

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Gordana Lj. Stevanović

**Sinteza, karakterizacija i katalitička primena
nanokompozitnih kobalt-ugljeničnosmektitnih
katalizatora u reakciji oksidativne degradacije
organskih azo boja**

doktorska disertacija

Beograd, 2024

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Gordana Lj. Stevanović

Synthesis, characterization and catalytic application of nanocomposite cobalt-carbon smectite catalysts in the reaction of oxidative degradation of organic azo dyes

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024

Mentori:

dr Aleksandar Popović, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

dr Marija Ajduković, viši naučni saradnik,
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Institut od nacionalnog
značaja za Republiku Srbiju

Članovi komisije:

dr Dubravka Relić, vanredni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

dr Goran Roglić, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

dr Nataša Jović-Jovičić, naučni savetnik,
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Institut od nacionalnog
značaja za Republiku Srbiju

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

Datum odbrane:

Ova doktorska disertacija urađena je u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu.

Izrada ove disertacije ne bi bila moguća bez mentora, kolega, članova porodice i prijatelja, te ovom prilikom želim pojedinačno da im se zahvalim.

Veliku zahvalnost dugujem mentoru, prof. dr Aleksandru Popoviću, koji mi je pružio priliku da budem deo njegove istraživačke grupe. Zahvaljujem se na ukazanom poverenju, prenetom znanju, savetima, stručnoj pomoći, strpljenju i razumevanju.

Posebnu zahvalnost dugujem i svom mentoru, dr Mariji Ajduković, koja je rukovodila ovom disertacijom od osmišljavanja koncepta do samog kraja, uz čiju je stručnu pomoć, sistematičnost i nesebičnu podršku, ova disertacija dobila konačnu formu. Hvala od srca na ukazanom poverenju, pruženoj pomoći, strpljenju, savetima, podršci tokom eksperimentalnog rada, izradi i pisanju doktorske disertacije. Njena velikodušnost, dobronamerna kritika, saveti, iskrena vera u mene i prijateljsko razumevanje bili su neprocenjiva energija za moj rad. Još jednom veliko hvala što ste pristali da budete moj mentor.

Veoma sam zahvalna i dr Nataši Jović-Jovičić na mnogobrojnim korisnim savetima i velikoj motivaciji i pomoći u izradi i pisanju ove teze, kao i na pristanku da bude deo Komisije za ocenu i odbranu ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se i ostalim članovima Komisije, dr Dubravki Relić, dr Predragu Bankoviću i prof. dr Goranu Rogliču, na ukazanom poverenju i korisnim savetima i predlozima tokom izrade ove doktorske disertacije.

Zahvaljujem se svim koleginicama i kolegama iz IHTM - Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Univerziteta u Beogradu.

Zahvaljujem se dr Aleksandri Milutinović-Nikolić na korisnim stručnim savetima i podršci koja je uvek bila praćena osmehom i prijateljskim raspoloženjem.

Dr Jugoslavu Krstiću se zahvaljujem na doprinosu tokom sinteze uzoraka i karakterizacije teksturalnih svojstava, kao i na pomoći prilikom tumačenja dobijenih eksperimentalnih rezultata. Hvala Vam na deljenju entuzijazma prema nauci, savetima i volji da svoje znanje prenesete drugima.

Posebno se zahvaljujem koleginicama Kseniji Milošević, Hrisitini Šalipur, Višnji Kosić, Biljani Pantić i kolegama Nemanji Spasenoviću i Jovanu Parliču na druženju, podršci, razgovorima, savetima i uvek vedroj atmosferi u laboratoriji. Sa vama je sve bilo mnogo lakše i zabavnije.

Takođe, zahvaljujem se koleginicama dr Sanji Marinović, dr Tihani Mudrinić, dr Zorici Mojović i dr Ani Ivanović-Šašić na kolegijalnoj podršci i prijateljskim savetima.

Svojim prijateljima Neveni Popović, Milici Milić, Marku Tomiću i Nikoli Burazeru se zahvaljujem na bezrezervnoj podršci, razumevanju i ljubavi. Hvala što ste uvek verovali u mene i bili tu i u dobrim i lošim trenucima.

Na kraju, najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici. Bez vas mnoge stvari ne bi bile moguće. Hvala vam na безусловnoj ljubavi, podršci, razumevanju, strpljenju i brizi. Hvala što ste verovali u mene i što ste svojim rečima i delima uvek bili primer za divljenje i uzor.

Sinteza, karakterizacija i katalitička primena nanokompozitnih kobalt-ugljeničnosmektitnih katalizatora u reakciji oksidativne degradacije organskih azo boja

SAŽETAK

Predmet rada ove doktorske disertacije bio je sinteza i karakterizacija materijala dobijenih karbonizacijom kobalt-hitozan-smektitnog nanokompozita i njihovo ispitivanje kao heterogenih katalizatora u procesu oksidativne degradacije azo boja u prisustvu peroksimonosulfata (dostupan kao okson - *eng. Oxone*[®]). Azo boja tartrazin je korišćena kao model zagađujuće supstance otpadnih industrijskih voda.

Natrijumski izmenjena bentonitna glina iz rudnika mrkog uglja Bogovina (Republika Srbija) sa visokim sadržajem glinenog minerala smektita (frakcije < 2 μm) modifikovana je biopolimerom hitozanom pri čemu je dobijen hitozan-smektitni nanokompozit. Katalitički aktivna vrsta (joni Co²⁺) naneta je na sintetisani nanokompozit metodom kapilarne impregnacije. Co-hitozan-smektitni nanokompozit je karbonizovan u inertnoj atmosferi na temperaturama: 400 °C, 500 °C, 600 °C i 700 °C. Različitim fizičko-hemijskim metodama (XRPD, CHNSO, FTIR, niskotemperaturna fizisorpcija N₂, HR-TEM, XPS) je izvršena karakterizacija hemijskih, teksturalnih i morfoloških svojstava dobijenih katalizatora.

