

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Marija J. Žunić

**ELEKTROHEMIJSKO PONAŠANJE  
4-NITROFENOLA NA MODIFIKOVANOJ  
ELEKTRODI OD STAKLASTOG  
UGLJENIKA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2014

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Marija J. Žunić

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF  
4-NITROPHENOL ON MODIFIED  
GLASSY CARBON ELECTRODE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

**Mentori:**

---

Dr Dragan Manojlović, vanredni profesor,  
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

Dr Predrag Banković, viši naučni saradnik,  
Univerzitet u Beogradu – NU IHTM CKHI

**Članovi komisije:**

---

Dr Jelena Mutić, docent, Hemijski fakultet,  
Univerzitet u Beogradu

---

Dr Goran Roglić, vanredni profesor, Hemijski  
fakultet, Univerzitet u Beogradu

---

Dr Aleksandra Milutinović-Nikolić, naučni  
savetnik, Univerzitet u Beogradu – NU IHTM  
CKHI

---

Dr Nataša Jović-Jovičić, naučni saradnik,  
Univerzitet u Beogradu – NU IHTM CKHI

Datum odbrane,

*Ova doktorska disertacija urađena je u Institutu za hemiju tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Univerziteta u Beogradu, u okviru projekta III 45001 kojim rukovodi dr Dušan Jovanović, naučni savetnik.*

*Zahvaljujem mentorima vanr. prof. dr Draganu Manojloviću i dr Predragu Bankoviću, višem naučnom saradniku na ukazanom poverenju i velikoj pomoći, korisnim savetima i predlozima tokom izrade ove doktorske disertacije.*

*Veliku zahvalnost dugujem dr Aleksandri Milutinović-Nikolić, naučnom savetniku koja je aktivno učestvovala u izradi ovog rada i bez čije svestrane pomoći i dragocenih saveta ova disertacija ne bi bila realizovana.*

*dr Nataši Jović-Jovičić, naučnom saradniku zahvaljujem na pomoći koju mi je pružila rukovodeći delom disertacije koji se odnosi na organomodifikaciju bentonita.*

*dr Zorici Mojović, višem naučnom saradniku i dr Daliboru Stankoviću, naučnom saradniku zahvaljujem na stručnom usmeravanju prilikom eksperimentalnog rada i tumačenja rezultata iz oblasti elektrohemije, dok se dr Davoru Lončareviću, naučnom saradniku zahvaljujem za snimanje infracrvenih spektara.*

*Vanr. prof. dr Goranu Rogliću i docentu dr Jeleni Mutić takođe zahvaljujem na značajnom doprinosu kao članovima komisije.*

*Koristim priliku da zahvalim svim kolegama iz Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo na prijatnoj i radnoj atmosferi.*

*Svojoj porodici i svim osobama iz bliskog okruženja zahvaljujem na velikoj podršci i razumevanju.*

# **Elektrohemijsko ponašanje 4-nitrofenola na modifikovanoj elektrodi od staklastog ugljenika**

## **Rezime**

U sklopu ove doktorske disertacije proučavana je elektrohemijska oksidacija 4-nitrofenola na modifikovanoj elektrodi od staklastog ugljenika (Glassy Carbon Electrode – GCE). Za modifikaciju GCE korišćene su natrijumski izmenjene i organogline.

U tu svrhu, urađena je natrijumaska izmena smektitne faze u glinama bentonitnog tipa iz dva nalazišta u Srbiji „Bogovina“ i „Mečji Do“. Na-izmenjene gline su zatim modifikovane kvaternim alkilamonijum katjonom i dobijeni su nanomaterijali sa hibridnom organsko-neorganskom površinom – organogline. Modifikacija je urađena interkalacijom različitih količina benziltrimetilamonijum (BTMA) katjona u međulamelarni prostor smektita.

Polazni i modifikovani uzorci su karakterisani hemijskom analizom, rendgensko difrakcionom metodom, dok su pored ovih metoda za karakterizaciju modifikovanih materijala korišćene i metode infracrvene spektroskopije i niskotemperaturne fizisorpcije azota.

Kod svih modifikovanih uzoraka je potvrđeno da je modifikacija polaznih uzoraka bila uspešna. Rezultati elementalne analize su pokazali da je za veće primenjene količine BTMA katjona prilikom modifikacije ugrađena količina ovih katjona bila manja od teorijski izračunatih vrednosti. Rendgenskom difrakcionom analizom potvrđeno je da je primenjena modifikacija dovela do interkalacije BTMA katjona u međulamelarni prostor smektita u obliku monosloja. Infracrvena analiza je potvrdila ugradnju BTMA katjona u strukturu smektita.

Eksperimenti koji su uključivali adsorpciju 4-nitrofenola na ispitivanim uzorcima su pokazali da organomodifikacija menja adsorpcioni afinitet glina prema 4-nitrofenolu. Povećanje količine interkaliranih BTMA katjona u međulamelarnom prostoru smektita ima za posledicu povećanje adsorpcije 4-nitrofenola. Ovaj trend se nastavlja sve dok količina katjona dostigne vrednost kada dodatno interkalisani BTMA katjoni nisu dostupni za interakciju sa 4-nitrofenolom.

Ispitivanja elektrooksidacije 4-nitrofenola metodom ciklične voltametrije na čistoj GCE i GCE koja je modifikovana sa svakom od Na-izmenjenih i organoglina, pojedinačno, pokazala su da modifikacija GCE dobijenim materijalima znatno utiče na gustinu struje i stabilnost modifikovanih elektroda. Gustine struje koje su dobijene za čistu GCE su 15-47 puta manje od struja dobijenih za modifikovane GCE, pri čemu je čista GCE pokazala nagli gubitak aktivnosti odmah nakon prvog ciklusa. Veće vrednosti gustine struje kod BTMA modifikovanih GCE u odnosu na one modifikovane sa Na-izmenjenim glinama ukazuju da ugradnja BTMA katjona u strukturu smektita dovodi do povećanja vrednosti gustine struje. Nakon deset ciklusa aktivnost modifikovanih elektroda najviše opada za GCE modifikovane Na-izmenjenim uzorcima. Odsustvo pikova koji se odnose na oksidaciju hidrohina i katehola i drastična deaktivacija ovih elektroda ukazuju da je dominantan put oksidacije 4-nitrofenola kod GCE modifikovanih Na-izmenjenim glinama onaj kod kog dolazi do stvaranja polimera.

Vrednosti gustine struje oksidacije 4-nitrofenola na potencijalu  $\approx 1,2$  V opadaju sa porastom ugradnje BTMA katjona dok stabilnost elektroda raste u suprotnom smeru. Stabilnost se može objasniti time da reakcioni put oksidacije 4-nitrofenola koji vodi do stvaranja polimernih proizvoda postaje manje značajan sa povećanjem količine ugrađenih BTMA katjona kod BTMA-bentonit modifikovanih GCE. Nešto veće struje za elektrode modifikovane organoglinama na bazi gline iz nalazišta „Bogovina“ u odnosu na one na bazi gline iz nalazišta „Mečji Do“ mogu se pripisati većem sadržaju gvožđa u strukturi smektita iz nalazišta „Bogovina“. Gvožđe prisutno u strukturi smektita najverovatnije ima ulogu posrednika u prenosu elektrona i utiče na porast struje oksidacije 4-nitrofenola.

Metodom diferencijalne pulsne voltametrije određen je detekcioni limit za najstabilnije modifikovane GCE na bazi glina iz oba ispitivana nalazišta, pri čemu su dobijene vrednosti detekcionog limita slične vrednostima koji su drugi autori dobili pri elektrohemijском određivanju 4-nitrofenola.

Rezultati prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji ukazuju da modifikovanje elektrode od staklastog ugljenika nanošenjem tankog sloja glina modifikovanih benziltrimetilamonijum katjonima mogu poslužiti za razvijanje elektrode koja bi se koristila u detekciji 4-nitrofenola prisutnog u otpadnim vodama.

**Ključne reči:** modifikovana elektroda od staklastog ugljenika, elektrooksidacija, 4-nitrofenol, smektit, organomodifikacija, benziltrimetilamonijum katjon

**Naučna oblast:** hemija

**Uža naučna oblast:** analitička hemija

**UDK broj:** 543

# **Electrochemical behavior of 4-nitrophenol on modified glassy carbon electrode**

## **Abstract**

The aim of this dissertation was to investigate the electrooxidation of 4-nitrophenol on Glassy Carbon Electrode (GCE) modified with either sodium exchanged clays or organoclays.

For this purpose, sodium exchange procedure was performed on smectite clay mineral within bentonite clays from two localities – „Bogovina“ and „Mečji Do“ in Serbia. The Na-exchanged clays were further modified with quaternary alkylammonium cations and nanomaterials with hybrid organic-inorganic interfaces (organoclays) were obtained. The modification was performed with different amounts of benzyltrimethylammonium (BTMA) cations.

The characterization of the starting and modified samples included chemical analysis, X-ray diffraction (XRD) analysis, while the modified samples were additionally analyzed using Fourier transformed infrared spectroscopy and low temperature nitrogen adsorption-desorption method.

It was confirmed that the modification of the starting samples was successful. The results of elemental analysis showed that for higher introduced amounts of BTMA cations, the incorporated amount of these cations was lower than the theoretically calculated one. XRD data confirmed that the modification led to successful intercalation of BTMA cations into the interlamellar space of smectite in the form of monolayer.

Experiments that included adsorption of 4-nitrophenol on the investigated samples have shown that the affinity of the adsorbent was changing with organomodification of clay. Increasing amount of intercalated BTMA cations in the interlamellar space of smectite, resulted in the increased adsorption of 4-nitrophenol. This trend continued until the amount of BTMA cations in the interlamellar space of smectite reached values above which additional intercalated BTMA cations were not available for interaction with 4-nitrophenol.

The investigation of the electrooxidation of 4-nitrophenol using multisweep cyclic voltammetry on bare GCE and GCE modified with each of the Na-exchanged and



organoclay materials separately, showed that the modification of GCE with these materials significantly affected the current density and stability of the modified electrodes toward the electrooxidation of 4-nitrophenol. The current density obtained for the bare GCE was 15–47 times lower than those obtained for the modified ones. The bare GCE displayed a rapid loss of activity after the first cycle. Higher current density values for the BTMA-bentonite modified GC electrodes in comparison with those obtained for the electrodes modified with Na-exchanged clays indicated that the incorporation of BTMA into smectite led to the increase of the current density. After ten completed cycles, the activity of the modified electrodes decreased the most for the Na-exchanged clay based electrodes. The absence of peaks related to the oxidation of hydroquinone and catechol and drastic deactivation of these electrodes, indicated that the dominant pathway for the oxidation of 4-nitrophenol on the Na-exchanged clay based electrodes was the formation of polymeric products.

The current density for the 4-nitrophenol oxidation at the potential  $\approx 1.2$  V decreased with the increase of BTMA loading, while the electrode stability increased in the opposite manner.

Enhanced electrode stability could be explained by the fact that the reaction pathway for the oxidation of 4-nitrophenol, which leads to the formation of polymeric products, became less significant with the increase of BTMA loading in the interlamellar space of the smectite in the BTMA-bentonite modified GC electrodes. Slightly higher currents for the electrodes modified with organoclay based on the clay from „Bogovina“ locality compared to those based on the clay from „Mečji Do“ locality can be attributed to the higher content of iron in the smectite structure of former. Iron in the structure of smectite probably acted as redox mediator and caused current increase at the 4-nitrophenol oxidation potential.

The detection limits obtained using differential pulse voltammetry for the most stable GCE, modified with clays from both localities were comparable with those obtained by other researchers.

Results presented in this doctoral dissertation indicated that the modification of glassy carbon electrode with thin film of clay modified with benzyltrimethylammonium cations might be used to develop electrodes for the detection of 4-nitrophenol present in wastewaters.

**Keywords:** modified glassy carbon electrode, electrooxidation, 4-nitrophenol, smectite, organomodification, benzyltrimethylammonium cation

**Scientific area:** Chemistry

**Scientific Sub-area:** analytical chemistry

**UDC number:** 543

## Sadržaj

1. Uvod .....	1
2. Teorijski deo .....	3
2.1. Gline i glineni minerali .....	3
2.2. Primena glina u zaštiti životne sredine i kontroli zagađenja .....	4
2.3. Smektiti .....	5
2.3.1. Struktura smektita .....	5
2.3.2. Morfologija smektitnih čestica .....	7
2.3.3. Svojstva smektita .....	9
2.3.3.1. Kapacitet katjonske izmene .....	9
2.3.3.2. Bubrenje .....	10
2.3.3.3. Tiksotropija .....	11
2.3.3.4. Kiselost .....	11
2.4. Modifikacija smektita tetraalkilamonijum katjonima .....	13
2.4.1. Sorpcija organskih jedinjenja na organoglinama .....	14
2.4.1.1. Uticaj dužine alkil lanca alkilamonijum katjona na sorpciju nejonizovanih organskih jedinjenja .....	15
2.4.1.2. Uticaj količine organskog katjona upotrebljenog za modifikaciju na sorpciju nejonizovanih organskih jedinjenja .....	16
2.5. Adsorpcione izoterme .....	17
2.5.1. Najčešće korišćeni modeli adsorpcionih izoterma .....	18
2.5.1.1. Frojndlihova izoterma .....	18
2.5.1.2. Langmirova izoterma .....	19
2.6. Elektrode modifikovane glinama .....	21
2.6.1. Istorijat .....	21
2.6.2. Mehanizmi prenosa naelektrisanja na elektrodama modifikovanim glinom .....	22
2.6.3. Priprema elektroda .....	26
2.6.3.1. Ugljenične paste .....	26
2.6.3.2. Elektrode sa nanetim tankim slojem modifikatora .....	26
2.6.3.3. Kompozitne elektrode .....	27
2.6.4. Primena elektroda modifikovanih glinama .....	27
2.7. Voltametrijske tehnike .....	34
2.7.1. Ciklična voltometrija .....	34
2.7.2. Pulsne metode .....	35
3. Cilj .....	37
4. Eksperimentalni deo .....	38
4.1. Materijal .....	38
4.2. Modifikacija .....	39
4.2.1. Na-izmena .....	39
4.2.2. Organomodifikacija bentonita .....	39
4.3. Metode karakterizacije uzoraka .....	41
4.3.1. Hemijska analiza .....	41
4.3.2. Rendgeno-difrakciona analiza .....	41
4.3.3. Adsorpciono-desorpciona metoda .....	42

4.3.4. Kapacitet katjonske izmene.....	43
4.4. Adsorpcione izoterme BTMA katjona na Na-izmenjenim uzorcima.....	44
4.5. Adsorpcioni eksperimenti.....	45
4.6. Elektrohemijska ispitivanja.....	46
4.6.1. Modifikacija elektrode od staklastog ugljenika.....	46
5. Rezultati i diskusija.....	47
5.1. Rezultati karakterizacije polaznih glina.....	47
5.1.1. Analiza faznog sastava polaznih uzoraka.....	47
5.1.2. Hemijski sastav polaznih uzoraka.....	51
5.1.3. Kapacitet katjonske izmene.....	52
5.2. Rezultati karakterizacije modificovanih uzoraka.....	53
5.2.1. Adsorpcione izoterme BTMA katjona na Na-B i Na-MD.....	53
5.2.2. Elementalna analiza uzoraka modificovanih BTMA bromidom.....	55
5.2.3. Rendgeno-strukturna analiza modificovanih uzoraka.....	56
5.2.4. Infracrvena analiza sa Furijeovom transformacijom.....	58
5.2.5. Teksturalna ispitivanja.....	63
5.3. Adsorpciona ispitivanja.....	70
5.3.1. Adsorpcione izoterme 4-nitrofenola na modificovanim uzorcima.....	70
5.3.2. Poređenje efikasnosti različitih modificovanih bentonita kao adsorbenasa 4-nitrofenola.....	76
5.4. Elektrohemijska ispitivanja.....	81
5.4.1. Elektrohemijsko ispitivanje elektroda u osnovnom elektrolitu – rastvoru H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	81
5.4.2. Elektrohemijsko ispitivanje elektroda u rastvoru 4-nitrofenola u osnovnom elektrolitu.....	83
5.4.3. Određivanje 4-nitrofenola metodom diferencijalne pulsne voltametrije.....	89
6. Zaključak.....	91
7. Literatura.....	95

## 1. Uvod

Porast broja stanovnika na zemlji dovodi do toga da potrebe za čistom pijaćom vodom rastu. Sa druge strane, razvoj industrije doprinosi sve većoj zagađenosti hidrosfere organskim i neorganskim materijama, što ima za posledicu smanjenje kvaliteta vode i stvaranje otpadnih voda. Zbog toga je neophodno pijaću vodu kao resurs sačuvati za buduća pokoljenje (obezbediti održivi razvoj). Da bi se ovaj zadatak ostvario idealno bi bilo da otpadne vode sadrže nultu zagađenje.

Fenol i derivati fenola predstavljaju veoma značajnu grupu zagađujućih supstanci zbog svoje izuzetne toksičnosti i kancerogenosti, kao i mogućnosti akumulacije u životnoj sredini. Hronični toksični efekti koje fenolna jedinjenja izazivaju kod ljudi su povraćanje, otežano gutanje, oštećenje jetre i bubrega, nesvestice i mentalna oboljenja [1]. Zbog svega navedenog US Environmental Protection Agency – USEPA je mnoga fenolna jedinjenja svrstala u grupu opasnih zagađujućih supstanci [2].

Nitrofenoli su organske zagađujuće supstance koje su najčešće prisutne u industrijskim i poljoprivrednim otpadnim vodama [3,4]. Ova jedinjenja su uključena u sintezu mnogih jedinjenja kao što su pesticidi, a neki od derivata se koriste i kao insekticidi i herbicidi. Zbog njihove toksičnosti i postojanosti javlja se potreba da se razvijaju metode za uklanjanje nitrofenola kao i metode za određivanje nivoa ovih jedinjenja u otpadnim vodama. Mnoge tehnike se koriste za određivanje nitrofenola kao što su spektrofotometrija [5], gasna hromatografija [6] i tečna hromatografija visokih performansi [7]. Ove tehnike zahtevaju skupu instrumentaciju, neke od njih zahtevaju pripremu uzorka koja uključuje ekstrakciju i/ili adsorpciju uzorka i dugo trajaju.

Korišćenje elektrohemijskih tehnika za određivanje nitrofenola je posebno interesantno zbog niza prednosti kao što su brz odgovor, jednostavnost postupka, mogućnost korišćenja u zamućenim rastvorima i niska cena instrumentacije. Čiste elektrode su u procesima detekcije fenolapokazale slab elektrohemijski odgovor, nisku osetljivost i stabilnost zbog formiranja polimernog filma na površini elektrode [8]. Neefikasnost čistih elektroda dovela je do sve veće upotrebe hemijski modifikovanih elektroda, koje imaju veću osetljivost, brži elektrohemijski odgovor i veću stabilnost.

Modifikovanje elektroda prirodnim materijalima, kao što su glina, poslednjih godina dobija na značaju zbog toga što su gline jeftini i rasprostranjeni materijali. Pored toga, usled jedinstvenih karakteristika glinenih minerala, nizom modifikacija od glina se

lako dobijaju specijalizovani, funkcionalni materijali koji imaju veliku upotrebnu vrednost. Sa stanovišta „zelene hemije“ netoksični materijali kao što su gline posebno su interesantne istraživačima [9].

Najzastupljeniju grupu minerala u glinama predstavljaju glineni minerali koji pripadaju grupi filosilikata (slojeviti silikati). Pored njih gline sadrže i druge minerale (kvarc, feldspat, kalcit idr.), okside gvožđa, rastvorne soli i određenu količinu organskih materija. Bentonitne gline ili bentoniti, predstavljaju vrstu gline kod kojih je smektit najzastupljeniji glineni mineral. Smektiti predstavljaju najčešće modifikovane prirodne materijale, jer ih je moguće lako modifikovati na različite načine. Hemijska modifikacija obuhvata tretiranje neorganskim kiselinama i bazama kao i polihidroksilnim metalnim katjonima. Modifikacija smektita alkilamonijum katjonima, kao rezultat ima dobijanje organoglina – hibridnih organsko-neorganskih materijala sa izmenjenim svojstvima međulamelnog prostora u odnosu na polaznu glinu. Ovi materijali su korišteni za adsorpciju organskih zagađujućih supstanci kao što su anjonske i reaktivne boje [10,11], herbicidi [12], pesticidi [13], fenolna jedinjenja [14] i dr. Osim primene u adsorpciji organskih jedinjenja, organogline su našle primenu u procesu sinteze kompozita [15], kao katalizatori [16] i za modifikaciju elektroda [17]. Elektrode modifikovane glinom ili organoglinom su korišćene kao radne elektrode za elektrohemijsko određivanje različitih organskih jedinjenja [17–19].

U ovom radu su bentonitne gline bogate glinenim mineralom smektitom modifikovane benziltrimetilamonijum (BTMA) bromidom u cilju dobijanja materijala sa izmenjenim svojstvima međulamelnog prostora u odnosu na polazni materijal koji bi bio deo poroznih kompozitnih elektroda.

Za potrebe ovog rada korišćeni su uzorci bentonita iz nalazišta „Bogovina“ i „Mečji Do“. Uzorkovanje je vršeno prema standardu [20] i napravljeni su reprezentativni uzorci bentonita iz ova dva nalazišta koji su u naučno-istraživačkom radu upotrebljeni za dalju modifikaciju.

Imajući u vidu navedene prednosti elektrohemijskih tehnika u odnosu na ostale metode određivanja fenolnih jedinjenja, dobijeni bentonitni materijali su korišćeni za modifikaciju elektrode od staklastog ugljenika. Dobijene kompozitne elektrode su korišćene za elektrohemijsko ispitivanje elektrooksidacije 4-nitrofenola (kao model jedinjenja) i njegovo određivanje iz vodenih rastvora.

## 2. Teorijski deo

### 2.1. Gline i glineni minerali

Iako opšte znanje o glinama i njihova upotreba datira od davnina, nauka o glinama (*clay science*) je relativno nova disciplina i njen razvoj počinje od sredine tridesetih godina dvadesetog veka, kada se uvodi pojam glinenog minerala. Po ovom konceptu gline se sastoje od mikro–kristalnih čestica male grupe minerala koji se nazivaju glineni minerali [21]. Multidisciplinarnost nauke o glinama i raznovrsnost primene glina kako u industriji tako i u svakodnevnom životu, dovela je do neuniformnosti terminologije koja se odnosi na gline.

Zajednički odbor za nomenklaturu (Joint nomenclature committees) međunarodnog udruženja za proučavanje glina (Association Internationale pour l'Etude des Argiles) definisao je glinu kao „prirodni materijal koji se prvenstveno sastoji od sitnozrnih minerala koji imaju svojstvo plastičnosti pri određenom sadržaju vode i koji očvršćavaju pri sušenju ili pečenju“ [22]. Termin glineni minerali označava grupu hidratisanih filosilikata koji čine sitnozrni deo stena, sedimenata i zemljišta. Definicija glinenih minerala koju je predložio Zajednički odbor za nomenklaturu glasi „...filosilikatni minerali i minerali koji utiču na plastičnost gline i koji očvršćavaju pri sušenju ili pečenju...“ [22] Pošto poreklo materijala nije deo definicije, glineni mineral (za razliku od gline) može biti sintetički.

Glineni minerali poseduju sledeća svojstva:

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

U prirodi se ne nalaze čisti glineni minerali, već prirodne sirovine sadrže veći broj glinenih minerala i drugih pratećih minerala i organskih supstanci [9]. Jedna od najčešće korišćenih glinenih sirovina je bentonit, koji predstavlja glinoviti sediment sa visokim sadržajem glinenog minerala smektita.

## 2.2. Primena glina u zaštiti životne sredine i kontroli zagađenja

Zajedno sa svešću o potrebi očuvanja prirodnih resursa, a posebno pijaćih voda pojavila se i potreba da se razviju tehnologije koje su primenljive u procesima kontrole zagađenja i remedijacije životne sredine. Ovo je rezultat porasta svesti o efektima zagađenja na ljudsko zdravlje i dugovečnost, kao i na krhkost Zemljinog ekosistema. Iz istog razloga gline nisu korišćene u ovu svrhu u bilo kojem značajnijem obimu sve do poslednjih decenija XX veka [9]. Podobnost glina da se koriste u kontroli zagađenja i zaštiti životne sredine proizilazi iz jedinstvenih karakteristika glinenih minerala kao što su njihovo naelektrisanje, sposobnost adsorpcije, visoko–razvijena površina, kapacitet bubrenja, itd. Navedene karakteristike glinenih minerala se mogu optimizovati i razlog su njihove rasprostranjene upotrebe već mnogo vekova [9, 23, 24]. Gline su pogodne za korišćenje jer su široko rasprostranjene, uglavnom se do njih lako dolazi (u smislu iskopavanja) i relativno su jeftine. Gline su takođe prirodno zastupljeni materijali, netoksični i imaju značajan kapacitet adsorpcije.

Bentonitne gline (bentoniti), danas imaju široku upotrebu u zaštiti životne sredine, što se ogleda u njihovoj primeni u zaštiti zemljišta od erozije, stabilizaciji i rekultivaciji neplodnih zemljišta i deponija, zaštiti zemljišta od zagađenja, detoksikaciji vode za piće, prečišćavanju otpadnih voda i sl. [9, 25, 26].

U prirodi, negativno neelektrisanje slojeva smektita kompenzovano je neorganskim katjonima kao što su  $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$  koji se u prisustvu vode jako hidratišu. Zbog prisustva hidratiranih metalnih katjona u međulamelarnom prostoru, interlamelarni prostor je hidrofilan. Navedeno svojstvo smektita je razlog za neznatnu sorpciju nejonizovanih organskih jedinjenja. Ova ograničenja se mogu prevazići njihovom funkcionalizacijom organskim amonijum katjonima pri čemu nastaju hibridni organsko-neorganski materijali sa izmenjenim sorpcionim svojstvima. U tu svrhu se najčešće koriste tetraalkilamonijum katjoni. Dobijeni materijali su primenjivi u procesima prečišćavanja otpadnih voda ali i u oblasti medicine i farmacije [9]. U skorije vreme smektiti interkalirani alkilamonijum katjonima našli su primenu u oblasti senzora kao modifikatori elektroda [27].

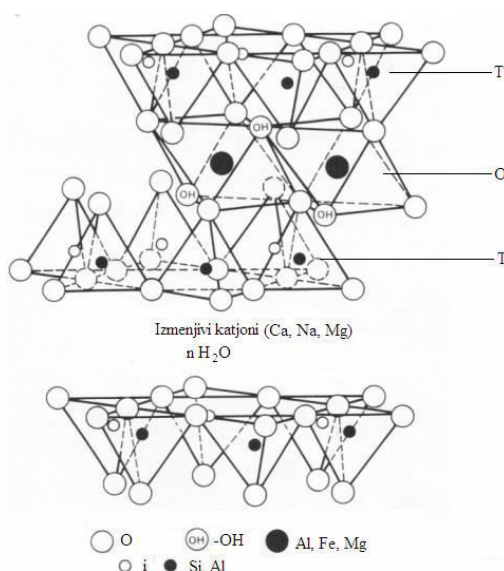


## 2.3. Smektiti

### 2.3.1. Struktura smektita

Smektiti su glineni minerali koji pripadaju grupi hidratiranih filosilikata troslojnog tipa [28]. Struktura smektita je izgrađena od dva tetraedarska sloja između kojih se intermedijalno, slično sendviču, nalazi jedan oktaedarski sloj. Ovakva struktura se stoga naziva se TOT struktura (slika 1). Tetraedar se sastoji od katjona (najčešće  $\text{Si}^{4+}$ ) koji je koordinisan sa četiri atoma kiseonika i povezan je sa susednim tetraedrima preko tri atoma kiseonika koji se nalaze u rogljevima tetraedra i grade šestočlane prstenove u jednoj ravni. Svaki oktaedar se sastoji od katjona (najčešće  $\text{Al}^{3+}$ ) koji je koordinisan sa šest atoma kiseonika (ili hidroksilnih grupa). Oktaedri su u oktaedarskom sloju međusobno povezani preko svojih ivica. Svi slobodni atomi kiseonika u tetraedru su usmereni u istom smeru koji je normalan na osnovicu tetraedra. Povezivanje tetraedara i oktaedara se vrši preko ovih atoma kiseonika iz tetraedra i katjona u oktaedru pri čemu se obrazuje zajednička ravan sa anjonskim položajima u oktaedru i dolazi do oslobađanja molekula vode. Anjoni (-OH, halogenidi) se nalaze u blizini centra šestočlanog prstena koji formiraju tetraedri, ali nisu zajednički za oktaedar i tetraedar.

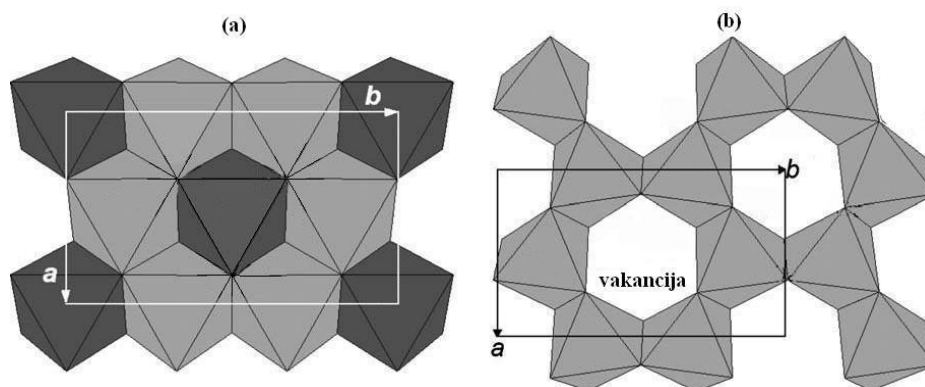
Idealna struktura smektita sa prostornim rasporedom tetraedarskih i oktaedarskih slojeva prikazana je na slici 1.



Slika 1. Idealna struktura smektita [21].

Na slici 1. su obeleženi tetraedarski (T) i oktaedarski (O) slojevi koji zajedno čine karakterističnu TOT strukturu. Između dva TOT sloja se nalaze izmenjivi katjoni i molekuli vode.

U zavisnosti od toga koliko je oktaedarskih mesta popunjeno u jediničnoj ćeliji smektiti se dele na dioktaedarske i trioktaedarske [28–30]. Popunjenost oktaedarskih mesta zavisi od katjona koji se nalazi u oktaedru. Dioktaedarski smektiti su oni kod kojih je dve trećine oktaedarskih centara popunjeno trovalentnim katjonima, dok je jedna trećina oktaedarskih mesta prazna. Kod trioktaedarskih minerala svi oktaedarski centri su popunjeni dvovalentnim katjonima. Oktaedarski sloj dioktaedarskih i trioktaedarskih minerala prikazan je na slici 2.



**Slika 2.** Oktaedarski sloj: a) trioktaedarskih i b) dioktaedarskih minerala [9].

TOT kristalna struktura smektita je negativno naelektrisanja. Naelektrisanje se javlja kao posledica izomorfne supstitucije  $\text{Si}^{4+}$  katjona u tetraedarskom i  $\text{Al}^{3+}$  katjona u oktaedarskom sloju katjonima niže valence kao i pojavom vakancija kod trioktaedarskih minerala. U tetraedarskom sloju katjoni  $\text{Si}^{4+}$  se najčešće zamenjuje sa katjonima  $\text{Al}^{3+}$ , a u oktaedarskim slojevima izomorfna supstitucija katjona  $\text{Al}^{3+}$  vrši se sa katjonima  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , a ređe drugim dvovalentnim katjonima. Na taj način se u slojevitoj strukturi permanentno stvara negativno naelektrisanje, koje se kompenzuje alkalnim i/ili zemnoalkalnim katjonima lokalizovanim u prostoru između dva TOT sloja. Ukupno (negativno) naelektrisanje sloja kod smektita iznosi 0,2–0,6 po polovini jedinične ćelije [28].

Smektiti se mogu klasifikovati na osnovu sledećih kriterijuma: prisustva dioktaedarskog ili trioktaedarskog sloja, hemijskog sastava oktaedarskog sloja, kao i gustine i lokacije naelektrisanja u sloju. Šest oktaedarskih i osam tetraedarskih mesta

karakteristična su za jediničnu kristalnu ćeliju strukture smektita [31, 32]. Strukturna formula se često prikazuje na osnovu sadržaja polućelije koja podrazumeva tri oktaedarska mesta. U tabeli 1. prikazane su idealne hemijske formule glinenih minerala iz grupe smektita, kao i položaj negativnog naelektrisanja koje je kompenzovano alkalnim i/ili zemnoalkalnim katjonima.

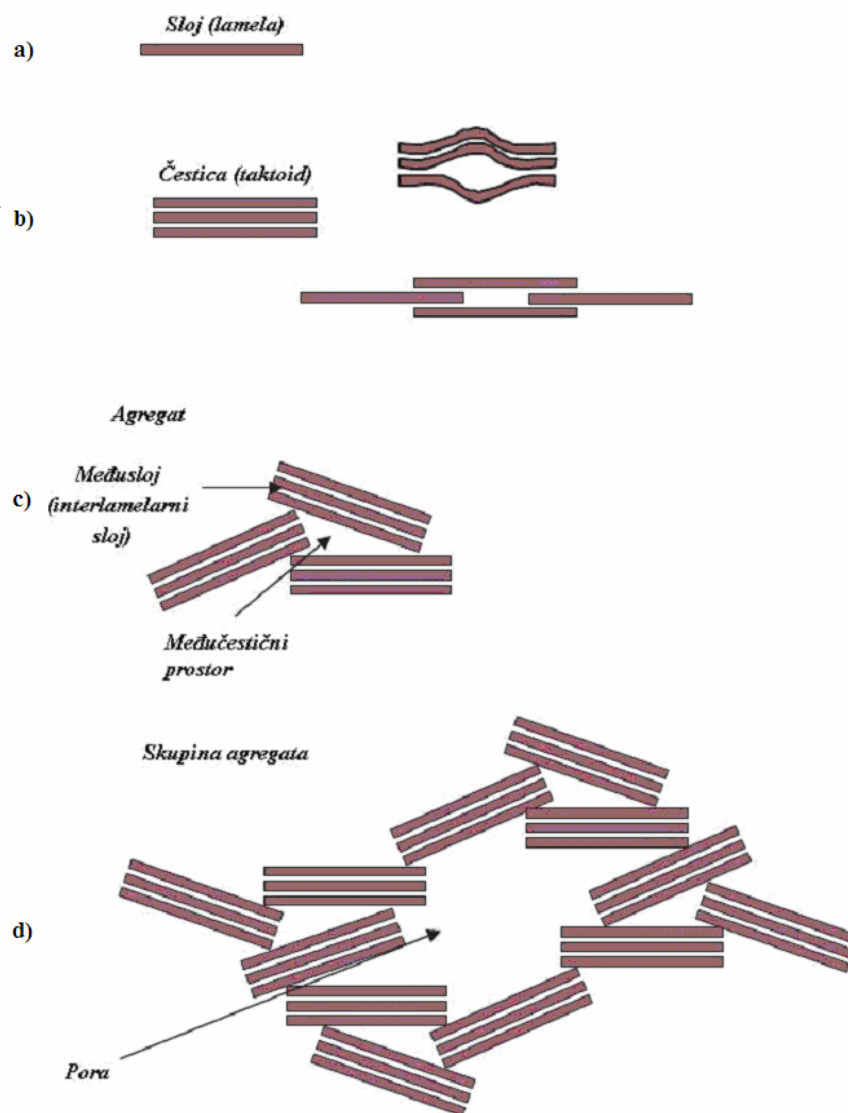
Tabela 1. Idealne hemijske formule glinenih minerala iz grupe smektita [28].

Mineral	Tip oktaedarskog sloja	Položaj naelektrisanja	Idealna formula
			$M_{izm.}(M_{okt.})(M_{tetra.})O_{10}(OH)_m nH_2O$
Montmorijonit	Dioktaedarski	Oktaedar	$M_x(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Bajdelit	Dioktaedarski	Tetraedar	$M_x(Al_2)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Nontronit	Dioktaedarski	Tetraedar	$M_x(Fe_2^{3+})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Saponit	Trioktaedarski	Tetraedar	$M_x(Mg_3)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 nH_2O$
Hektorit	Trioktaedarski	Oktaedar	$M_x(Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}(OH)_2 nH_2O$

Gde su:  $M_{izm.}$ - izmenjivi katjoni u međulamelarnom prostoru,  $M_{okt.}$ - katjoni u oktaedarskom sloju,  $M_{tetra.}$ - katjoni u tetraedarskom sloju.

