Al blends, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* 21(2) (2012), 104–109.
142. A. S. Rogachev, D. O. Moskovskikh, A. A. Nepapushev, T. A. Sviridova, S. G. Vadchenko, S. A. Rogachev, A. S. Mukasyan, Experimental investigation of milling regimes in planetary ball mill and their influence on structure and reactivity of gasless powder exothermic mixtures, *Powder Technology* 274 (2015), 44–52.
143. B. S. Murty, S. Ranganathan, Novel materials synthesis by mechanical alloying/mixing, *International Materials Review* 43(3) (1998), 101–143.
144. M. Abdellaoui, E. Gaffet, The physics of mechanical alloying in a modified horizontal rod mill: mathematical treatment, *Acta Materialia* 44(2) (1996), 725–734.
145. V. V. Boldyrev, K. Tkáčová, Mechanochemistry of solids: past, present and prospects, *Journal of Materials Synthesis* 8 (2001), 121–132.
146. A. Smekal, Bruchtheorie spröder Körper, *Zeitschrift für Physik* 103(7-8) (1936), 495–525.
147. A. Z. Juhász, L. Opoczky, Mechanical activation of minerals by grinding pulverizing and morphology of particles, 1st edition, Ellis Horwood Limited, England, (1990).
148. G. K. Williamson, W. H. Hall, X-ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram, *Acta Metallurgica et Materialia* 1(1) (1953), 22-31.
149. R. Hamzaoui, F. Muslim, S. Guessasma, A. Bennabi, J. Guillin, Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process, *Powder Technology* 271 (2015), 228-237.
150. Z. Stojanović, S. Marković, D. Uskoković, Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti, *Tehnika-Novi Materijali* 19 (2010), 1– 15.
151. S. Mentus, U. Mioč, Odabrane metode fizičkohemijske analize, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1993.
152. J. Dimitrić Marković, Praktični aspekti odabranih poglavlja molekulske spektrohemijske analize, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (2008).
153. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Cyclic voltammetry, *Journal of Chemical Education*, 60(9) (1983), 702
154. S. Mentus, Elektrohemija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (2001).
155. A. I. Mitrović Rajić, J. S. Milićević, J. D. Grbović Novaković. Development of modified pyrophyllite carbon paste electrode for carbendazim detection, *Materials and Manufacturing Processes* (2022), 1-7.
156. N. Hagen, M. Kupinski, E. L. Dereniak, Gaussian profile estimation in one dimension, *Applied optics* 46(22) (2007), 5374-5383.
157. D. G. Kleinbaum, L. L. Kupper, K. E. Muller, Applied regression analysis and other multivariable methods, 2nd edition, Duxbury Press, Boston, MA: Kent, (1998).
158. B. -J. Kim, K. H. Cho, B. Chang, H. -S. Kim, S. -G. Lee, C. -Y. Park, S. Lee, N. -C. Choi. Sequential microwave roasting and magnetic separation for removal of Fe and Ti impurities in low-grade pyrophyllite ore from Wando mine, South Korea. *Minerals Engineering* 140 (2019), 105881.
159. M. Erdemoğlu, M. Birinci, T. Uysal, E. Porgalı Tüzer, T. S. Barry, Mechanical activation of pyrophyllite ore for aluminum extraction by acidic leaching, *Journal of Material Science* 53(19) (2018), 13801– 13812.
160. A. Wiewióra, P. J. Sánchez-Soto, M. A. Avilés, A. Justo, J. L. Pérez-Rodríguez, Effect of dry milling and leaching on polytypic structure of pyrophyllite, *Applied Clay Science* 8(4) (1993), 261–282.