Na osnovu rezultata dobijenih za stabilnost katalizatora, doprinos heterogene reakcije katalitičkom procesu, optimalni elementalni sastav, kao i teksturalna svojstva, katalizator dobijen karbonizacijom na 500 °C odabran je kao najpogodniji za katalitičku oksidativnu degradaciju tartrazina. Na odabranom katalizatoru ispitivan je uticaj različitih parametara (početna koncentracija boje, koncentracija oksona, temperatura i pH) na brzinu ispitivane katalitičke reakcije. Efikasnost degradacije boje je opadala sa povećanjem njene početne koncentracije, dok su povećanje koncentracije oksona i povećanje temperature imali pozitivan efekat. Pokazano je da se katalizator može primenjivati sa visokom efikasnošću u širokom opsegu početnih pH vrednosti, kao i da je stabilan i efikasan i nakon 5 uzastopnih ciklusa. Takođe, utvrđeno je da je jednostavnom termičkom obradom na 500 °C u inertnoj atmosferi moguće regenerisati korišćeni katalizator.

Ključne reči: hitozan, smektit, impregnacija kobaltom, piroliza, kobalt-ugljeničnosmektitni katalizatori, napredni oksidacioni procesi, peroksimonosulfat, degradacija azo boja, tartrazin

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblast: Hemija životne sredine

UDK broj:

Synthesis, characterization and catalytic application of nanocomposite cobalt-carbon smectite catalysts in the reaction of oxidative degradation of organic azo dyes

ABSTRACT

The subject of this doctoral dissertation was the synthesis and characterization of materials obtained by the carbonization of cobalt-chitosan-smectite nanocomposites and the examination of the obtained materials as heterogeneous catalysts in the process of catalytic oxidative degradation of azo dye in the presence of peroxymonosulfate i.e. oxone (Oxone®). Azo dye tartrazine was used as a model pollutant of industrial wastewater

Sodium exchanged bentonite clay from the Bogovina brown coal mine (Republic of Serbia), which has a high content of clay mineral smectite (fraction < 2 µm) was modified with chitosan biopolymer and chitosan-smectite nanocomposite was obtained. The catalytically active species (Co²⁺ ions) was supported at the synthesized nanocomposite by capillary impregnation method. Co-chitosan-smectite nanocomposite was carbonized in an inert atmosphere at 400 °C, 500 °C, 600 °C, and 700 °C. Different physicochemical methods (XRPD, CHNSO, FTIR, low-temperature N₂ physisorption, HR-TEM, and XPS) were used to characterize the obtained materials' chemical, textural and morphological properties in all synthesis stages.

Based on the comprehensive analysis of the results, including the stability of catalyst, the contribution of the heterogeneous reaction to the catalytic process, the optimal elemental composition, and the textural properties, the catalyst obtained by carbonization at 500 °C was the most suitable for the catalytic oxidative degradation of tartrazine. The influence of various parameters (initial dye concentration, oxone concentration, temperature, and pH) on the rate of the catalytic reaction was investigated on the selected catalyst. The efficiency of dye degradation decreased with an increase in its initial concentration, while an increase in oxon concentration and temperature had a positive effect. It has been shown that the catalyst can be applied with high efficiency in a wide range of initial pH values and that it is stable and effective even after 5 consecutive cycles. Also, it was determined that used catalyst can be regenerated by simple heat treatment at 500 °C in an inert atmosphere.

Key words: chitosan, smectite, cobalt impregnation, pyrolysis, cobalt-carbon smectite catalysts, advanced oxidation processes, peroxymonosulfate, degradation of azo dyes, Tartrazine

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Environmental Chemistry

UDC number:

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO.....	3
2.1. Istorijat boja	3
2.2. Struktura boja.....	4
2.3. Upotreba boja u prehrambenoj industriji	5
2.4. Azo boje	5
2.4.1. Tartrazin (<i>eng Tartrazine</i>).....	7
2.5. Boje kao zagađujuće supstance.....	7
2.6. Metode uklanjanja boja iz otpadnih voda	9
2.6.1. Biološki tretman otpadnih voda	10
2.6.2. Fizičko-hemijske metode	10
2.6.3. Hemijske metode.....	12
2.6.3.1. Napredni oksidacioni procesi.....	12
2.6.3.2. Napredni oksidacioni procesi sa oksonom.....	14
2.7. Kobaltni katalizatori na nosaču.....	16
2.8. Kapilarna impregnacija.....	18
2.9. Gline i glineni minerali	19
2.9.1. Bentonit.....	20
2.9.2. Struktura smektita	20
2.9.3. Morfologija smektitnih čestica.....	21
2.9.4. Svojstva smektita	22
2.9.4.1. Katjonski kapacitet izmene (CEC).....	22
2.9.5. Modifikacija smektita	23
2.9.5.1. Kisela modifikacija smektita.....	23
2.9.5.2. Modifikacija smektita polihidroksi katjonima	23
2.9.5.3. Organska modifikacija smektita.....	24
2.10. Ugljenik-glina nanokompoziti	25
2.11. Biopolimer hitozan i njegova primena.....	26
2.11.1. Dobijanje karbonskih materijala iz hitozana.....	29
2.12. Cilj rada.....	31
3. EKSPERIMENTALNI DEO	32
3.1. Materijal.....	32
3.2. Modifikacija smektita	33
3.2.1. Natrijumska izmena smektita.....	33
3.2.2. Interkalacija hitozana u međulamelarni sloj smektita.....	33
3.2.3. Impregnacija hitozan-smektitnog nanokompozita	33
3.3. Karbonizacija	34
3.4. Metode karakterizacije uzoraka i praćenja katalitičkog procesa	34
3.5. Katalitički testovi	36
4. REZULTATI I DISKUSIJA	38
4.1. Rezultati karakterizacije.....	38
4.1.1. Hemijska analiza	38
4.1.2. Rendgensko-difrakciona analiza praha (XRPD).....	39
4.1.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom	42
4.1.4. Rezultati ispitivanja teksturalnih svojstava.....	46
4.1.5. Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HR-TEM)	49
4.1.6. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS).....	51
4.2. REZULTATI KATALITIČKIH TESTOVA	53
4.2.1. Preliminarna ispitivanja oksidativne degradacije tartrazina	53