### 2.3.2. Morfologija smektitnih čestica

Struktura smektita u suvom stanju može se opisati sa tri strukturne jedinice koje imaju svoj karakterističan raspored u prostoru [28]. Najjednostavnija jedinica je lamela koju čine jedan oktaedarski sloj između dva tetraedarska sloja. Druga strukturna jedinica je čestica (taktoid) koja sadrži veći broj lamela. Treća strukturna jedinica je agregat koji nastaje od čestica koje se slažu na različite načine (anizotropno) a isto važi i za slaganje agregata. Ilustracija ove podele je prikazana na slici 3.

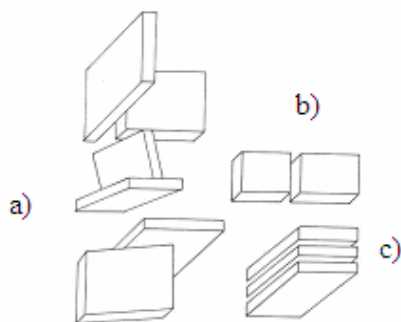


**Slika 3.** Prikaz morfologije glina i formiranja pora: a) sloj b) čestica c) agregat i d) skupina agregata [28].

Kao posledica raznovrsnosti u načinima slaganja lamela, čestica i agregata javlja se poroznost koja se karakteriše širokom distribucijom prečnika pora. Prisustvo pora karakterišemo kroz tri nivoa veličina pora. Mikro pore označavaju prostor između samih lamela, u sledećem nivou dolazi do slaganja taktoida i nastaju mezo pore, dok slaganjem agregata nastaju makro pore.

Kao što je već rečeno taktoidi su tanke i čvrste pločice koje obično sadrže (6–10) naslaganih lamela, koje su povezane van der Waals (van der Waals) – ovim privlačnim

silama koje su dovoljno jake da sprečavaju razdvajanje slojeva. Taktoidi se u prostoru mogu slagati na tri načina [30]. Prvi način je kada bazalne površine taktoida naležu jedna na drugu (face-to-face), ivica prema ivici (edge-to-edge), površina ka ivici (face-to-edge) što je ilustrovano na slici 4.



**Slika 4.** Šematski prikaz slaganja taktoida: a) površina- ivica, b) ivica-ivica, c) površina- površina [30].

Ovakav način slaganja taktoida ima za posledicu stvaranje dva tipa struktura. Struktura kod koje je zastupljeno slaganje taktoida površina ka ivici naziva se „kuća od karata“ i ima izolovane pore, dok drugi tip slaganja taktoida, površina-površina, ivica prema ivici, gradi trakaste strukture sa porama u obliku proreza (slit-shape). Raspored taktoida unutar čestica nije pravilan, već varira i zavisi od mnogih faktora kao što su: izmenjivi katjoni, prisustvo neglinenih minerala, pritisak i temperatura obrade uzoraka smektita [33].

### **2.3.3. Svojstva smektita**

#### **2.3.3.1. Kapacitet katjonske izmene**

Kapacitet katjonske izmene (cation exchange capacity – CEC) je jedno od najvažnijih svojstava glinenih minerala i predstavlja meru sposobnosti određene gline da vrši katjonsku izmenu. Katjonski kapacitet izmene se izražava količinom (mmol) izmenjenih katjona na 100 g osušene gline [30]. Ukupnoj CEC vrednosti doprinose dva faktora. Prvi je izomorfna supstitucija u tetraedarskim i/ili oktaedarskim slojevima glinenog minerala. Ovaj doprinos CEC vrednosti se smatra konstantnim jer je nezavisan od pH. Drugi doprinos je postojanje =Al–OH grupa koje nastaju usled prekinutih veza

na ivicama oktaedarskih i tetraedarskih slojeva. Pošto je kiselost ovih grupa veoma slaba, naelektrisanje ivica će biti zavisno od pH vrednosti sredine, a samim tim CEC je zavisno od pH. Na pH 7 oko 20% ukupne CEC vrednosti smektita potiče od naelektrisanja na ivicama [34].

Razvijeno je nekoliko metoda koje služe za određivanje CEC-a. Metode koje se koriste za određivanje zasnivaju se na potpunoj izmeni postojećih katjona drugim katjonima kao što su: amonijum jon [35], metilensko plavo [36], Co(III) heksaamin [37] i Cu(II) bis(etilendiamin) [38] i Cu(II) trietilenetetramin [39]. Amonijumacetatna metoda je standardna metoda [35] i najčešće se koristi za određivanje CEC vrednosti glina.

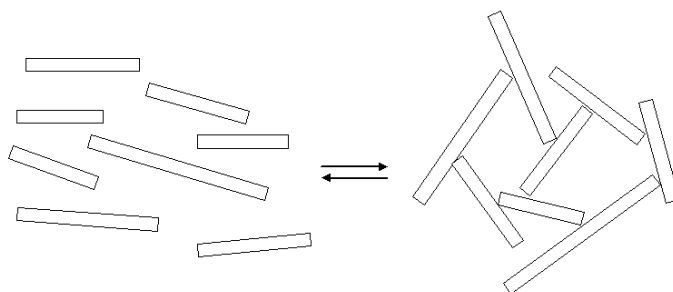
#### 2.3.3.2. *Bubrenje*

Smektiti poseduju velike vrednosti kapaciteta katjonske izmene. Ukoliko su ovi katjoni hidratizirani, dolazi do tzv. intrakristalnog bubrenje gline. Međuslojni molekuli vode solvativiraju katjone kao što su  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i čine ih pokretnim unutar slojeva kristala i na taj način omogućuju brzu i laku izmenu međuslojnih katjona. Hidratizirani katjoni se raspoređuju u ravni na jednakoj udaljenosti od dva sloja što dovodi do povećanja razmaka između slojeva.

Bubrenje smektita je omogućeno time što su paralelni slojevi u strukturi ovih minerala međusobno povezani van der Waals–ovim silama. Elektrostatičke sile dejstvuju između negativno naelektrisanih slojeva i međuslojnih katjona. Rastojanje između dve lamele u smektitu je promenljivo i zavisi od veličine izmenljivog katjona i količine molekula vode unutar interlamelarnog prostora. Međuravansko rastojanje koje odgovara 001 ravni smektita za Ca-montmorijonit iznosi 0,96 nm u anhidrovanim uslovima. Hidratacija  $\text{Ca}^{2+}$  može da dovede do stvaranja monoslojnih, dvoslojnih ili trislojnih hidrata. Zbog postojanja različitog broja hidratiziranih slojeva dobijaju se različita međuravanska rastojanja i ona iznose 1,25 nm za monosloj, 1,5 nm za dvosloj i između 1,8–1,9 nm za trosloj [28].

### 2.3.3.3. Tiksotropija

Posebno važna osobina bentonitnih glina je tiksotropija. Tiksotropija je pojava da neki koloidni rastvori (soli) pri mirovanju prelaze u gel, a mehaničkim dejstvom, mešanjem ili mućkanjem, ponovo prelaze u stanje sola [40]. Ova pojava je kod glina posledica posebnog međusobnog orjentisanja smektitnih čestica usled njihovog naelektrisanja. Bazalne površine čestica su negativno naelektrisane, a ivice pozitivno. Kada se smektitna glina nađe u vodi pod uticajem Brown (Braun)–ovog kretanja rastvarača, čestice gline dolaze u međusobni kontakt [41]. Čestice se orjentišu tako da se ka centralnim delovima čestice uvek okreće ivica susedne čestice, čime se formira struktura nalik na „kuću od karata”, što je shematski prikazano na slici 5. Ovakav način orjentacije čestica dovodi do stvaranja gela. Pod dejstvom mehaničkog mešanja struktura gela se postepeno narušava, što ima za posledicu smanjenje viskoznosti gela. Ukoliko se sistem ostavi da dovoljno dugo odstoji bez mešanja, struktura gela se obnavlja, a viskoznost ponovo raste, što ukazuje na reverzibilnost procesa [28, 42]. Opisane pojave omogućavaju da veoma male količine smektita, odnosno bentonita, sa vodom daju gelove koji imaju veoma visoku, ali promenljivu viskoznost.



w

**Slika 5.** Formiranje gela od čestica smektita u prisustvu vode.

### 2.3.3.4. Kiselost

Kao što je već rečeno kod čestica glinenih minerala razlikuju se ivična i bazalna površina. Bazalne površine alumosilikatnih slojeva imaju uniformno negativno naelektrisanje. Nasuprot tome, ivične površine imaju bočne –OH grupe, koje mogu biti jonizovane ili ne, zavisno od pH sredine. Kiselost smektita potiče iz više izvora:

1. Izmenjivi katjoni koji mogu da imaju jak polarizacioni efekat na molekule vode koji ih hidratišu. Najveći deo ovih katjona se nalazi u međulamelarnom prostoru i nisu lako dostupni.
2. Specifična mesta na ivicama čestice gde se nalaze –OH grupe (npr.  $\equiv\text{Si-OH}$ ) predstavljaju Bronšted (Brønsted) – ove kisele centre, dok joni  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  kod kojih nije zadovoljen koordinacioni broj predstavljaju Luisove kisele centre [29, 43].

Kao posledica kristalografskih i hemijskih svojstava, sledeća svojstva smektita se izdvajaju kao presudna za njihovu primenu [28]:

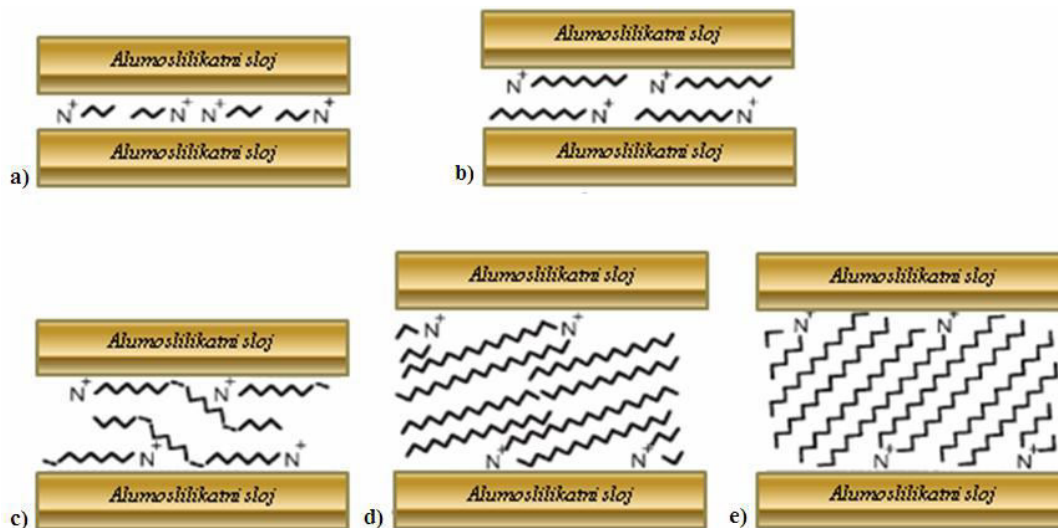
- čestice koloidnih dimenzija;
- visok stepen neuređenosti slaganja slojeva i širok opseg prečnika pora;
- velika specifična površina;
- gustina naelektrisanja u slojevima (0,2–0,6) nalazi se u sredini opsega naelektrisanja glinenih minerala (0,0–2,0);
- visok kapacitet katjonske izmene skoro nezavisan od pH vrednosti okoline;
- mali kapacitet anjonske izmene koji zavisi od pH vrednosti okoline;
- velika moć razdvajanja slojeva usled vlage, kao i bubrenje u vodi koje pri određenim uslovima može dovesti do delaminacije i
- mogućnost interkalacije različitih supstanci uključujući i organska jedinjenja, makromolekule, polihidroksi-katjone itd.



## 2.4. Modifikacija smektita tetraalkilamonijum katjonima

Izmenjivi katjoni u međulamelarnom prostoru smektita mogu se zameniti tetraalkilamonijum katjonima. Umetanje ovih katjona u međulamelarni prostor smektita naziva se interkalacija [28]. Interkalacija može da se vrši iz rastvora ili iz čvrstog stanja. Najčešće se izvodi mešanjem vodene suspenzije glinenog minerala i rastvora organske amonijum soli. Interkalirana glina se odvaja centrifugiranjem ili filtracijom, nakon čega sledi proces ispiranja kako bi se uklonio višak organskog katjona [28]. Dobijena organogлина se zatim suši do konstantne mase. Izmena jona može da se vrši i u bezvodnoj sredini mešanjem suvog glinenog minerala i organoamonijum soli u avanu [44].

Strukture koje se mogu dobiti pri interkalaciji zavise od količine nekompensovanog naelektrisanja alumosilikatnih slojeva smektita i dužine alkil lanca interkaliranog organskog amonijum katjona. U međulamelarnom prostoru smektita amonijum grupe su elektrostatičkim silama vezane za površinu glinenog minerala dok alkil lanci obrazuju slojevitou strukturu [45]. Mogući rasporedi alkilamonijum katjona u međulamelarnom prostoru smektita prikazani su na slici 6.



**Slika 6.** Raspored alkilamonijum jona u međulamelarnom prostoru smektita: a) monosloj; b) dvosloj; c) pseudo-trimolekulski sloj; d) i e) parafinski tip, karakterističan za alkilamonijum jone sa dva duga alkil lanca. d) i e) se razlikuju u uglovima koje alkil lanci zauzimaju u odnosu na silikatni sloj smektita [28].

Alkilamonijum katjoni kratkog alkil lanca u međulamelarnom prostoru smektita obrazuju monosloj (slika 6a) dok se alkilamonijum katjoni dugog lanca raspoređuju u obliku dvosloja (slika 6b). Kod obe strukture alkil lanci interkaliranih katjona su paralelni slojevima smektita. Nastajanje pseudo-trimolekuskog sloja alkilamonijum katjona (slika 6c) javlja se kod visoko naelektrisanih smektita i/ili kod alkilamonijum katjona dugog alkil lanca. U ovom slučaju, amonijum grupe su vezane za silikatni sloj smektita, dok se alkil lanci nalaze u uvijenoj formaciji i obrazuju trosloj. Raspored parafinskog tipa (slika 6d i 6e) se javlja kada je količina alkilamonijum katjona sa dugačkim alkil lancem u svojoj strukturi višestruko veća u odnosu na kapacitet katjonske izmene [46–48] ili kada se u međulamelarni prostor smektita interkaliraju alkilamonijum katjoni sa dva dugačka alkil lanca (dialkilamonijum katjoni) [28].

Da bi se obezbedila kvantitativna zamena izmenjivih katjona u međulamelarnom prostoru smektita, potrebno je da količina alkilamonijum katjona kojim se vrši modifikacija značajno prevazilazi CEC vrednost [28, 49]. Osim već opisanog uticaja na raspored alkilamonijum katjona u međulamelarnom prostoru smektita dužina alkil lanca utiče i na maksimalnu količinu katjona koja može da se interkalira. Maksimalna količina alkilamonijum katjona kratkog alkil lanca koji može da se interkalira u smektit ne može da prevaziđe njegovu CEC vrednost. Sa druge strane, alkilamonijum katjoni koji u strukturi imaju alkil lanac dugog niza, ugrađuju se u količinama koje prevazilaze CEC vrednost smektita [50]. U slučaju kvaternernih alkilamonijum katjona sa dugim alkil nizom dodatna ugradnja koja prevazilazi CEC vrednost je posledica hidrofobnih interakcija između alkil lanaca kvaternernog alkil amonijum katjona [51], pri čemu dolazi do stvaranja parafinskih slojeva.

#### ***2.4.1. Sorpcija organskih jedinjenja na organoglinama***

Smektiti modifikovani organskim amonijum katjonima su zbog svojih jedinstvenih sorpcionih svojstava intenzivno proučavani, a naročito njihova primena u zaštiti životne sredine. Sposobnost glinenih minerala da sorbuju organske supstance povećava se u velikoj meri kada se glineni minerali modifikuju tetraalkilamonijum katjonima. Na ovaj način se hidrofilna svojstva međulamelarnog prostora prevode u hidrofobna i organofilna. Sorpcija nejonizovanih organskih jedinjenja na organoglinama zavisi od prirode alkilamonijum katjona, načina na koji su ovi katjoni raspoređeni u

međulamelarnom prostoru glinenog minerala, količine interkaliranih katjona i svojstava organske supstance koja se sorbuje [52].

#### *2.4.1.1. Uticaj dužine alkil lanca alkilamonijum katjona na sorpciju nejonizovanih organskih jedinjenja*

Sorpcija nejonizovanih organskih supstanci na organoglinama se može odvijati različitim mehanizmima u zavisnosti od kvaternog alkilamonijum katjona koji je korišćen prilikom njihove modifikacije. Kod glina koje su modifikovane alkilamonijum katjonima sa kratkim alkil lancem dolazi do specifične interakcije sorbata sa aktivnim mestima organogline, odnosno adsorpcije [53]. Adsorpcija se odigrava na slobodnoj siloksanjskoj površini između interkaliranih alkilamonijum katjona kratkog alkil lanca u međulamelarnom prostoru smektita [54]. Takođe, ove organogline karakterišu nelinearne adsorpcione izoterme, jako vezivanje adsorbata i kompetitivna adsorpcija, što ukazuje na postojanje mesta različite energije [55]. S druge strane, kod glina interkaliranih alkilamonijum katjonima sa dugim alkil lancem, sorpcija nejonizovanih organskih supstanci je nespecifičnog karaktera odnosno dolazi do njihove preraspodele između vodene i organske faze koja se nalazi u međulamelarnom prostoru gline – particioni mehanizam. Zbog njihove izrazite nepolarosti međusobna interakcija dugih alkil lanca ( $\geq 12$  C atoma) je mnogo jača nego interakcija pojedinačnih lanaca sa površinom glinenog minerala u međulamelarnom prostoru. Zbog toga, dugi i fleksibilni alkil lanci formiraju „organsku fazu” u kojoj dolazi preraspodele sorbata. Izoterme dobijene u ovom slučaju su linearne u širokom opsegu primenjenih koncentracija sorbata. Vezivanje sorbata je relativno slabo i ne dolazi do kompeticije između različitih sorbata [53, 56, 57].

Sorpcija nejonizovanih organskih jedinjenja male molekulske mase i niske hidrofobnosti je efikasnija na glinama modifikovanim alkilamonijum katjonima kratkog alkil lanca u odnosu na gline modifikovane sa katjonima dugog alkil lanca [53, 56, 57], dok sorpcija jako hidrofobnih jedinjenja ima suprotan trend [57]. Smektiti modifikovani sa alkilamonijum katjonima kratkog alkil lanca kao što je na pr. tetrametilamonijum (TMA) katjon pokazuju značajnu selektivnost prema molekulima adsorbata na osnovu njihovog oblika i veličine [58].

#### *2.4.1.2. Uticaj količine organskog katjona upotrebljenog za modifikaciju na sorpciju nejonizovanih organskih jedinjenja*

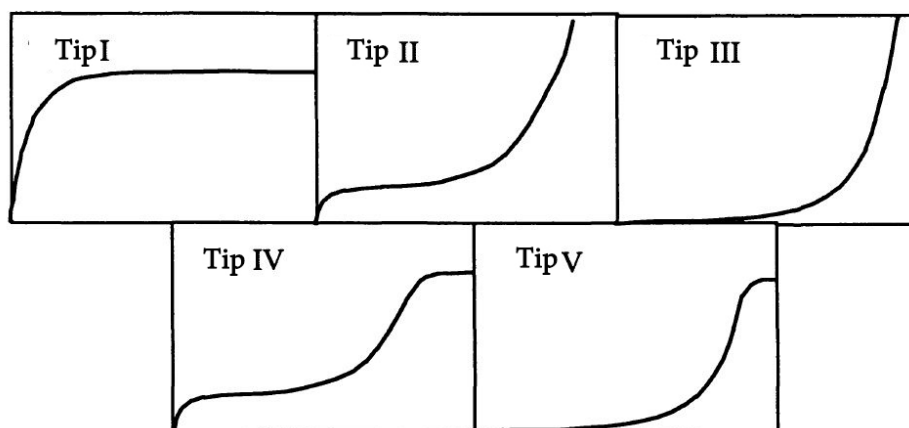
Na koji način će količina tetraalkilamonijum katjona interkaliranog u međulamelarni prostor glinenog minerala uticati na sorpciju nejonizovanih organskih supstanci zavisi od vrste interkaliranog katjona. Sorpcija na glinenim mineralima koji su modifikovani alkilamonijum katjonima dugog alkil lanca raste sa povećanjem količine interkaliranog katjona [59, 60]. Ova pojava se objašnjava porastom debljine „organske faze“ u međulamelarnom prostoru smektita koja se ponaša kao particioni medijum. S druge strane, u nekoliko studija [12, 60, 61] ustanovljeno je da na glinenim mineralima koji su modifikovani alkilamonijum katjonima kratkog alkil lanca ili benzil grupom (TMA, trimetilfenilamonijum–TMPA, benziltrimetilamonijum–BTMA) povećanje količine upotrebljenog katjona prvo dovodi do povećanja adsorpcije, dok se njenim daljim povećanjem adsorpcija smanjuje. Autori su pretpostavili da na adsorpciju ne utiču samo količina i veličina alkilamonijum katjona već i njihov raspored u međulamelarnom prostoru glinenog minerala za određenu interkaliranu količinu katjona.

## 2.5. Adsorpcione izoterme

Adsorpcija se javlja kada je čvrsta površina u kontaktu sa gasom ili tečnošću. Adsorpcija se definiše kao koncentrisanje materijala ili povećanje gustine fluida na graničnoj površini između faza. Supstanca koja se adsorbuje naziva se adsorbat, a supstanca na čijoj se površini odigrava adsorpcija naziva se adsorbens. Ako molekuli/joni adsorbata prodiru u unutrašnjost druge faze tada se ovaj proces naziva apsorpcija. Pošto je često nemoguće odrediti da li se radi o adsorpciji ili o apsorpciji tada se upotrebljava termin sorpcija [62].

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

Pri konstantnoj temperaturi, između količine adsorbovane supstance i njene koncentracije u rastvoru postoje određene relacije poznate pod imenom adsorpcione izoterme. Postoji pet opštih tipova adsorpcionih izotermi za adsorpciju gasova na čvrstim adsorbensima [63–66] (slika 7). Na adsorpcionim izotermama se prikazuje zavisnost zapremine ( $V$ ) adsorbovane količine gasa po jedinici mase adsorbensa od relativnog pritiska ( $p/p_0$ ) adsorbata.



**Slika 7.** Tipovi adsorpcionih izotermi.

U slučaju hemisorpcije sreće sa samo tip I adsorpcione izoterme (slika 7), dok se kod fizisorpcije sreću i drugi tipovi adsorpcionih izotermi.

## 2.5.1. Najčešće korišćeni modeli adsorpcionih izotermi

### 2.5.1.1. Frojndlihova izoterma

Frojndlih (Freundlich) je definisao adsorpcionu izotermu [67] koja predstavlja empirijsku jednačinu i odnosi se na tip I adsorpcionih izotermi. Ova izoterma podrazumeva višeslojnu adsorpciju uz postojanje interakcija između adsorbovanih molekula.

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

$$\frac{y}{m} = kp^n \quad (1)$$

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

Logaritmovanjem jednačine 1. dobija se izraz:

$$\log \frac{y}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log p \quad (2)$$

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

Količina adsorbovane supstance u ravnoteži data je izrazom:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)v}{m_{sorb}} \quad (3)$$

gde je:  $C_o$  – početna koncentracija supstance,  $C_e$  – ravnotežna koncentracija supstance,  $v$  zapremina rastvora,  $m_{sorb}$  – masa adsorbensa.

Ako se u jednačini 3.  $\frac{y}{m}$  zameni sa  $q_e$ ; tada Langmirova zavisnost za adsorpciju iz rastvora dobija oblik :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

pri čemu je  $K_F$  Frojndlihova konstanta za adsorpciju iz rastvora.

Jednačina 4. predstavlja jednačinu prave linije u koordinatnom sistemu  $\log q_e - \log C_e$ . Koeficijent pravca ili nagib ove linije dat je vrednošću  $1/n$ , dok je vrednost  $\log K_F$  data presekom prave sa ordinatnom osom.

### 2.5.1.2. Langmirova izoterma

Langmir (Langmuir) [68] je dao jednačinu koja opisuje idealizovan proces hemisorpcije gasa na uniformnoj površini, uz pretpostavku da na energiju adsorbovanih čestica ne utiču njihova međudejstva. Ovaj model se odnosi na monoslojnu adsorpciju. Pojava adsorpcije se sastoji iz dva procesa koji se istovremeno odigravaju: kondenzovanje molekula gasa iz gasovite faze na čvrstoj površini i isparavanje molekula gasa sa čvrste površine nazad u gasovitu fazu. Na početku je cela površina čvrste faze slobodna, tako da će svaki molekul gasa koji dođe u kontakt sa tom površinom biti adsorbovan. Kako odmiče adsorpcija slobodna površina adsorbensa se smanjuje, pa će biti adsorbovani samo molekuli gasa koji se sudare sa slobodnom površinom čvrste faze (adsorbensa). Brzina adsorpcije je iz tog razloga najveća na početku, a zatim opada. S obzirom da molekuli gasa adsorbovani na površini adsorbensa, podležu toplotnom kretanju, može se desiti da pojedini molekuli dobiju dovoljnu kinetičku energiju da budu otkinuti sa površine adsorbensa i vraćeni u gasnu fazu. Ova pojava naziva se desorpcija. S obzirom da adsorpcija tokom vremena opada, a desorpcija raste u jednom momentu će se uspostaviti dinamička ravnoteža, kada će broj molekula koji se u jedinici vremena adsorbuju biti jednak broju desorbovanih molekula u jedinici vremena.

Ako se posmatra jedinična površina adsorbensa i ako je  $\theta$  deo površine pokriven molekulima gasa, tada je  $(1-\theta)$  deo površine koji je slobodan. Za gasove, po kinetičkoj teoriji gasnog stanja broj sudara molekula gasa o čvrstu površinu proporcionalan je pritisku gasa  $p$ , pa je brzina kondenzacije gasa ( $v_{kond}$ ) proporcionalna slobodnoj površini i pritisku gasa, te se može napisati:

$$v_{kond} = k_1(1-\theta) \cdot p \quad (5)$$

gde je  $k_1$  specifična konstanta za brzinu kondenzacije.

Ako se sa  $k_2$  obeleži specifična konstanta brzine desorpcije molekula gasa s jedinične površine kada je ona potpuno pokrivena molekulima gasa, tada će, kada je samo deo  $\theta$  od ukupne površine pokriven molekulima gasa, brzina desorpcije ( $v_{des}$ ) biti:

$$v_{des} = k_2\theta \quad (6)$$

Ravnotežno stanje nastaje kada se izjednače brzine adsorpcije i desorpcije, pa se dobija :

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} \quad (7)$$

Količnik konstanti može da se obeleži sa  $b=k_1/k_2$ , gde je  $b$  takozvani koeficijent adsorpcije. Pri dovoljno velikim pritiscima  $\theta$  se približava jedinici, a adsorbovana količina gasa približava se maksimalnoj adsorbovanoj zapremini  $V_{max}$ . Tada se  $\theta$  može zameniti sa  $V/V_{max}$ , jednačina 8. može da se napiše kao:

$$V = \frac{V_{max} b p}{1 + b p} \quad (8)$$

Međutim, kada se radi o adsorpciji iz rastvora,  $V$  se može zameniti sa  $q_e$  (količina adsorbovane supstance),  $V_{max}$  sa  $q_{max}$  (maksimalna količina adsorbovane supstance), veličina  $b$  sa  $K_L$  (Langmirova konstanta adsorpcije), a  $p$  sa  $C_e$  (ravnotežna koncentracija rastvorene supstance).

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

Ova jednačina može da se napiše u linearnom obliku:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (10)$$

Jednačina 11. predstavlja jednačinu prave linije u koordinatnom sistemu  $C_e/q_e - C_e$ . Koeficijent pravca ili nagib ove linije dat je vrednošću  $1/q_{max}$ .



## 2.6. Elektrode modifikovane glinama

### 2.6.1. Istorijat

Potreba elektrohemičara da dobiju kvalitetnu elektrodu savršene površine, kao i da razumeju i kontrolišu adsorpcione procese na površini elektrode dovela je do razvoja hemijski modifikovanih elektroda [69]. Hemijski modifikovanu elektrodu koja je dobijena nanošenjem tankog sloja gline na čvrstu podlogu prvi su opisali Ghosh i Bard još 1983. godine [70]. Dalje proučavanje elektrohemijskog ponašanja redoks parova na elektrodama na bazi gline (Clay-modified electrode – CME) počije od tog trenutka. U narednom periodu ostvaren je značajan napredak u pokušaju da se razume priroda strukturnih jedinica gline i njihov uticaj na prenos elektroaktivnih proba (neutralnih, anjonskih, katjonskih) kroz sloj gline koji je nanet na provodnu podlogu. Pojedina svojstva (veličina čestica, naelektrisanje, sadržaj gvožđa) i/ili modifikacija slojevitih materijala (pilarenje, interkalacija organskih jedinjenja) iskorišćeni su da se poboljša pristup interlamelarnom prostoru [71].

Specifično slaganje osnovnih strukturnih jedinica glinenih minerala (taktoida) veoma je važno sa aspekta dobijanja elektroda modifikovanih glinama jer pruža mogućnost da se od manjih gradivnih jedinica dobiju makroskopske strukture čija su svojstva potpuno definisana. Dobijene strukture mogu da poseduju elemente koji su neophodni za prenos elektroaktivnih proba i/ili katalizu [71]. Svojstva smektita kao što su promenljivo međuravansko rastojanje, velika specifična površina, jonska izmena i mogućnost da se u međulamelarni prostor smektita interkaliraju organska jedinjenja čine filosilikate, posebno grupu smektita, pogodnim materijalima za pripremu modifikovanih elektroda [72].

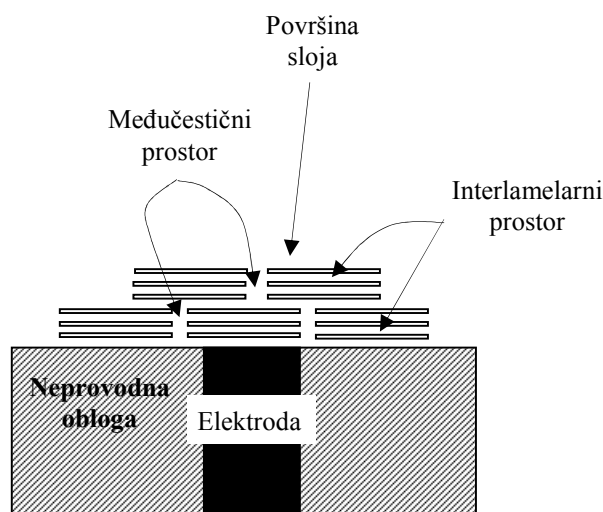
Istraživanja vezana za elektrode modifikovane glinama najvećim delom su se odvijala u dva pravca : 1) upotreba elektrohemijske da bi se okarakterisao transport mase različitih supstanci u glinama u smislu voltametrijskog odgovora elektroaktivnih proba koje se nalaze u slojevitoj strukturi [71, 73, 74] i 2) osmišljavanje elektrohemijskog senzora kombinovanjem svojstava gline sa odabranim redoks procesom [72]. Prvi pravac može da doprinese boljem razumevanju kretanja zagađujućih supstanci u životnoj sredini, kako bi se optimizovao proces remedijacije zemljišta ili da dovede do unapređene primene koja uključuje čvrsto/tečno razdvajanje. Drugi pravac se uglavnom

odnosi na elektrohemijsku kvantifikaciju različitih neorganskih jona ili organskih jedinjenja.

### 2.6.2. *Mehanizmi prenosa naelektrisanja na elektrodama modifikovanim glinom*

U početnim istraživanjima zasnovanim na elektrodama modifikovanim glinom, iste su korišćene da se razjasni fenomen transporta naelektrisanja kroz sloj gline i da se ispita efekat strukture sloja na efikasnost prenosa elektroaktivnih proba do površine provodne podloge.

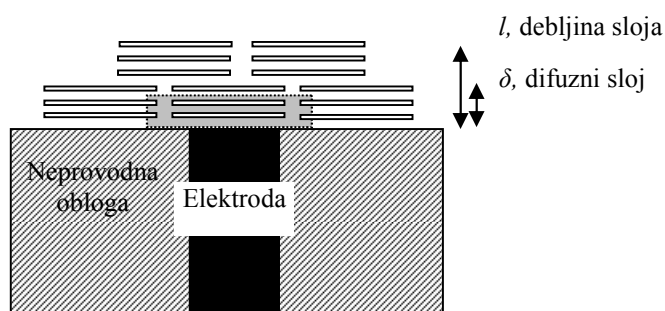
Prilikom korišćenja glinenih minerala za modifikovanje elektroda krajnji cilj je formiranje centara u međulamelarnom prostoru glinenog minerala na kojima dolazi do hemijskih procesa (skladište naelektrisanja, konverzija naelektrisanja, molekulska prepoznavanje) i postojanje „kanala“ (međučestičnog prostora) (slika 8) kroz koje naelektrisanje može da se prenese od granične površine elektroda/glina, kroz sloj gline do granice glina/rastvor ili u suprotnom smeru. Efikasnost prenosa naelektrisanja u sloju gline zavisi od fizičke difuzije u kanalima i/ili preskoka naelektrisanja [71].



**Slika 8.** Shematski prikaz sloja gline na elektrodi.

Elektrohemijska aktivnost je mera efikasnosti prenosa naelektrisanja bilo da se on odvija difuzijom ili preskocima naelektrisanja [71]. Za praćenje elektrohemijske aktivnosti na CME najčešće se koristi metoda ciklične voltametrije (CV). Ovom metodom potencijal radne elektrode se linearno menja i prati se oksidacija i/ili redukcija molekula probe koji se nalaze u difuzionom sloju modifikovane elektrode (slika 9).

Struja koja se javlja je posledica oksidacije ili redukcije elektroaktivne probe na površini elektrode. Struja na maksimumu pika, potencijal na kom se pik javlja kao i vreme potrebno da se signal razvije sadrže značajne informacije o procesima koji se odvijaju na CME [71, 75]. Vreme potrebno da se razvije signal odgovara vremenu potrebnom nosiocima naelektrisanja (elektroaktivna proba ili joni kojima se kompenzuje naelektrisanje) da stignu do difuznog sloja (slika 9) koji se nalazi na granici glina/elektroda [71].



**Slika 9.** Prikaz sloja glina na elektrodi i difuzionog sloja koji nastaje promenom potencijala na elektrodi.

Za proučavanje elektroaktivnosti CME najčešće su korišćeni katjonski i anjonski kompleksi  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ,  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  [71, 76–78],  $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{phen}^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_4\text{bpy}^{2-}$  [79],  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$  [80] (gde su bpy–bipiridin i phen–fenanthrolin), kao i  $\text{Br}^-$  [80], methyl viologen [70, 76], nitrobenzen [81] i dr.

Joni ili molekuli probe difunduju kroz film do površine elektrode gde se odigrava redoks proces kao odgovor na promenu potencijala. Transport se može okarakterisati redukcijom ili strujom katodnog pika  $I_p$ , koja je u slučaju čiste elektrode data Randles-Sevcik izrazom [82]:

$$I_{p-e} = \text{const } n^{3/2} A (D_{\text{rastvor}})^{1/2} v^{1/2} C^* \quad (11)$$

gde je:  $I_{p-e}$  struja izmerena na čistoj elektrodi;  $n$  – broj elektrona koji je uključen u oksidaciono/redukcionu proces;  $A$  – površina elektrode;  $D_{\text{rastvor}}$  – difuzioni koeficijent u rastvoru;  $v$  – brzina promene potencijala ( $\text{V s}^{-1}$ ) i  $C^*$  – koncentracija rastvora elektroaktivne probe ( $\text{mol dm}^{-3}$ ). Struja izmerena na CME ( $I_{p-cme}$ ) u ravnotežnom stanju je data izrazom:

$$I_{p-cme} = const n^{3/2} A(D_{cme})^{1/2} v^{1/2} kC^* \quad (12)$$

gde je:  $D_{cme}$  – difuzioni koeficijent u sloju gline i  $k$  – particioni koeficijent između sloja gline i rastvora. Difuzioni koeficijent u sloju gline je manji u odnosu na difuzioni koeficijent rastvora zbog poroznosti sloja gline, tortuoznosti (zavijenosti kanala) i efekata električnog polja.