161. A. Bentayeb, M. Amouric, J. Olives, A. Dekayir, A. Nadiri, XRD and HRTEM characterization of pyrophyllite from Morocco and its possible applications, *Applied Clay Science* 22(5) (2003), 211–221.
162. J. Zhang, J. Yan, J. Sheng, Dry milling effect on pyrophyllite–quartz natural mixture and its influence on the structural alternation of pyrophyllite, *Micron* 71 (2015), 1– 6.
163. A. Mitrović, J. Milicević, S. Milošević Govedarović, S. Kurko, T. Pantić, J. Rmuš, Ž. Mravik, J. Grbović Novaković, Pyrophyllite as electrochemical sensors for pesticides, SCIRES2019, Solid state science and research conference, 26-29.06.2019, Zagreb, Croatia, knjiga apstrakta str. 123,
164. A. Mitrović, T. Pantić, S. Dimitrijević, A. Ivanović, N. Novaković, S. Kurko, S. Milošević Govedarović, J. Grbović Novaković, Electrochemical sensors based on pyrophyllite – Parsovic, MCM2019, 14th Multinational Congress on Microscopy, September 15-20, 2019, Belgrade, Serbia, knjiga apstrakta str. 494-497.
165. J. Milićević, S. Kurko, B. Paskaš Mamula, T. Trtić-Petrović, T. Pantić, S. Milošević Govedarević, A. Hođžić, J. Grbović Novaković, Electrochemical behaviour of pyrophyllite carbon paste composite electrode, 3rd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, September 10-12th, 2018, Belgrade, Serbia, P 14, knjiga apstrakta str. 95.
166. S. S. Amritphale, S. Bhasin, N. Chandra, Energy efficient process for making pyrophyllite-based ceramic tiles using phosphoric acid and mineralizers, *Ceramics International* 32(2) (2006), 181–187.
167. G. Kakali, T. Perraki, S. Tsivilis, E. Badogiannis, Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, *Applied Clay Science* 20 (1-2) (2001), 73–80.
168. J. Temuujin, K. Okada, K. J. D. Mackenzie, T. Jadambaa, The effect of water vapour atmospheres on the thermal transformation of kaolinite investigated by XRD, FTIR and solid state MAS NMR, *Journal of European Ceramic Society* 19(1) (1999), 105–112.
169. Clays and clay minerals - Geological Origin, Mechanical Properties and Industrial Application, Editor Liam R. Wesley (Ed.), Nova Science, New York, (2014).
170. J. M. Filio, K. Sugiyama, F. Saito, Y. Waseda, Effect of Dry milling on the Structures and Physical Properties of Pyrophyllite and Talc by a Planetary Ball Mill, *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources* 1(1) (1993), 140-147.
171. M. Costa da Silva, H. de Lucena Lira, R. do Carmo de Oliveira Lima, N. Lino de Freitas, Effect of Sintering Temperature on Membranes Manufactured with Clays for Textile Effluent Treatment, *Advances in Materials Science and Engineering* 2015 (2015), 1-7.
172. P. J. Sánchez-Soto, J. L. Pérez-Rodríguez, SEM study of pyrophyllite high-temperature transformations, *Journal of Materials Science* 24(10) (1989), 3774–3778.
173. V. Balek, L. A. Pérez-Maqueda, J. Poyato, Z. Cerný, V. Ramírez-Valle, I. M. Buntseva J. L. Pérez-Rodríguez, *Effect of grinding on thermal reactivity of ceramic clay minerals*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 88 (1) (2007), 87–91.
174. V. A. Drits, A. Derkowski, D. K. McCarty, New insight into the structural transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite, *American Mineralogist* 96(1) (2010), 153–171.
175. J. L. Pérez-Rodríguez, P. J. Sánchez-Soto, The influence of the dry grinding on the thermal behaviour of pyrophyllite, *Journal of Thermal Analysis* 37(7) (1991), 1401–1413.
176. L. A. Pérez-Maqueda, O. M. Montes, E. M. Gonzalez-Macias, F. Franco, J. L. Pérez-Rodríguez, Thermal transformation of sonicated pyrophyllite, *Applied Clay Science* 24(3-4) (2004), 201–207.
177. A. Z. Juhász, L. Opoczky, Mechanical activation of silicates by fine grinding, Akademia Kiado, Budapest (1982).
178. B. Cichel, G. Kranz, Mechanism of montmorillonite structure degradation by percussive grinding, *Clay Minerals* 16(2) (1981), 151-162
179. K. J. D. Mackenzie, I. W. M. Brown, R. H. Meinhold, M. E. Bowden, Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ²⁹Si and ²⁷Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: I, Metakaolinite *Journal of American Ceramic Society* 68(6), (1985) 293-297.