4.2.2. Uticaj parametara katalitičke reakcije na brzinu oksidativne degradacije tartrazina u prisustvu oksona.....	54
4.2.2.1. Uticaj temperature karbonizacije na efikasnot oksidativne degradacije tartrazina.....	55
4.2.2.2. Uticaj karbonske faze na degradaciju tartrazina	58
4.2.2.3. Poređenje efikasnosti Co/cCh-S-500 i komercijalno dostupnog Co ₃ O ₄	59
4.2.2.4. Uticaj koncentracije oksona	60
4.2.2.5. Uticaj početne koncentracije rastvora tartrazina	62
4.2.2.6. Uticaj temperature reakcionog rastvora	64
4.3. Stabilnost katalizatora Co/cCh-S-500.....	69
4.4. XPS analiza Co/cCh-S-500 katalizatora nakon prvog katalitičkog ciklusa	70
5. ZAKLJUČAK	72
6. LITERATURA.....	74
7. Biografija	89
Prilog 1.....	90
Prilog 2.....	93
Prilog 3.....	94
Prilog 4.....	95

1. UVOD

Porast broja stanovnika na Zemlji dovodi do porasta potrebe za hranom, pićem, lekovima, odevnim predmetima, kozmetičkim proizvodima i dr. Industrijski razvoj igra ključnu ulogu kako u obezbeđivanju svakodnevnih ljudskih potreba tako i u unapređenju životnog standarda pružajući ekonomsku dobit, stvaranje radnih mesta, kao i poboljšavanje infrastrukture. Međutim, osim pozitivnog uticaja, razvoj industrije često prate i ozbiljni ekološki izazovi, uključujući zagađenje vode, vazduha i tla. U odsustvu ljudske odgovornosti i ekološke osvešćenosti, a uz nedovoljnu zakonsku regulativu i neodgovorno poslovanje industrije, neretko se dešava da se otpadne vode ispuštaju u rečne recipijente bez prethodnog tretmana čime se narušava ekosistem i ugrožava zdravlje svih živih bića. Postizanje ravnoteže između ekonomske dobiti i očuvanja životne sredine postaje ključni izazov u kontekstu održivog razvoja industrije, što ističe potrebu za inovativnim pristupima u tretmanu otpadnih voda.

Zagađenje vode je posebno zabrinjavajuće, jer je voda ključni prirodni resurs potreban za preživljavanje svih oblika života, uključujući ljude. Sintetske boje čine značajan deo ukupnog zagađenja voda, budući da se ove boje nalaze u otpadnim vodama koje potiču iz industrija kao što su prehrambena, tekstilna, kozmetička, farmaceutska i papirna [1]. S obzirom na njihovu hemijsku stabilnost, toksičnost i otpornost na biorazgradnju, sintetske boje predstavljaju ozbiljnu pretnju vodenim organizmima i potencijalni rizik po ljudsko zdravlje [2]. Najčešće korišćene sintetske boje su azo boje. Tartrazin je azo boja koja se široko koristi u prehrambenoj industriji (npr. u konditorskim proizvodima i gaziranim pićima), kozmetičkoj industriji (u proizvodnji šampona, sapuna itd.) i farmaceutskoj industriji (kao dodatak vitaminskim suplementima i slično). Štetni efekti tartrazina primećeni su tek prethodnih desetak godina i uključuju uznemirenost, depresiju, migrenu, probleme sa vidom i spavanjem, astmu i hiperaktivnost kod dece [3, 4]. Stoga je od suštinskog značaja usmeriti istraživanje na tretman voda koje su zagađene azo bojama.

Različite metode i procesi su razvijeni za tretman otpadnih voda zagađenih bojama, među kojima se ističu napredni oksidacioni procesi (*eng. Advanced Oxidation Processes - AOP*) koji uključuju stvaranje visoko reaktivnih hidroksil radikala tokom oksidacionog procesa. U poslednjoj deceniji posebno se razvijaju napredni oksidacioni procesi u kojima su aktivna komponenta sulfatni radikali (*eng. Sulphate Radical Based AOP*). Sulfatni anjon radikali imaju veću oksidacionu moć u poređenju sa hidroksil radikalima i veću selektivnost prema aromatičnim strukturama molekula, a poluživot $SO_4^{\cdot-}$ je duži u odnosu na OH^{\cdot} [5]. Kalijum peroksimonosulfat, komercijalno dostupan kao okson (Oxone[®]: $KHSO_5 \cdot 0,5KHSO_4 \cdot 0,5K_2SO_4$), služi kao izvor sulfatnih anjon radikala koji nastaju iz jona peroksimonosulfata (PMS) [5]. Budući da je PMS hemijski stabilan pri blagim uslovima, razvijene su različite metode za njegovu aktivaciju, uključujući toplotu, UV zračenje, ultrazvuk, aktivaciju jonima prelaznih metala, itd. [6] Među razmatranim metodama, aktivacija jonima kobalta je pokazala visoku efikasnost [5]. Mana ovog vida aktivacije je moguće sekundarno zagađenje jonima kobalta tokom tretmana otpadnih voda. Korišćenjem katalizatora u čvrstoj fazi ili dispergovanog na nosaču prevazilazi se problem sekundarnog zagađenja jonima kobalta tokom homogenih katalitičkih degradacija. Primena nosača u postupku sinteze katalizatora doprinosi boljoj dispergovanosti aktivne faze, hemijskoj stabilizaciji, smanjenom izluživanju jona kobalta, i olakšava odvajanje katalizatora nakon procesa što omogućava njihovu ponovnu upotrebu [7]. Najčešće primenjivani nosači u ovom tipu reakcije su molekulska sita [8], metalni oksidi [9], ugljeni materijali [10, 11]. Ugljeni materijali su posebno značajni jer osim boljeg dispergovanja aktivnih vrsta doprinose aktiviranju PMS zahvaljujući prisustvu različitih funkcionalnih grupa, olakšavaju transfer elektrona i adsorbuju organske molekule pospešujući njihov kontakt sa PMS koji je aktiviran na površini. Kao ugljeni nosači korišćeni su aktivni ugljenik [12], ugljenične nanotube [13], redukovani grafen-oksid [14], biougljevi [15], uređeni mezoporozni ugljenik [16] i grafitni ugljenik-nitrid [17]. Mana ovih materijala je to što njihovo dobijanje zahteva složene procedure ili skupe reagense.