Odnos struja na čistoj i modifikovanoj elektrodi dat je izrazom:

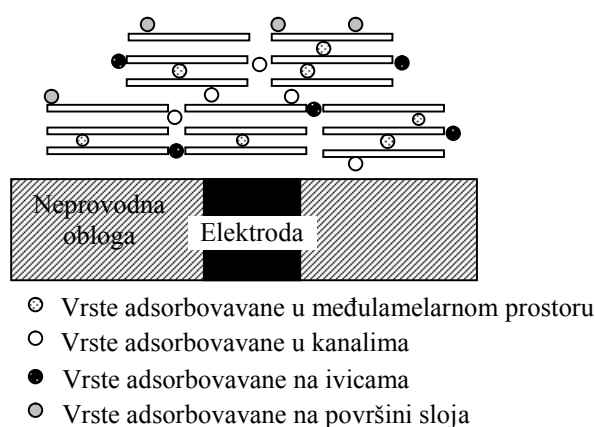
$$R = \frac{I_{p-cme}}{I_{p-e}} = \left(\frac{D_{cme}}{D_{rastvor}}\right)^{1/2} k \quad (13)$$

Kada ne dolazi do zadržavanja molekula probe u sloju gline ( $k=1$ ) onda odnos struja na čistoj i modifikovanoj elektrodi predstavlja pokazatelj zavijenosti kanala i poroznosti sloja gline [83]. Ova pojava se javlja kada elektroaktivna proba ne interaguje sa slojem gline (anjonske probe). Takođe do ove pojave dolazi u slučaju kada je vrednost  $k$  velika i brzina uspostavljanja ravnoteže sa vodenom fazom mala tako da se u ravnotežnom stanju vrši prenos samo vrsta koje se nalaze u vodenoj fazi u sloju gline. Prenos u ovim situacijama zavisi od strukture sloja koji prekriva površinu elektrode. Prisustvo mikro, mezo ili makro pore kao i njihova zavijenost su od izuzetnog značaja [83].

Struja na CME zavisi od poroznosti sloja gline i prirode i broja reaktivnih mesta koja su odgovorna za raspodelu elektroaktivnih proba između sloja gline i rastvora. Poroznost sloja gline će zavisiti od načina pripreme sloja gline na površini provodne podloge i od upotrebljenog elektrolita koji utiče na svojstvo bubrenja smektita [84, 85]. Merenjima na elektrohemijskoj mikro vagi sa kvarcnim kristalima (electrochemical quartz crystal microbalance) vršeno je ispitivanje transporta mase u katjonskim i anjonskim glinama [77, 86, 87]. Ispitivanja su pokazala da je ravnoteža naelektrisanja tokom redoks reakcije postignuta izluživanjem ili umetanjem pokretljivih jona na granici glina–rastvor. Ovaj fenomen zavisi od prirode i koncentracije elektrolita koji može da utiče na svojstvo bubrenja smektita. Uticaj katjona iz pomoćnog elektrolita na vrednost struje prikazana je na primeru redukcije  $Fe(CN)_6^{3-}$  [84]. Struja na maksimumu pika predstavlja funkciju prirode katjona iz pomoćnog elektrolita. U prisustvu CsCl i KCl struja koja potiče od redukcije  $Fe(CN)_6^{3-}$  se ne uočava dok u prisustvu LiCl, NaCl, i  $Na_2SO_4$  struja zavisi od koncentracije katjona. Ova pojava se objašnjava različitim

hidratacijom katjona iz elektrolita koji kada se nađu u međulamelarnom prostoru smektita utiču na međuravansko rastojanje [84].

Kao što je već pomenuto, transport naelektrisanja elektroaktivnih vrsta adsorbovanih na glini zavisice od broja i aktivnosti reaktivnih mesta u glini. Akumulacija elektroaktivnih vrsta unutar sloja gline koji se nalazi na elektrodi može da se vrši na različitim mestima kao što je prikazano na slici 10. U idealnom slučaju, sve adsorbovane elektroaktivne vrste u sloju gline bi učestvovala u redoks reakciji, ali u praksi samo 10 – 30 % ovih vrsta doprinosi vrednosti uočene struje [78, 88].



**Slika 10.** Adsorpciona mesta na glinom modifikovanoj elektrodi.

Postoji nekoliko načina kojima se može poboljšati prenos naelektrisanja unutar filma koji formira glineni mineral. Procesom delaminacije glinenog minerala dobijaju se manje uređene prevlake na elektrodama što dovodi do bolje dostupnosti kanala. Lošija uređenost čestica gline može da se postigne korišćenjem manjih čestica, pilarenjem [89, 90] ili interkalacijom molekula (surfaktanta ili polimera) [91]. Alternativna metoda predstavlja korišćenje stacionarnih prenosnika elektrona (*electron relay*) za poboljšanje prenosa naelektrisanja. Ova metoda se zasniva na korišćenju katjona (aktivnih u redoks procesima) koji se nalaze u kristalnoj rešetki gline (gvožđe, kobalt ili bakar za katjonske gline i nikal, kobalt ili mangan za anjonske gline) za prenos elektrona od interkalisanih jona do provodne podloge (elektroda) [92–97]. Druge mogućnosti za prenošenje naelektrisanja su upotreba provodnog polimera (polipirol) u međulamelarnom prostoru gline [98, 99] ili kompozitnog provodnog materijala ( $V_2O_5$ ) [100].

### 2.6.3. Priprema elektroda

Imajući na umu da se smektiti ponašaju kao izolatori njihova upotreba u elektrohemiji zahteva blizak kontakt sa površinom elektrode. To se postiže ili disperzijom praha smektita u provodnoj kompozitnoj matrici tj. formiranjem ugljeničnih pasti ili taloženjem čestica smektita u obliku tankog sloja na površini čvrste elektrode.

#### 2.6.3.1. Ugljenične paste

Ugljenične paste modifikovane glinom se pripremaju mešanjem gline sa grafitom i vezivnom supstancom. Postoji relativno široki izbor organskih jedinjenja koja se koriste kao vezivne supstance ali se najčešće koriste parafinska (mineralna) ulja, pre svega Nujol®. Udeo gline u pasti se kreće od 5 – 20 mas. %. Homogenizacija smeše grafita i gline je značajna zbog ponovljivosti elektrohemijskih merenja na modifikovanoj elektrodi [72].

Dodatna prednost korišćenja ugljenične paste kao veziva i kao elektronski provodne matrice je u tome da se površina takve elektrode može lako obnavljati jednostavnim uklanjanjem površinskog sloja i istiskivanjem nove količine smeše.

#### 2.6.3.2. Elektrode sa nanetim tankim slojem modifikatora

Smektiti se najčešće koriste za pripremu modifikovanih elektroda u obliku tankog sloja na površini čvrste elektrode (staklasti ugljenik, Pt, SnO<sub>2</sub>). Sloj se dobija nakapavanjem suspenzije gline na površinu elektrode. Ovako dobijena elektroda se suši. Tiksotropija je najverovatnije razlog zašto smektiti formiraju stabilne i dobro prijanjajuće filmove na površini elektrode [72, 101]. Vezivanje smektita za površinu elektrode se ostvaruje fizičkom adsorpcijom ili kovalentnim vezivanjem. Fizička adsorpcija se ostvaruje sledećim metodama: nanošenje iz rastvarača, nanošenje obrtanjen (*spin-coating*), uređivanje sloj po sloj (*layer-by-layer assembly*) ili elektroforetskom depozicijom [102]. Kovalentno vezivanje podrazumeva stvaranje silanskih ili alkoksisilanskih mostova između površine elektrode i gline [103].

Prednost elektroda sa nanetim slojem gline je u tome što ne mora da se koristi vezivno sredstvo da bi se ostvarila odgovarajuća interakcija gline sa površinom elektrode. Pločast oblik smektitnih čestica i naelektrisanje omogućava smektitima samolepljivo

(self-adhesive) svojstvo u odnosu na polarne površine [72], koje im omogućava bolju interakciju sa većinom elektroda, a samim tim trajniju imobilizaciju.

#### *2.6.3.3. Kompozitne elektrode*

Jedan od načina za postavljanje praha gline na površinu elektrode je oblaganje elektrode suspenzijom čestica gline u rastvorenom polimeru. U tu svrhu najčešće je korišćen sulfonovani tetrafluoroethilen kopolimer koji je registrovan pod nazivom Nafion<sup>®</sup> [104–107]. Da bi se poboljšala provodljivost suspenziji se dodaje ugljenično crno. Smeša gline i ugljeničnog crnog se doda u komercijalno dobijeni rastvor Nafiona<sup>®</sup> i disperguje se uz pomoć ultrazvučnog kupatila. Kap suspenzije se postavi na elektrodu i suši do isparavanja rastvarača.

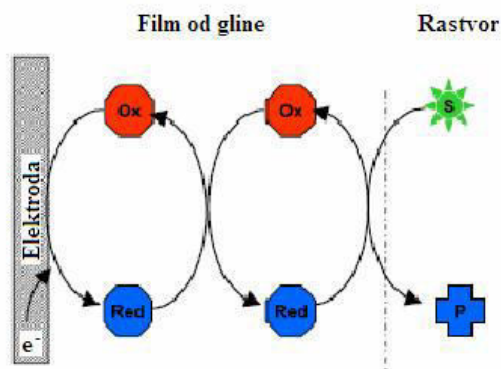
#### **2.6.4. Primena elektroda modifikovanih glinama**

U početnim istraživanjima, glinom modifikovane elektrode su uglavnom dobijane korišćenjem prirodnih glina za pripremu modifikovanih elektroda [78, 84]. Dobijene elektrode su korišćene da se razjasni fenomen transporta naelektrisanja kroz sloj gline i da se ispita efekat strukture sloja na pokretljivost elektroaktivnih proba do površine provodne podloge. Kasnija istraživanja su se uglavnom odnosila na elektrohemijsku kvantifikaciju različitih neorganskih jona ili organskih vrsta [72, 101].

Kao što je u ranijem tekstu istaknuto glineni minerali su našli široku primenu zbog velike specifične površine, bubrenja, niske cene, termičke i mehaničke stabilnosti. Iako poseduju navedena svojstva prirodni glineni minerali često nisu selektivni i imaju ograničen kapacitet adsorpcije. Ova ograničenja se mogu prevazići njihovom modifikacijom pri čemu nastaju materijali sa novim obrascem reaktivnosti, selektivnosti i osetljivosti. Uprkos specifičnosti prenosa elektrona na glinom modifikovanim elektrodama ove elektrode su našle široku primenu kao elektrokatalizatori [108], fotoelektrokatalizatori [109, 110], senzori [111, 112] i biosenzori [88, 113, 114].

Glinama modifikovane elektrode se koriste za imobilizaciju različitih redoks medijatora i zatim mogu da se koriste u elektroanalitičkim procesima. Elektrokataliza podrazumeva postojanje prenosnika u prenosu elektrona (medijatora) između analita koji se određuje i površine elektrode. Rezultat je ili smanjenje nadnapona i/ili povećanje

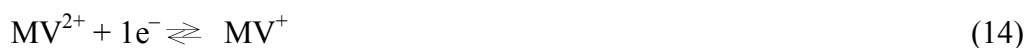
struje na maksimumu pika. Shematski prikaz elektrokatalitičkog procesa dat je na slici 11.



**Slika 11.** Elektrokataliza na glinom modifikovanim elektrodama [88].

Redoks medijatori predstavljaju reverzibilne elektroaktivne vrste koje mogu biti imobilisane u intralamelarni prostor gline ali se takođe mogu nalaziti u strukturi same gline.

Primer elektrokatalize je primena  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  adsorbovanog na montmorijonitu za redukciju  $\text{H}_2\text{O}_2$  do  $\text{H}_2\text{O}$  [115]. Mehanizam katalitičke reakcije je prikazan na primeru elektrokatalitičke detekcije  $\text{H}_2\text{O}_2$  na glinom modifikovanoj elektrodi na bazi nontronita koji je izmenjen sa metilviologenom ( $\text{MV}^{2+}$ ) [116]. Ovaj mehanizam obuhvata jonske parove  $\text{MV}^{2+}$  koji su adsorbovani u količini koja prevazilazi CEC vrednost nontronita, kao i katjone gvožđa na ivicama tetraedara u nontronitu (jednačine 14 – 16).



$\text{MV}^{2+}$  ima ulogu prenosnika elektrona sa površine elektrode do fiksiranih  $\text{Fe}^{3+}$  jona u strukturi gline koji katalizuju redukciju  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Na sličan način se vrši elektrokatalitička redukcija molekula kiseonika na elektrodi sa ugljeničnom pastom modifikovanom montmorijonitom koji sadrži gvožđe. Međulamelarni katjoni



montmorijonita su izmenjeni sa  $MV^{2+}$  [117]. Uticaj redoks mediatora na intenzitet struje i potencijal na maksimumu pika iskorišćen je prilikom određivanja urinske i askorbinske kiseline iz smeše. Određivanje je urađeno na elektrodi od staklastog ugljenika modifikovanoj organosmektitom, pri čemu je ferocen korišćen kao redoks medijator [108].

Upotreba neorganskih matriksa za imobilizaciju biomolekula predstavlja alternativu široko primenjivanim organskim polimerima [118]. U poređenju sa polimerima, neorganski materijali imaju niz prednosti kao što su velika hemijska inertnost, hemijska i fizička stabilnost, poroznost i niska cena proizvodnje. Gline su zbog svojih svojstava široko primenjivane u konstruisanju biosenzora. Biosenzori predstavljaju senzore koji koriste biološki aktivnu komponentu kao sistem za prepoznavanje. Najčešće korišćeni i najpouzdaniji biosenzori su elektrode koje sadrže enzim kao aktivnu komponentu [88]. Vezivanje biomolekula na površini glina predstavlja jeftin, brz i lak metod za dobijanje enzim-elektroda. Međutim, životni vek ovako dobijenih biosenzora je veoma kratak zbog otpuštanja enzima u rastvor. Da bi se prevazišao ovaj problem bifunkcionalni umrežavajući agensi kao što je glutaraldehid (GA) [119], polimetil metakrilat (PMMA) ili poli(o-fenilenediamin) (PPD) [120] korišćeni su za poboljšanje mehaničke stabilnosti enzim/glina elektroda. Kod amperometrijskih biosenzora dobijanje mernog signala se obično postiže transferom elektrona koji uključuje enzimski generisane (ili utrošene) elektrohemijske vrste (prva generacija biosenzora), korišćenjem redoks medijatora (druga generacija biosenzora) ili direktnom vezom redoks mesta na biomolekulu i površine elektrode (treća generacija biosenzora). Sve tri generacije biosenzora razvijane su na bazi glina i korišćene su za određivanje katehola [113], glukoze [121, 122],  $H_2O_2$  [123] i dr.

Gline sa većom zastupljenošću strukturnog gvožđa (nontronit) korišćene su da bi se ostvario direktan elektron transfer između imobilisane biološki aktivne komponente i površine elektrode. Gvožđe koje se nalazi u strukturi nontronita ima ulogu posrednika u prenosu elektrona. Visoka elektrokatalitička aktivnost adsorbovanog hemoglobina na glini primenjena je za razvijanje biosenzora za određivanje  $H_2O_2$  [97].

Elektroanalitička primena glinom modifikovanih elektroda razvijana je u dva pravca u zavisnost od načina pripreme elektrode. Značajnu primenu u analizi kako neorganskih anjona i katjona tako i organskih supstanci imaju elektrode na bazi

ugljeničnih pasti kao i elektrode dobijene nanošenjem tankog sloja gline na površinu čvrste elektrode.

Elektrode modifikovane katjonskim glinama široko su primenjivane za prekoncentraciju i određivanje neorganskih katjona kako na elektrodama na bazi ugljeničnih pasti tako i na film elektrodama. Određivani katjon se akumulira iz razblaženog rastvora u sloju gline na elektrodi, a zatim redukuje ili oksiduje pulsnom promenom potencijala putem diferencijalne pulsne voltametrije (differential pulse voltammetry – DPV) ili voltametrije sa pravougaonim talasima (square wave voltammetry – SWV) [72, 88]. Ovaj pristup poboljšava osetljivost i selektivnost određivanja usled efekta barijere sloja gline za suprotno naelektrisane ometajuće vrste. Gline koje izmenjuju katjone su najčešće korišćene u analitičke svrhe. Elektroaktivnost adsorbovanih jona zavisi od vremena akumulacije, prirode i koncentracije analita, načina pripreme modifikovane elektrode i primenjenog elektrolita. Glinom modifikovane elektrode su korišćene za određivanje  $Pb^{2+}$  [112, 124],  $Hg^{2+}$  [111],  $Cu^{2+}$  [101, 111, 126],  $Cd^{2+}$  [124] i dr.

Neutralni organski molekuli kao što su pesticidi [17], herbicidi [19], lekovi [127] i dr. su takođe određivani na glinom modifikovanim elektrodama.

Sposobnost glinenih minerala da sorbuju organske supstance povećava se u velikoj meri kada se glineni minerali modifikuju tetraalkilamonijum katjonima. Na ovaj način se hidrofilna površina glinenog minerala prevodi u hidrofobnu i organofilnu. Organogline su efikasne za uklanjanje zagađujućih supstanci kao što su fenoli i pesticidi [52, 128, 129]. Gline modifikovane alkilamonijum katjonima se takođe koriste za modifikaciju elektroda. Interkalacija alkilamonijum katjona dovodi do povećanja međulamelarnog rastojanja i na taj način intralamelarni prostor postaje dostupniji za elektroaktivne vrste. Mogućnost da se gline modifikuju različitim količinama alkilamonijum katjona je veoma značajna za njihovu primenu. Ukoliko je količina alkilamonijum katjona u sloju gline manja od CEC vrednosti njihovo prisustvo doprinosi većoj dostupnosti mesta na kojima može da dođe do akumulacije katjona zbog većeg međuravanskog rastojanja [101]. Prisustvo alkilamonijum katjona u međulamelarnom sloju u količini koja prevazilazi CEC vrednost uzrokuje koncentrovanje anjona i neutralnih molekulula u sloju gline [91]. Adsorpcioni kapacitet organoglina za anjone objašnjava se prisustvom pozitivnog naelektrisanja u sloju gline koje se javlja kao

posledica pozitivno naelektrisanih amonijum grupa. Kontra joni (anioni) mogu da učestvuju u jonskoizmenjivačkoj ravnoteži i sposobni su da difunduju do elektrode. S druge strane, nepolarni molekuli se adsorbuju u sloju organoglina hidrofobnim interakcijama. Sloj gline predstavlja barijeru za katjone zbog pojave elektrostatičkog odbijanja [91].

Najčešće korišćena tetraalkilamonijum so za dobijanje organoglina koje su upotrebljavane za modifikaciju elektroda je heksadeciltrimetilamonijum bromid [19, 91, 130, 131]. Pored njega korišćeni su i didodecildimethylamonijum [19] i tetrabutylamonijum bromid [101].

Promena svojstava međulamelnog prostora minerala iz hidrofilnih u hidrofobna čini organogline pogodnim adsorbensima fenolnih jedinjenja. Smektitni modifikovani različitim tetraalkil katjonima (TMA, TEA, BTMA) su pokazali različiti adsorpcioni afinitet za fenol [128]. Veći afinitet smektita koji je modifikovan BTMA katjonima objašnjen je  $\pi$ - $\pi$  interakcijama fenola i benzenovog prstena u strukturi BTMA katjona.

Kao što se vidi iz prikazanog literaturnog pregleda korišćenje BTMA katjona za modifikaciju glina, karakterizacija dobijenih organoglina i njihova primena je veoma malo ispitana. Ova činjenica se posebno odnosi na modifikaciju glina različitim količinama BTMA katjona. Zbog toga je u ovom radu jedan deo istraživanja posvećen modifikaciji domaćeg prirodnog materijala bogatog smektitom iz dva nalazišta različitim količinama BTMA katjona i karakterizaciji dobijenih materijala. Takođe, ispitana je njihova potencijalna primena za modifikovanje elektrode od staklastog ugljenika. Kao model zagađujuće supstance korišćen je 4-nitrofenol kao predstavnik fenolnih jedinjenja koja pripadaju grupi opasnih zagađujućih supstanci.

Fenol i njegovi derivati spadaju u primarne zagađujuće supstance zbog njihovog prisustva u otpadnim vodama iz mnogih industrijskih postrojenja i rafinerija [132]. Ova jedinjenja su štetna po žive organizme, čak i pri niskim koncentracijama [133, 134]. Zbog svega navedenog US Environmental Protection Agency – USEPA je mnoga fenolna jedinjenja svrstala u grupu opasnih zagađujućih supstanci [2] i propisala graničnu koncentraciju fenola i njegovih derivata u otpadnim vodama na  $1 \text{ mg dm}^{-3}$  [133–135]. Uklanjanje ovih jedinjenja iz otpadnih voda pre ispuštanja u vodotokove je neophodno u cilju sprečavanja njihovog štetnog dejstva na životnu sredinu i ljudsko

zdravlje [136, 137]. Zbog toga se javlja potreba da se razviju metode za uklanjanje fenolnih jedinjenja iz otpadnih voda kao i da se razvije metoda za određivanje sadržaja fenolnih jedinjenja u otpadnim vodama [138].

Nitroderivati fenola predstavljaju značajnu grupu zagađujućih supstanci. Prisustvo nitrofenola u otpadnim vodama potiče od industrije pesticida, herbicida, boja farmaceutske, petrohemijske i drugih industrija [134, 139]. Takođe, nitrofenoli su prisutni i u vodama koje nastaju prilikom navodnjavanja poljoprivrednog zemljišta kao posledica korišćenja hemijskih sredstava u poljoprivredi [140].

Dostupne tehnologije za tretman otpadnih voda koje sadrže fenolna jedinjenja uključuju fizičke, hemijske, biološke i elektrohemijske procese. Mana bioloških procesa je njihova inhibicija velikim koncentracijama fenolnih jedinjenja u industrijskim otpadnim vodama, dok hemijski procesi uvode nove hemikalije u otpadne vode. U literaturi su veoma zastupljeni radovi koji obrađuju adsorpcione metode [141] za prečišćavanje otpadnih industrijskih voda. Ukoliko je adsorpcioni sistem u tehnološkom smislu dobro dizajniran, adsorpcioni procesi omogućavaju visoko kvalitetan tretman efluenta. Ove metode su naročito pogodne ukoliko je sorbent jeftin, lako dostupan i ukoliko ne zahteva dodatan tretman pre upotrebe. Mana ovih metoda je što adsorbovani zagađujuća supstanca zadržava svoj hemijski oblik, pa se postavlja problem potrebe daljeg tretmana u cilju njegove hemijske razgradnje.

Elektrohemijske tehnologije su idealne za tretman zagađujućih supstanci, pošto je jedini reagens elektron. Direktni i indirektni elektrohemijski oksidacioni procesi za tretman otpadnih voda brzo su se razvijali poslednjih godina [142, 143] i uspešno su primenjivani za tretman otpadnih voda koje sadrže nebiodegradabilna organska jedinjenja kao što su fenol, hlorfenol i anilin [144, 145]. Direktni i indirektni oksidacioni procesi su korišćeni prilikom tretmana fenolnih zagađujućih supstanci. Proces indirektno oksidacije uključuje *in situ* stvaranje jakog oksidacionog sredstva kao što su hipohlorit, ozon i vodonik peroksid koja se koriste za oksidaciju fenolnih jedinjenja. Kod direktnog elektrohemijskog procesa zagađujuća supstanca se degradira direktnim transferom elektrona na površini elektrode. Efikasnost metoda direktne elektrohemijske oksidacije organskih zagađujućih supstanci u otpadnim vodama direktno zavisi od svojstava promenjene elektrode. Predloženi putevi oksidacije fenolnih jedinjenja [138, 140, 146, 147] pretpostavljaju da reakcija oksidacije započinje

transferom elektrona koji dovodi do stvaranja fenoksi radikala. Vrste nastale u prvom koraku oksidacije su veoma reaktivne i mogu da međusobno reaguju pri čemu će nastati polimeri ili mogu da podlegnu daljim hemijskim promenama. Stvaranje polimernog filma na površini elektrode sprečava dalji transfer elektrona i dolazi do deaktivacije elektrode [8]. Drugi put je reakcija fenoksi radikala sa hidroksi radikalom pri čem mogu da nastanu *o*- i *p*- benzohinon. Dalja oksidacija može da dovede do otvaranja prstena i nastajanja alifatičnih kiselina koje se dalje mogu razgraditi do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Međutim, direktno razlaganje fenolnih jedinjenja na metalnim elektrodama je teško ostvarivo jer u toku procesa dolazi do pasivizacije elektrode, a koje se javlja kao posledica stvaranja polimernog filma na površini elektrode [8].

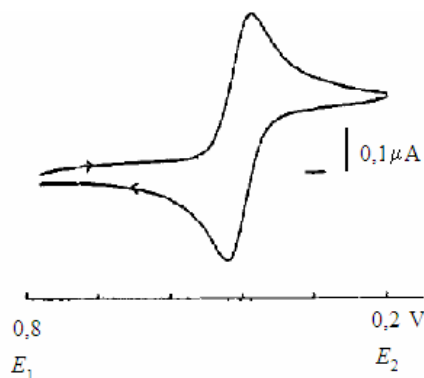
Ranije ispitivane elektrode: Pt [148], oksidi metala, kao što su SnO<sub>2</sub> [149], PbO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> ili IrO<sub>2</sub> naneti u tankom sloju na metalni nosač, pokazale su određene nedostatke kao što su gubitak aktivnosti ili izluživanje jona, na primer Pb<sup>2+</sup>, iz anodnog materijala. Potpuna oksidacija fenola do CO<sub>2</sub> postignuta je pri niskim koncentracijama fenola na dijamantskoj elektrodi dopiranoj borom [150]. Mogućnost primene modifikovanih smektitnih glinenih minerala u vidu elektrodnih materijala može biti od velikog značaja.

Mnoge tehnike se koriste za određivanje 4-nitrofenola kao što su spektrofotometrija [5], gasna hromatografija [6], tečna hromatografija visokih performansi [7]. Ove tehnike zahtevaju skupu instrumentaciju, pripremu uzorka i dugo trajanje. Korišćenje elektrohemijskih tehnika za određivanje fenolnih jedinjenja je posebno interesantno zbog niza prednosti kao što su brz odgovor, jednostavnost postupka i niska cena instrumentacije. Čiste elektrode su u ovim procesima pokazale slab elektrohemijski odgovor, nisku osetljivost i stabilnost zbog formiranja polimernog filma na površini elektrode [8]. Ovaj problem dovodi do sve veće upotrebe hemijski modifikovanih elektroda, koje imaju veću osetljivost, brži elektrohemijski odgovor i veću stabilnost.

## 2.7. Voltametrijske tehnike

### 2.7.1. Ciklična voltametrija

Za praćenje elektrohemijske aktivnosti ispitivanih vrsta na glinom modifikovanim elektrodama najčešće se koristi metoda ciklične voltametrije (CV). Ova tehnika se zasniva na merenju zavisnosti struje od potencijala u elektrohemijskim ćelijama sa stacionarnim i fiksnim radnim elektrodama (poput viseće živine elektrode, elektrode od staklastog ugljenika, ugljenične paste, platine, srebra, zlata) [151, 152]. Proces se sastoji iz reverzne, linearne promene elektrodnog potencijala  $E_1$  do  $E_2$ , a zatim ponovo do vrednosti  $E_1$  odgovarajućom brzinom polarizacije. Na taj način se ispituje reaktivnost elektrohemijskog sistema u širokom opsegu potencijala. Primer ciklovoltamograma dat je na slici 12.



Slika 12. Primer cikličnog voltamograma [76].

Za proces oksidacije obično se polazi od elektrodnog potencijala na kom nema oksidacije i u toku snimanja elektrodni potencijal se menja prema pozitivnijim vrednostima. Obrnuto, za proces redukcije polazi se od elektrodnog potencijala na kom nema redukcije, a elektrodni potencijal se menja prema negativnijim vrednostima.

Za voltametrijska ispitivanja se koristi širok opseg vodenih i organskih rastvarača uz pomoćni elektrolit uz napomenu da sve komponente moraju biti visokog stepena čistoće. Od značaja je naglasiti i važnost pravilnog odabira tzv. potencijalskog prozora. Naime, ispitivana redoks reakcija bi trebalo da ima potencijale oksidacije/redukcije u onom opsegu gde ne postoji mogućnost pojave signala nečistoća. Stoga se startni potencijal bira u tački potencijala gde nema prolaska struje kroz radnu elektrodu i koja je dovoljno udaljena od potencijala pika ispitivanog analita. Krajni potencijal

(potencijal na kojem dolazi do promene smera snimanja) se zadaje u zavisnosti od prirode analita. Obično odgovara vrednosti potencijala analita uvećanoj za 180 mV.

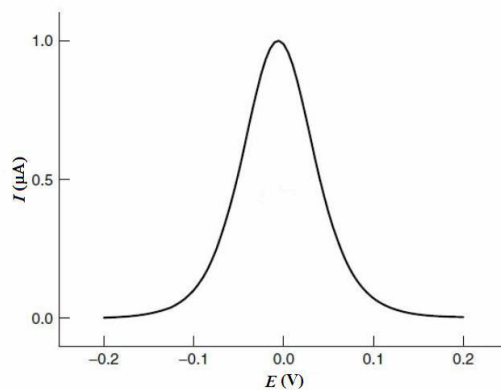
### **2.7.2. Pulsne metode**

Pulsne metode se zasnivaju na pobuđivanju elektrodnih procesa na različite načine periodičnim promenama potencijala koji ima oblik pravougaonih talasa sa konstantnom ili rastućom amplitudom [152, 153].

Odgovor na ovakav korak potencijala je struja, koja opada sa vremenom zato što se troše elektroaktivne vrste blizu površine elektrode i sastoji se iz faradejevске struje  $I_f$  i kapacitativnog doprinosa,  $I_c$ . Prednost većine pulsni tehnika je u merenju struje na samom kraju potencijalskog koraka kada faradejevska struja pada na difuziono ograničenu vrednost i kada je kapacitativna struja zanemarljiva. Tako se dobija mnogo bolji odnos signal/šum (osetljivost), u poređenju sa drugim tehnikama i mnogo bolja selektivnost.

Pulsne metode obuhvataju voltometriju sa pravougaonim talasima (SWV), normalnu (NPV) i diferencijalnu (DPV) pulsnu voltometriju. Metode sa pulsevima potencijala oblika pravougaonih talasa razlikuju se po frekvencijama i visinama (amplitudama) primenjenih pulseva kao i u načinu formiranja merene vrednosti.

Ipak u novije vreme smatra se da je diferencijalna pulsna voltometrija jedna od najefikasnijih pulsni metoda s obzirom da pruža mogućnost detekcije organskih i neorganski vrsta u tragovima (osetljivost reda veličine  $10^{-7}$  do  $10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>, odnosno 1 µg/dm<sup>3</sup>). Tipičan DP voltamogram (Slika 13) se dobija nanošenjem razlike između prve i druge struje na ordinatu u funkciji zadatog potencijala.



**Slika13.** Oblik pika u diferencijalnoj pulsnoj voltametriji.

Kod metode DPV se meri razlika dve struje, prve koja se meri odmah posle završetka zadavanja pulsa i druge koja se meri nekoliko milisekundi pre početka zadavanja pulsa. Zadati početni potencijal se tokom vremena povećava i posledično dobija oblik stepenica. Rezultujući diferencijalno pulsni voltamogram se sastoji od strujnih pikova čija je visina direktno proporcionalna koncentraciji ispitivanog analita. Obično se efektivna brzina polarizacije nalazi između 1 i 10 mV/s dok se vrednosti zadatog potencijala kreću između 25 i 50 mV.



### 3. Cilj

Cilj ovog rada je dobijanje hibridnih organsko-neorganskih materijala kojima bi se modifikovala elektroda od staklastog ugljenika. Dobijene kompozitne elektrode su se koristile za ispitivanje elektrooksidacije 4-nitrofenola (kao model jedinjenja) kao i elektrohemijskog odgovora istih na različite koncentracije 4-nitrofenola.

Takođe je cilj ovog rada bio da se pokaže kakav uticaj ima korišćenje prirodnih glina sa različitim sadržajem smektitnih minerala na tetradu modifikacija–struktura–svojstva–primena.

Da bi se ovi ciljevi ostvarili prirodni bentonitni materijali iz dva nalazišta u Srbiji (Bogovina i Mečji Do) su prvo izmenjeni jonima natrijuma, a zatim organomodifikovani. Za organomodifikaciju su korišćene različite količine benziltrimetilamonijum katjona. Zadati ciljevi su ostvareni kroz sledeće faze:

- detaljna karakterizacija dobijenih materijala;
- poređenje efikasnosti adsorpcije 4-nitrofenola iz kiselih vodenih rastvora na Na-izmenjenim i organomodifikovanim uzorcima iz različitih nalazišta;
- modifikovanje elektrode od staklastog ugljenika svakim od Na-izmenjenih i organomodifikovanih uzoraka, pojedinačno;
- ispitivanje elektrooksidacije 4-nitrofenola metodom ciklične voltometrije na dobijenim kompozitnim elektrodama;
- utvrđivanje kako porast količine interkaliranih BTMA katjona u modifikovanoj smektinoj strukturi utiče na gustinu struje i stabilnost ispitivanih kompozitnih elektroda u procesu elektrooksidacije 4-nitrofenola;
- ispitivanje elektrohemijskog odgovora kompozitnih elektroda u odnosu na različite koncentracije 4-nitrofenola

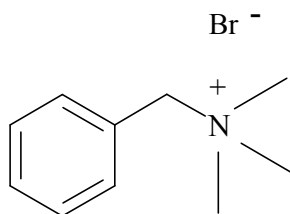
## 4. Eksperimentalni deo

### 4.1. Materijal

Prirodne bentonitne gline bogate glinenim mineralom smektitom korišćene u ovom radu dobijene su iz dva nalazišta u Srbiji. Izabrana su nalazišta Istočno polje pri rudniku mrkog uglja „Bogovina“ u istočnoj Srbiji koje pripada crnotimočkom basenu i nalazište „Mečji Do“ koje pripada svrljiškom basenu. Uzorci bentonitnih gline su sušeni na 60 °C i mleveni u kugličnom mlinu 2 h. Metodom sejanja kroz standardna sita izdvojena je frakcija bentonita manja od 74 μm. Njihova oznaka u daljem tekstu je B za uzorak pripremljen od bentonitne gline iz ležišta „Bogovina“ i MD za uzorak pripremljen od bentonitne gline iz ležišta „Mečji Do“.

Za dobijanje Na-izmenjenih bentonita korišćen je NaCl čistoće 99%, proizvođača HeMOS.

Za organomodifikaciju Na-izmenjenih bentonita upotrebljena je bromidna so kvaternernog alkilamonijum katjona benziltrimetilamonium (BTMA) čistoće 98%, proizvođača Alfa-Aesar. Njegova strukturna formula data je na slici 14.



**Slika 14.** Strukturna formula benziltrimetilamonium bromida.

Za pripremu kompozitnih elektroda korišćeni su ugljenično crno, komercijalnog naziva Vulcan XC72R, proizvođača Cabot i komercijalni rastvor Nafion® (sulfonovani tetrafluoroethilen kopolimer) proizvođača Sigma-Aldrich. Rastvor prema proizvođačkoj deklaraciji sadrži 5 mas. % Nafiona rastvorenog u nižim alifatičnim alkoholima i vodi, pri čemu je sadržaj vode 15–20%. Za proveru adsorpcionih svojstava Na- izmenjenih i organomodifikovanih bentonita kao i za elektrohemijsku karakterizaciju modifikovanih elektroda od staklastog ugljenika korišćen je 4-nitrofenol p.a. proizvođača Ciba.

## 4.2. Modifikacija

### 4.2.1. Na-izmena

Izmenom katjona koji se nalaze u međulamelarnom prostoru smektita jonima natrijuma dobija se homojonska glina čijom se organomodifikacijom dobija uniformno modifikovan organobentonit. Na-izmenjeni bentoniti su dobijeni mešanjem uzoraka prirodnog bentonita čija je veličina čestica manja od  $74 \mu\text{m}$  (B i MD) u rastvoru 1 M NaCl u toku 24 h na sobnoj temperaturi [154]. Ova procedura ponovljena je tri puta sa svežim rastvorom 1 M NaCl da bi se postigla kvantitativna izmena jonima natrijuma. Nakon izvršene Na-izmene višak hloridnih jona je uklonjen dijalizom prema dejonizovanoj vodi. Dijaliza je rađena do negativne reakcije na hloridne jone u dejonizovanoj vodi. Test na hloride je urađen pomoću  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvora  $\text{AgNO}_3$ . Dobijeni uzorci su označeni Na-B i Na-MD.