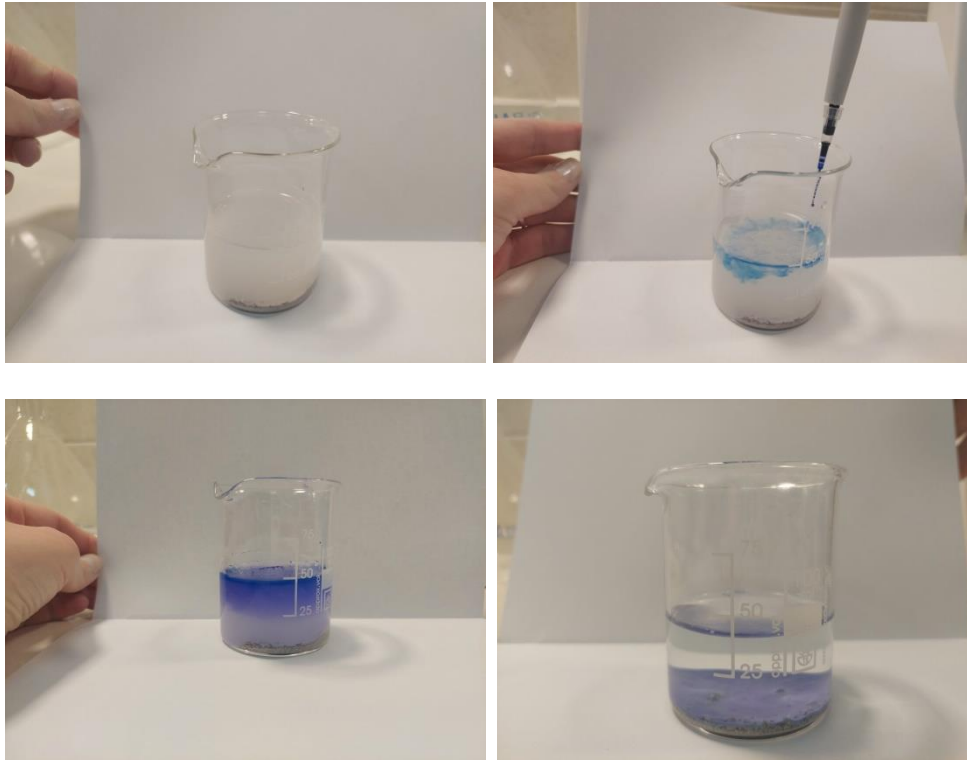
180. A. Mikuni, C. Wei, R. Komatsu, K. Ikeda, Thermal alteration of pyrophyllites and elution properties of the calcined pyrophyllite in alkali solution, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan* 12 (2005), 191-199.
181. Differential Thermal Analysis, R. C. Mackenzie (Ed.), Academic Press, London, 1970.
182. L. Heller, The thermal transformation of pyrophyllite to mullite, *American Mineralogist* 47(1-2) (1962), 156-157.
183. G. W. Brindley, R. M. Wardle, Monoclinic and triclinic forms of pyrophyllite and pyrophyllite anhydride, *American Mineralogist* 55(7-8) (1970), 1259-1272.
184. W. F. Bradley, R. E. Grim, High temperature thermal effects of clay and related material, *American Mineralogist* 36(3-4) (1951), 182-201.
185. V. P. Ivanova, Termogrammi mineralov – Zapiski Vsesojuznogo Mineralogičeskogo Obščestva 90.1 Moskva/Leningrad, Differential Thermal Analysis, Academic Press, London, 1970.
186. S. Guggenheim, Y. H. Chang, A. F. Koster van Groos, Muscovite dehydroxylation: high temperature studies, *American Mineralogist* 72 (1987), 537–550.
187. J. Schomburg, H. Zwahr, Thermal differential diagnosis of mica mineral group. *Journal of thermal analysis* 48 (1997), 135-139.
188. M. Blasy, Variability of α/β inversion temperatures of natural quartz, *International Journal of Scientific Research* 3(10) (2014), 454-458.
189. F. M. González-Miranda, E. Garzon, J. Reza, L. Pérez-Villarejo, S. Martínez-Martínez, P. J. Sánchez-Soto, Thermal behavior of sericite clays as precursors of mullite materials, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* 132(2) (2018), 967-977.
190. V. Marecek, Z. Samec, J. Weber, The dependence of the electrochemical charge-transfer coefficient on the electrode potential: Study of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ redox reaction on polycrystalline Au electrode in KF solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 94(3) (1978), 169–185.
191. M. S. Randelović, M. Z. Momčilović, G. Nikolić, J. S. Đorđević, Electrocatalytic behavior of serpentinite modified carbon paste electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 801 (2017), 338–344.
192. I. Taurino, S. Carrara, M. Giorcelli, A. Tagliaferro, G. De Micheli, Comparison of two different carbon nanotube-based surfaces with respect to potassium ferricyanide electrochemistry, *Surface Science* 606(3–4) (2012), 156–160.
193. A. W. Bott, Characterization of chemical reactions coupled to electron transfer reactions using cyclic voltammetry, *Current Separations* 18:1 (1999), 9-16.
194. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken NJ, (2001).
195. D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, M. J. Kelly, Cyclic voltammetry, *Journal of Chemical Education*, 60(4) (1983). 290-293