Primena gline kao prirodne i ekološki prihvatljive sirovine u katalitičkim procesima značajna je kako sa ekološkog, tako i sa ekonomskog aspekta, zbog njene niske cene, netoksičnosti i

velike rasprostranjenosti u prirodi. Hibridni materijali koji kombinuju glinene minerale i različite organske komponente pri čemu se dobijaju funkcionalni nanokompoziti sa sinergijom svojstava obe komponente postaju sve značajniji kao nosači katalizatora [18]. Jedan od pravaca razvoja ovakvih materijala je karbonizacija organske komponente nanokompozita pri čemu se dobijaju ugljeni materijali inkorporirani u strukturu neorganske komponente [19, 20].

Za potrebe ove doktorske disertacije korišćeni su uzorci domaće bentonitne gline iz nalazišta „Bogovina“. Kao izvor ugljenika, korišćen je biopolimer hitozan. Prednost korišćenja hitozana kao jedne od polaznih sirovina za dobijanje katalizatora je to što se dobija iz biootpada koji sadrži hitin. Takođe, zbog svojstva da adsorbuje jone prelaznih metala, hitozan se često koristi za sintezu metal-nanokompozitnih katalizatora [21]. S obzirom na ekonomičnost i prirodno poreklo kako hitozana (iz biootpada) tako i glinenih minerala, katalizatori sintetisani ovom metodom predstavljaju novo i efikasno ekološko rešenje koje se može primeniti u prečišćavanju otpadnih voda zagađenih azo bojama.

Glavni cilj istraživanja u okviru predložene doktorske disertacije je sinteza i karakterizacija katalizatora koji će aktivirati PMS u procesu katalitičke oksidacije organskih zagađujućih supstanci (azo boja) u otpadnim vodama. Katalizatori su sintetisani karbonizacijom hibridnog kobalt-hitozan-smektit nanokompozita, pri čemu će se aktivna katalitička komponenta (joni kobalta) prethodno biti uneta pomoću metode kapilarne impregnacije. Istraživanja su usmerena na optimizaciju procesa sinteze katalizatora i povećanje njihove efikasnosti u katalitičkoj oksidaciji zagađujućih supstanci u otpadnim vodama.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Istorijat boja

Boje su organska jedinjenja koja imaju svojstvo da se lako vezuju za materijal (poput tekstila, papira i kože) koji boje [22]. Tokom istorije usled široke upotrebe, boje i pigmenti su bili proizvodi kojima se često trgovalo, a i danas, gotovo svaki komercijalni proizvod koji se koristi uključuje upotrebu boje u nekom stadijumu proizvodnje. Pigmenti su čestice koje su nerastvorne u primenjenom tečnom nosaču, i mogu biti obojene, neobojene ili fluorescentne, organskog ili neorganskog porekla (neorganske soli i oksidi) [23]. U poređenju sa bojama, pigmenti su postojaniji i termički stabilniji, ali se teže prerađuju i slabijeg su sjaja i intenziteta obojenosti [24]. Prema Kirk-Othmer enciklopediji iz 2003. godine, dostupno je više od 10000 jedinjenja komercijalnih boja i pigmenata [25]. Na tržištu se trenutno koristi oko 8000 različitih boja, koje su identifikovane pod više od 40000 komercijalnih naziva [26]. Ova raznolikost proizilazi iz širokog spektra željenih nijansi i tonova, hemijske strukture materijala koji se boje, kao i uticaja molekulske strukture boje na percepciju boje.

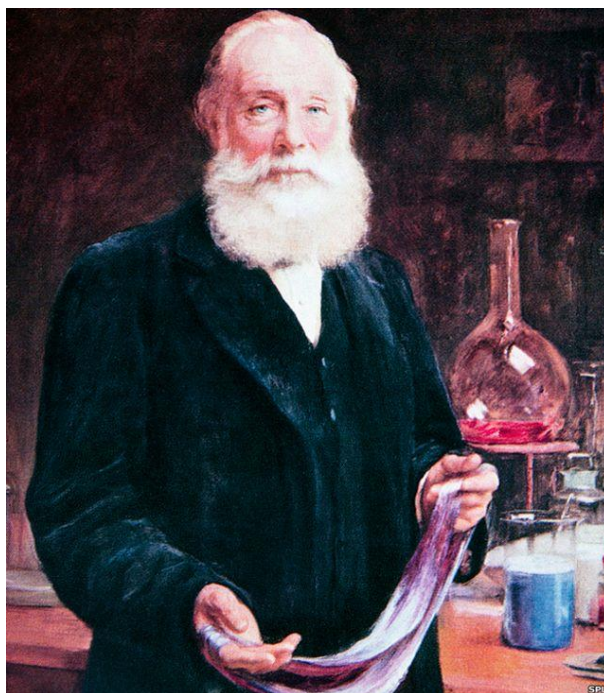
Do pedesetih godina 19. veka, gotovo sve boje su se dobijale iz prirodnih izvora poput biljaka, insekata i drugih prirodnih materijala [27]. Pronalazak obojenih tkanina u egipatskim grobnicama sugerise upotrebu prirodnih boja i pigmenata pre više od 4000 godina. Ipak, dobijanje postojanih obojenih tkanina specifične nijanse kroz istoriju bilo je izazovno, obzirom na nisku stabilnost prirodnih boja, nepostojanost vezivanja, kao i na složenost smeša boja, odnosno pigmenata iz prirodnih izvora. Ova ograničenja su podstakla istraživače u 19. veku da razvijaju sintetske boje, koje su kasnije postale dominantne na tržištu.