### 4.2.2. Organomodifikacija bentonita

Na-izmenjeni bentoniti (Na-B i Na-MD) su korišćeni za dobijanje organomodifikovanih uzoraka. Organomodifikacija je izvršena ukapavanjem  $150,0 \text{ cm}^3$  rastvora BTMA katjona odgovarajuće koncentracije (tabela 2) u suspenziju odgovarajućeg uzorka Na-izmenjenog bentonita koja je dobijena mešanjem 3,0 g uzorka i  $100,0 \text{ cm}^3$  destilovane vode [155–159]. Za ukapavanje je korišćena peristaltička pumpa koja je omogućavala konstantnu brzinu ukapavanja od  $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici 24 h na sobnoj temperaturi, a zatim je proceđena kroz Bihnerov levak i ispirana vodom do negativne reakcije na bromidne jone (test sa  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvorom  $\text{AgNO}_3$ ). Uzorci dobijeni prethodno opisanom procedurom sušeni su do konstantne mase na temperaturi od  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  [160].

Količine BTMA katjona koje su korišćene za svaki pojedinačni uzorak definisane su kao umnošci vrednosti CEC-a korišćene gline i prikazane u tabeli 2.

Tabela 2. Naziv uzorka, umnožak CEC vrednosti i koncentracija rastvora BTMA bromida korišćenog za modifikaciju uzoraka bentonita.

Naziv uzorka	Umnožak CEC vrednosti	Koncentracija BTMA bromida [mmol dm <sup>-3</sup> ]
0,2 BTMA-B	0,2	2,6
0,5 BTMA-B	0,5	6,5
1,0 BTMA-B	1,0	13,0
2,0 BTMA-B	2,0	25,8
0,2 BTMA-MD	0,2	3,2
0,5 BTMA-MD	0,5	8,1
1,0 BTMA-MD	1,0	16,2
2,0 BTMA-MD	2,0	32,4

### 4.3. Metode karakterizacije uzoraka

#### 4.3.1. Hemijska analiza

Hemijski sastav prirodnih bentonitnih glina čija je veličina čestica manja od 74  $\mu\text{m}$  određen je korišćenjem Spectroflame M optičkog emisionog spektrometra (Spectro, Nemačka) sa induktivno spregnutom plazmom. Spektrometar je opremljen jednim monohromatorom i četiri polihromatora od kojih je jedan vakuumski, za talasne dužine ispod 200 nm. Kao generator plazme služio je RF generator frekvencije 27, 12 MHz sa maksimalnom izlaznom snagom od 2,5 kW. Uzorci su pre analize pripremani u mikrotalasnom digestoru ETHOS1, Advanced Microwave Digestion System (Milestone S.r.l., Italija) sa rotorom HPR-1000/10S high pressure segmented rotor. Digestija uzoraka je rađena po metodi Digestion Application Note DG-CE-23. Količina uzorka je bila 100,0 mg i korišćeni su reagensi 5,0  $\text{cm}^3$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 mas. %, 3,0  $\text{cm}^3$   $\text{HCl}$  37 mas. % i 0,5  $\text{cm}^3$   $\text{HF}$  40 mas. % (svi p.a. čistoće). Mikrotalasni program je podrazumevao režim zagrevanja od 22 °/min do 220 °C uz zadržavanje na 220 °C u trajanju od 20 minuta.

Sadržaj ugljenika, vodonika i azota u uzorcima koji su modifikovani sa BTMA određen je korišćenjem uređaja Vario EL III device (Elementar, Nemačka).

Infracrveni (IC) spektri su snimani na Thermo Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometru u režimu transmisije. Snimanje je vršeno u oblasti 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . Ispitivani uzorci su pripremani u obliku KBr tableta, mešanjem 200 mg KBr sa 2 mg uzorka.

#### 4.3.2. Rendgeno-difrakciona analiza

Fazni sastav ispitivanih uzoraka određen je pomoću Phillips PW 1710 difraktometra, korišćenjem  $\text{CuK}_\alpha$  zračenja ( $\lambda = 0,1541\text{nm}$ ) u opsegu  $2\theta = 5\text{--}60^\circ$ , uz korak  $0,02^\circ$  i vremensku konstantu od 1 s.

Za potpuno definisanje bubrećih minerala iz grupe smektita (montmorijonita i bajdelita) i njihovog razdvajanja od ilita pripremljeni su orijentisani preparati. Orijetisani preparat predstavlja osušenu suspenziju na mikroskopskoj staklenoj pločici. Čestice smektita pri taloženju iz suspenzije se orijentišu bazalnom ravni ka površini stakla. Pripremaju se tri preparata, pri čemu jedan ostaje netretiran, drugi se 24 h

zasićuje etilen-glikolom, a treći se žari na 450 °C u vazdušnoj atmosferi. Orijentisani preparati se ispituju u opsegu  $2\theta = 3-15^\circ$ .

Za tačno određivanje vrste minerala iz grupe smektita i procenu udela pojedinih smektitnih minerala primenjuje se Grin-Keli (Greene-Kelley) test [161, 162]. Ovaj test se bazira na osobini smektita sa viškom naelektrisanja u oktaedarskom sloju, kao što je montmorijonit, da posle zasićenja jonima malih dimenzija (na pr.  $\text{Li}^+$  joni), i naknadnog žarenja, gubi svojstvo bubrenja [163]. Smatra se da je uzrok tome migracija  $\text{Li}^+$  jona ka oktaedarskom sloju, pri čemu dolazi do kompenzacije naelektrisanja u njemu. Na taj način dolazi do ireverzibilnog spajanja TOT slojeva. Kod smektitnih minerala kod kojih višak naelektrisanja ne potiče iz oktaedarskih slojeva već je prevashodno koncentrisan u tetraedarskim slojevima (nontronit, saponit i bajdelit) svojstvo bubrenja se ne gubi nakon tretmana  $\text{Li}^+$  jonima i naknadnog žarenja.

Grin-Keli test podrazumeva zasićenje uzorka rastvorom  $\text{LiCl}$  i žarenje na 300 °C tokom 12 h. Nakon toga se snima orijentisani preparat zasićen etilen-glikolom. Pomeraj  $d_{001}$  pika predstavlja potvrdu zadržavanja svojstva bubrenja. Relativne količine smektitnih minerala određuju se poređenjem odnosa površina ispod dobijenih pikova koji odgovaraju 001 refleksiji smektita.

#### **4.3.3. Adsorpciono-desorpciona metoda**

Teksturalna analiza uzoraka urađena je na osnovu snimljenih adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na -196 °C, korišćenjem uređaja Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan. Pre snimanja izoterma, uzorci su degazirani 10 h, na 80 °C i pritisku 0,1 Pa. Za obradu podataka dobijenih na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma azota korišćen je softver WinADP i određeni su sledeći parametri porozne strukture: specifična površina uzoraka, ukupna zapremina pora, zapremina mikropora i zapremina mezopora, kao i raspodela pora po prečnicima pora.

Za određivanje specifične površine gasno adsorpcionom tehnikom korišćen je model monoslojne adsorpcije na čvrstoj površini. Priroda interakcije adsorbovanog gasa i površine je fizisorpcija. Brunauer, Emmett i Teller (1938) su dali metod za izračunavanje specifične površine ( $S_{\text{BET}}$ ) iz linearnog dela izoterme tipa II u intervalu  $0,05 < p/p_0 < 0,35$  a u nekim slučajevima samo do  $p/p_0 = 0,1$  [63, 164].

Ukupna zapremina pora ( $V_p$ ), određivana je po metodi Gurvitch-a [66, 165] pomoću adsorpcionih izoterma azota, na osnovu vrednosti zapremine azota na relativnom pritisku  $p/p_0=0,98$  i gustine tečnog azota na  $T = 77K$ , koja iznosi  $0,88 \text{ g/cm}^3$ .

Ukupna zapremina mezopora određivana je na osnovu integralnih krivih raspodele zapremine pora po prečnicima, po metodi Barrett, Joyner i Halenda (BJH metod) [166].

Da bi se uočila razlika između mikropora i spoljašnje površine primenjena je  $t$ -metod [167]. Jednačina Harkins i Jura je korišćena da bi se dobila standardna referentna kriva.

#### ***4.3.4. Kapacitet katjonske izmene***

Pomoću amonijum-acetatne metode [35] određen je kapacitet katjonske izmene (cation exchange capacity–CEC) bentonitnih glina B i MD. Ovom metodom glina se prvo prevodi u amonijačni oblik tretiranjem sa viškom amonijum-acetata, a zatim se dodavanjem NaOH iz gline osloboda vezani amonijak (jača baza istiskuje slabiju). Oslobodeni amonijak se zatim predestiluje vodenom parom i apsorbuje u kiselinu poznate koncentracije. Višak kiseline se određuje volumetrijskom metodom kiselo-bazne titracije sa standardnim rastvorom NaOH.

#### 4.4. Adsorpcione izoterme BTMA katjona na Na-izmenjenim uzorcima

Pre nego što se pristupilo sintezi organobentonita ispitana je adsorpcija različitih koncentracija BTMA katjona na oba uzorka Na-izmenjenog bentonita (Na-B i Na-MD). Primenjene količine alkilamonijum katjona su varirane u opsegu 0,0-2,0 umnoška vrednosti CEC-a pojedinačnih glina. Procedura je podrazumevala dodavanje 40,00 cm<sup>3</sup> rastvora BTMA bromida odgovarajuće koncentracije u 10,00 cm<sup>3</sup> suspenzije odgovarajućeg Na-izmenjenog bentonita. Suspenzija je sadržavala 1 mas. % gline. Suspenzija je mućkana 24 h na 25 °C u termostatiranom vodenom kupatilu koje je opremljeno delom za mućkanje (Memmert WNE 14 i SV 1422). Supernatant je odvajan od taloga centrifugiranjem na 17000 obrt min<sup>-1</sup> (Centrifuge Hettich EBA 21) u trajanju od 30 minuta. UV – VIS spektrofotometrijskim postupkom određena je koncentracija BTMA pre i nakon adsorpcije na odabranim uzorcima. Korišćeni aparat je Thermo Electron Nicolet Evolution 500 koji je povezan sa računarom. Upotrebom softvera VisionPro™ 3.00 omogućeno je zadavanje parametara snimanja spektara, kao i neposredno praćenje promene apsorbance sa talasnom dužinom, akvizicija, čuvanje i obrada rezultata merenja. Brzina skeniranja je podešena na 120 nm min<sup>-1</sup>. Za praćenje promene koncentracije BTMA katjona korišćen je njegov karakteristični apsorpcioni pik na talasnoj dužini  $\lambda_{\max}=262$  nm.

Količina adsorbovanog BTMA katjona za vreme  $t$ ,  $q_t$  (mmol g<sup>-1</sup>) izračunata je na osnovu jednačine 18.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)v}{m_{sorb}} \quad (17)$$



## 4.5. Adsorpcioni eksperimenti

Cilj ovih eksperimenata je poređenje efikasnosti adsorpcije 4-nitrofenola na Na-izmenjenim bentonitima iz različitih nalazišta i seriji sintetisanih organobentonita, kao i praćenje uticaja različitih početnih koncentracija 4-nitrofenola na kapacitet adsorpcije ispitivanih adsorbentasa. Adsorpcioni eksperimenti su izvođeni pod istim eksperimentalnim uslovima za sve ispitivane adsorbense.

Zapremina rastvora 4-nitrofenola je bila  $v = 50,00 \text{ cm}^3$  i masa adsorbentasa  $m_{\text{adsorb}} = 0,1000 \text{ g}$ . Temperatura na kojoj su izvođene adsorpcije je bila  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Eksperiment je sproveden u termostatiranom vodenom kupatilu koje je opremljeno delom za mućkanje (Memmert WNE 14 i SV 1422).

Poređenje efikasnosti adsorbentasa rađeno je iz rastvora početne koncentracije 4-nitrofenola  $C_0 = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$  u rastvoru  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Adsorpcija je rađena u rastvoru  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  da bi pH sredine bio isti kao kod elektrohemijskih eksperimenata. Tokom eksperimenata, praćena je količina adsorbovanog 4-nitrofenola u zavisnosti od vremena kontakta (10, 20, 30, 60, 90, 120 i 180 minuta).

Uticaj različitih početnih koncentracija na adsorpcioni kapacitet adsorbentasa rađen je iz rastvora sledećih početnih koncentracija:  $C_0 = 0,2; 0,5; 1,0; 2,5$  i  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$  u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Nakon adsorpcije, adsorbens je odvajan od supernatanta centrifugiranjem na  $17000 \text{ obrt min}^{-1}$  u trajanju od 10 minuta.

Za snimanje adsorpcionih spektara korišćen je ranije pomenut spektrofotometar Thermo Electron Nicolet Evolution 500 UV-VIS. Za praćenje promene koncentracije 4-nitrofenola korišćen je njegov karakteristični adsorpcioni pik u kiseloj sredini na talasnoj dužini  $\lambda_{\text{max}} = 317 \text{ nm}$ . Rastvor analita je podešavan na  $\text{pH} \approx 3$  da bi se 4-nitrofenol u potpunosti preveo u molekularni oblik imajući u vidu da se položaj i intenzitet adsorpcionog pika 4-nitrofenola menja sa promenom pH rastvora [168].

Količina adsorbovanog 4-nitrofenola za vreme  $t$ ,  $q_t$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ), je računata pomoću jednačine (17).

## 4.6. Elektrohemijska ispitivanja

Elektrohemijska ispitivanja sprovedena su na potenciostatu proizvođača Methrom AG, Švajcarska model Methrom 797 VA Computrace. U ispitivanjima je korišćena troelektrodna elektrohemijska ćelija koja je kao radnu elektrodu imala modifikovanu elektrodu od staklastog ugljenika. Referentna elektroda je bila srebro/srebrohloridna elektroda, dok je platinska elektroda velike površine korišćena kao pomoćna elektroda. Kao elektrolit je korišćen vodeni rastvor  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Sva snimanja su vršena na sobnoj temperaturi. Koncentracija 4-nitrofenola je u svim ispitivanjima metodom ciklične voltametrije bila  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ , dok je brzina skeniranja bila  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Metoda diferencijalne pulsne voltametrije je rađena u sledećim uslovima: brzina skeniranja –  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; amplituda pulsa –  $50 \text{ mV}$  i vreme trajanja pulsa –  $0,05 \text{ s}$ . Ispitivane su sledeće koncentracije 4-nitrofenola:  $0,01$ ;  $0,02$ ;  $0,05$  i  $0,10 \text{ mmol dm}^{-3}$

Pre svakog modifikovanja elektrode, radna elektroda od staklastog ugljenika je polirana alumunijumskim prahom čija je veličina čestica iznosila  $0,05 \mu\text{m}$ . Potom je elektroda isprana dejonizovanom vodom i uronjena u ultrazvučno kupatilo ULTRASON-H (P-Selecta) da bi se odstranile zaostale nečistoće sa radne površine elektrode.

### 4.6.1. Modifikacija elektrode od staklastog ugljenika

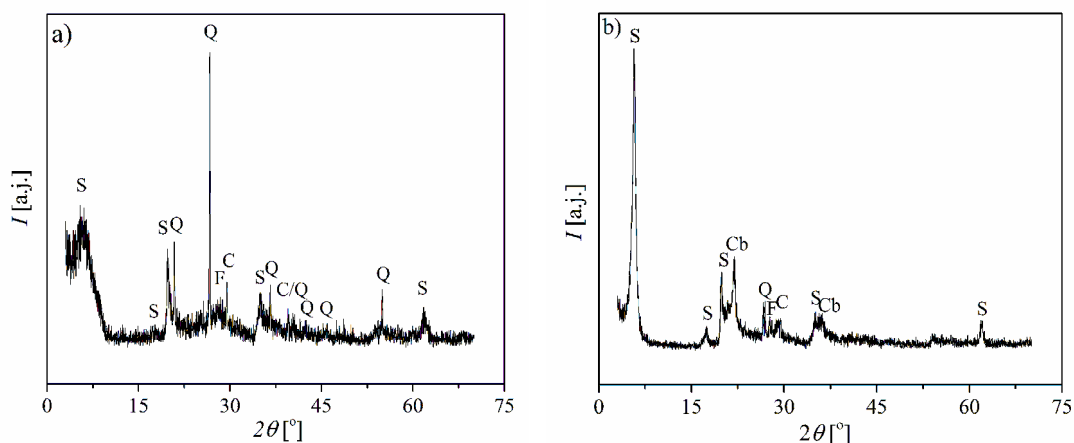
Na-izmenjeni bentoniti i serija organomodifikovanih uzoraka iz nalazišta „Bogovina“ i „Mečji Do“ su korišćeni za modifikaciju elektrode od staklastog ugljenika. Svaki uzorak pojedinačno je pomešan sa  $10 \text{ mas. \%}$  ugljenično crnog i dispergovan u originalnom rastvoru Nafiona pomoću ultrazvučnog kupatila. Odnos svih uzoraka modifikovanih bentonita prema rastvoru Nafiona bio je  $1 \text{ mg: } 0,09 \text{ cm}^3$ . Zapremina od  $0,005 \text{ cm}^3$  dobijene suspenzije je mikropipetom nanošena na površinu rotacione disk elektrode od staklastog ugljenika. Nakon što je rastvarač uklonjen isparavanjem na  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , čestice modifikovanog materijala su bile uniformno raspoređene u obliku tankog sloja na površini elektrode od staklastog ugljenika.

## 5. Rezultati i diskusija

### 5.1. Rezultati karakterizacije polaznih glina

#### 5.1.1. Analiza faznog sastava polaznih uzoraka

U prirodi se glineni mineral smektit ne nalazi čist, već u smeši sa pratećim mineralima kao što je kvarc, feldspat, kalcijum-karbonat (kalcit), kristobalit, pirit, hlorit, kaolinit, ilit [169–173]. Fazni sastav uzoraka B i MD definisan je rendgenostrukturnom analizom praha (XRPD) i ovi rezultati su prikazani na slici 15. Prisutne faze su identifikovane pomoću kartica 29–1498, 89–8934, 89–462, 89–8574, 89–1462, 89–8572, 72–1937, 89–3606 i 83–1381 Međunarodnog komiteta za difrakcione standarde (Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS) [174].



**Slika 15.** XRP difraktogrami: a) B i b) MD

(S – smektit, Q – kvarc, Cb-kristobalit, F – feldspat i C – kalcit).

XRPD analiza uzoraka B i MD je rađena na istom aparatu ali sa različitim rengenkim cevima pa se intenziteti pikova uzoraka B i MD ne mogu direktno porediti. Poređenje može vršiti samo u okviru difraktograma pojedinačnih uzoraka.

Prikazani difraktogrami ukazuju da se u uzorcima polaznih glina nalazi više kristalnih faza različitog stepena kristaliničnosti. Na difraktogramima oba uzorka mogu se uočiti refleksije karakteristične za smektit i kvarc, a uočljivo je i prisustvo manjih količina kalcita ( $\text{CaCO}_3$ ) i feldspata ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  i/ili  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), što je u skladu sa prethodno iznetim činjenicama o sastavu bentonitnih glina [174, 175], gde je utvrđeno da ovde uočeni minerali u ovim sirovinama prate smektit. Uočljivo je da se

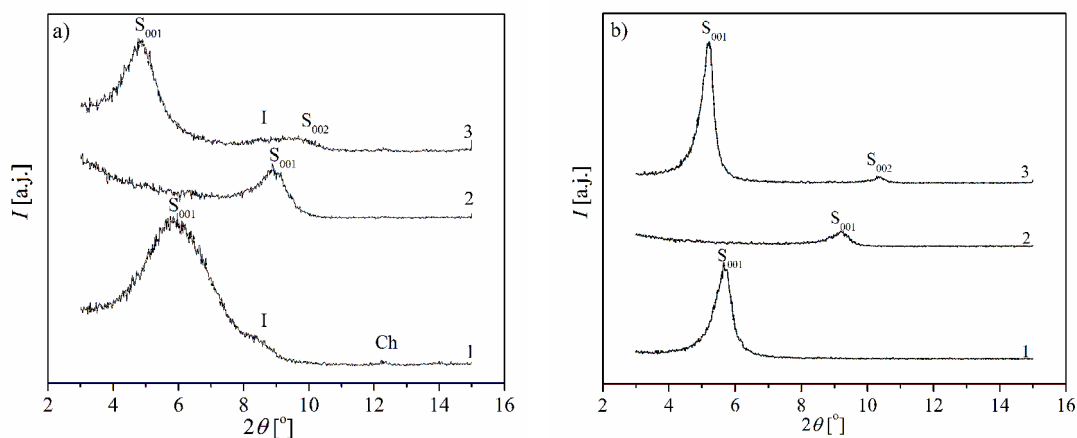
odnos intenziteta refleksija koje su pripisane smektitu i kvarcu značajno razlikuju za uzorke B i MD. Odnos intenziteta ovih refleksija za uzorak MD ukazuje da je uzorak MD bogatiji smektitom. Takođe, na difraktogramu uzoraka MD (slika 15b) uočava se pojava novih refleksija na vrednosti  $2\theta \approx 21,9^\circ$  i  $2\theta \approx 36,2^\circ$ , koje se mogu pripisati kristobalitu [174, 176].

Međuravansko rastojanje koje odgovara (001) ravnima smektita za uzorak B iznosi 1,50 nm dok je njegova vrednost za uzorak MD 1,54 nm. Dobijene vrednosti ukazuju na to da je  $\text{Ca}^{2+}$  dominantan izmenjivi katjon u međulamelarnom sloju polaznih uzoraka [177].

S obzirom na položaj 060 refleksije smektita na  $2\theta = 61,76^\circ$ , odnosno odgovarajuće međuravansko rastojanje od 0,150 nm, za oba ispitivana uzorka, može se zaključiti da su u pitanju dioktaedarski smektiti [170]. Razlika između difraktograma dioktaedarskih i trioktaedarskih smektita je upravo u tome što je  $d_{060}$  za dioktaedarske smektite u rasponu od 0,149 nm do 0,150 nm, dok se za trioktaedarske smektite taj raspon kreće od 0,152 nm do 0,154 nm.

Da bi se potvrdilo prisustvo smektita koji se od drugih glinenih minerala razlikuje po tome što bubri, urađeni su orijentisani preparati polaznih uzorka [170, 178]. Orijetisani preparat predstavlja osušenu suspenziju na mikroskopskoj staklenoj pločici. Minerali sa slojevitom strukturom u toku pripreme preparata se orijentišu tako da spontano zauzimaju orijentaciju koja za posledicu ima višestruko pojačavanje refleksija. Zbog toga se ovi minerali bolje uočavaju na difraktogramima orijentisanih preparata. Na osnovu difraktograma orijentisanih preparata uočava se efekat bubrenja koji je karakterističan za smektit. Pri bubrenju dolazi do razdvajanja slojeva usled ulaska molekula vode ili drugih polarnih molekula u međulamelarni prostor što ima za posledicu povećanje međuravanskog rastojanja. U tu svrhu snimljeni su difraktogrami praha polaznih netretiranih uzorka, zatim uzoraka zasićenih parom etilen-glikola i uzoraka žarenih na  $450^\circ\text{C}$ . U međulamelarnom sloju netretiranih uzorka nalaze se molekuli vode. Kod uzorka žarenog na  $450^\circ\text{C}$  voda iz međulamelarnog sloja je uklonjena. Uklanjanje vode iz međulamelarnog sloja ima za posledicu smanjenje međuravanskog rastojanja koje odgovara (001) ravnima. Kod minerala koji imaju sposobnost bubrenja zasićenje parom etilen-glikola dovodi do povećanja međuravanskog rastojanja usled toga što veći i polarniji molekuli etilen-glikola u

kojima postoje tri –OH grupe zamenjuju molekule vode u međulamelarnom prostoru. Difraktogrami orijentisanih preparata uzorka B i MD prikazani su na slici 16.



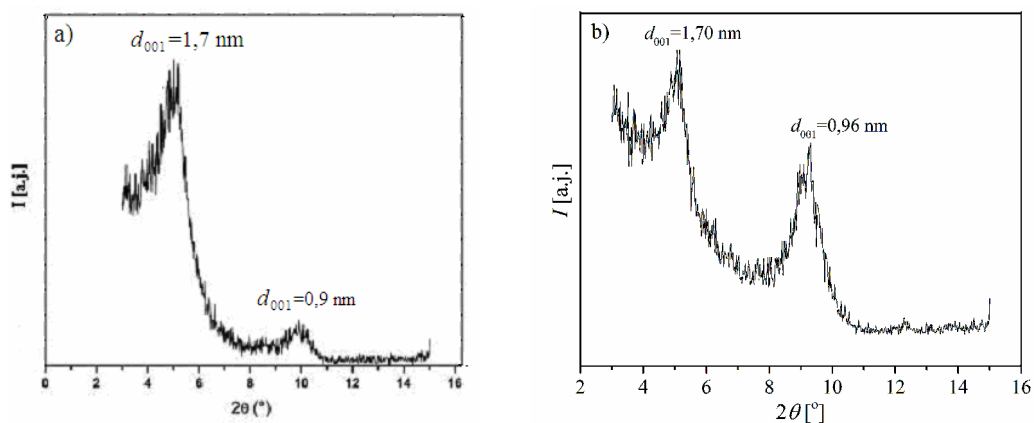
**Slika 16.** XRP difraktogrami orijentisanih preparata uzorka: a) B i b) MD  
(1 – netretiran, 2 – žaren i 3 – zasićen etilen-glikolom)  
(S – smektit, I – ilit i Ch- hlorit).

Na difraktogramima netretiranog orijentisanog uzorka B pored već identifikovane smektitne faze uočavaju se i refleksije slabog intenziteta koje potiču od ilita  $K_{(x+y)}(Al_{2-y}Mg_y)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$  [28, 179] na oko  $8,9^\circ 2\theta$ , i hlorita na oko  $12,4^\circ 2\theta$   $((Fe, Mg, Mn)_5Al)(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$  koji nisu registrivani kod uzorka MD. Kod netretiranih polaznih uzorka međulamelarni sloj je ispunjen molekulima vode pa međuravansko rastojanje za (001) refleksiju uzorka B iznosi 1,50 nm, a kod uzorka MD 1,54 nm. Pri zasićenju polaznih uzorka dolazi do zamene molekula vode većim molekulima etilen-glikola. To dovodi do bubrenja smektita što se manifestuje kao povećanje  $d_{001}$  međuravanskog rastojanja koje za uzorak B iznosi 1,73 nm, a za uzorak MD 1,70 nm. Žarenjem uzoraka B i MD na  $450^\circ C$  dolazi do smanjenja  $d_{001}$  međuravanskog rastojanja usled uklanjanja molekula vode iz međulamelarnog prostora. U ovom slučaju dolazi do smanjenja  $d_{001}$  vrednosti na 0,97 nm za B i 0,96 za MD što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [28, 170].

Određivanje vrste minerala iz grupe smektita i procena udela pojedinih smektitnih minerala (Grin-Keli test [161, 162]) bazira se na osobini smektita kod koga se izomorfna zamena dominantno dešava u oktaedarskom sloju, kao što je montmorijonit, da posle zasićenja jonima malih dimenzija (na pr.  $Li^+$  joni), i naknadnog

žarenja, gubi svojstvo bubrenja. Žarenjem smektita mali katjoni ireverzibilno migriraju u strukturu smektita pri čemu se smanjuje ukupno naelektrisanje sloja i ovaj efekat se naziva Hofman – Klemen (Hofmann–Klemen) – ov efekat [163].

Orijentisan preparat polaznog materijala iz ležišta „Bogovina“ koji je korišćen u ovom radu u prethodnim ispitivanjima je tretiran LiCl, žaren na 300 °C i zasićen etilen–glikolom [180]. U ovom radu isti postupak je primenjen i u slučaju polaznog materijala iz ležišta „Mečji do“. Na slici 17. je dat XRP difraktogram dobijen za uzorake tretirane po prethodno opisanoj proceduri.



**Slika 17.** XRP difraktogrami orijentisanih uzoraka tretiranih LiCl, zagrevanih na 300 °C i zasićenih etilen-glikolom: a) B [180] i b) MD [159].

Na difraktogramima uzoraka bentonita iz različitih ležišta koji su prikazani na slikama 3a. i 3b. uočene su dve refleksije čiji položaji odgovaraju  $d_{001}$  vrednostima od približno 1,7 i 0,96 nm. Prva refleksija odgovara mineralu kod koga manjak pozitivnog naelektrisanja koje je potrebno kompenzovati dominantno potiče iz tetraedarskih slojeva (nontronit, saponit i bajdelit) i nije izgubio svojstvo bubrenja. Hemijska analiza uzorka (tabela 3). Nontronit ima visok sadržaj gvožđa (< 30 mas % računato kao  $Fe_2O_3$ ) koje je u oktaedarskim slojevima dominantno u odnosu na aluminijum (< 12 mas % računato kao  $Al_2O_3$ ) [9]. Kako je prethodno utvrđeno da smektit kod oba ispitivana uzorka pripada grupi dioktaedarskih smektita, može se tvrditi da identifikovana refleksija ne može poticati od saponita koji pripada grupi trioktaedarskih smektita. Sva ova razmatranja dovode do zaključka da pik potiče od minerala bajdelita [169, 181]. Drugi pik potiče od montmorijonita koji je nakon zasićenja  $Li^+$  jonima i žarenja izgubio svojstvo bubrenja. Izostanak bubrenja je verovatno posledica migracije  $Li^+$  jona u

oktaedarski sloj i ireverzibilnog spajanja TOT slojeva usled čega  $d_{001}$  međuravansko rastojanje pada na 0,9 nm [161, 170]. Relativne količine smektitnih minerala su određene odnosom površina ispod odgovarajućih pikova i dobijeno je da smektitna faza u polaznom materijalu sadrži približno 10% montmorijonita i 90% bajdelita u slučaju bentonita iz nalazišta „Bogovina“ [180] i 60% montmorijonita i 40% bajdelita u bentonitu iz nalazišta „Mečji Do“ [159].

### 5.1.2. Hemijski sastav polaznih uzoraka

Uzorci glina bogatih smektitom iz različitog nalazišta imaju različit hemijski sastav. Na hemijski sastav uzoraka utiče fazni sastav uzoraka, tj. vrsta i udeo drugih minerala osim smektita [182].

Rezultati hemijske analize uzoraka B i MD prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3. Hemijski sastav polaznih materijala.

Uzorak	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
	mas. %							
B	63,8	19,5	8,6	2,0	2,6	0,9	1,3	1,3
MD	65,9	24,7	2,4	3,1	2,5	0,5	0,7	0,2

Polazne gline frakcije < 74 μm iz nalazišta „Bogovina i „Mečji Do“ su bentonitne gline kod kojih se u međulamelarnom sloju nalaze izmenjivi katjoni. Najzastupljeniji izmenjivi katjon je kalcijum ali mogu biti prisutani i natrijum, kalijum i magnezijum [28]. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3. uočava se da uzorak B ima relativno visok sadržaj gvožđa, koje se verovatno nalazi na oktaedarskim položajima gde je izomorfno izmenio aluminijum. Manji sadržaj gvožđa u uzorku MD odrazio se na povećanje sadržaja aluminijuma i silicijuma. Magnezijum je uobičajena vrsta u smektitima i najvećim delom se nalazi u oktaedarskom sloju umesto izomorfno supstituisanih jona aluminijuma, a na istim mestima se može naći i Ti<sup>4+</sup> u tragovima [28]. Kalijum može poticati i od feldspata koji može sadržati i natrijum. Veći procenat pronađenog kalijuma u uzorku B verovatno potiče od ilita [183] koji nije prisutan u uzorku MD.

### **5.1.3. Kapacitet katjonske izmene**

Pomoću amonijum-acetatne metode [35] određen je kapacitet katjonske izmene (CEC). Ispitivane frakcije bentonita koje imaju veličinu čestica manju od 74  $\mu\text{m}$  imale su CEC vrednost od 0,633  $\text{mmol g}^{-1}$  gline za bentonit iz nalazišta „Bogovina“ i CEC vrednost od 0,795  $\text{mmol g}^{-1}$  gline za bentonit iz nalazišta „Mečji Do“.

Prikazani rezultati su ukazali da je kod bentonitnih glina iz nalazišta „Bogovina i „Mečji Do“ glavni glineni mineral smektit sa primesama pratećih minerala. Od svih prisutnih faza jedino smektit poseduje svojstvo da izmenjuje katjone i samim tim podleže modifikaciji benziltrimetilamonijum (BTMA) katjonima. Da bi modifikovani uzorci bentonitnih glina iz različitih nalazišta mogli da se porede modifikacija obe gline je izvršena BTMA katjonima čija je količina definisana u odnosu na CEC vrednost za svaki od uzoraka.



## 5.2. Rezultati karakterizacije modifikovanih uzoraka

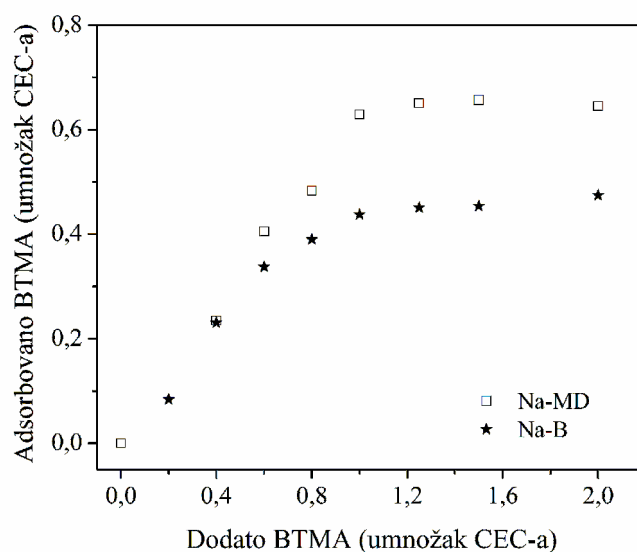
Izmenom katjona koji se nalaze u međulamelarnom sloju smektita jonima natrijuma dobija se homojonska glina čijom se organomodifikacijom dobija uniformno modifikovan organobentonit. Uzorci bentonitnih glina iz dva nalazišta u Srbiji „Bogovina“ i „Mečji Do“ (uzorci B i MD) su podvrgnuti Na<sup>+</sup> izmeni i dobijeni uzorci su označeni Na-B i Na-MD. Karakterizacija ovih uzoraka je prikazana i diskutovana zajedno sa karakterizacijom organomodifikovanih uzoraka.

Da bi se ispitala interakcija BTMA katjona sa uzorcima Na-izmenjenih bentonita, urađeni su eksperimenti adsorpcije različitih koncentracija BTMA katjona na uzorcima Na-B i Na-MD.

### 5.2.1. Adsorpcione izoterme BTMA katjona na Na-B i Na-MD

Raspored tetraalkilamonijum katjona u međulamelarnom sloju smektita zavisi od naelektrisanja slojeva smektita i od dužine alkil niza koji se koristi za izmenu katjona koji se u njemu nalaze [28]. Adsorpcija homologa alkilbenzildimetilamonijum bromida kratkog alkil niza (alkil = metil, butil, heksil ili oktil) na smektitu se odvija mehanizmom jonske izmene [51, 184, 185]. Dodatne hidrofobne interakcije se javljaju kod homologa sa dužim alkil nizom (alkil = decil i dodecil) i one dovode do dodatne adsorpcije koja prevažilazi kapacitet katjonske izmene smektita [51, 185].

Da bi se ispitala interakcija Na-izmenjenih bentonitnih glina iz nalazišta „Bogovina“ i „Mečji Do“ benziltrimetilamonijum katjonom ispitana je adsorpcija BTMA bromida iz vodenih rastvora na Na-B i Na-MD. Količine BTMA katjona korišćene u ovim eksperimentima iznosile su 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,25; 1,5 i 2,0 umnoška CEC vrednosti svakog od ispitivanih uzorka pojedinačno. Rastvor BTMA katjona odgovarajuće koncentracije je dodavan u 1 mas. % suspenziju odgovarajućeg Na-izmenjenog uzorka. Adsorpcija u trajanju od 24 h je rađena na 25 °C u termostatiranom vodenom kupatilu koje je opremljeno delom za mućkanje. Na slici 18. je prikazana zavisnost adsorbovane količine BTMA katjona na uzorcima Na-B i Na-MD od dodate količine BTMA katjona.



**Slika 18.** Zavisnost adsorbovane količine BTMA na Na-izmenjenim uzorcima od dodate količine BTMA katjona.

Adsorbovana količina BTMA katjona na uzorcima Na-B i Na-MD linearno raste u opsegu količine dodatog BTMA katjona koja odgovara 0,2 i 1,0 umnoška CEC vrednosti. Daljim povećanjem dodate količine BTMA katjona (1,25–2,0 umnoška CEC vrednosti) količina BTMA koja se adsorbuje iz ovih rastvora je konstantna za oba ispitana uzorka. Potpuna zamena izmenjivih katjona se ne postiže čak ni iz rastvora koji su korišćeni prilikom adsorpcije kod kojih količina BTMA katjona dostiže dvostruku vrednost kapaciteta katjonske izmene [159].