Prilozi

Prilog 1



Slika P1. Voltamogrami za elektrode sa različitim koncentracijama pirofilita i ugljenične paste, počev od 10 % do 90 % pirofilita; a) niska koncentracija pirofilita; b) visoka koncentracija pirofilita zamerenja vršena u $0,1 \text{ M KCl} + 1 \text{ mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ i c) niska koncentracija pirofilita; d) visoka koncentracija pirofilita zamerenja vršena u $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$



Slika P2. Apsorpcija metilen plavog na pirofilitu

Prilog 2

Biografija autora

Anđela (Ivana) Mitrović Rajić je rođena 19.05.1994. godine u Prištini, Republika Srbija. Nakon završene osnovne škole i Gimnazije u Prokuplju, upisala je osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu školske 2013/2014. godine i završila školske 2016/2017. godine. Master studije je upisala i završila školske 2017/2018. godine na Fakultetu za fizičku hemiju. U toku studija aktivno je radila na poboljšanju standarda studenata kao student prodekan fakulteta u toku 2016. i 2017. godine. Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju upisala školske 2018/2019. godine. Od januara 2019. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju. Učestvovala je na nekoliko domaćih i međunarodnih konferencija na kojima je predstavila svoj dosadašnji rad. Od 22.-28. aprila 2018. učestvovala je na Međunarodnoj školi nuklearnih metoda za primenu u zaštiti životne sredine i biomedicinskim naukama održanoj u Bečićima, Crna Gora. Od 09.- 27. septembra 2019. boravila je na međunarodnoj studentskoj praksi u Objedinjenom institutu za nuklearna istraživanja u Dubni, Rusija, u istaknutnoj istraživačkoj grupi koja se bavi karakterizacijom materijala. U toku 2020. godine bila je član tima projekta Dokaz koncepta koji je finansirao Inovacioni fond Republike Srbije i projekta Pokreni se za nauku. Oba projekta su iz oblasti zaštite zdravlja i životne sredine. U periodu od 22.11.2021. do 22.12.2021. boravila je u Vojno-tehnološkom institutu Univerziteta u Varšavi, Poljska na stručnom usavršavanju, kao stipendista poljske vlade u okviru NAWA PROM PROGRAMME. Saradnik je Centra izuzetnih vrednosti za vodoničnu energetiku i obnovljive izvore energije CONVINCENCE.