U vreme Starog Egipta, najviše su u upotrebi bile boje alizarin i indigo. Alizarin je crvena boja koja je dobijena iz korena biljke *Rubia tinctorium*, a indigo je plava boja koja se ekstrahuje iz biljke *Indigofera tinctoria*. Obe boje su zadržale svoju važnost i nakon pojave sintetskih alternativa. Ostale prirodne boje, poput kermesa i kohineala koje su se dobijale od insekata, takođe su imale značajnu ulogu u bojenju tkanina.

Napredak u ekstrakciji boja omogućio je korišćenje drveta za dobijanje hematoksilina, crvene boje koja se koristi u kombinaciji sa hromom za dobijanje različitih nijansi. Tradicionalni procesi farbanja obuhvatali su upotrebu fiksatora koji su poboljšavali zadržavanje boje na tkanini. Fiksatori su sredstva koja se koriste prilikom upotrebe prirodnih boja za bojenje materijala kako bi se osigurala postojanost boje. Najčešće korišćeni fiksatori su soli metala kao što su aluminijum, gvožđe, hrom, bakar i kalaj, a osim metalnih soli koriste se tanini, kao i masne kiseline [28].

Do smanjenja upotrebe do tada korišćenih prirodnih boja došlo je u 19. veku, kada je tekstilna industrija pronašla jeftinije i efikasnije alternative. Industrijska revolucija je podstakla razvoj sintetskih boja, koje su bile lakše dostupne i ekonomičnije za proizvodnju. Napredak u organskoj hemiji tokom tog perioda dodatno je podstakao interesovanje za sintetske boje, što je dovelo do njihovog širokog usvajanja na tržištu.

Industrija sintetskih boja nastala je kao direktna posledica proučavanja katrana uglja. Ovaj materijal, koji je do tada smatran industrijskim otpadom, postao je izvor novih organskih jedinjenja otkrivenih destilacijom. Bavarski hemičar August Wilhelm von Hofmann, koji je predvodio istraživanje u ovoj oblasti, proučavao je katran uglja i obučavao mnoge hemičare u Engleskoj. 1856. godine britanski hemičar William Henry Perkin (slika 1), koga je takođe podučavao August Wilhelm von Hofmann slučajno je otkrio prvu komercijalno uspešnu sintetsku boju - ljubičastu boju, čija je upotreba zaživela neverovatnom brzinom [30]. Ovo otkriće je označilo početak kraja dominacije prirodnih boja na svetskim tržištima, s obzirom na to da je uvođenje ljubičaste boje 1857. godine dovelo do naglog pada njihove upotrebe. Ubrzo nakon otkrića ljubičaste boje, Perkin i drugi hemičari počeli su eksperimentisati i sa drugim jedinjenjima dobijenim iz katrana uglja i otkrili su nove boje [31]. Međutim, Hofmann je postao svestan ograničenja čisto empirijskog pristupa i naglasio je važnost razumevanja hemije u daljem istraživanju.



Slika 1. William H. Perkin (1838-1907)[29]

Do kraja 19. veka, preko 50 novih jedinjenja bilo je izolovano iz katrana uglja, što je rezultiralo naglim razvojem hemijske industrije boja, posebno u Nemačkoj. Dalji napredak u organskoj hemiji i tehnološkim inovacijama doveo je do uspostavljanja sistematskog razvoja novih boja zasnovanih na čvrstim naučnim osnovama.

2.2. Struktura boja

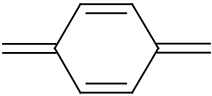
Vidljivi spektar elektromagnetnog zračenja, koji ljudsko oko može detektovati, obuhvata opseg talasnih dužina od 400 do 700 nm [32]. Boje koje ljudsko oko opaža nastaju usled dejstva svetlosti na površinu tela, pri čemu dolazi do apsorpcije svetlosti određene talasne dužine, dok se ostatak reflektuje do oka posmatrača što rezultira percepcijom određene boje.

Sintetske boje imaju tendenciju da budu svetlije i intenzivnije od prirodnih boja, što je doprinelo njihovoj brznoj popularnosti. Ova svojstva, zajedno sa sveobuhvatnim pristupom razvoju novih boja zasnovanom na naučnim principima, obeležila su početak ere sintetskih boja i značajno uticala na industriju boja i pigmenta u 20. veku, a razumevanje strukture boja postalo je ključno za dalji napredak. Hemičari poput Carl Graebe, Carl Liebermann i Otto Witt su proučavali hemijsku strukturu boja [33, 34]. Njihova istraživanja su omogućila bolje razumevanje mehanizama apsorpcije svetlosti od strane boja, kao i interakcija između molekulske strukture i percepcije boje. Prema Witt teoriji bojenja iz 1876. godine, boje se sastoje od konjugovanih aromatičnih struktura (benzenovi prstenovi, antracen, perilen i dr.) koji predstavljaju strukturnu osnovu koje su dalje funkcionalizovane jednostavnim nezasićenim grupama atoma (hromoforama) i/ili polarnim grupama atoma (auksohromama) [34].

Abraham (1977) je u svojim istraživanjima potvrdio da boja potiče od najmanje jedne prisutne hromofore, koja ima konjugovan sistem dvostrukih veza, odnosno pokazuje rezonantnu aromatičnu strukturu [35]. Hromoforne grupe, poput nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitrozo ($-\text{N}=\text{O}$), tiokarbonil ($-\text{C}=\text{S}$) i karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) grupe, kao i alkenil grupe ($-\text{C}=\text{C}-$), igraju ključnu ulogu u apsorpciji svetlosti i obojenosti molekula boja [26].

Uobičajene hromoforne i auksohromne grupe boja koje se koriste u tekstilnoj i prehrambenoj industriji date su u tabeli 1.