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se katjon korišćen u ovom radu ponaša analogno alkilamonijum katjonima kratkog alkil lanca. U ovim slučajevima hidrofobne interakcije bočnog niza nisu dovoljno jake da bi dovele do adsorpcije dodatne količine alkilamonijum katjona koja prevazilazi kapacitet katjonske izmene. Mehanizam po kom se BTMA katjoni adsorbuju u međulamelarnom sloju je isključivo jonska izmena [51, 184]. U drugim studijama [51, 184, 185] je pokazano da je u cilju dobijanja smektita sa potpuno izmenjenim katjonima u međulamelarnom sloju potrebno upotrebiti višestruko veću količinu BTMA katjona u odnosu na CEC vrednost glina (4–5 puta).

Prikazani rezultati na slici 18. ukazuju da postoji razlika u adsorpcionom kapacitetu bentonitnih glina iz dva ispitivana nalazišta za adsorpciju BTMA katjona.

Uočena razlika biće diskutovana detaljnije nakon što se izloži celokupna karakterizacija ispitivanih uzoraka.

### 5.2.2. Elementalna analiza uzoraka modifikovanih BTMA bromidom

Da bi se potvrdilo prisustvo organske faze u uzorcima koji su modifikovani sa BTMA bromidom urađena je elementalna analiza. Utvrđeno je prisustvo ugljenika, vodonika i azota i rezultati su prikazani u tabeli 4. Istovremeno su date i teorijske (izračunate vrednosti) koje bi se dobile kad bi se celokupna korišćena količina BTMA ugradila u ispitivani uzorak.

Tabela 4. Rezultati elementalne analize.

Uzorak	Izračunata vrednost			Određena vrednost		
	C	H	N	C	H	N
mas. %						
0,2 BTMA-B	1,49	0,20	0,17	1,71	0,23	0,19
0,5 BTMA-B	3,63	0,48	0,42	3,75	0,52	0,44
1,0 BTMA-B	6,94	0,92	0,81	4,36	0,59	0,49
2,0 BTMA-B	12,77	1,70	1,90	4,71	0,64	0,53
0,2 BTMA-MD	1,86	0,25	0,22	2,04	0,22	0,24
0,5 BTMA-MD	4,50	0,60	0,53	4,78	0,45	0,58
1,0 BTMA-MD	8,52	1,14	0,99	6,66	0,61	0,80
2,0 BTMA-MD	15,41	2,05	1,80	6,63	0,61	0,79

Rezultati prikazani u tabeli 4. ukazuju da se sadržaj ugljenika, vodonika i azota za modifikovane uzorke iz oba nalazišta povećava sa povećanjem količine primenjenog BTMA bromida za modifikaciju u opsegu 0,2–1,0 umnoška CEC vrednosti. Kod uzoraka kod kojih je količina primenjenog BTMA bromida za modifikaciju jednaka dvostrukom umnošku CEC vrednosti ne dolazi do daljeg povećanja sadržaja ovih elemenata. Takođe, rezultati ukazuju da postoji dobro slaganje između teorijskih i eksperimentalno dobijenih vrednosti za modifikovane uzorke iz oba nalazišta kod kojih je količina primenjenog BTMA bromida za modifikaciju bila 0,2 i 0,5 umnoška CEC vrednosti. Daljim povećanjem primenjene količine BTMA bromida (1,0 i 2,0 umnoška

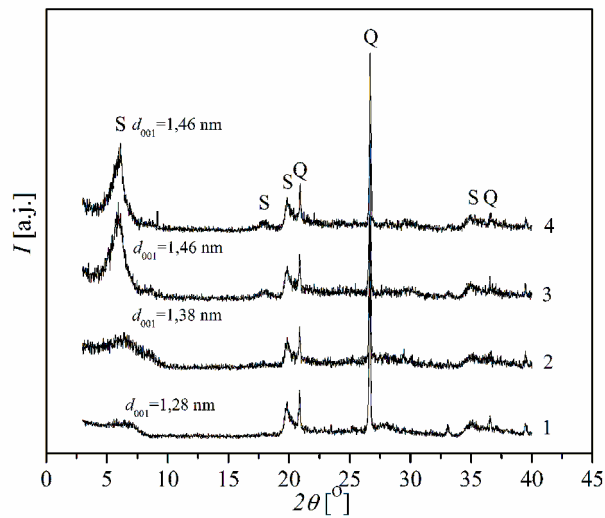
CEC vrednosti) dobijene vrednosti za sadržaj ugljenika, vodonika i azota su niže od teorijski izračunatih vrednosti. Potpuna zamena izmenjivih katjona u međulamelarnom sloju smektita BTMA katjonima ne postiže se ni primenom BTMA katjona čija količina odgovara dvostrukoj vrednosti CEC-a. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima ispitivanja adsorpcije BTMA katjona na Na-B i Na-MD (slika 18).

Nakon što je pokazano da se uzorci modifikovani količinom BTMA katjona koja odgovara 1,0 i 2,0 umnoška CEC vrednosti iz oba nalazišta ne razlikuju po sadržaju ugljenika, vodonika i azota uzorci 2,0 BTMA-B i 2,0 BTMA-MD nisu razmatrani u daljim istraživanjima.

### **5.2.3. Rendgeno-strukturna analiza modifikovanih uzoraka**

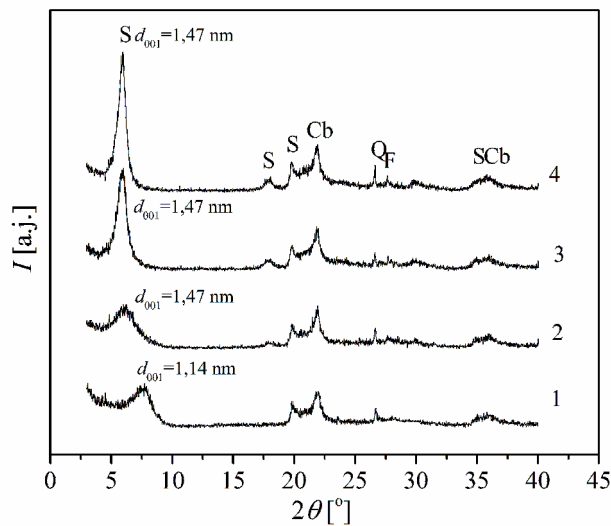
Metoda rendgenske-difrakcije je veoma zastupljena u karakterizaciji organomodifikovanih uzoraka glina. Uglavnom se koristi da bi se dobili podaci o uticaju interkaliranog organskog amonijum katjona na međuravansko rastojanje gline. Raspored organskih amonijum katjona u međulamelarnom sloju smektita zavise od količine nekompenzovanog naelektrisanja alumosilikatnih slojeva smektita, od dužine alkil niza interkaliranih tetraalkilamonijum katjona i količine primenjenog organskog amonijum katjona u slučaju tetraalkilamonijum katjona dugog alkil niza. Međuravansko rastojanje koje odgovara 001 ravni smektita iznosi  $\approx 1,4$  nm kod glina kod kojih su tetraalkilamonijum katjoni formirali monosloj, dok kod glina kod kojih je došlo do formiranja dvosloja ovo rastojanje iznosi  $\approx 1,8$  nm [28]. Gline kod kojih su tetraalkilamonijum katjoni formirali pseudo-trimolekulski sloj imaju međuravansko rastojanje  $\approx 2$  nm dok je za raspored parafinskog tipa karakteristično međuravansko rastojanje  $> 2$  nm [28].

Na slici 19. dat je uporedni prikaz difraktograma dobijenih rendgenostruktornom analizom uzoraka Na-B i serije BTMA-B uzoraka sa različitom količinom BTMA katjona korišćenog za modifikaciju.



**Slika 19.** XRP difraktogrami modifikovanih uzoraka: 1) Na-B; 2) 0,2 BTMA-B; 3) 0,5 BTMA-B i 4) 1,0 BTMA-B.

Na slici 20. dat je uporedni prikaz difraktograma dobijenih rendgenostrukturnom analizom uzoraka Na-MD i serije BTMA-MD uzoraka sa različitom količinom BTMA katjona korišćenog za modifikaciju.



**Slika 20.** XRP difraktogrami modifikovanih uzoraka: 1) Na-MD; 2) 0,2 BTMA-MD; 3) 0,5 BTMA-MD i 4) 1,0 BTMA-MD.

Na osnovu difraktograma prikazanih na slikama 19. i 20. uočava se da ovom tipu modifikacije od svih prisutnih faza u Na-izmenjenim uzorcima podleže samo smektit. Izračunata  $d_{001}$  međuravanska rastojanja pokazuju da dolazi do smanjenja  $d_{001}$  međuravanskog rastojanja pri natrijumskoj izmeni sa 1,50 nm na 1,28 nm kod uzorka Na-B, a kod uzorka Na-MD sa 1,54 nm na 1,14 [186] usled zamene  $\text{Ca}^{2+}$  jona jonima natrijuma, čija je hidrataciona sfera manja. Manja vrednost  $d_{001}$  rastojanja kod Na-MD verovatno je posledica manje hidratacije  $\text{Na}^+$  jona [187].

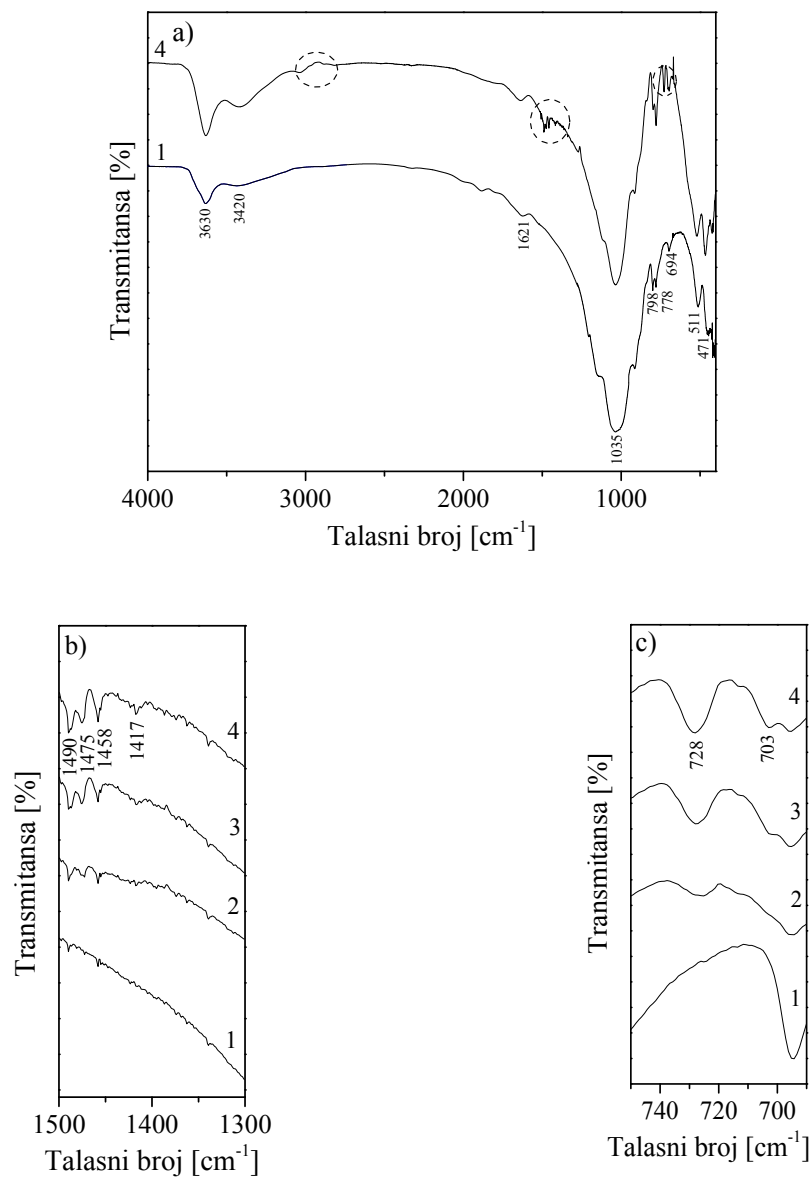
Uočeno je da modifikacija BTMA katjonima izaziva pomeranje difrakcionog pika koji odgovara 001 ravni smektita. Ova pojava uslovljena je promenom međuravanskog rastojanja ( $d_{001}$ ). Ovo ukazuje da je došlo do zamene  $\text{Na}^+$  jona u međulamelarnom sloju znatno većim BTMA katjonima, usled čega dolazi do značajnog povećanja međuravanskog rastojanja. Takođe se uočava da je pik koji odgovara  $d_{001}$  ravni smektita kod Na-izmenjenih uzoraka znatno širi od odgovarajućeg pika kod organomodifikovanih uzoraka. Ova pojava je verovatno posledica nestanka heterogenosti  $d_{001}$  vrednosti usled zamene hidrofилnih  $\text{Na}^+$  katjona hidrofobnim BTMA katjonima pri čemu se uklanja najveći deo vode iz međulamelarnog sloja smektita [188]. Ovim se uklanja razlika u hidrataciji aktivnih mesta na adsorbensu i samim tim su manje razlike u vrednostima međuravanskih rastojanja. Takođe, na osnovu difraktograma prikazanih na slikama 19. i 20. uočava se da sa povećanjem količine BTMA katjona korišćenog za modifikaciju bentonita ovaj pik postaje uži i intenzitet pika se povećava. Dobijene vrednosti međuravanskog rastojanja  $\approx 1,47$  nm organomodifikovanih uzoraka ukazuju da su BTMA katjoni u međulamelarnom sloju formirali monosloj koji je karakterističan za tetraalkilamonijum katjone kratkog alkil niza [28, 159, 189]. Dobijena vrednost međuravanskog rastojanja 1,38 nm kod uzorka 0,2 BTMA-B je posledica heterogenosti  $d_{001}$  vrednosti usled prisustva veće količine hidrofилnih  $\text{Na}^+$  katjona u međulamelarnom sloju smektita.

#### **5.2.4. Infracrvena analiza sa Furijeovom transformacijom**

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je metoda koja ima široku primenu u analizi glinenih minerala i komplementarna je XRPD analizi. Najčešće primenjivana metoda infracrvene spektroskopije u analizi glinenih minerala jeste metoda KBr tablete koja je korišćena i u ovom radu. Transmisionne spektre ovih

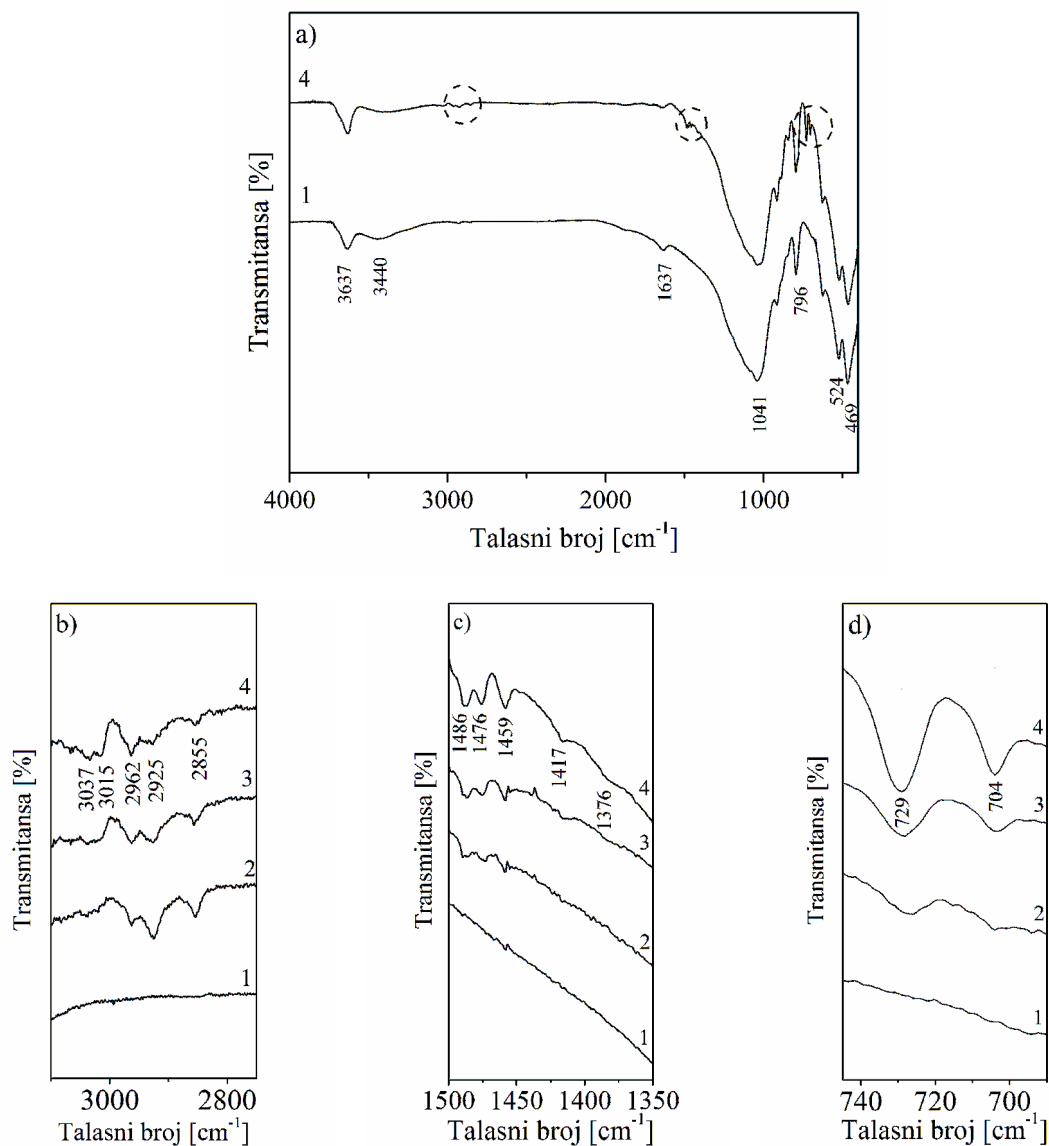
minerala odlikuje složenost i prisustvo mnoštva traka koje daju informacije o uređenosti strukture, prirodi vrsta koje izomorfno izmenjuju kao i vrstama koje čine osnovnu građu ovih minerala. FTIR spektri takođe pružaju mogućnost razlikovanja strukturnih hidroksi grupa i adsorbovane vode, kao i utvrđivanja prisustva kristalnih i amorfni nečistoća [190].

Infracrveni spektri svih uzoraka su snimljeni u opsegu  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Uporedni prikaz infracrvenih spektara uzorka Na-B i serije BTMA-B uzoraka sa različitom količinom BTMA katjona korišćenog za modifikaciju dat je na slici 21. Da bi se istakle razlike koje se javljaju u spektrima, a koje su posledica modifikacije Na-izmenjenih glina BTMA katjonima na slici 21a. dat je uporedni prikaz spektara Na-B i uzorka sa najviše ugrađenog BTMA katjona tj. 1,0 BTMA-B u celom opsegu talasnih brojeva. Na slikama 21b–c prikazani su uvećani delovi spektara ispitivanih uzoraka u opsezima  $1500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  i  $750\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ . Uzorak Na-MD i serija BTMA-MD uzoraka sa različitom količinom BTMA katjona korišćenog za modifikaciju na isti način su prikazani su na slici 22. sa dodatkom uvećanih delova spektara u opsegu  $3100\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ .



**Slika. 21.** Infracrveni spektri: 1) Na-B; 2) 0,2 BTMA-B; 3) 0,5 BTMA-B i 4) 1,0 BTMA-B: a) 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , b) 1500–1400  $\text{cm}^{-1}$  i c) 750–690  $\text{cm}^{-1}$ .





**Slika. 22.** Infracrveni spektri: 1) Na-MD; 2) 0,2 BTMA-MD; 3) 0,5 BTMA-MD i 4) 1,0 BTMA-MD: a) 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , b) 3100–2750  $\text{cm}^{-1}$ , c) 1500–1400  $\text{cm}^{-1}$  i d) 750–690  $\text{cm}^{-1}$ .

Niz vibracionih traka karakterističnih za smektitnu fazu može se uočiti u svim dobijenim IR spektrima, što potvrđuje njeno prisustvo u svim uzorcima i u skladu je sa rezultatima hemijske i rendgenostrukturalne analize. Traka na oko 3600  $\text{cm}^{-1}$  je pripisana istežućim vibracijama –OH grupe u različitim okruženjima (AlAlOH, AlMgOH, AlFeOH, FeMgOH i FeFeOH) [191]. Trake na oko 916  $\text{cm}^{-1}$  (AlAlOH), 883  $\text{cm}^{-1}$  (AlFeOH) i 844  $\text{cm}^{-1}$  (AlMgOH) su pripisane odgovarajućim savijajućim vibracijama [159, 190].

Traka na oko  $1040\text{ cm}^{-1}$  je pripisana istežućim vibracijama Si-O veze u tetraedarskom sloju, dok se odgovarajuće savijajuće vibracije uočavaju na  $523$  i  $466\text{ cm}^{-1}$ . Široke vibracione trake na oko  $3400\text{ cm}^{-1}$  i  $1600\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se istežućim i savijajućim vibracijama adsorbovane vode u intralamelarnom sloju [192]. Razlika u spektrima modifikovanih uzoraka iz nalazišta „Bogovina“ i nalazišta „Mečji Do“ uočava se u oblasti talasnih brojeva  $800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ . Oštar dublet na  $799\text{ cm}^{-1}$  i  $777\text{ cm}^{-1}$  i traka na  $695\text{ cm}^{-1}$  kod svih uzorka na bazi bentonita iz nalazišta „Bogovina“ potvrđuju prisustvo kvarca [159, 193]. Kod uzoraka na bazi bentonita iz nalazišta „Mečji Do“ trake na  $796$  and  $626\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati kristobalitu [190]. Ovi rezultati u saglasnosti sa rezultatima dobijenim rendgenostrukturnom analizom.

Prikazani rezultati ukazuju da dolazi do neznatne promene talasnih brojeva na kojima se javljaju vibracione trake karakteristične za smektit kada se BTMA katjoni ugrade u strukturu smektita. Promena oblika i frekvencije na kojoj se ove trake javljaju veoma zavisi od količine ugrađenog tetraalkilamonijum katjona i dužine alkil niza [194, 195]. Uočeno ponašanje BTMA modifikovanih uzoraka bentonita je posledica toga što je maksimalna ugrađena količina BTMA katjona kod ispitivanih uzoraka iznosi oko 76 % u odnosu na CEC vrednost za uzorak 1,0 BTMA-MD.

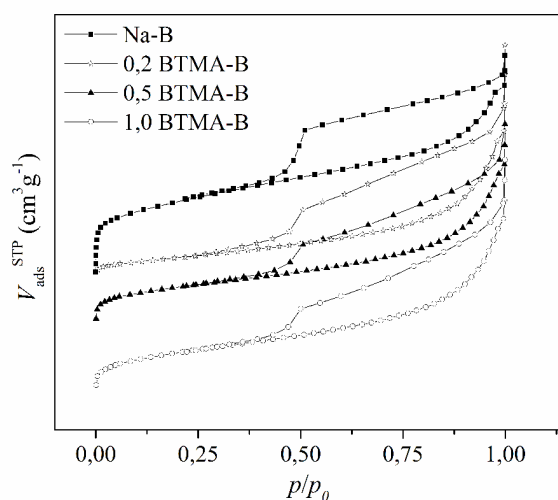
Osim traka koje su pripisane smektitu i pratećim mineralima (kvarc i kristobalitu) u infracrvenim spektrima organomodifikovanih uzoraka uočavaju se dodatne apsorpcione trake koje se mogu pripisati prisustvu BTMA katjona. Intenzitet ovih traka za katjone sa kratkim alkil nizom je znatno manji nego kod katjona sa dugim alkil nizom [196]. Nove trake su uočljive u oblastima  $3100\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$  (slika 22b),  $1500\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  (slike 21b i 22c) i  $750\text{--}690\text{ cm}^{-1}$  (slike 21c i 22d). U ovim oblastima se ne javljaju trake koje se mogu pripisati  $\text{--OH}$ ,  $\text{Si--O}$ ,  $\text{Al--O}$  ili  $\text{Mg--O}$  vibracijama glina, kao ni trake od adsorbovane vode, tako da ne dolazi do njihovog preklapanja sa C–H vibracionim trakama izmenjenog organskog katjona. Intenzitet ovih traka se povećava sa porastom ugradnje BTMA katjona. U oblasti talasnih brojeva  $3100\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ , gde se očekuje pojava C–H vibracija uočavaju se veoma slabe apsorpcione trake (slika 22b) i to samo za modifikovane uzorke na bazi bentonita iz nalazišta „Mečji Do“. Trake na  $2925$ ,  $2962$  i  $2855\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se istežućim vibracijama alifatičnih grupa dok su istežuće vibracije aromatičnih C–H grupa registrovane na  $3015$  i  $3037\text{ cm}^{-1}$  [197]. U oblasti talasnih brojeva  $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  (slike 21b i 20c) pojavljuje se traka koja potiče

od istežućih vibracija C–C veze u benzenovom prstenu i nalazi se na  $1476\text{ cm}^{-1}$  dok traka na  $1486\text{ cm}^{-1}$  može poticati i od od istežućih vibracija C–C veze u benzenovom prstenu, kao i savijajućih vibracija metil grupe vezane za azot. Trake na  $1459$  and  $1417\text{ cm}^{-1}$  mogu se pripisati savijajućim vibracijama  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$ , odnosno  $\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$ . Trake koje se nalaze na  $1376\text{ cm}^{-1}$  se mogu pripisati valencionim vibracijama  $-\text{CH}_3$  grupe [188]. U oblasti talasnih brojeva u opsegu  $750\text{--}690\text{ cm}^{-1}$  (slika 21c i 22d) u spektrima uzoraka modifikovanim BTMA katjonom uočavaju se dve trake na približno  $728$  i  $704\text{ cm}^{-1}$ . Ove trake se verovatno mogu pripisati  $\delta_{\text{opp}}\text{ C-H(Ar)}$  vibracijama [195, 198, 199].

Položaj vibracionih traka koji se pripisuju BTMA katjoniima ne razlikuju se značajno za uzorke na bazi bentonita iz nalazišta „Bogovina“ i „Mečji Do“.

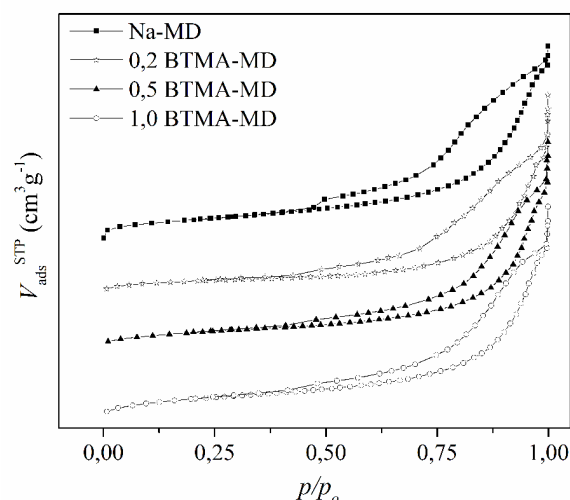
### 5.2.5. Teksturalna ispitivanja

Ispitivanje teksturalnih svojstava može pružiti direktne dokaze ili indirektne informacije o strukturnim promenama koje se dešavaju u nekom procesu modifikacije. Adsorpciono-desorpcione izoterme azota dobijene za uzorak Na-B i seriju BTMA-B uzoraka prikazane su na slici 23.



**Slika 23.** Adsorpciono-desorpcione izoterme azota dobijene za modifikovane uzorke na bazi bentonita iz nalazišta „Bogovina“.

Adsorpciono-desorpcione izoterme azota dobijene za uzoraka Na-MD i seriju BTMA-MD uzoraka prikazane su na slici 24.



**Slika 24.** Adsorpciono-desorpcione izoterme azota dobijene za modifikovane uzorke na bazi bentonita iz nalazišta „Mečji Do“.

Sve dobijene izoterme reverzibilne su na nižim ravnotežnim pritiscima i zato se mogu svrstati u izoterme tipa II po IUPAC nomenklaturi, što odgovara literaturnim podacima [164]. Na višim ravnotežnim pritiscima  $\frac{p}{p_0} \geq 0,4$  na izotermama se uočava histerezisna petlja tipa H3. Ovakav tip adsorpciono-desorpcionih izotermi pokazuje višeslojnu adsorpciju azota i kapilarnu kondenzaciju u mezoporama poroznih uzoraka smektita [63, 66, 165]. Izoterme tipa II su karakteristične za materijale koji imaju čestice ili agregate čestica pločastog oblika. Iz podataka adsorpcionih merenja izračunata je specifična površina,  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) uzoraka korišćenjem podataka u oblasti  $0,08 < \frac{p}{p_0} < 0,26$  [200].

Za gline je pokazano da je zbog izražene mikroporoznosti je primerenije koristiti troparametarsku BET jednačinu od standardne dvoparametarske BET jednačine [165]. Zbog toga je i u ovom radu korišćena troparametarska BET jednačina.

U tabeli 5. su date vrednosti izračunate za teksturalna svojstva ispitivanih uzoraka korišćenjem odgovarajućih modela detaljnije opisanih u eksperimentalnom delu.

Tabela 5. Teksturalna svojstva uzoraka.

Sample	$S_{BET}$ [ $m^2 g^{-1}$ ]	$V_{0,98}$ [ $cm^3 g^{-1}$ ]	$V_{mes}^{BJH}$ [ $cm^3 g^{-1}$ ]	$S_{ext}$ [ $m^2 g^{-1}$ ]	$V_{mic}$ [ $cm^3 g^{-1}$ ]	$S_{mic}$ [ $m^2 g^{-1}$ ]
Na-B	84	0,088	0,084	57	0,012	27
0,2 BTMA-B	31	0,065	0,078	31	-	-
0,5 BTMA-B	47	0,071	0,075	36	0,004	10
1,0 BTMA-B	48	0,077	0,077	40	0,003	9
Na-MD	101	0,265	0,272	82	0,008	19
0,2 BTMA-MD	67	0,210	0,232	50	0,004	17
0,5 BTMA-MD	68	0,227	0,236	58	0,003	10
1,0 BTMA-MD	86	0,248	0,250	72	0,005	14

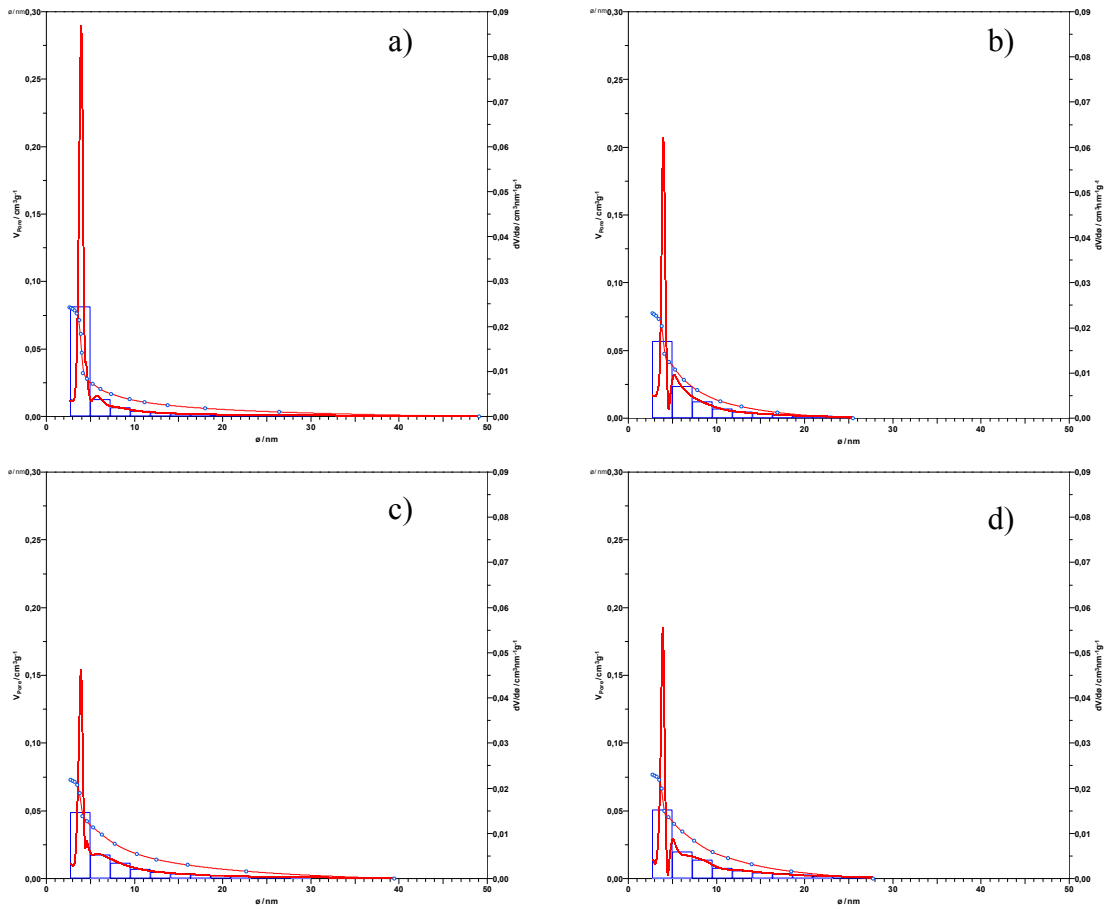
Gde su:  $S_{BET}$  – specifična površina (3-parametarska BET jednačina);  $V_{0,98}$  – ukupna zapremina pora;  $V_{mes}^{BJH}$  – zapremina mezopora (Barrett, Joyner, Halenda metod),  $S_{ext}$  – spoljašnja površina ( $t$ -plot metod),  $V_{mic}$  – zapremina mikropora ( $t$ -plot metod) i  $S_{mic}$  – specifična površina mikropora ( $S_{BET} - S_{ext}$ ) [164].

U slučaju glina modifikovanih organskim amonijum katjonima, na vrednosti koje su dobijene za površinu i zapreminu pora u mezo i mikroporoznoj oblasti utiče veći broj faktora: u slučaju mezopora pravilnost slaganja taktoida, popunjavanje mezopora organskim amonijum katjonima itd., dok u slučaju mikropora uticaj imaju veličina i oblik ugrađenih vrsta kao i priroda njihove interakcije sa azotom koji se koristi pri određivanju teksturalnih svojstava [30, 201, 202]. Da bi se objasnili rezultati prikazani u tabeli 5. bitno je imati u vidu strukturu organskog amonijum katjona koji je korišćen za modifikaciju gline. Organski amonijum katjoni mogu da budu različito uređeni u međulamelarnom prostoru u zavisnosti od CEC vrednosti smektita, dužine alkil niza i količine interkaliranog amonijum katjona. Pod ovim se podrazumeva formiranje struktura koje podsećaju na stubove (pilare) (primer TMA katjona–kratak alkil lanac) ili potpunu popunjenost međulamelarnog sloja (primer HDTMA katjona–dug alkil lanac) [202]. Obe strukture razdvajaju slojeve smektita i utiču na teksturalna svojstva. Formiranje pilara utiče na vrednosti teksturalnih svojstava u smislu povećanja mikroporoznosti, dok potpuna popunjenost međulamelarnog prostora kao posledicu ima smanjenje ili potpuni nestanak mikropora u odnosu na polaznu glinu. Mogući efekti na teksturalna svojstva u mezoporoznoj oblasti mogu biti ispunjavanje mezopora,

prevashodno u slučaju alkilamonijum katjona dužeg alkil niza, ili narušavanje uređenosti pri slaganju taktoida, što je verovatno dominantno kod alkilamonijum katjona kratkog niza. Prvi efekat bi za rezultat imao smanjenje vrednosti teksturalnih parametara, dok bi drugi vodio ka povećanju vrednosti teksturalnih parametara u mezoporoznoj oblasti.