Bibliografija kandidata

Radovi u istaknutim međunarodnim časopis (M22):

1. **Andela. I. Mitrović Rajić**, Jelena S. Milićević, Jasmina D. Grbović Novaković. Development of modified pyrophyllite carbon paste electrode for carbendazim detection, *Materials and Manufacturing Processes* (2022), 1-7. Impakt faktor 4,783, DOI: [10.1080/10426914.2022.2136386](https://doi.org/10.1080/10426914.2022.2136386)
2. **Andela Mitrović Rajić**, Tijana Pantić, Sanja Milošević Govedarović, Bojana Paskaš Mamula, Nenad Filipović, Jasmina Grbović Novaković, Silvana Dimitrijević, Influence of mechanochemical activation on the thermal behavior of pyrophyllite, *Science of Sintering*. Impakt faktor 1,725, DOI: [10.2298/SOS220715018M](https://doi.org/10.2298/SOS220715018M)

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33)

1. **Andela Mitrović**, Tijana Pantić, Silvana Dimitrijević, Aleksandra Ivanović, Nikola Novaković, Sandra Kurko, Sanja Milošević Govedarović, Jasmina Grbović Novaković, **Electrochemical sensors based on pyrophyllite – Parsovic**, MCM2019, 14th Multinational Congress on Microscopy, September 15-20, 2019, Belgrade, Serbia, pg. 494-497.

Saopštenja na međunarodnim konferencijama štampana u izvodu (M34)

1. **Andela Mitrović Rajić**, Tijana Pantić, Sandra Kurko, Jelena Rmuš, Anna M. Brudzisz, Damian Giziński, Jasmina Grbović Novaković, Wojciech J. Stępniewski, **Nanostructures formed by copper passivation as catalysts for hydrogen generation**, mESC-IS 2022, 6th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, July 5.-8., 2022, Bol, island of Brač, Croatia, pg.52;
2. Bojana Babić, Milica Prvulović, Jelena Rmuš, **Andela Mitrović Rajić**, Sanja Milošević Govedarović, Igor Milanović, Sandra Kurko, **Effect of metallic and metal-oxide catalysts on LiAlH₄ decomposition**, mESC-IS 2022, 6th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, July 5.-8. 2022, Bol, island of Brač, Croatia, Book of Abstracts, p. 23
3. **Andela Mitrović**, Jelena Milićević, Sanja Milošević Govedarović, Sandra Kurko, Tijana Pantić, Jelena Rmuš, Željko Mravik, Jasmina Grbović Novaković, **Natural clay pyrophyllite „Parsovići“ as electrochemical sensors for pesticides**, Eighteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, December 4-6, 2019, Belgrade, Serbia, Program and the book of abstracts, pg. 80.
4. **Andela Mitrović**, Jelena Milicević, Sanja Milošević Govedarović, Sandra Kurko, Tijana Pantić, Jelena Rmuš, Željko Mravik, Jasmina Grbović Novaković, **Pyrophyllite as electrochemical sensors for pesticides**, Solid state science and research conference, 26-29.06.2019, Zagreb, Croatia, The book of abstracts, pg. 123.
5. **Andela Mitrović**, Jelena Milicević, Sanja Milošević Govedarović, Sandra Kurko, Tijana Pantić, Jelena Rmuš, Željko Mravik, Jasmina Grbović Novaković, **Electrochemical sensors based on pyrophyllite**, 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, 11-13.06.2019, Belgrade, Serbia Programme and the book of abstract pg. 97.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Анђела Митровић Рајић

Број индекса 2018/0309

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Механохемијска и термичка модификација пирофилита за примену у електрохемијским
сензорима и мембранама

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Анђела Митровић Рајић

Број индекса 2018/0309

Студијски програм Докторске студије на Факултету за Физичку хемију

Наслов рада Механохемијска и термичка модификација пирофилита за примену у
електрохемијским сензорима и мембранама

Ментори др Јасмина Грбовић Новаковић, др Ивана Стојковић Симатовић

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.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Механохемијска и термичка модификација пирофилита за примену у електрохемијским
сензорима и мембранама

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).

Потпис аутора

У Београду, _____

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