Tabela 1. Uobičajene hromoforne i auksohromne grupe tekstilnih i prehrambenih boja [36]

Hromoforne grupe		Auksohromne grupe	
$-\text{HC}=\text{CH}$	Etilenska	$-\text{NH}_2$	Amino grupa i njeni supstituisani oblici
$-\text{C}=\text{O}$	Karbonilna	$-\text{NHR}_1$	
$-\text{NO}_2$	Nitro	$-\text{NR}_1\text{R}_2$	
$-\text{N}=\text{O}$	Nitrozo	$-\text{OH}$	Hidroksilna grupa
$-\text{N}=\text{N}-$	Azo	$-\text{COOH}$	Karboksilna grupa
$-\text{N}=\text{CH}-$	Azometinska	$-\text{SO}_3\text{H}$	Sulfonska grupa
	Hinolinska	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ -\text{N}^+-\text{R}_2 \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$	Kvaternarna amonijum grupa

U zavisnosti od strukturne osnove molekula, zajedno sa prisutnim hromoforima i/ili auksohromima, dodatno prisustvo azo grupe pruža širok spektar boja od karakteristične crvene, narandžaste i žute boje [37, 38, 39]. do plave, pa čak i zelene boje [39]. Auksohromne grupe su funkcionalne elektron donorske grupe koje, kada su vezane za hromoforu menjaju intenzitet i talasnu dužinu apsorbovanog zračenja [26]. Auksohromne grupe mogu biti kisele ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3$ i $-\text{OH}$) ili bazne ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ i $-\text{NR}_2$) [26]. Hidroksilna, karboksilna i amino grupa mogu povećati intenzitet boje, dok sulfonske grupe mogu uticati na promenu nijanse [39, 40]. Ova saznanja o strukturi boja ne samo da doprinose razvoju novih boja sa željenim karakteristikama, već su i od suštinskog značaja za razumevanje mehanizama bojenja materijala i razvoj efikasnih procesa za uklanjanje boja iz otpadnih voda, čime se doprinosi zaštiti životne sredine i očuvanju ekosistema.

2.3. Upotreba boja u prehrambenoj industriji

Boje, uglavnom sintetske, su neizostavni dodaci u mnogim industrijama, kao što su tekstilna, hemijska, farmaceutska, prehrambena, i dr. Prehrambena industrija je danas praktično nezamisliva bez upotrebe aditiva. Savremeni kupci se najčešće pri izboru hrane fokusiraju na boju, aromu i ukus [41]. Aditivi se koriste iz različitih razloga, pri čemu je bezbednost hrane na prvom mestu kako bi se osigurala jestivost i sigurnost. Osim toga, ove supstance imaju mnoge druge svrhe, kao što su poboljšanje nutritivne vrednosti, povećanje stabilnosti proizvoda, produženje roka trajanja, olakšavanje procesa proizvodnje, ali i poboljšanje organoleptičkih svojstava (boja, aroma, i ukus) proizvoda [42]. Takođe, aditivi zauzimaju važno mesto u ishrani grupa ljudi sa specifičnim potrebama, kao što su dijabetičari, osobe sa celijakijom, ili oni sa određenim alergijama ili intolerancijom na hranu.

Među aditivima, boje za hranu zauzimaju posebno značajno mesto, a koriste se kako bi se proizvodima pružila prepoznatljiva vizuelna karakteristika, što utiče na privlačnost proizvoda. Na primer, jarko obojene voćne žele bombone ili intenzivno obojeni sokovi mogu podstaći apetit i interesovanje kod potrošača. Obzirom na to da je praktično nemoguće očuvati prirodnu boju prehrambenih proizvoda tokom procesa proizvodnje i skladištenja istih, upotreba sintetskih boja je postala profitabilna industrijska alternativa [38, 43]. Aditivi u vidu boja su široko prisutni u različitim prehrambenim proizvodima, uključujući sokove, slatkiše, pudinge, žvake i dr.

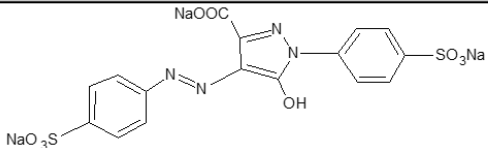


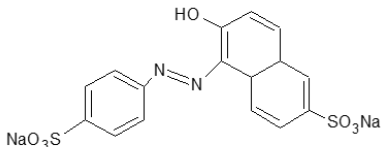


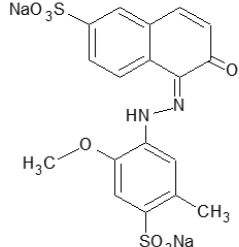


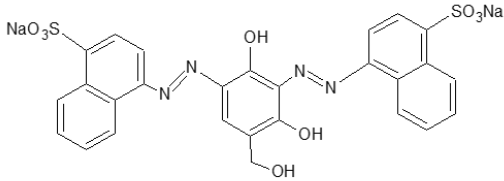


2.4. Azo boje

Primena prirodnih boja u prehrambenoj industriji je ograničena zbog niskog intenziteta obojenosti, moguće degradacije tokom obrade hrane i prisustva neželjenih aroma, pa se zbog svega navedenog pribegava upotrebi sintetskih boja, i to azo boja u najvećoj meri [44]. Azo boje čine više od 60 % od ukupne količine boja koje su u primeni i očekuje se da će njihov značaj još više porasti

u budućnosti [45]. Procenjuje se da je tokom industrijskog procesa bojenja približno 10 - 15 % azo boja neiskorišćeno i biva ispušteno u životnu sredinu kroz otpadne vode, što dovodi do ozbiljnog zagađenja [45, 46].

Azo boje su sintetske organske boje koje u svojoj strukturi sadrže azo grupu ($-N=N-$) kao glavnu hromoforu [47]. Azo grupa je sa jedne strane supstituisana aromatičnim ili heteroaromatičnim strukturama, dok je sa druge strane prisutna karbociklična, heterociklična ili alifatična struktura [48]. Prema IUPAC-ovoj definiciji azo boje predstavljaju: „derivate diazena (diimida) kod kojih su oba vodonikova atoma supstituisana ugljovodoničnim grupama” [25]. Azo boje su fotoaktivna jedinjenja, velike hemijske stabilnosti, sa sposobnošću adicije različitih simetričnih ili asimetričnih, aromatičnih, heteroaromatičnih ili alifatičnih grupa na glavnu hromoforu.