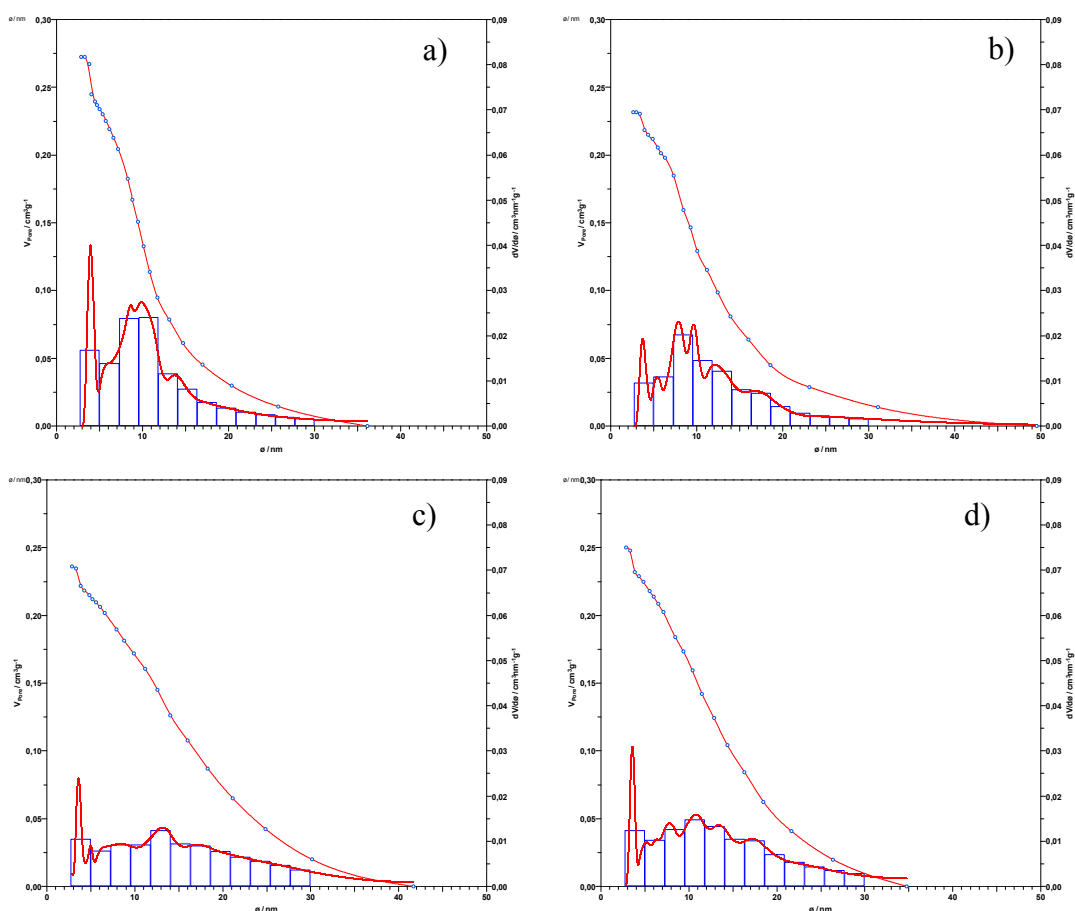
Sve izračunate vrednosti za teksturalna svojstva BTMA modifikovanih uzoraka iz oba nalazišta su manje od odgovarajućih vrednosti koje su dobijene za Na-izmenjene uzorke.  $t$ -plot metod je korišćen da bi se utvrdilo da li ispitivani materijali poseduju mikropore i ukoliko su one prisutne da se odredi njihov uticaj na dobijene  $S_{BET}$  vrednosti. Dobijeni rezultati pokazuju da se svi uzorci mogu smatrati dominantno mezoporoznim. Uočeno smanjenje vrednosti  $S_{BET}$  i  $V_{mes}^{BJH}$  kod BTMA modifikovanih u odnosu na Na-izmenjene gline je verovatno posledica efekta popunjavanja mezopora, dok se naknadni porast tih vrednosti sa povećanjem prisustva BTMA katjona može pripisati smanjenju uređenosti slaganja taktoida. Ovakav uticaj na mezoporoznost je manje izražen kod ovih materijala u poređenju sa TMA modifikovanim glinama [203], a nasuprot njima, modifikacija gline HDTMA katjonom [204] za rezultat ima značajan gubitak mezoporoznosti. Što se tiče promena u mikroporoznoj oblasti, modifikacija BTMA katjonom dovodi do stagnacije vrednosti teksturalnih svojstava ( $V_{mic}$  i  $S_{mic}$ ) sa porastom sadržaja BTMA katjona. Uzrok tome je verovatno pilarni efekat nalik na onaj koji imaju TMA katjoni, koji je kompenzovan većom veličinom BTMA katjona. Kao što je i očekivano, BTMA katjoni su pokazali intermedijerni efekat pri modifikaciji gline, u poređenju sa dva ekstrema u vidu TMA i HDTMA katjona.

Rezultati prikazani u tabeli 5. ukazuju na značajnu razliku u teksturalnim svojstvima modifikovanih uzoraka na bazi bentonita iz nalazišta „Bogovina“ i „Mečji Do“. Zbog toga su na slikama 25. i 26. date integralne i diferencijalne krive raspodele zapremine pora po prečnicima pora dobijene za modifikovane uzorke.



**Slika 25.** Integralne i diferencijalne krive raspodele zapremine pora po prečnicima pora dobijene za modificovane uzorke na bazi bentonita iz nalazišta „Bogovina“:

a) Na-B, b) 0,2 BTMA-B, c) 0,5 BTMA-B i d) 1,0 BTMa-B.



**Slika 26.** Integralne i diferencijalne krive raspodele zapremine pora po prečnicima pora dobijene za modifikovane uzorke na bazi bentonita iz nalazišta „Mečji Do“:  
 a) Na-MD, b) 0,2 BTMA-MD, c) 0,5 BTMA-MD i d) 1,0 BTMa-MD.

Dobijeni rezultati ukazuju na skoro monomodalnu raspodelu prečnika pora kod uzorka Na-B, dok se kod uzorka Na-MD uočava šira raspodela prečnika pora. Razlike u ukupnoj zapremini pora i specifičnoj površini kod uzorka Na-B i Na-MD mogu se objasniti različitom raspodelom prečnika pora. Značajana zastupljenost pora sa prečnicima < 5 nm najverovatnije doprinose tri puta manjoj zapremini mezopora koja je uočena kod uzorka Na-B u odnosu na uzorak Na-MD. Takođe, mezopore malog prečnika značajno doprinose vrednosti specifične površine, pa je njihova velika zastupljenost kod uzorka Na-B uzrok približavanja vrednosti  $S_{BET}$  vrednosti koja je dobijena za uzorak Na-MD. Uzrok ove promene u mezoporoznoj oblasti može biti različito slaganje taktoida kod ispitanih uzoraka. Ugradnja BTMA katjona kod oba uzorka dovodi do širenja raspodele veličine pora.



Značajna razlika uočena u teksturalnim svojstvima uzoraka Na-B i Na-MD može da bude jedan od faktora koji utiču na različitu adsorpciju BTMA katjona na Na-izmenjenim uzorcima iz dva različita nalazišta koja je prikazana u poglavlju 5.2.1. Takođe, na osnovu Grin-Keli testa je utvrđeno da je odnos montmorijonita i bajdelita u bentonitu iz nalazišta „Bogovina“ 10:90 [180], dok je ovaj odnos u bentonitnoj glini iz nalazišta „Mečji do“ 60:40 [159]. Materijali kod kojih je smektitna faza dominantno bajdelitnog tipa su u literaturi znatno manje izučavani u poređenju sa bentonitnim materijalima u kojim je smektitna faza dominantno u obliku montmorijonita [205]. Iako bajdelit i montmorijonit imaju sličnu strukturu i osobine, položaj strukturnog naelektrisanja u njima izgleda da ima veoma važnu ulogu za adsorpciju BTMA katjona. U literaturi je predstavljen model distribucije negativnog naelektrisanja slojeva smektita koji u velikoj meri zavisi od odnosa montmorijonit/bajdelit [206]. Takođe, pokazano je da distribucija strukturnog naelektrisanja u smektitu ima uticaj na adsorpciju TMA katjona [207].

### 5.3. Adsorpciona ispitivanja

#### 5.3.1. Adsorpcione izoterme 4-nitrofenola na modificovanim uzorcima

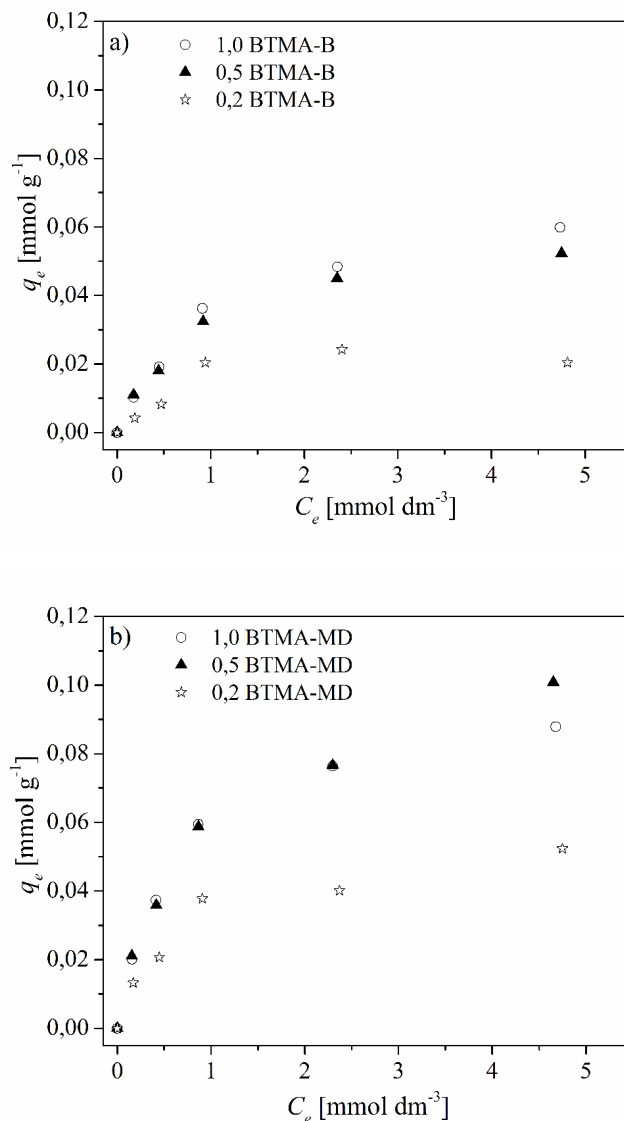
Organogline dobijene modifikacijom glinenog minerala smektita BTMA bromidom su ispitivane u manjem obimu od organoglina kod kojih je interkalisani katjon HDTMA. Kao model zagađujuće supstance korišćeni su fenol [188], boja acid blue 193 [199], fenantren [208], dok 4-nitrofenol nije ispitivan.

Da bi se ispitala sorpcija 4-nitrofenola na bentonitima modificovanim BTMA katjonima, različite koncentracije 4-nitrofenola su sorbovane na seriji uzoraka BTMA-B i seriji uzoraka BTMA-MD.

Sorpcija je izvedena pod istim eksperimentalnim uslovima za sve uzorke:

- Temperatura vodenog kupatila  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- Zapremina rastvora 4-nitrofenola  $v = 0,05\text{ dm}^3$ ,
- Masa uzorka organobentonita  $m = 0,1000\text{ g}$ ,
- Početne koncentracije 4-nitrofenola  $C_0 = 0,2; 0,5; 1,0; 2,5\text{ i }5,0\text{ mmol dm}^{-3}$ ,
- Koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $C = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$ ,
- Vreme trajanja sorpcije 180 min.

Količina sorbovanog 4-nitrofenola na ispitivanim uzorcima izračunata je na osnovu jednačine 4. Dobijene izoterme prikazane su na slici 27.



**Slika. 27.** Adsorpcione izoterme: a) za modificovane uzorke iz nalazišta „Bogovina“ i b) modificovane uzorke iz nalazišta „Međji Do“.

Sorpciju 4-nitrofenola na svim ispitanim uzorcima karakteriše nelinearna izoterma konkavna prema x-osi. Ovaj rezultat ukazuje na adsorpcioni mehanizam vezivanja 4-nitrofenola na BTMA modificovanim uzorcima. Na osnovu rezultata prikazanih na slici 27. uočava se da se sa povećanjem količine BTMA katjona u modificovanim uzorcima od 0,2 do 0,5 umnoška CEC vrednosti povećava adsorpcija 4-nitrofenola. Dalje povećanje sadržaja BTMA katjona ne dovodi do poboljšanja adsorpcije 4-nitrofenola u slučaju modificovanih uzoraka na bazi bentonita iz nalazišta

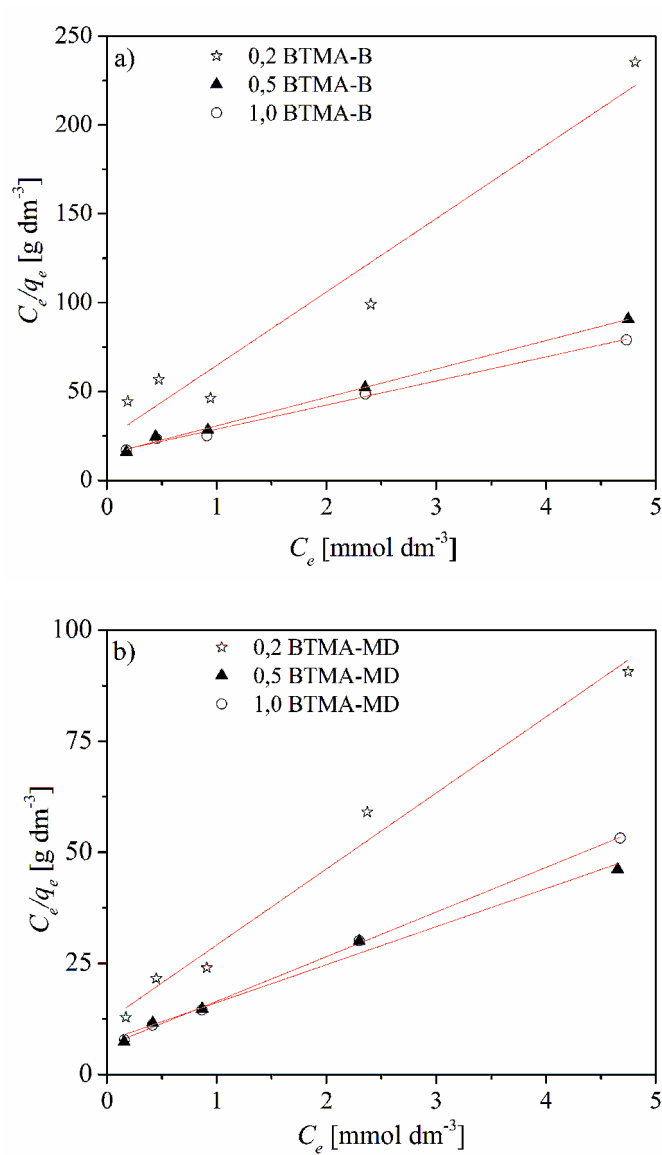
„Mečji Do“, dok u slučaju uzorka iz nalazišta „Bogovina“ postoji manje povećanje količine adsorbovanog 4-nitrofenola na 1,0 BTMA-B u odnosu na 0,5 BTMA-B. Objašnjenje za ovaj rezultat treba tražiti u strukturi BTMA bentonita i mehanizmu adsorpcije 4-nitrofenola. Majdan i saradnici [188] su predložili idealizovanu strukturu BTMA bentonita na kome je adsorbovan fenol. U BTMA bentonitu molekul fenola se nalazi u blizini benzenovog prstena BTMA katjona i sa kiseonikom iz tetraedarskog sloja formira vodoničnu vezu. Sinnokrot [209] je u svom radu pokazao da je  $\pi$ - $\pi$  interakcija između benzenovog prstena i supstituisanog benzenovog prstena jača nego  $\pi$ - $\pi$  interakcija kod benzenovih dimera. Postojanje -OH grupe u fenolu olakšava  $\pi$ - $\pi$  interakciju fenola sa benzenovim prstenom u BTMA katjonu. Povećanjem sadržaja BTMA katjona kod BTMA-modifikovanih uzoraka bentonita verovatno dolazi do međusobne  $\pi$ - $\pi$  interakcije benzenovih prstenova BTMA katjona odnosno do stvaranja dimera [12]. Posledica je da nisu svi interkalisani BTMA katjoni dostupni za interakciju sa 4-nitrofenolom. Povećanje sadržaja BTMA katjona takođe dovodi i do smanjenja dostupne površine smektita u međulamelarnom sloju koja je veoma značajna za adsorpciju 4-nitrofenola. Shen [128] je u svom radu pokazao da nema razlike u adsorpciji fenola na BTMA bentonitima kod kojih je opseg upotrebljenih količina BTMA katjona za izmenu katjona u međulamelarnom sloju bentonita iznosila 0,5–1,5 umnožaka CEC vrednosti bentonita. Kod modifikovanih uzoraka na bazi bentonita iz nalazišta „Bogovina“ količina ugrađenog BTMA katjona nije dostigla vrednost koja bi dovela do opisanog efekta.

Rezultati prikazani na slici 27. takođe ukazuju da postoji razlika u adsorpciji 4-nitrofenola između uzoraka iz nalazišta „Bogovina“ i „Mečji Do“ koji su modifikovani istom količinom BTMA katjona. Osvrtom na rezultate elementalne analize (tabela 4) uočava se da je procenat ugrađenih BTMA katjona u modifikovanim uzorcima manji u slučaju modifikovanih uzoraka iz nalazišta „Bogovina“. Uočena razlika u ponašanju ova dva uzorka verovatno se može pripisati razlici u strukturi smektitne faze prisutne u uzorcima Na-B i Na-MD koja jedina adsorbuje BTMA katjone. Takođe, teksturalna ispitivanja su pokazala da modifikovani uzorci na bazi bentonitne gline iz nalazišta „Mečji Do“ imaju veću specifičnu površinu koja je veoma značajna za adsorpciju.

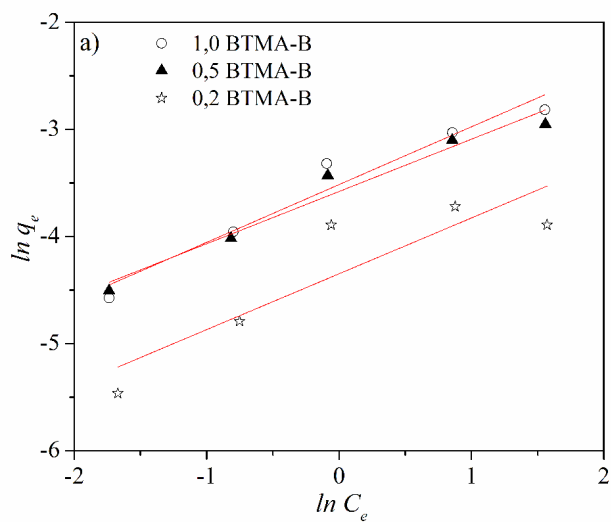
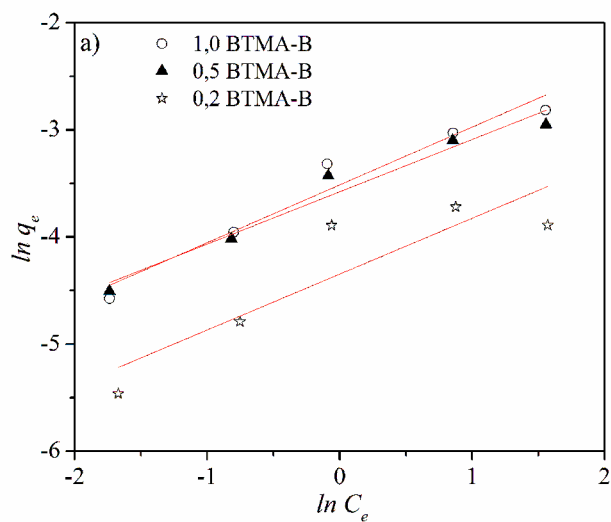
Eksperimentalni podaci dobijeni za adsorpcione izoterme 4-nitrofenola na ispitanim uzorcima (slika 27) su analizirani pomoću linearizovanih oblika Langmirove

[68] i Frojndlihove [67] jednačine za adsorpcionu izotermu. Odgovarajuće zavisnosti

$(\frac{C_e}{q_e} = f(C_e))$  i  $\ln q_e = f(\ln C_e)$  su prikazane na slikama 28 i 29.



**Slika. 28.** Langmirove izoterme za modifikovane uzorke na bazi bentonita iz nalazišta: a) „Bogovina“ i b) „Mečji Do“.



**Slika. 29.** Frojndlihove izoterme za modificovane uzorke na bazi bentonita iz nalazišta: a) „Bogovina“ i b) „Mečji Do“.

U tabeli 6. predstavljene su konstante za svaki model adsorpcije izračunate na osnovu jednačina 4. i 10.

**Tabela 6.** Konstante izračunate za Langmirov i Frojndlihov model adsorpcije.

Uzorak	Langmir			Frojndlih		
	$q_{\max} \times 10^2$ [mmol g <sup>-1</sup> ]	$K_L$ [dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ]	$r_L^2$	n	$K_F$ [dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$r_F^2$
0,2 BTMA-B	2,42	1,756	0,9736	1,92	0,0129	0,7278
0,5 BTMA-B	6,25	1,084	0,9959	2,05	0,0279	0,9484
1,0 BTMA-B	7,38	0,887	0,9933	1,85	0,0298	0,9380
0,2 BTMA-MD	5,85	1,419	0,9718	1,84	0,0194	0,5434
0,5 BTMA-MD	11,7	1,125	0,9846	2,17	0,0538	0,9601
1,0 BTMA-MD	9,96	1,561	0,9997	2,31	0,0519	0,9221

Na osnovu ovih vrednosti vidi se da oba modela adsorpcije mogu biti primenjena na eksperimentalne podatke. Međutim, korelacioni koeficijent dobijen za Langmirovu izotermu ( $r_L^2$ ) je bliži jedinici nego korelacioni koeficijent Frojndlihove izoterme ( $r_F^2$ ), na osnovu čega se zaključuje da se eksperimentalno dobijeni podaci mogu bolje opisati Langmirovom adsorpcionom izotermom. Langmirova adsorpciona izoterma pretpostavlja da se adsorpcija odigrava na specifičnim homogenim mestima na adsorbensu i uspešno se primenjuje u slučajevima kad dolazi do monoslojne adsorpcije.

Budući da adsorpcija 4-nitrofenola na BTMA modifikovanim glinama nije opisana u literaturi dobijene vrednosti za  $q_{\max}$  u ovom radu upoređene su sa vrednostima koje su dobijene za adsorpciju fenola na ovom tipu organoglina. Dobijena vrednosti za  $q_{\max}$  za adsorpciju fenola na BTMA modifikovanom bentonititu iznosi 0,27 mmol g<sup>-1</sup> [188]. Vrednost dobijena za maksimalnu količinu adsorbovanog 4-nitrofenola od 0,117 mmol g<sup>-1</sup> na najuspešnijem u seriji modifikovanih uzoraka 0,5 BTMA-MD je 2,3 puta manja od literaturne vrednosti dobijene za fenol.

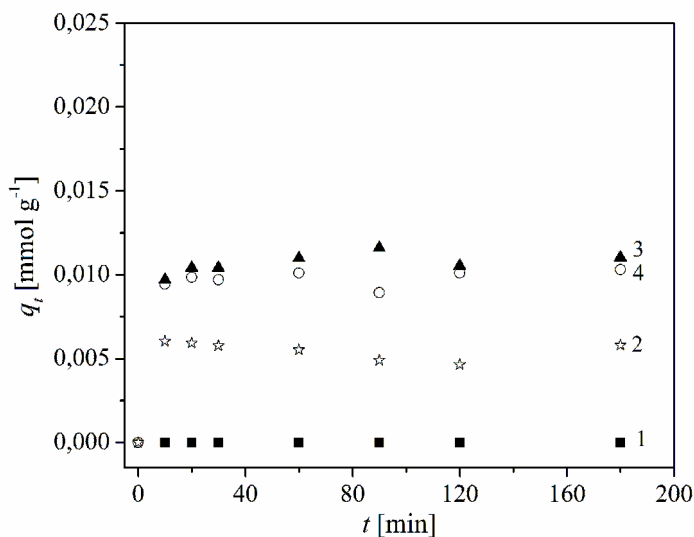
### 5.3.2. Poređenje efikasnosti različitih modifikovanih bentonita kao adsorbenasa 4-nitrofenola

Da bi se ispitaio uticaj BTMA katjona na sposobnost BTMA modifikovanih bentonitnih glina iz nalazišta „Bogovina“ i „Mečji Do“ da adsorbuju 4-nitrofenol upoređena je njihova efikasnost sa odgovarajućim Na-izmenjenim uzorcima (Na-B i Na-MD). Adsorpcija je izvedena pod istim eksperimentalnim uslovima za uzorke:

- Temperatura vodenog kupatila  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,
- Zapremina rastvora 4-nitrofenola  $v = 0,05 \text{ dm}^3$ ,
- Masa uzorka organobentonita  $m = 0,1000 \text{ g}$ ,
- Početna koncentracija 4-nitrofenola  $C_0 = 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,
- Koncentracija  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $C = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Tokom eksperimenta, praćena je količina adsorbovanog 4-nitrofenola u zavisnosti od vremena kontakta (10, 20, 30, 60, 90, 120 i 180 minuta).

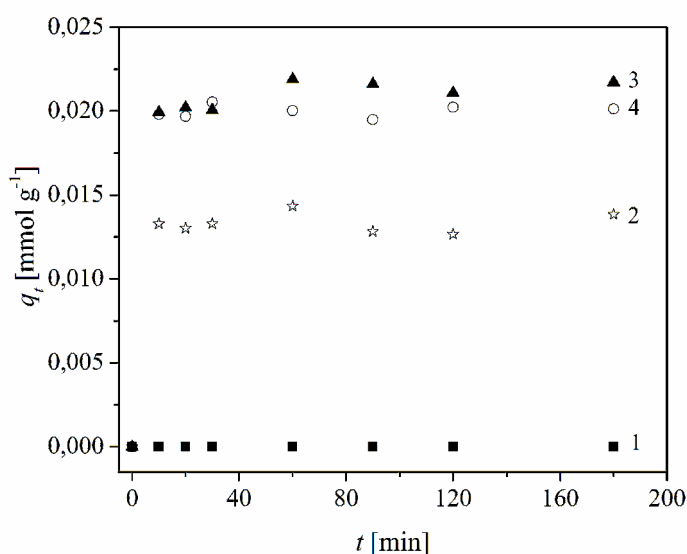
Na slici 30. dat je uporedni prikaz uticaja vremena kontakta na adsorpciju 4-nitrofenola na uzorcima Na-B i seriji uzoraka sa različitom količinom BTMA katjona korišćenog za modifikaciju.



**Slika 30.** Vremenska adsorpcija 4-nitrofenola na 1) Na-B; 2) 0,2 BTMA-B; 3) 0,5 BTMA-B i 4) 1,0 BTMA-B.

Uzorak Na-MD i serija BTMA-MD uzoraka na isti način su prikazani su na slici 31.





**Slika 31.** Vremenska adsorpcija 4-nitrofenola na 1) Na-MD; 2) 0,2 BTMA-MD; 3) 0,5 BTMA-MD i 4) 1,0 BTMA-MD.

Na osnovu dobijenih rezultata može se videti da modifikacija Na izmenjenih uzoraka BTMA katjonima menja adsorpcioni afinitet adsorbensa prema 4-nitrofenolu. Usled hidrofilnosti Na-izmenjenih adsorbensa, količina adsorbovanog 4-nitrofenola je neznatna (slika 30 i 31). Modifikacijom Na-B i Na-MD uzoraka najmanjom primenjenom količinom BTMA katjona (0,2 umnoška CEC vrednosti svakog od uzoraka) značajno se poboljšava adsorpcioni kapacitet uzoraka za 4-nitrofenol. Poboljšanje adsorpcionih svojstava nesumnjivo je posledica promene svojstava međulamelnog prostora gline iz hidrofilne u organofilnu. Dalje povećanje sadržaja BTMA katjona dovodi do poboljšanja adsorpcije 4-nitrofenola za uzorke modifikovane sa 0,5 umnoška CEC vrednosti svakog od uzoraka. Uzorci 1,0 BTMA-B i 1,0 BTMA-MD iako imaju veći udeo organske faze (tabela 4) ne pokazuju veći afinitet za adsorpciju 4-nitrofenola od uzoraka 0,5 BTMA-B i 0,5 BTMA-MD. Kao što je već objašnjeno u poglavlju 5.3.1. povećanjem sadržaja BTMA katjona kod BTMA-modifikovanih uzoraka bentonita verovatno dolazi do međusobne  $\pi$ - $\pi$  interakcije benzenovih prstenova BTMA katjona odnosno do stvaranja dimera. Posledica je da nisu svi interkalisani BTMA katjoni dostupni za interakciju sa 4-nitrofenolom.

Kao što je već diskutovano uzorci na bazi gline iz nalazišta Mečji Do su se pokazali kao efikasniji adsorbensi u poređenju sa uzorcima iz nalazišta Bogovina koji su modifikovani na isti način.

Zavisnost adsorpcije 4-nitrofenola od vremena kontakta za ispitivane uzorke prikazana na slikama 30. i 31. ukazuje da je adsorpcija 4-nitrofenola veoma brz proces i da najveća količina 4-nitrofenola adsorbuje već u prvih 10 min trajanja adsorpcije. Brza adsorpcija, u početnoj fazi procesa, je verovatno posledica veće dostupnosti slobodnih aktivnih centara na početku adsorpcije [210]. Nakon inicijalno brze adsorpcije 4-nitrofenola na ispitivanim uzorcima dolazi do usporavanja procesa zbog uticaja međučestične difuzije [129]. Slično ponašanje 4-nitrofenola je uočeno na bentonitu koji je modifikovan različitim količinama HDTMA bromida [59].

Eksperimentalni podaci prikazani na slikama 30. i 31. su uvršćeni u jednačine kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda [211] (jednačine 18. i 19.).

Jednačina pseudo-prvog reda za adsorpcioni sistem tečno-čvrsto je predstavljena u sledećem obliku:

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{\ln 10} \quad (18)$$

gde je:  $k_1$  – konstanta brzine adsorpcije pseudo-prvog reda ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  – količina adsorbovane supstance u ravnoteži ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) i  $q_t$  – količina adsorbovane supstance za vreme  $t$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ).

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

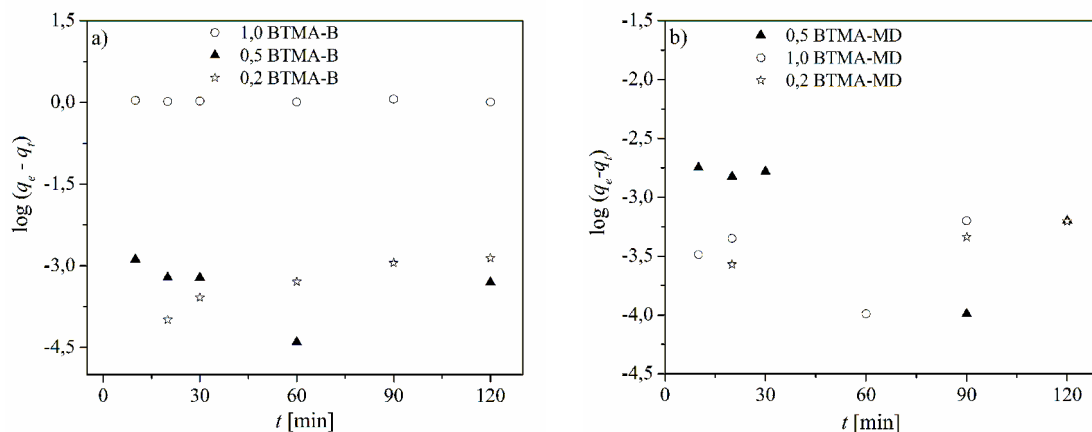
Jednačina za pseudo-drugi red je predstavljena u obliku:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (19)$$

gde je:  $k_2$  – konstanta brzine adsorpcije pseudo-drugog reda ( $\text{g mmol}^{-1} \text{g}^{-1}$ ),  $q_e$  – količina adsorbovane supstance u ravnoteži ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) i  $q_t$  – količina adsorbovane supstance za vreme  $t$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ).

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

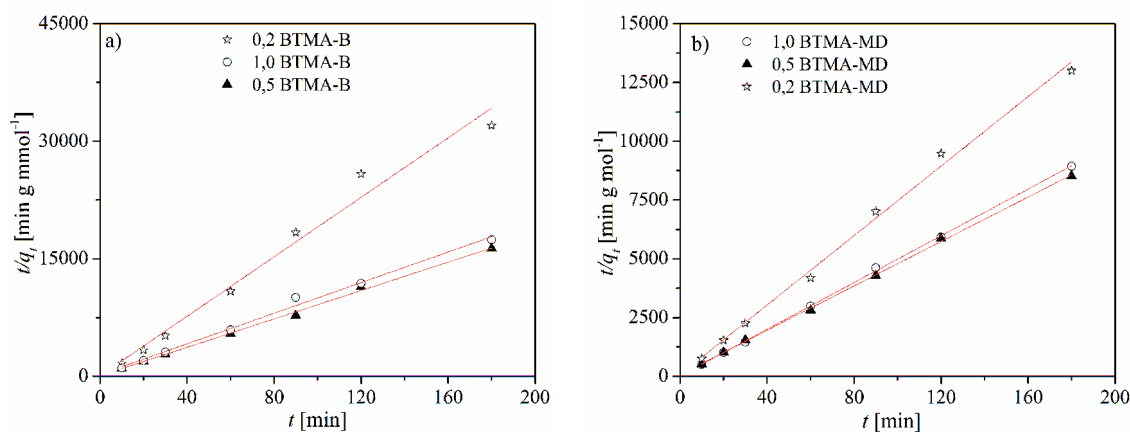
Na slici 32. je prikazana zavisnost  $\log (q_e - q_t) = f(t)$  za pseudo-prvi red.



**Slika 32.** Kinetički model adsorpcije 4-nitrofenola pseudo-prvog reda za modifikovane uzorke na bazi bentonita iz nalazišta: a) „Bogovina“ i b) „Mečji Do“.

Korišćenjem kinetičkog modela pseudo-prvog reda nije dobijena odgovarajuća linearna zavisnost (slika 32) i dobijene vrednosti koeficijenta korelacije su niske ( $r^2 < 0,8$ ). Prikazani rezultati ukazuju da se kinetički model pseudo-prvog reda ne može uspešno primeniti za opisivanje adsorpcije 4-nitrofenola na ispitanim BTMA modifikovanim uzorcima.

Na slici 33. je prikazana zavisnosti  $t/q_t$  od  $t$  za pseudo-drugi red reakcije.



**Slika 33.** Kinetički model adsorpcije 4-nitrofenola pseudo-drugog reda za modifikovane uzorke na bazi bentonita iz nalazišta: a) „Bogovina“ i b) „Mečji Do“.

U tabeli 7. su sumirani rezultati za model pseudo-drugog reda za adsorpciju 4-nitrofenola na ispitivanim uzorcima.

**Tabela 7.** Parametri adsorpcije 4-nitrofenola izračunati na osnovu modela pseudo-drugog reda.

Uzorak	$q_e^{\text{exp}} \times 10^2$ [mmol g <sup>-1</sup> ]	$q_e \times 10^2$ [mmol g <sup>-1</sup> ]	$k_2$ [g mmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$r^2$
0,2 BTMA-B	0,4	0,5	491,14	0,9765
0,5 BTMA-B	1,1	1,1	98,01	0,9972
1,0 BTMA-B	1,0	1,0	38,34	0,9974
0,2 BTMA-MD	1,3	1,4	72,28	0,9940
0,5 BTMA-MD	2,2	2,1	33,07	0,9993
1,0 BTMA-MD	2,0	2,0	142,13	0,9996

Korišćenjem kinetičkog modela pseudo-drugog reda dobijene su visoke vrednosti koeficijenta korelacije ( $r^2 < 0,991$ ), što znači da se adsorpcija 4-nitrofenola na svim ispitivanim uzorcima može predvideti kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Vrednosti adsorpcionog kapaciteta za sve uzorke izračunate primenom jednačine za pseudo-drugi red ( $q_e$ ) su u saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim vrednostima ( $q_e^{\text{exp}}$ ).

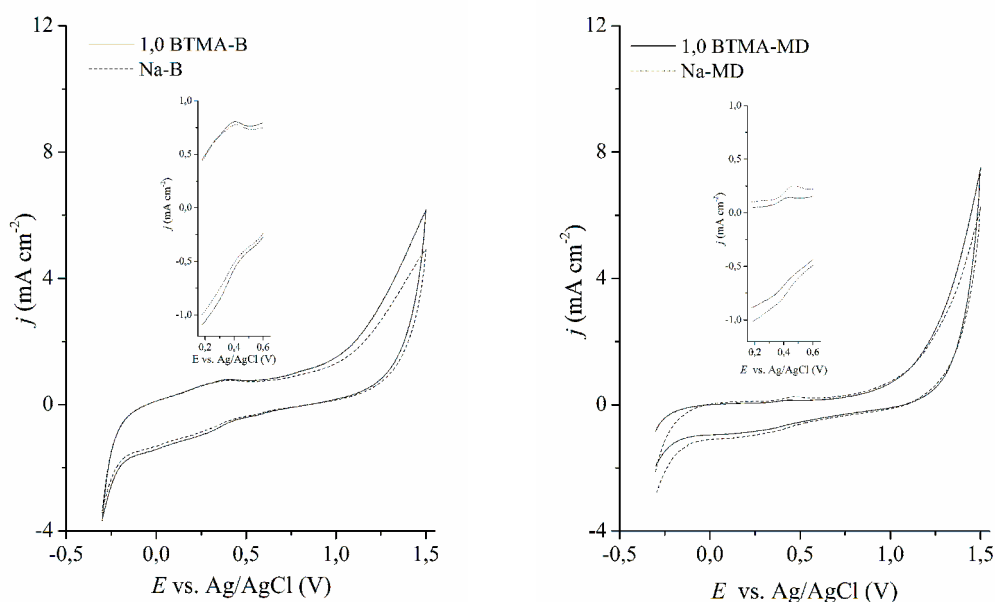
## 5.4. Elektrohemijska ispitivanja

Elektrohemijsko ponašanje 4-nitrofenola na elektrodi od staklastog ugljenika koja je modifikovana sa po jednim od Na-izmenjenih i BTMA modifikovanih uzoraka bentonita iz nalazišta „Bogovina“ i „Mečji Do“ ispitano je metodom ciklične voltametrije.

Elektrode na bazi alumosilikata su ispitivane u procesu elektrooksidacije fenola u kiseljoj, alkalnoj i neutralnoj sredini [212]. Najveće struje su dobijene u kiseljoj sredini, dok je u alkalnoj sredini uočeno da je formiranje polimernih produkata glavni reakcioni put na ovim elektrodama [212]. Takođe, ispitivanjem elektrooksidacije fenola na elektrodama na bazi organobentonita uočeno je da su najveće struje dobijene kada je kao elektrolit korišćen rastvor  $H_2SO_4$  koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Na osnovu ovih podataka, odabrano je da se u ovoj disertaciji elektrooksidacija 4-nitrofenola ispituje na sobnoj temperaturi korišćenjem rastvora 4-nitrofenola početne koncentracije  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$  u osnovnom elektrolitu rastvoru  $H_2SO_4$  koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

### 5.4.1. Elektrohemijsko ispitivanje elektroda u osnovnom elektrolitu – rastvoru $H_2SO_4$

Elektrohemijsko ponašanje GCE koja je modifikovana sa svakim od Na-izmenjenih i BTMA modifikovanih uzoraka pojedinačno je prethodno ispitivano u osnovnom elektrolitu. Ustaljeni ciklovoltamogrami (CV) dobijeni za GCE modifikovane materijalima bez BTMA katjona (Na-B i Na-MD), kao i materijalima sa najviše ugrađenih BTMA katjona (1,0 BTMA-B i 1,0 BTMA-MD) u osnovnom elektrolitu su prikazani na slici 34. Polarizacione krive su snimane u opsegu napona izdvajanja vodonika (koji se odvija na približno  $-0,3 \text{ V}$ ) do napona izdvajanja kiseonika (koji se izdvaja na približno  $+1,5 \text{ V}$ ). Višestruko cikliranje je bilo neophodno da bi se dobili ustaljeni ciklovoltamogrami.



**Slika 34.** CV elektroda na bazi modifikovanih bentonita iz nalazišta a) „Bogovina“ i b) „Mečji Do“ u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  snimljeni brzinom polarizacije od  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

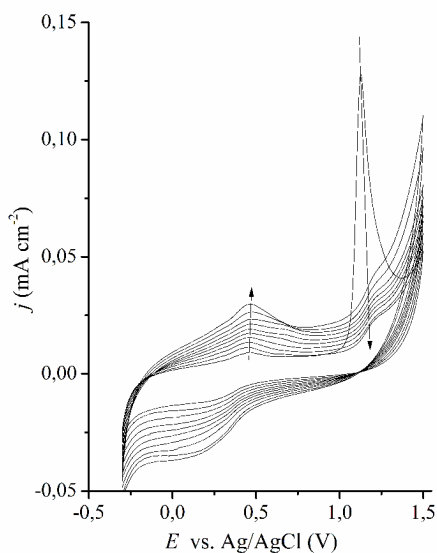
Umetnute slike predstavlja uvećani deo CV u opsegu od 0,2–0,6 V.

Za sve modifikovane GCE ispitivane u osnovnom elektrolitu (sumporna kiselina) registrovano je izdvajanje vodonika na potencijalu od  $-0,3 \text{ V}$ , a početak izdvajanja kiseonika javlja se na potencijalima iznad  $+1,1 \text{ V}$ . Razlike između elektroda sa manjim stepenom izmene i prikazanih Na-izmenjenih i 1,0 BTMA-B i 1,0 BTMA-MD su neznatne. Na CV prikazanim na slici 34. se uočava da je vertikalna udaljenost između krivih koje odgovaraju različitim smerovima polarizacije veoma izražena. Takvo ponašanje je svojstveno elektrodama sa visoko razvijenom površinom kod kojih dolazi do pojave kapacitativne struje [213]. Upravo je pojava kapacitativne struje razlog zašto je korišćena mala brzina polarizacije, jer se na taj način i njen intenzitet smanjuje.

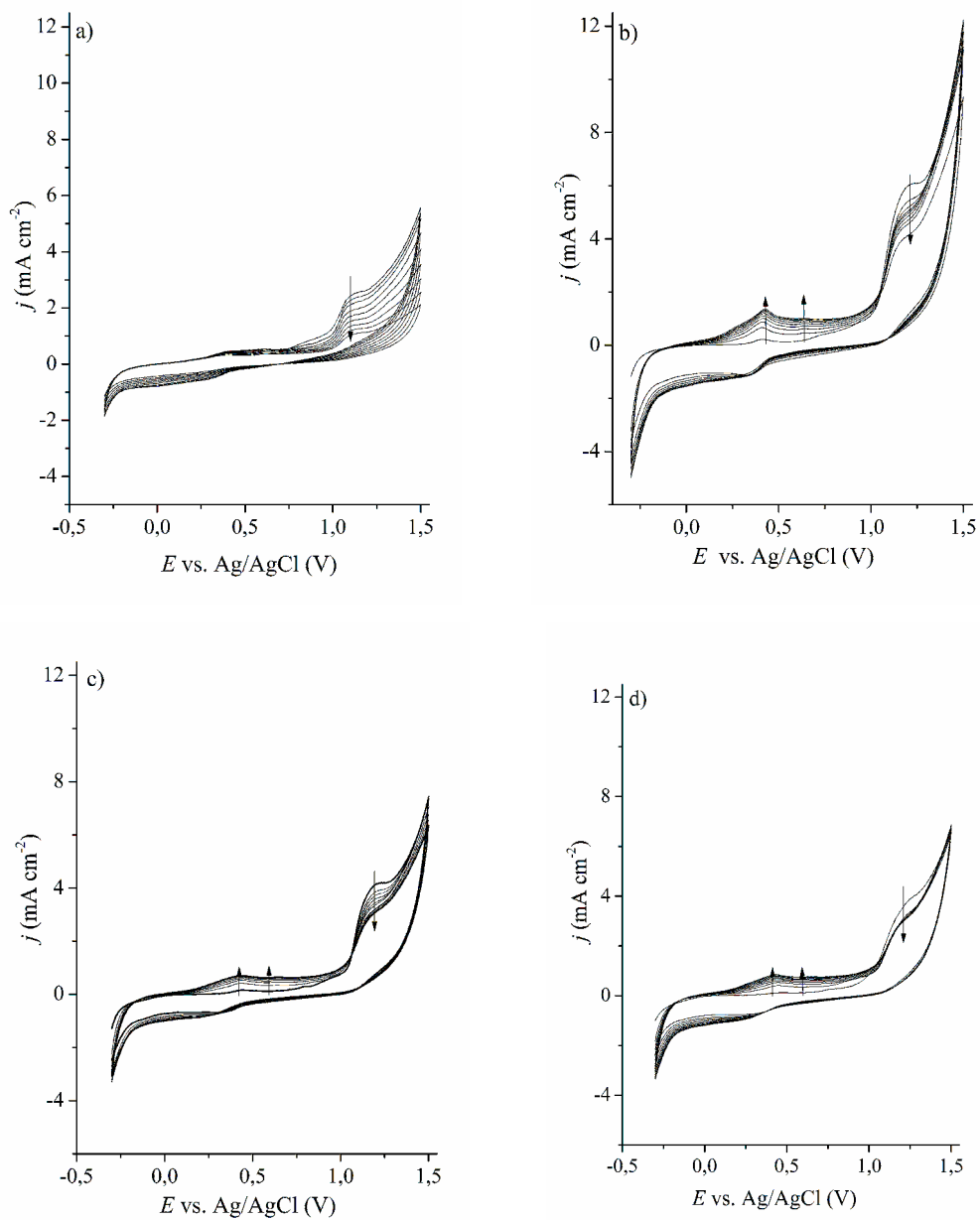
Ciklovoltamogrami uzoraka koji su ispitani u osnovnom elektrolitu pokazuju kapacitativnu struju i pik na oko  $0,5 \text{ V}$ , koji se uočava na umetnutim slikama. Ovaj pik se pripisuje  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  oksidaciono-redukcionom procesu. Gustina struje koja odgovara tim pikovima je manja za uzorke na bazi bentonita iz nalazišta „Mečji Do“. Ova pojava se može objasniti manjim sadržajem gvožđa u uzorku MD što je potvrđeno hemijskom analizom (tabela 3).

#### 5.4.2. Elektrohemijsko ispitivanje elektroda u rastvoru 4-nitrofenola u osnovnom elektrolitu

Da bi se ispitalo ponašanje čiste GCE i GCE modifikovane ispitivanim materijalima u procesu elektrooksidacije 4-nitrofenola, sveže pripremljene elektrode su ciklirane u rastvoru 4-nitrofenola koncentracije  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Kao osnovni elektrolit je korišćena  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ . Prvih deset ciklovoltamograma (CV) čiste elektrode od staklastog ugljenika u rastvoru 4-nitrofenola prikazano je na slici 35. Na slici 36. prikazano je deset uzastopnih CV dobijenih za elektrooksidaciju 4-nitrofenola na GCE modifikovanoj sa Na-B i serijom uzoraka BTMA-B, pojedinačno. Na slici 37. su na isti način prikazani CV dobijenih za GCE modifikovanu sa Na-MD i serijom uzoraka BTMA-MD.

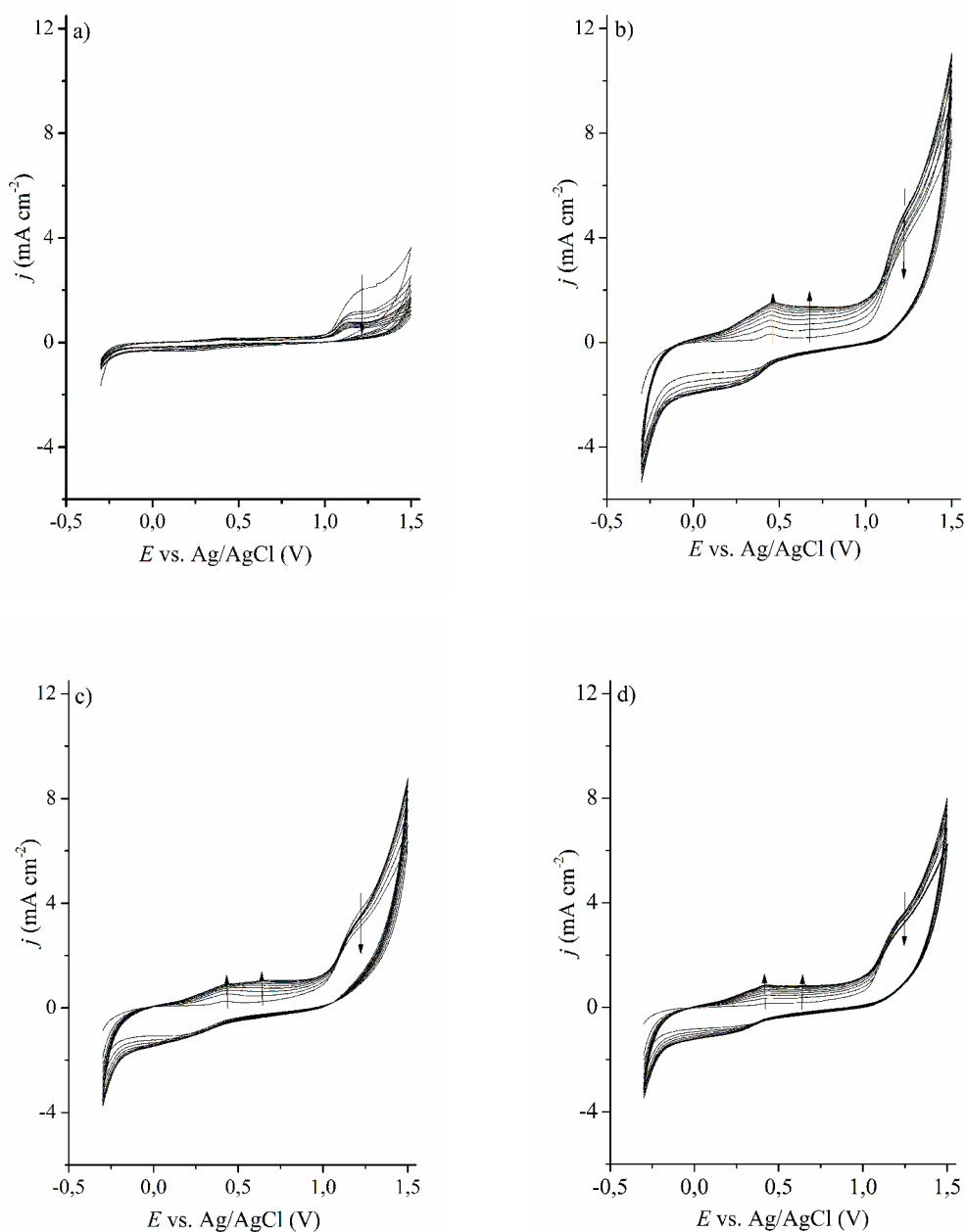


**Slika 35.** CV 4-nitrofenola u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  na čistoj GCE (brzina polarizacije  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ).



**Slika 36.** CV 4-nitrofenola u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  na: a) Na-B; b) 0,2 BTMA-B; c) 0,5 BTMA-B i d) 1,0 BTMA-B (brzina polarizacije  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ).





**Slika 37.** CV 4-nitrofenola u  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  na: a) Na-MD; b) 0,2 BTMA-MD; c) 0,5 BTMA-MD i d) 1,0 BTMA-MD (brzina polarizacije  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Tokom anodnog skeniranja od  $-0,3$  do  $+1,5$  V, kod svih modifikovanih GCE uočava se talas vezan za proces oksidacije 4-nitrofenola na oko  $+1,2$  V (slike 36 i 37). Oksidacioni pik 4-nitrofenola se pojavljuje na nešto većem potencijalu u odnosu na vrednosti prikazane u radovima drugih autora ( $1,1$  V vs. Ag/AgCl) [214, 215] i u odnosu na vrednost dobijenu za čistu GCE ( $1,1$  V vs. Ag/AgCl). U tabeli 8. je dat pregled gustina struje za pik  $\approx 1,2$  V u odnosu na Ag/AgCl koji odgovara oksidaciji 4-

nitrofenola za sve ispitivane elektrode. Tabela sadrži i vrednosti gustina struje u prvom ciklusu, kao i nakon desetog ciklusa, a prikazan je i podatak o padu gustine struje usled cikliranja.

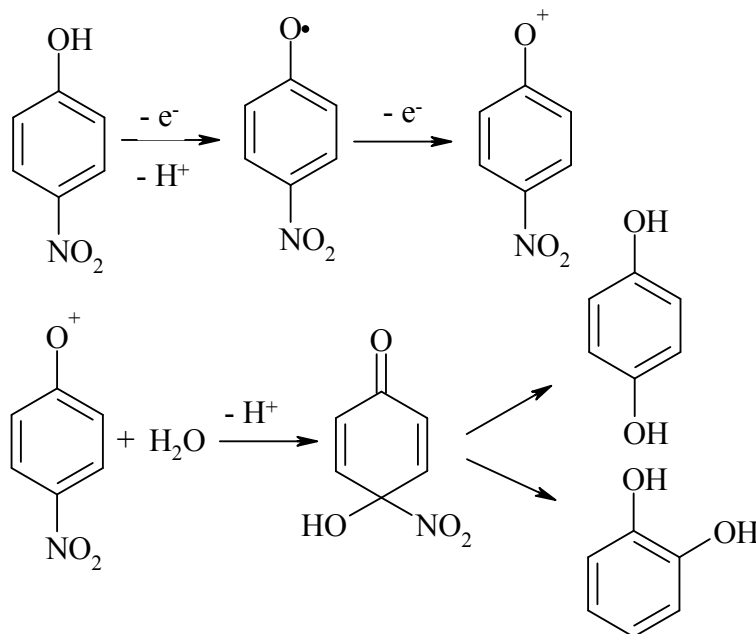
**Tabela 8.** Ponašanje gustine struje na 1,2 V u odnosu na Ag/AgCl za ispitane elektrode.

Modifikator elektrode	$j_1$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$j_x$ [mA cm <sup>-2</sup> ]	$(j_1-j_x)/j_1$ [%]
Čista GCE	0,13	0,02	84,6
Na-B	2,50	1,06	57,6
0,2 BTMA-B	6,06	4,18	31,0
0,5 BTMA-B	4,18	3,17	24,2
1,0 BTMA-B	3,67	3,06	16,6
Na-MD	2,03	0,56	72,4
0,2 BTMA-MD	4,84	3,70	23,6
0,5 BTMA-MD	3,65	3,06	16,7
1,0 BTMA-MD	3,36	3,00	10,8

Dobijeni rezultati (slika 35) pokazuju da je u slučaju čiste GCE oblik i intenzitet pika oksidacije 4-nitrofenola značajno promenjen već nakon prvog ciklusa. Gustina struje koje su dobijene za GCE su 15–47 puta manje od struja dobijenih za modifikovane GCE. Čista GCE je pokazala nagli gubitak aktivnosti za elektrooksidaciju 4-nitrofenola usled formiranja polimernih proizvoda reakcije [216].

Rezultati prikazani u tabeli 8. ukazuju da su vrednosti gustine struje na potencijalu oksidacije 4-nitrofenola za sve ispitane modifikovane GCE istog reda veličine. Veće vrednosti gustine struje kod BTMA-B i BTMA-MD modifikovanih GCE u odnosu na one modifikovane sa Na-B i Na-MD ukazuju da ugradnja BTMA katjona u strukturu smektita dovodi do povećanja vrednosti gustine struje. Nakon deset ciklusa aktivnost modifikovanih elektroda najviše opada za GCE modifikovane Na-izmenjenim uzorcima. BTMA-B i BTMA-MD modifikovane GCE pokazuju dobru stabilnost nakon deset uzastopnih ciklusa. Vrednosti gustine struje oksidacije 4-nitrofenola na potencijalu  $\approx 1,2$  V opadaju sa porastom ugradnje BTMA katjona dok stabilnost elektroda raste u suprotnom smeru.

Tokom oksidacije 4-nitrofenola nastaju produkti koji se na ciklovoltamogramima uočavaju kao široki pikovi na  $\approx 0,5$  V. Predloženi putevi oksidacije 4-nitrofenola prikazani u literaturi [140, 146, 147] pretpostavljaju da reakcija započinje oksidacijom 4-nitrofenola pri čemu nastaje 4-nitrofenoksi radikal, koji se dalje oksiduje do odgovarajućeg nitrofenoksi katjona (slika 38).



**Slika 38.** Mogući putevi oksidacije nitrofenola.

Vrste nastale u prvom koraku oksidacije (4-nitrofenoksi radikal i odgovarajući nitrofenoksi katjon) su veoma reaktivne i mogu da se spajaju pri čemu će nastati polimeri ili mogu da podlegnu daljim hemijskim promenama. Hemijske promene podrazumevaju otpuštanje nitro grupe ili njenu supstituciju hidroksilnom grupom što vodi do stvaranja fenolnih i hinonskih intermedijera. Oturan i saradnici [217] su metodama tečne hromatografije visokih performansi i gasne hromatografije sa masenim detektorom nedvosmisleno dokazali sa su glavni proizvodi degradacije 4-nitrofenola: hidrohinon, benzohinon, 4-nitrokatehol, 1,2,4-trihidroksibenzen i 3,4,5-trihidroksinitrobenzen. Safavi i saradnici [8] su elektrohemijski potvrdili pojavu hidrohinona i katehola u procesu elektrooksidacije fenola. Pikovi uočeni na  $\approx 0,43$  V i  $\approx 0,63$  V (označeni strelicama na slikama 36b-d. i 37b-d.) za GCE modifikovane BTMA-bentonitima su pripisani oksidaciji hidrohinona i katehola do *p*-benzohinona i *o*-

benzohinona. Takođe se uočava da intezitet ovih pikova raste tokom cikliranja. Na ciklovoltamogramima GCE modifikovane sa Na-B i Na-MD ovi pikovi su zanemarljivi. Odsustvo pikova koji se odnose na oksidaciju hidrohina i katehola i drastična deaktivacija ovih elektroda ukazuju da je dominantan put oksidacije 4-nitrofenola onaj kod kog dolazi do stvaranja polimera [156,159].

Isti oblik ciklovoltamograma za sve ispitane BTMA-bentonit modifikovane elektrode (slike 36 i 37) ukazuju na postojanje identičnih oksido-redukcionih procesa. Na osnovu ovih ciklovoltamograma mogu da se dobiju i informacije o prirodi procesa koji se odigrava na ispitanim elektrodama i uočena su dva trenda. Prvi trend se odnosi na stabilnost elektroda koja je izražena kao procenat smanjenja gustine struje na piku oksidacije 4-nitrofenola nakon 10 uzastopnih ciklusa. Stabilnost elektroda raste po sledećem redosledu: 0,2 BTMA < 0,5 BTMA < 1,0 BTMA. Ova stabilnost se može objasniti time da reakcioni put oksidacije 4-nitrofenola koji vodi do stvaranja polimernih proizvoda postaje manje značajan sa povećanjem ugradnje BTMA katjona kod BTMA-bentonit modifikovanih GCE [159]. Povećanje gustine struje na potencijalima na kojim dolazi do oksidacije hidrohina i katehola tokom cikliranja ima suprotan redosled i predstavlja drugi trend.

Oba ova trenda postoje i kad se porede dve ispitane serije iz različitih nalazišta. Poredeći na primer 1,0 BTMA-B i 1,0 BTMA-MD uočava se da je ugradnja BTMA katjona u organobentonit dobijen korišćenjem bentonita iz nalazišta „Bogovina“ manja u odnosu na odgovarajuću CEC vrednost nego korišćenjem bentonita iz nalazišta „Mečji Do“. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 3. za ova dva uzorka možemo izračunati da je u 1,0 BTMA-B oko 61 % izmenjivih katjona zamenjeno BTMA katjonom, dok je u 1,0 BTMA-MD izmenjeno oko 76 % izmenjivih katjona. Manji stepen ugradnje BTMA katjona takođe se može uočiti i na slici 18. Generalno, manji stepen ugradnje BTMA katjona rezultira većim gustinama struje oksidacionog pika koji potiče od 4-nitrofenola uz manju stabilnost CV tokom cikliranja.

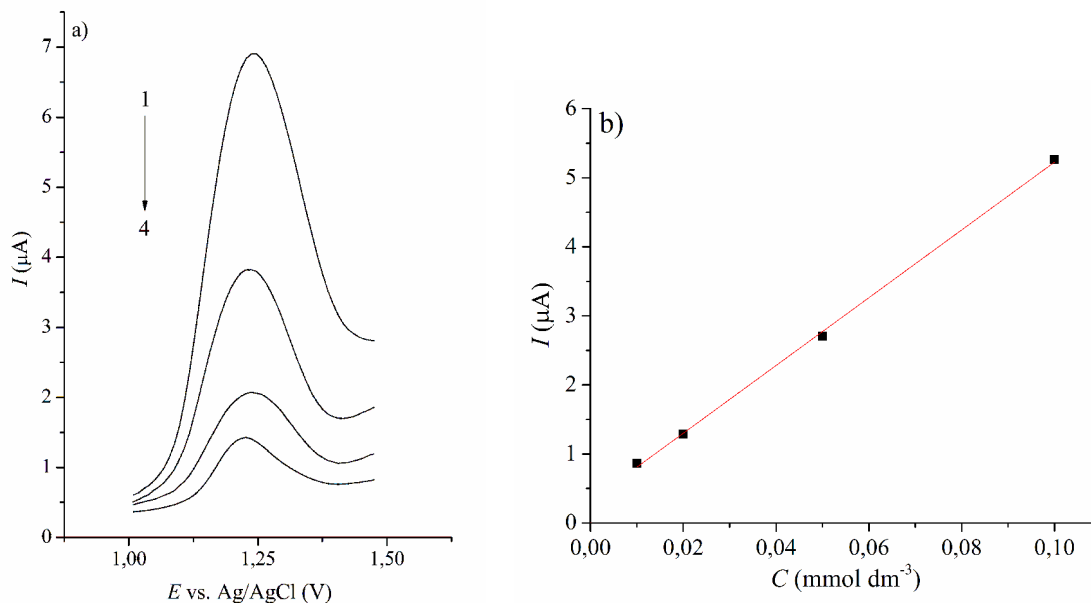
Nešto veće struje za modifikovane elektrode na bazi uzoraka organogлина iz nalazišta „Bogovina“ u odnosu na one iz nalazišta „Mečji Do“ mogu se pripisati većem sadržaju gvožđa u strukturi smektita. Gvožđe prisutno u strukturi smektita najverovatnije ima ulogu posrednika u prenosu elektrona i utiče na porast struje oksidacije 4-nitrofenola [115].

### 5.4.3. Određivanje 4-nitrofenola metodom diferencijalne pulsne voltametrije

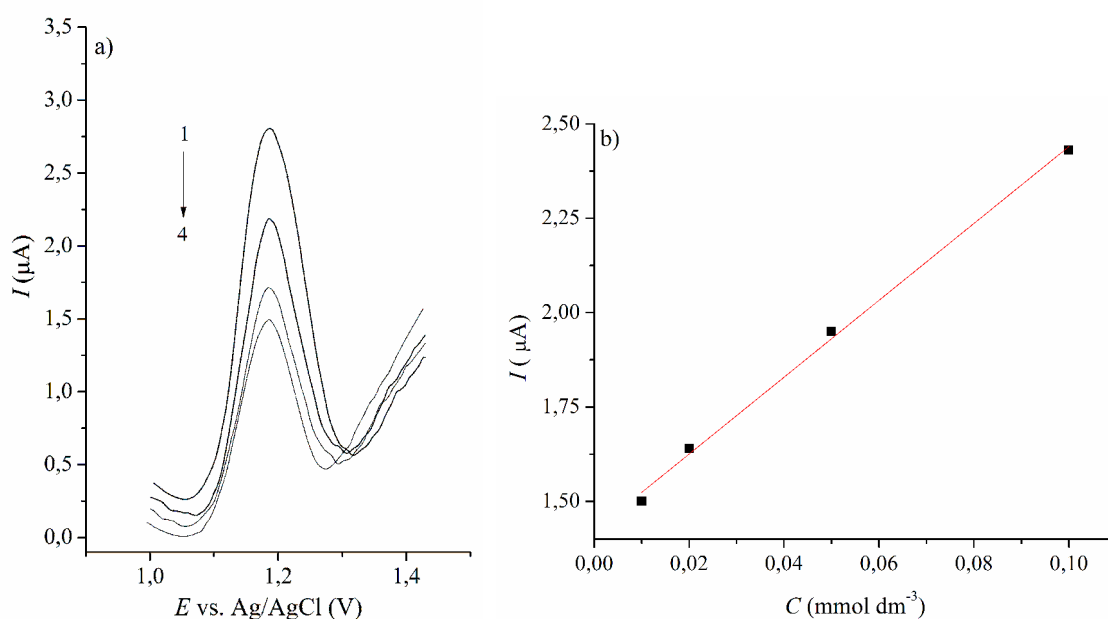
Da bi se ispitala potencijalna primena BTMA modifikovanih elektroda od staklastog ugljenika za određivanje 4-nitrofenola odabrani su modifikovani materijali na bazi bentonita sa najviše interkaliranih BTMA katjona iz oba ispitivana nalazišta, jer su ove elektrode pokazale najveću stabilnost pri cikliranju.

Prilikom određivanja 4-nitrofenola metodom diferencijalno pulsne voltametrije kao radna elektroda je korišćena modifikovana GCE pripremljena na isti način kao i u slučaju ispitivanja elektrooksidacije 4-nitrofenola metodom ciklične voltametrije. Kao pomoćni elektrolit korišćen je  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  rastvor  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

DPV voltamogrami dobijeni prilikom određivanja različitih koncentracija 4-nitrofenola na elektrodi modifikovanoj sa 1,0 BTMA-B i odgovarajuća kalibraciona kriva prikazani su na slici 39. Na isti način na slici 40 su prikazani DPV voltamogrami i odgovarajuća kalibraciona kriva za elektrodu modifikovanu sa 1,0 BTMA-MD.



**Slika 39.** Određivanje 4-nitrofenola DPV metodom pomoću GCE modifikovane sa 1,0 BTMA-B: a) DPV voltamogrami 4-nitrofenola koncentracije: 1) 0,10; 2) 0,05; 3) 0,02 i 4) 0,01  $\text{mmol dm}^{-3}$  i b) odgovarajuća kalibraciona kriva.



**Slika 40.** Određivanje 4-nitrofenola DPV metodom pomoću GCE modifikovane sa 1,0 BTMA-MD: a) DPV voltammogrami 4-nitrofenola koncentracije: 1) 0,10; 2) 0,05; 3) 0,02 i 4) 0,01 mmol dm<sup>-3</sup> i b) odgovarajuća kalibraciona kriva.

Detekcioni limit je određen iz odnosa  $3S_a/b$ , gde je  $S_a$  standardna devijacija odsečka na y osi za bar tri kalibracione krive i  $b$  nagib dobijene kaliracione krive [218]. Detekcioni limit za elektrodu modifikovanu 1,0 BTMA-B je 0,003 mmol dm<sup>-3</sup>, dok za elektrodu 1,0 BTMA-MD iznosi 0,007 mmol dm<sup>-3</sup>. Dobijene vrednosti za detekcioni limit su slične vrednostima za detekcioni limit koji su drugi autori dobili pri elektrohemijском određivanju 4-nitrofenola [219, 220].

## 6. Zaključak

U ovom radu su za istraživanje korišćene gline bentonitnog tipa iz dva nalazišta u Srbiji „Bogovina“ i „Mečji Do“ (uzorci B i MD). Smektitna faza u polaznim uzorcima je modifikovana i dobijeni su materijali sa hibridnom organsko-neorganskom površinom. Modifikacija je urađena interkalacijom različitih količina benziltrimetilamonijum (BTMA) katjona u međulamelarni prostor smektita. Količine BTMA bromida koje su korišćene u postupku modifikacije iznosile su 0,2, 0,5, 1,0 i 2,0 umnoška vrednosti kapaciteta katjonske izmene (CEC) bentonitne gline koja se modifikuje.

Polazni i modifikovani uzorci su karakterisani hemijskom analizom, rendgensko difrakcionom metodom, dok su pored ovih metoda i metoda infracrvene spektroskopije i niskotemperaturne fizisorpcije azota korišćene za karakterizaciju modifikovanih materijala.

Karakterizacija polaznih uzorka iz dva nalazišta potvrdila je dominantno prisustvo smektita. Pored toga, kvarc je bio najzastupljeniji prateći mineral bentonita iz „Bogovine“, a kristobalit kod bentonita iz nalazišta „Mečji Do“. Uzorak MD je bogatiji smektitnom fazom od uzorka B. Utvrđeno je da u smektitnoj fazi odnos montmorijonita : bajdelita u slučaju bentonita iz nalazišta „Bogovina“ 1:9, dok je kod bentonita iz nalazišta „Mečji Do“ taj odnos 3:2. Hemijskom analizom je utvrđeno da uzorak B ima veći sadržaj gvožđa u odnosu na uzorak MD.

Adsorpcija BTMA katjona iz vodenih rastvora na Na-B i Na-MD je pokazala da se potpuna zamena izmenjivih katjona ne postiže čak ni iz rastvora kod kojih je primenjena količina BTMA katjona jednaka dvostrukoj CEC vrednosti. U ovom slučaju hidrofobne interakcije bočnog niza nisu dovoljno jake da bi dovele do adsorpcije dodatne količine alkilamonijum katjona koja prevazilazi kapacitet katjonske izmene. Dobijeni rezultat je u saglasnosti sa rezultatima elementalne analize.

Kod svih organomodifikovanih uzoraka potvrđeno je da je modifikacija polaznog uzorka bila uspešna. Elementalna analiza je pokazala da postoji dobro slaganje između teorijskih i eksperimentalno dobijenih vrednosti za modifikovane uzorke iz oba nalazišta za uzorke modifikovane sa količinom BTMA katjona koja je iznosila 0,2 i 0,5 umnoška CEC vrednosti. Daljim povećanjem primenjene količine BTMA bromida (1,0 i 2,0 umnoška CEC vrednosti) dobijene vrednosti za sadržaj ugljenika, vodonika i azota

su niže od teorijski izračunatih vrednosti i ne povećavaju se sa povećanjem primenjene količine BTMA katjona.

Rendgenskom difrakcionom analizom potvrđeno je da je primenjena modifikacija dovela do interkalacije BTMA katjona u međulamelarni prostor smektita u obliku monosloja. Infracrvena analiza je potvrdila ugradnju BTMA katjona u strukturu smektita, jer se u organoglinama pored traka koje su pripisane smektitu i pratećim mineralima u IC spektrima uočavaju dodatne apsorpcione trake koje se mogu pripisati prisustvu BTMA katjona. Intenzitet ovih traka raste sa porastom količine interkaliranih BTMA katjona.

Dobijene vrednosti za teksturalna svojstva Na-izmenjenih i organomodifikovanih uzoraka su pokazali da BTMA katjoni pokazuju intermedijerni efekat pri modifikaciji gline, u poređenju sa dva ekstrema u vidu tetrametilamonijum i heksadeciltrimetilamonijum katjona. Značajna razlika uočena u mezoporoznoj oblasti kod uzoraka iz dva nalazišta može se pripisati različitom slaganju taktoida.

Ispitivanjem adsorpcije 4-nitrofenola na modifikovanim uzorcima pokazano je da modifikacija Na-izmenjenih uzoraka BTMA katjonima menja adsorpcioni afinitet adsorbensa prema 4-nitrofenolu. Usled hidrofilnosti Na-izmenjenih adsorbensa, količina sorbovanog 4-nitrofenola je neznatna. Modifikacijom Na-B i Na-MD uzoraka najmanjom primenjenom količinom BTMA katjona (0,2 umnoška CEC vrednosti svakog od uzoraka) značajno se poboljšava adsorpcioni kapacitet uzoraka za 4-nitrofenol. Poboljšanje adsorpcionih svojstava nesumnjivo je posledica promene međulamelarnog prostora gline iz hidrofilnog u organofilni. Rezultati su ukazali da količina ugrađenog BTMA katjona značajno utiče na adsorpciju 4-nitrofenola. Povećanje količine interkaliranih BTMA katjona u međulamelarnom prostoru smektita ima za posledicu povećanja adsorpcije 4-nitrofenola. Ovaj trend se nastavlja sve dok količina katjona dostigne vrednost kada dodatno interkalisani BTMA katjoni nisu dostupni za interakciju sa 4-nitrofenolom. Uočeno ponašanje ispitivanih materijala je najverovatnije posledica formiranja dimera BTMA katjona zbog  $\pi$ - $\pi$  interakcija benzenovih prstenova u njihovoj strukturi i smanjenja dostupne silikatne površine u međulamelarnom prostoru smektita. Uzorci sa najviše ugrađenog BTMA katjona na bazi bentonitne gline iz nalazišta „Mečji Do“ pokazali smanjenje adsorpcije 4-nitrofenola dok kod analognog uzoraka na bazi bentonita iz nalazišta „Bogovina“



količina ugrađenog BTMA katjona nije dostigla vrednost koja bi dovela do opisanog efekta.