Azo boje nalaze široku primenu u raznim industrijama, uključujući prehrambenu, farmaceutsku, kozmetičku, proizvodnju papira, tekstila i kože [26, 47]. Usled velike upotrebe dospale su u vodotokove, odnosno vodene ekosisteme, gde predstavljaju zagađujuće supstance i prouzrokuju brojne probleme. Otprilike 65 % ukupnih azo boja se koriste kao aditivi za hranu u proizvodima kao što su bezalkoholna pića, džemovi, slatkiši, kiseli krastavci i drugi proizvodi [47, 49, 50]. Azo boje koje se koriste u hrani su sintetska organska jedinjenja male molekulske mase i visoke rastvorljivosti u vodi [51]. Među najčešće korišćenim azo bojama u prehrambenoj industriji su Tartrazine (E102), Sunset Yellow (E110), Allura Red AC (E129), i HT Brown (E155) [52, 53] (slika 2).

AZO BOJA	*ADI mg/kg	STRUKTURA MOLEKULA	BOJA	PREHRAMBENI PROIZVOD
Tartrazine E102	7,5			
Sunset Yellow E110	4			
Allura Red E129	7			
Brown HT E155	1,5			

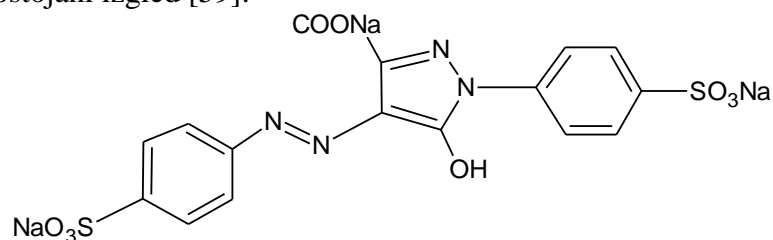
Slika 2. Najčešće korišćene boje u prehrambenoj industriji; dnevni dozvoljeni unos, strukturne formule i prehrambeni proizvodi u kojima se date boje najčešće nalaze [54]

*ADI (eng. *Acceptable daily intake*) - Dnevni dozvoljeni unos (izražen u mg/kg telesne težine)

Popularnost azo boja temelji se na njihovoj raznovrsnosti i sposobnosti da pruže širok spektar boja. Njihova laka dostupnost, stabilnost i dosledna svojstva, bez neugodnog ukusa ili mirisa, doprinose njihovoj širokoj upotrebi [55, 56]. Pitanje bezbednosti boja i njihovog uticaja na zdravlje potrošača, kao i rizik po životnu sredinu, danas su veoma važne teme. Zbog potencijalne štetnosti po životnu sredinu, mnoga pravna akta su usvojena kako bi se smanjila upotreba ili ispuštanje štetnih azo boja u otpadne vode bez prethodnog tretmana. Zakonska regulativa se strogo primenjuje kako bi se osiguralo da boje za hranu budu sigurne za konzumaciju. Neke boje, posebno sintetske, su podložne strogim ispitivanjima pre nego što se odobri njihova upotreba u prehrambenim proizvodima. Konzumacija veće količine proizvoda koji sadrže azo boje pri čemu dolazi do prekoračenja ADI vrednosti ima negativne efekte na zdravlje, posebno kod dece [38, 43, 57]. Posledice prekomernog unosa azo boja mogu biti: alergije, poremećaji pažnje i hiperaktivnost, astma, anksioznost, citotoksičnost i potencijalna kancerogenost [50, 52, 58].

2.4.1. Tartrazin (*eng Tartrazine*)

Tartrazin (slika 3) komercijalno dostupan kao aditiv E102, je sintetska, žuta, azo boja koja se zbog ujednačenosti obojenja, termičke stabilnosti, velike rastvorljivosti u vodi i visoke tolerancije na oksidaciju često koristi kao prehrambeni aditiv, kako bi hrana i piće dobili željeni, žuti ili narandžasti, postojani izgled [59].



Slika 3. Struktura molekula tartrazina

Tartrazin se koristi u prehrambenim proizvodima kao što su gazirani napici, žvakaće gume, grickalice, konditorski proizvodi, voćni jogurt, instant supe i drugi proizvodi kako bi se poboljšao izgled namirnica. Takođe, našao je primenu i u farmaceutskim proizvodima, kao što su sirupi i tablete, gde se dodaje radi poboljšanja izgleda leka. Pored navedenog, ova boja se koristi u kozmetičkim proizvodima kao što su šminka i lakovi za nokte kako bi se postigala određena nijansa proizvoda.

Međutim, tartrazin ima potencijalno štetne efekte na ljudsko zdravlje i okolinu [60, 61]. Među brojnim aditivima koji se dodaju hrani, tartrazin je prepoznat kao aditiv koji je najčešće odgovoran za alergijske reakcije, zbog čega je postao intenzivno proučavan. Među alergijskim reakcijama koje su uočene su urtikarija, osip, crvenilo kože, otečenost usana i jezika, a prisutne su i teže alergijske reakcije kod osoba koje su istovremeno alergične na aspirin. Iako je imunološki mehanizam dejstva tartrazina i dalje nerazsvetljen, brojne studije ukazuju da je imuni odgovor organizma povezan sa prisustvom sulfanilne grupe u molekulu boje [62]. Istovremeno, uočeno je da tartrazin, zajedno sa drugim sintetskim bojama prisutnim u hrani, dovodi do povećanog rizika od hiperaktivnosti kod dece, posebno kod onih sa poremećajem pažnje i hiperaktivnosti (ADHD) [63].

Proizvodnja i upotreba tartrazina može imati negativne efekte po životnu sredinu, uključujući zagađenje vode i tla, kao i potencijalno štetne efekte po vodene organizme i ekosistem. Imajući u vidu navedene činjenice, mnoge države su donele standarde u vidu smernica o količinama tartrazina koje se mogu koristiti u prehrambenim proizvodima [64].