Takođe, ispitivanja su pokazala da uzorci iz nalazišta „Bogovina“, koji su modifikovani istom količinom BTMA katjona u odnosu na CEC kao i uzorci „Mečji Do“, adsorbuju manju količinu 4-nitrofenola. Osvrtom na rezultate elementalne analize uočava se da je procenat ugrađenih BTMA katjona u modifikovanim uzorcima manji u slučaju modifikovanih uzoraka iz nalazišta „Bogovina“. Uočena razlika u ponašanju ova dva uzorka verovatno se može pripisati razlici u strukturi smektitne faze prisutne u uzorcima Na-B i Na-MD, koja jedina adsorbuje BTMA katjone. Takođe, teksturalna ispitivanja su pokazala da modifikovani uzorci na bazi bentonitne gline iz nalazišta „Mečji Do“ imaju veću specifičnu površinu koja je veoma značajna za adsorpciju.

Ispitivanjem uklanjanja 4-nitrofenola iz vodenih rastvora različitih koncentracija korišćenjem BTMA modifikovanih uzoraka potvrđen je adsorpcioni mehanizam vezivanja 4-nitrofenola. Langmirov model i kinetički model pseudo-drugog reda dobro opisuju sve ispitane adsorpcione sisteme.

Modifikovani materijali na bazi bentonita iz nalazišta „Bogovina“ i „Mečji Do“ su korišćeni za modifikaciju elektroda od staklastog ugljenika. Dobijene modifikovane elektrode su korišćene za ispitivanja elektrooksidacije 4-nitrofenola.

Gustina struje koje su dobijene za nemođifikovanu GCE su 15-47 puta manje od gustina struja dobijenih za modifikovane GCE. Čista GCE je pokazala nagli gubitak aktivnosti za elektrooksidaciju 4-nitrofenola usled formiranja polimernih proizvoda reakcije.

Vrednosti gustine struje na potencijalu oksidacije 4-nitrofenola za sve ispitane modifikovane GCE su istog reda veličine. Veće vrednosti gustine struje kod BTMA-B i BTMA-MD modifikovanih GCE u odnosu na one modifikovane sa Na-B i Na-MD ukazuju da ugradnja BTMA katjona u strukturu smektita dovodi do povećanja vrednosti gustine struje. Nakon deset ciklusa aktivnost modifikovanih elektroda najviše opada za GCE modifikovane Na-izmenjenim uzorcima. BTMA-B i BTMA-MD modifikovane GCE pokazuju dobru stabilnost nakon deset uzastopnih ciklusa. Vrednosti gustine struje oksidacije 4-nitrofenola na potencijalu  $\approx 1,2$  V opadaju sa porastom ugradnje BTMA katjona, dok stabilnost elektroda raste u suprotnom smeru.

Tokom oksidacije 4-nitrofenola na GCE modifikovane BTMA-bentonitima nastaju produkti koji se na ciklovoltamogramima uočavaju kao široki pikovi na  $\approx 0,43$  V i  $\approx 0,63$  V koji su pripisani oksidaciji hidrohina i katehola do *p*-benzohinona i *o*-benzohinona. Intenzitet ovih pikova raste tokom cikliranja. Na ciklovoltamogramima GCE modifikovane sa Na-B i Na-MD ovi pikovi su zanemarljivi. Odsustvo pikova koji se odnose na oksidaciju hidrohina i katehola i drastična deaktivacija ovih elektroda ukazuju da je dominantan put oksidacije 4-nitrofenola kod GCE modifikovanih Na-izmenjenim glinama onaj kod kog dolazi do stvaranja polimera.

Kod GCE modifikovanih BTMA-glinama uočena su dva trenda. Prvi trend se odnosi na stabilnost elektroda koja je izražena kao procenat smanjenja gustine struje na piku oksidacije 4-nitrofenola nakon 10 uzastopnih ciklusa. Stabilnost elektroda raste sa povećanjem ugradnje BTMA katjona. Ova stabilnost se može objasniti time da reakcioni put oksidacije 4-nitrofenola koji vodi do stvaranja polimernih proizvoda postaje manje značajan sa povećanjem ugradnje BTMA katjona kod BTMA-bentonit modifikovanih GCE. Povećanje gustine struje na potencijalima na kojim dolazi do oksidacije hidrohina i katehola tokom cikliranja ima suprotan redosled i predstavlja drugi trend. Oba ova trenda postoje i kad se porede dve ispitane serije iz različitih nalazišta.

Nešto veće struje za modifikovane elektrode na bazi uzoraka organoglina iz nalazišta „Bogovina“ u odnosu na one iz nalazišta „Mečji Do“ mogu se pripisati većem sadržaju gvožđa u strukturi smektita. Gvožđe prisutno u strukturi smektita najverovatnije ima ulogu posrednika u prenosu elektrona i utiče na porast struje oksidacije 4-nitrofenola.

Metodom diferencijalne pulsne voltametrije određen je detekcioni limit za najstabilnije GCE modifikovane elektrode na bazi glina iz oba ispitivana nalazišta. Detekcioni limit za elektrodu modifikovanu BTMA-B iznosio je  $0,003 \text{ mmol dm}^{-3}$ , dok je za BTMA-MD modifikovanu elektrodu iznosio  $0,007 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Dobijene vrednosti za detekcioni limit su slične vrednostima za detekcioni limit koji su drugi autori dobili pri elektrohemijском određivanju 4-nitrofenola.

Rezultati prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji ukazuju da modifikovanje elektrode od staklastog ugljenika nanošenjem tankog sloja glina modifikovanih benziltrimetilamonijum katjonima u daljem naučno-istraživačkom radu mogu poslužiti za razvijanje elektrode koja bi se koristila u detekciji 4-nitrofenola prisutnog u otpadnim vodama.

## 7. Literatura

- [1] J. Michałowicz, W. Duda, *Pol. J. Environ. Stud.* **16** (2007) 347–362.
- [2] Toxic Substance Control Act, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, (1979).
- [3] The Forum for Scientific Excellence, Inc. List of Lists of Worldwide Hazardous Chemicals and Pollutants, Chemical and Environmental Safety and Health in Schools in Colleges Series, J. B. Lippincot Co., Philadelphia, PA, (1990).
- [4] M. S. Dieckmann, K. A. Grady, *Water Res.* **30** (1996) 1169–1183.
- [5] A. Niazi, A. Yazdanipour, *J. Hazard. Mater.* **146** (2007) 421–427.
- [6] M. Guidotti, G. Ravaioli, M. Vitali, *J. High Resol. Chromatogr.* **22** (1999) 628–630.
- [7] R. Belloli, B. Barletta, E. Bolzacchini, S. Meinardi, M. Orlandi, B. Rindone, *J. Chromatogr. A* **846** (1999) 277–281.
- [8] A. Safavi, N. Maleki, F. Tajabadi, *Analyst* **132** (2007) 54–58.
- [9] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, *Developments in Clay Science, Vol 1, Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, (2006).
- [10] N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, Z. Mojović, M. Žunić, I. Gržetić, D. Jovanović, *Appl. Clay Sci.* **47** (2010) 452–456
- [11] N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, M. Žunić, Z. Mojović, P. Banković, I. Gržetić, D. Jovanović, *J. Contam. Hydrol.* **150** (2013) 1–11.
- [12] S. Nir, T. Undabeytia, D. Yaron-Marcovich, Y. El-Nahhal, T. Polubesova, C. Serban, G. Rytwo, G. Lagaly, B. Rubin, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 1269–1274.
- [13] D. Kovačević, J. Lemić, M. Damjanović, R. Petronijević, Đ. Janačković, T. Stanić, *Appl. Clay Sci.* **52** (2011) 109–114.
- [14] H. Koyuncu, N. Yıldız, U. Salgıncı, F. Köroğlub, A. Çalimli, *J. Hazard. Mater.* **185** (2011) 1332–1339.
- [15] S. S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.* **28** (2003) 1539–1641.
- [16] Z. Király, B. Veisz, Á. Mastalir, Z. Rázgac, I. Dékány, *Chem. Commun.* **19** (1999) 1925–1926.

- [17] H. L. Tcheumi, I. K. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius, *Talanta* **81** (2010) 972–979.
- [18] I. N. Rodríguez, J. A. Muñoz Leyva, J. L. Hidalgo, H. de Cisneros, *Anal. Chim. Acta.* **344** (1997) 167–173.
- [19] J. K. Wagheu, C. Forano, P. Besse-Hoggan, I. K. Tonle, E. Ngameni, C. Mousty, *Talanta* **103** (2013) 337–343.
- [20] Jugoslovenski standard, JUS B.F8.020, (1991).
- [21] R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, second ed. McGraw-Hill, New York, (1968).
- [22] S. Guggenheim, R.T. Martin, *Clays Clay Miner.* **43** (1995) 255–256.
- [23] R. H. S. Robertson. *Fuller's Earth: A History of Calcium Montmorillonite*. Volturna Press, Hythe, Kent, (1986).
- [24] F. Bergaya, G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.* **19** (2001) 1–3.
- [25] N. Jović Jovičić, *Doktorska disertacija, Sinteza, karakterizacija i sorpciona svojstva bentonita modifikovanih tetraalkilamonijum jonima*, Hemijski fakultet, Beograd, (2010).
- [26] P. Banković, Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, M. Žunić, A. Milutinović-Nikolić, *Proceedings of 11th International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry*, Beograd, (2012) 562-569.
- [27] Z. Navrátilová, P. Wojtowicz, L. Vaculíková, V. Šugárková, *Acta Geodyn. Geomater.* **4** (2007) 59–65.
- [28] F. Bergaya, G. Lagaly, *Developments in Clay Science – Volume 5A, Handbook of Clay Science*, second ed., Elsevier Ltd, Amsterdam, (2013).
- [29] A. Vaccari, *Catal. Today* **41** (1998) 53–71.
- [30] H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 58, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, (1991).
- [31] J. T. Klopogge, *J. Porous Mat.* **5** (1998) 5–41.
- [32] J. Konta, *Acta Geodyn. Geomater.* **6** (2009) 13–43
- [33] A. Neman, M. Pelletier, F. Villieras, **22** (2003) 153–168
- [34] G. Lagaly, *Clay Miner.* **16** (1981) 1–21.
- [35] Environmental Protection Agency, *Method 9080 - Cation exchange capacity of soils (ammonium acetate)*, 1986.
- [36] P. T. Hang, G.W. Brindley, *Clays Clay Miner.* **18** (1970) 203–212.

- [37] I. Mantin, R. Glaeser, *Bull Gr. Fr. Argiles* **12** (1960) 83–88.
- [38] F. Bergaya, M. Vayer, *Appl. Clay Sci.* **12** (1997) 275–280.
- [39] L. P. Meier, G. Kahr, *Clays Clay Miner.* **47** (1999) 386–388.
- [40] R. H. Perry, D.W. Gree, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, The McGraw-Hill Comp, New York, (1999), 6-4.
- [41] U. Hofmann, *Kolloid Z.* **125** (1952) 86–99.
- [42] H. A. Barnes, *J. Non-Newton. Fluid* **70** (1997) 1–33.
- [43] J.-F. Lambert, G. Poncelet, *Top. Catal.* **4** (1997) 43–56.
- [44] M. Ogawa, T. Handa, K. Kuroda, C. Kato, *Chem. Lett.* **19** (1990) 71–74
- [45] D. R. Paul, Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. Lu, *J. Colloid Interf. Sci.* **292** (2005) 462–468.
- [46] A. Nuntiya, S. Sompech, S. Aukkaravittayapun, J. Pumchusak, *Chiang Mai J. Sci.* **35** (2008) 199–205.
- [47] H. He, Y. Ma, J. Zhu, P. Yuan, Y. Qing, *Appl. Clay Sci.* **48** (2010) 67–72.
- [48] H. He, R. L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, J. T. Klopogge, *Appl. Clay Sci.* **31** (2006) 262–271.
- [49] G. Lagaly, Layer charge determination by alkylammonium ions. A.R. In: Mermut (Ed.), *Layer Charge Characteristics of Clays*, CMC Workshop Lectures, Vol. 6. The Clay Minerals Society, Boulder, CO, (1994) 1–46.
- [50] S. Gammoudi, N. Frini-Srasra, E. Srasra, *Eng. Geol.* **124** (2012) 119–129.
- [51] T. Kwolek, M. Hodorowicz, K. Stadnicka, J. Czapkiewicz, *J. Colloid Interf. Sci.* **264** (2003) 14–19.
- [52] Y. Park, G. A. Ayoko, R. L. Frost, *J. Colloid Interf. Sci.* **354** (2011) 292–305.
- [53] J. A. Smith, P. R. Jaff, C. T. Chlou, *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 1167–1172.
- [54] S. Yariv, Introduction to organo-clay complexes and interactions. In: S. Yariv, H. Cross (Eds.), *Organo-Clay Complexes and Interactions*. Marcel Dekker, New York, (2002) 39–111.
- [55] J.F. Lee, M.M. Mortland, C.T. Chiou, D.E. Kile, S.A. Boyd. *Clays Clay Miner.* **38** (1990) 113–120.
- [56] J. A. Smith, A. Galan, *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 685–692.
- [57] L. Groisman, C. Rav-Acha, Z. Gerstl, U. Mingelgrin, *Appl. Clay Sci.* **24** (2004) 159–166.

- [58] J. F. Lee, M. M. Mortland, C. T. Chiou, S. A. Boyd, *J. Chem. Soc. Farad. T 1* **85** (1989) 2953–2962.
- [59] Q. Zhou, H. P. He, J. X. Zhu, W. Shen, R. L. Frost, P. Yuan, *J. Hazard. Mater.* **154** (2008) 1025–1032
- [60] S. Y. Lee, S.J. Kim, S.Y. Chung, C.H. Jeong, *Chemosphere* **55** (2004) 781–785.
- [61] G. Sheng, S. A. Boyd, *Clays Clay Miner.* **46** (1998) 10–17.
- [62] V. Marinović, Magistarski rad, Ispitivanje mogućnosti uklanjanja nitroaromata iz otpadnih voda dinamičkom adsorpcijom, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (1989).
- [63] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Perolti, J. Rouguerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl.Chem.* **57** (1985) 603–619.
- [64] S. Đorđević, V. Dražić, Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (1990).
- [65] N. Jović-Jovičić, Magistarska teza, „Sinteza, karakterizacija i primena organobentonita kao sorbensa tekstilnih boja”, Hemijski fakultet, Beograd, (2008).
- [66] S. H. Gregg, K. S. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*”, Academic Press, New York, (1967).
- [67] H. M. F. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* **57** (1906) 385–470.
- [68] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40** (1918) 1361–1403.
- [69] R. W. Murray, A. G. Ewing, R. A. Durst, *Anal. Chem.* **59** (1987) 379A–390A.
- [70] P. K. Ghosh, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5691–5693.
- [71] S. M. Macha, A. Fitch, *Mikrochim. Acta* **128** (1998) 1–18.
- [72] Z. Navrátilová, P. Kula, *Electroanal.* **15** (2003) 837–846.
- [73] I. K. Tonle, E. Ngameni, A. Walcarius, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3435–3443.
- [74] K. Itaya, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **89** (1986) 5565–5568.
- [75] P. Subramanian, A. Fitch, *Environ. Sci. Technol.* **26** (1992) 1775–1779.
- [76] A. Fitch, *Clays Clay Miner.* **38** (1990) 391–400.
- [77] K. Yao, K. Shimazu, M. Nakata, A. Yamagishi, *J. Electroanal.Chem.* **442** (1998) 235–242.
- [78] D. Ege, P. K. Ghosh, J. R. White, J.-F. Equey, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5644–5652.
- [79] A. Fitch, P. Subramanian, *J. Electroanal. Chem.* **362** (1993) 177–184.

- [80] T. Okajima, T. Ohsaka, O. Hatozaki, N. Oyama, *Electrochim. Acta* **37** (1992) 1865–1872.
- [81] P. Joo, A. Fitch, *Environ. Sci. Technol.* **30** (1996) 2681–2686.
- [82] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*. Wiley, New York, 1980.
- [83] P. Joo, A. Fitch, S-H Park, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 2186–2192.
- [84] S. A. Lee, A. Fitch, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 4998–5004.
- [85] S. Macha, G. Zayia, J. Du, J. Stein, A. Fitch, *Appl. Clay Sci.* **15** (1999) 153–172.
- [86] K. Yao, K. Shimazu, M. Nakata, A. Yamagishi, *J. Electroanal. Chem.* **443** (1998) 253–261.
- [87] K. Yao, M. Taniguchi, M. Nakata, K. Shimazu, M. Takahashi, A. Yamagishi, *J. Electroanal. Chem.* **457** (1998) 119–128.
- [88] C. Mousty, *Appl. Clay Sci.* **27** (2004) 159–177.
- [89] D. Petridis, P. De S. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, *J. Electroanal. Chem.* **410** (1996) 93–99.
- [90] P. Falaras, F. Lezou, P. Pomonis, A. Ladavos, *J. Electroanal. Chem.* **486** (2000) 156–165.
- [91] E. Ngameni, I. K. Tonlé, J. T. Apohkeng, R. G. B. Bouwé, A. T. Jieumboué, A. Walcarius, *Electroanal.* **18** (2006) 2243–2250.
- [92] Y. Xiang, G. Villemure, *Can. J. Chem.* **70** (1992) 1833–1837.
- [93] Y. Xiang, G. Villemure, *J. Electroanal. Chem.* **381** (1995) 21–27.
- [94] Y. Xiang, G. Villemure, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 7143–7147.
- [95] J. Xiao, G. Villemure, *Clay Clay Miner.* **6** (1998) 195–203.
- [96] J. Qiu, G. Villemure, *J. Electroanal. Chem.* **428** (1997) 165–172.
- [97] K. Charradi, C. Forano, V. Prevot, A. Ben Haj Amara, C. Mousty, *Langmuir* **25** (2009) 10376–10383.
- [98] W. E. Rudzinski, C. Figueroa, C. Hoppe, T.Y. Kuromoto, D. Root, *J. Electroanal. Chem.* **243** (1988) 367–378.
- [99] P. W. Faguy, W. Ma, J.A. Lowe, W.P. Pan, T. Brown, *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 771–772.
- [100] F. J. Anaissi, G.J.F. Demets, H.E. Toma, A.C.V. Coelho, *J. Electroanal. Chem.* **464** (1999) 48–53.

- [101] A. Maghear, M. Tertiş, L. Fritea, I. O. Marian, E. Indrea, A. Walcarius, R. Săndulescu, *Talanta* **125** (2014) 36–44.
- [102] C.-H. Zhou, Z.-F. Shen, L.-H. Liu, S.-M. Liu, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 15132–15153.
- [103] D. Rong, Y. H. Kim, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1531–1535.
- [104] Z. Mojović, P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, J. Dostanić, N. Jović-Jovičić, D. Jovanović, *Chem. Eng. J.* **154** (2009) 149–155.
- [105] Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, A. Abu Rabi-Stanković, D. Jovanović, *Environ. Prog. Sustain.* **32** (2013) 1124–1128.
- [106] P. Banković, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, S. Marinović, D. Jovanović, *Appl. Clay Sci.* **49** (2010) 84–89.
- [107] Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, S. Mentus, D. Jovanović, *J. Solid State Electr.* **14** (2010) 1621–1627
- [108] J. C. K. Mbougouen, I. K. Tonle, A. Walcarius, E. Ngameni, *Talanta* **85** (2011) 754–762.
- [109] K. V. Gobi, R. Ramaraj, *J. Electroanal. Chem.* **449** (1998) 81–89.
- [110] X. Chang, S. Wang, D. Lin, W. Guan, H. Zhou, S. Huang, *Sci. China. Ser. B* **52** (2009) 318–324.
- [111] A. A. A. Issa, Y. S. Al-Degs, N. A. A. Al-Rabady, *Eurasian J. Anal. Chem.* **4** (2009) 245–256.
- [112] Y.P. Dong, Y. Ding, Y. Zhou, J. Chen, C.M. Wang, *J. Electroanal. Chem.* **717-718** (2014) 206–212.
- [113] J. K. Mbougouen, E. Ngameni, A. Walcarius, *Biosens. Bioelectron.* **23** (2007) 269–275.
- [114] J. K. Mbougouen, E. Ngameni, A. Walcarius, *Anal. Chim. Acta* **578** (2006) 145–155.
- [115] N. Oyama, F.C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **199** (1986) 467–470.
- [116] J.M. Zen, S.H. Jeng, H.J. Chen, *J. Electroanal. Chem.* **408** (1996) 157–163.
- [117] S. Hu, *J. Electroanal. Chem.* **463** (1999) 253–257.
- [118] C. Mousty, *Anal. Bioanal. Chem.* **396** (2010) 315–325.
- [119] S. Poyard, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbé, J.L. Besombes, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **33** (1996) 44–49.



- [120] S.C. Shyu, C.M. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 134–158.
- [121] J.M. Zen, C.W. Lo, *Anal. Chem.* **68** (1996) 2635–2640.
- [122] J.M. Zen, C.W. Lo, P.J. Chen, *Anal. Chem.* **69** (1997) 1669–1673.
- [123] C. Lei, J. Deng, *Anal. Chem.* **68** (1996) 3344–3349.
- [124] S. Yuan, W. Chen, S. Hu, *Talanta* **64** (2004) 922–928.
- [125] I. K. Tonle, E. Ngamenia, A. Walcarius, *Sensor. Actuat. B-Chem.* **110** (2005) 195–203
- [126] P. Kula, Z. Navrátilová, *Fresenius J. Anal. Chem.* **354** (1996) 692–695.
- [127] B. Muralidharan, G. Gopu, C. Vedhi, P. Manisankar, *Appl. Clay Sci.* **42** (2008) 206–213.
- [128] Y.-H. Shen, *Water Res.* **36** (2002) 1107–1114.
- [129] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, *Sep. Purif. Technol.* **33** (2003) 1–10.
- [130] N. L. Dias Filho, D. R. do Carmo, *Talanta* **68** (2006) 919–927.
- [131] H. Yanga, X. Zheng, W. Huang, K. Wu, *Colloid Surface B* **65** (2008) 281–284.
- [132] S. J. Kulkarni, J. P. Kaware, *Int. J. Sci. Res. Publ.* **3** (2013) 1–5.
- [133] N. Calace, E. Nardi, B. M. Petronio, M. Pietroletti, *Environ. Pollut.* **118** (2002) 315–319.
- [134] R. I. Yousef, B. El-Eswed, A. H. Al-Muhtaseb, *Chem. Eng. J.* **171** (2011) 1143–1149.
- [135] Z. Ioannou, J. Simitzis, *J. Hazard. Mater.* **171** (2009) 954–964.
- [136] Q. S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J. P. Jiang, N. Li, *Chem. Eng. J.* **157** (2010) 348–356.
- [137] O. A. Ekpete, M. Horsfall Jnr., T. Tarawou, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **5** (2011) 1143–1152.
- [138] R. A. Torres, W. Torres, P. Peringer, C. Pulgarin, *Chemosphere* **50** (2003) 97–104.
- [139] S. Suresh, V. C. Srivastava, I.M. Mishra, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **19** (2013) 195–212.
- [140] P. Cañizares, C. Sáez, J. Lobato, M. A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 1944–1951.
- [141] G. Crini, *Bioresour. Technol.* **97** (2006) 1061–1085.
- [142] C. Comninellis, C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 703–708.

- [143] U. Leffrang, K. Ebert, K. Flory, U. Galla, H. Schmieder, *Sep. Sci. Technol.* **30** (1995) 1883–1899.
- [144] A. M. Polcaro, S. Palmas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 1791–1798.
- [145] E. Brillas, E. Mur, R. Sauleda, L. Sánchez, J. Peral, X. Doménech, J. Casado, *Appl. Catal. B: Environ.* **16** (1998) 31–42.
- [146] S. Ammar, N. Oturan, M. A. Oturan, *J. Environ. Eng. Manage.* **17** (2007) 89–96.
- [147] X. Zhu, S. Shi, J. Wei, F. Lv, H. Zhao, J. Kong, Q. He, J. Ni, *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 6541–6546.
- [148] A.B. Boscoletto, F. Gottardi, A. De Battisti, G. Battaglin, *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 1052–1056.
- [149] X.Y. Li, Y.H. Cui, Y.J. Feng, Z.M. Xie, J.D. Gu, *Water Res.* **39** (2005) 1972–1981.
- [150] J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, C. Comninellis, *Electrochim. Acta.* **46** (2001) 3573–3578.
- [151] S. Mentus, *Elektrohemija*, II izdanje, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (2001).
- [152] D. Manojlović, J. Mutić, D. Šegan, *Osnove elektroanalitičke hemije*, II izdanje, Hemijski fakultet, Beograd, (2011).
- [153] J.G. Osteryoung, M. M. Schreiner, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **19** (1988) S1.
- [154] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, *J. Hazard. Mater.* **128** (2006) 138–144.
- [155] M. Žunić, A. Milutinović-Nikolić, D. Stanković, D. Manojlović, N. Jović-Jovičić, P. Banković, Z. Mojović, D. Jovanović, Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application III, Beograd, (2014) pp. 112.
- [156] M. Žunić, A. Milutinović-Nikolić, D. Stanković, D. Manojlović, N. Jović-Jovičić, P. Banković, Z. Mojović, Proceedings of 12th International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry, Beograd, (2014) 407-410.
- [157] A. Abu Rabi-Stanković, A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, P. Banković, M. Žunić, Z. Mojović, D. Jovanović, Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application I, Beograd, (2012) pp. 35.
- [158] A. Abu Rabi-Stanković, A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, P. Banković, M. Žunić, Z. Mojović, D. Jovanović, *Clay Clay Miner.* **60** (2012) 291–299.

- [159] M. Žunić, A. Milutinović-Nikolić, D. Stanković, D. Manojlović, N. Jović-Jovičić, P. Banković, Z. Mojović, D. Jovanović, *Appl. Surf. Sci.* **313** (2014) 440–448.
- [160] H. He, Q. Qhou, W. Martens, T. Klopogge, P. Yuan, Y. Xi, J. Zhu, R. Frost, *Clays Clay Miner.* **54** (2006) 689–696
- [161] R. Greene-Kelly, *Clay Min. Bull.* **1** (1952) 221–225.
- [162] R. Greene-Kelly, *Mineral. Mag.* **30** (1955) 604–615.
- [163] U. Hofmann, R. Klemen, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **262** (1950) 95–99.
- [164] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, (1999).
- [165] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* **41** (1998) 207–219
- [166] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373–380.
- [167] B. C. Lippens, J.H. DeBoer, *J. Catal.* **4** (1965) 319.
- [168] L. Zhu, B. Chen, S. Tao, C. T. Chiou, *Environ. Sci. Technol.* **37** (2003) 4001–4006.
- [169] J. Konta, *Appl. Clay Sci.* **10** (1995) 275–335.
- [170] D. M. Moore, C. Reynolds Jr., X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, (1997).
- [171] G. E. Christidis, *Appl. Clay Sci.* **13** (1998) 79–98.
- [172] W. P. Gates, J. S. Anderson, M. D. Raven, G. J. Churchman, *Appl. Clay Sci.* **20** (2002) 189–197.
- [173] S. Kaufhold, R. Dohrmann, K. Ufer, F. M. Meyer, *Appl. Clay Sci.* **22** (2002) 145–151.
- [174] R. Jenkins, M. Holomany, PC-PDF: A Search/Display System Utilizing the CD-ROM and the Complete Powder Diffraction File™, *Powder Diffraction*, **2** (1987) 215–219.
- [175] G. J. Ross, H. Kodama, *Clay Clay Miner.* **22** (1974) 205–211
- [176] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, S. Sahnoun, C. Tiar, F. Gomri, *Appl. Clay Sci.* **90** (2014) 81–87
- [177] R. Mosser-Ruck, M. Cathelineau, *Appl. Clay Sci.* **26** (2004) 259.
- [178] S. Đurić, Metode istraživanja u kristalografiji, Tehnički fakultet u Čačku i Institut tehničkih nauka SANU, (2002).

- [179] P. H. Nadeau, D. C. Bain, *Clay Clay Miner.* **34** (1986) 455–464.
- [180] T. Novaković, Lj. Rožić, S. Petrović, A. Rosić, *Chem. Eng. J.* **137** (2008) 436–442.
- [181] D. Guillaume, A. Neaman, M. Cathelineau, R. Mosser-Ruck, C. Peiffert, M. Abdelmoula, J. Dubessy, Villiéras, N. Mischeau, *Clay Miner.* **39** (2004) 17–34.
- [182] G. Christidis, A. C. Dunham, *Clay Miner.* **28** (1993) 255–273.
- [183] R. Bouabid, M. Badraoui, P.R. Bloom, M. Danianes, *Eur. J. Soil Sci.* **47** (1996) 165–174.
- [184] T. Polubesova, G. Rytwo, S. Nir, C. Serban, L. Margulies, *Clay Clay Miner.* **45** (1997) 834–841.
- [185] S.-M. Koh, J. B. Dixon, *Appl. Clay Sci.* **18** (2001) 111–122.
- [186] Y. Xi, R. L. Frost, H. He, *J. Colloid Interf. Sci.* **305** (2007) 150–158.
- [187] F. Kraehenbuehl, H. F. Stoeckli, F. Brunner, G. Kahr, M. Mueller-Vonmoos, *Clay Miner.* **22** (1987) 1–9
- [188] M. Majdan, M. Bujacka, E. Sabah, A. Gladysz-Plaska, S. Pikus, D. Sternik, Z. Komosa, A. Padewski, *J. Environ. Manage.* **91** (2009) 195–205.
- [189] G. Lagaly, M. Fernandez-Gonzalez, A. Weiss, *Clay Miner.* **11** (1976) 173–187.
- [190] J. Madejová, P. Komadel, *Clays Clay Miner.* **49** (2001) 410–432.
- [191] Z. Vuković, A. Milutinović-Nikolić, Lj. Rožić, A. Rosić, Z. Nedić, D. Jovanović, *Clays Clay Miner.* **54** (2006) 697–702.
- [192] J. Madejová, *Vib. Spectrosc.* **31** (2003) 1–10.
- [193] L. Vaculíková, E. Plevová, *Acta Geodyn. Geomater.* **2** (2005) 167–175.
- [194] M. Yuehonga, Z. Jianxi, H. Hongpinga, Y. Peng, S. Wei, L. Dong, *Spectrochim. Acta A* **76** (2010) 122–129.
- [195] J. Madejová, L. Jankovič, M. Pentrák, P. Komadel, *Vib. Spectrosc.* **57** (2011) 8–14.
- [196] L. Jankovič, J. Madejová, P. Komadel, D. Johec-Mošková, I. Chodák, *Appl. Clay Sci.* **51** (2011) 438–444.
- [197] M. Borisover, N. Bukhanovsky, I. Lapidés, S. Yariv, *Adsorption* **16** (2010) 223–232.

- [198] E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, Tabellen zur strukturaufklärung organischer verbindungen mit spektroskopischen methoden, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (1981).
- [199] A. S. Özcan, B. Erdem, A. Özcan, *Colloid Surface A* **266** (2005) 73–81.
- [200] G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham, *Appl. Clay Sci.* **12** (1997) 329–347.
- [201] J.-F. Lee, C.-K. Lee, L.-C. Juang, *J. Colloid. Interf. Sci.* **217** (1999) 172–176.
- [202] C.-C. Wang, L.-C. Juang, C.-K. Lee, T.-C. Hsu, J.-F. Lee, H.-P. Chao, *J. Colloid. Interf. Sci.* **280** (2004) 27–35.
- [203] A. Abu Rabi-Stanković, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, P. Banković, M. Žunić, D. Jovanović, *Appl. Clay Sci.* **77–78** (2013) 61–67
- [204] Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, A. Abu Rabi-Stanković, D. Jovanović, *J. Hazard. Mater.* **194** (2011) 178–184.
- [205] P. Banković, Doktorska disertacija, Katalitička oksidacija vodonik peroksidom na čvrstim katalizatorima sa nanetim ili ugrađenim prelaznim metalima, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (2010).
- [206] H. Yamada, H. Nakazawa, K. Yoshioka, T. Fujita, *Clay Miner.* **26** (1991) 359–36.
- [207] P. Čapková, M. Pospíšil, J. Miehé-Brendlé, M. Trchová, Z. Weiss, R. Le Dred, *J. Mol. Model.* **6** (2000) 600–607.
- [208] Y. Z. El-Nahhal, J. M. Safi, *J. Colloid. Interf. Sci.* **269** (2004) 265–273.
- [209] M.O. Sinnokrot, Theoretical Investigations of p–p Interactions and Their Role In Molecular Recognition, Ph.D, Georgia Institute of Technology, 2004.
- [210] H. Basri Senturk, D. Ozdes, A. Gundogdu, C. Duran, M. Soylak, *J. Hazard. Mater.* **172** (2009), 353–362.
- [211] S. Azizian, *J. Colloid. Interf. Sci.* **276** (2004) 47–52
- [212] Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, S. Mentus, D. Jovanović, *Chem. Eng. Technol.* **32** (2009) 738–744.
- [213] S. Mentus, Z. Mojović, N. Cvjetičanin, Ž. Tešić, *J. New. Mat. Electrochem. Syst.* **7** (2004) 213–220.
- [214] V. A. de Pedrosa, L. Codognoto, L. A. Avaca, *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 530–535.
- [215] A. Arvinte, M. Mahosenaho, M. Pinteala, A. M. Sesay, V. Virtanen, *Microchim. Acta* **174** (2011) 337–343.

- [216] J. Wang, R. Li, *Anal. Chem.* **61** (1989) 2809–2811.
- [217] M.A. Oturan, J. Peiroten, P. Chartrin, A.J. Acher, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000), 3474–3479.
- [218] J. C. Miller, J. N. Miller, *Analyst* **113** (1988) 1351–1356.
- [219] P. Calvo-Marzal, S.S. Rosatto, P.A. Granjeiro, H. Aoyama, L.T. Kubota, *Anal. Chim. Acta* **441** (2001) 207–214.
- [220] S. Lupu, C. Lete, M. Marin, N. Totir, P.C. Balaure, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 1932–1938.

## Biografija

Marija J. Žunić rođena je 16.09.1984. godine u Prijepolju, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju.

Diplomirala je 2009. godine na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu i stekla zvanje diplomirani hemičar. Školske 2009/2010. godine, upisala je diplomatske akademske studije master na Katedri za analitičku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Master rad pod naslovom „Modifikovani bentoniti kao adsorbensi i katalizatori za prečišćavanje otpadnih voda koje sadrže boje“ odbranila je 16.09.2010. godine. Master studije je završila sa ukupnom prosečnom ocenom 8,56. Doktorske akademske studije upisala je 2010/2011. godine na Katedri za analitičku hemiju, Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

U NU Univerzitet u Beogradu - Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo zaposlena je od 01.12.2009. godine. Učestvovala je u realizaciji projekta ON 166001 „Mezoporozni i nanomaterijali u katalitičkim i sorpcionim procesima, Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Trenutno je angažovana na projektu III 45001 „Nanostrukturni funkcionalni i kompozitni materijali u katalitičkim i sorpcionim procesima“, koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Marija J. Žunić je do sada publikovala 7 radova u vrhunskim međunarodnim časopisima, 2 u istaknutim međunarodnim časopisima, 7 u međunarodnim časopisima, 1 rad u časopisu nacionalnog značaja, 9 radova sa naučnih skupova međunarodnog značaja štampanih u celini, 18 radova sa naučnih skupova međunarodnog značaja štampanih u izvodu i 2 rada sa naučnih skupova nacionalnog značaja štampanih u izvodu.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписана Марија Ј. Жунић

број индекса ДХ1/2010

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Електрохемијско понашање 4-нитрофенола на модификованој електроди од  
стакластог угљеника“

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

Потпис докторанда

У Београду, 15.12.2014.

Марија Жунић



Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Марија Ј. Жунић

Број индекса ДХ1/2010

Студијски програм доктор хемијских наука

Наслов рада „Електрохемијско понашање 4-нитрофенола на модификованој  
електроди од стакластог угљеника “

Ментори др Драган Манојловић

др Предраг Банковић

Потписана Марија Ј. Жунић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 15.12.2014.

Марија Жунић

### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

„Електрохемијско понашање 4-нитрофенола на модификованој електроди од стакластог угљеника“

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 15. 12. 2014.

Мирјана Марковић

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 прераде. 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 прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.