2.5. Boje kao zagađujuće supstance

Iako su boje neophodne za proizvodnju različitih proizvoda, njihova upotreba dovodi do značajnih problema zbog zagađenja otpadnim vodama iz industrijskih postrojenja. Ova zagađenja imaju ozbiljan uticaj na životnu sredinu i ekosistem, a samim tim i negativne posledice po ljudsko

zdravlje. Sintetske boje su često kompleksna organska jedinjenja koja sadrže toksične ili štetne komponente koje imaju ozbiljne posledice po vodene organizme i ekosistem. Akumulacijom štetnih supstanci u vodenim organizmima omogućava se njihov prenos kroz lanac ishrane potencijalno ispoljavajući toksičnost, mutagenost i kancerogenost [65].

Smatra se da su toksični efekti azo boja na ljudsko zdravlje posledica redukcije molekula pod dejstvom crevne mikroflore, usled čega dolazi do raskidanja azo veza i stvaranja N-hidroksilovanih ili N-acetilovanih aromatičnih amina, koji su toksičniji u odnosu na samu nedegradiranu boju [54]. Metaboliti azo boja kao što su sulfanilna kiselina (aromatični amin) i aminopirazolon mogu da izazovu oštećenje jetre usled oksidativnog stresa izazvanog reaktivnim vrstama kiseonika (*eng. Reactive oxygen species - ROS*), između ostalih štetnih hematoloških/biohemijskih efekata [54]. Sulfanilna kiselina takođe može uticati na deobu ćelija i izazvati regenerativnu hiperplaziju, potencijalno doprinoseći kancerogenezi [54, 66]. Neke azo boje sadrže slobodne aromatične aminske grupe koje mogu biti metabolički oksidovane i toksične [54].

Toksični efekti sintetskih boja mogu ugroziti različite vodene organizme, kao što su alge, ribe i vodeni insekti što dovodi do rizika od smanjenja biološke raznovrsnosti i promene ekosistema u zagađenim vodenim sredinama. Visoka koncentracija sintetskih boja u vodi smanjuje nivo kiseonika, blokira sunčevu svetlost i narušava biološku aktivnost vodene flore i faune [67]. Biohemijska potrošnja kiseonika (*eng. Biochemical Oxygen Demand - BOD*) i hemijska potrošnja kiseonika (*eng. Chemical Oxygen Demand - COD*) su dva važna pokazatelja kvaliteta vode koja se koriste za procenu nivoa zagađenja vode organskim zagađujućim supstancama [68]. Visoka BOD vrednost ukazuje na kontaminiranost vode organskim zagađujućim supstancama, što dovodi do smanjenja nivoa rastvorenog kiseonika i ima negativan uticaj na životnu sredinu. Visoka COD vrednost ukazuje na prisustvo različitih hemijskih jedinjenja koja mogu biti toksična za životnu sredinu i samim tim ugroziti vodene organizme.

Mikroalge su podložnije dejstvu zagađujućih supstanci od drugih vodenih vrsta zbog čega su odličan indikator zagađenja u toksikološkim istraživanjima [69]. Kontaminacija bojama inhibira rast mikroalgi i remeti trofički prenos energije i hranljivih materija u vodenim ekosistemima [65].

Karthikeian i saradnici (2010) su ispitivali uticaj sintetskih azo boja na slatkovodnu ribu (*Mastacembelus armatus*) praćenjem promena u jonskoj regulaciji odabranih tkiva (jetra, bubrezi i mišići) pre i posle tretmana subletalnim koncentracijama reaktivne boje Acid Blue 92, u trajanju od 35 dana [70]. Dobijeni rezultati su pokazali da su koncentracije jona natrijuma (Na^+) i hlorida (Cl^-) u ispitivanim tkivima opadale, dok su koncentracije jona kalijuma (K^+) i kalcijuma (Ca^{2+}) značajno porasle, uz blago povećanje koncentracije jona magnezijuma (Mg^{2+}). Povećanje koncentracije dvovalentnih katjona kao što su kalcijum i magnezijum narušava propusnost membrane. Povećana koncentracija jona kobalta je posledica smanjene sposobnosti riba da aktivno izlučuju višak jona Ca^{2+} preko bubrega, čija se disfunkcija prati na osnovu promene koncentracije jona magnezijuma. Značajno povećanje nivoa Mg^{2+} i Ca^{2+} jona u telesnoj tečnosti je posledica hiperaktivnosti paratromona usled prisustva toksina.

Ali i Saleh (2012) su ispitivali uticaj katjonske boje metilensko plavog na mikroalge *Spirulina platensis* i *Chlorella vulgaris*, koje su odabrane na osnovu njihovih nutritivnih, ekonomskih i ekoloških vrednosti [71]. Metilensko plavo je boja koja je u širokoj upotrebi u raznim tekstilnim industrijama i proizvodi potencijalno kancerogene aromatične amine kao što su benzidin i metilen. Odabrane mikroalge su bile izložene različitim dozama boje, što je dovelo do smanjenja specifične brzine rasta, kao i do smanjenja količine proteina i pigmenta u zavisnosti od koncentracije boje. Osim toga, potvrdili su da metilensko plavo inhibira sintezu hlorofila nakon izlaganja boji i posledično smanjuje razvoj ispitivanih mikroalgi i brzinu fotosinteze.

Wu i saradnici (2021) su ispitivali efekte konzumacije tartrazina na zdravlje korišćenjem karaša (*Carassius auratus*) kao eksperimentalne ribe [61]. Ispitan je uticaj različitih koncentracija boje na ćelijske promene u crevima i jetri. Dobijeni rezultati su pokazali da konzumacija tartrazina dovodi do ozbiljnih histopatoloških i ćelijskih promena u crevima i jetri. Sa povećanjem koncentracija tartrazina, aktivnosti antioksidativnih enzima superoksid dismutaze, katalaze i fosfolipid hidropereksohid glutation peroksidaze, su imale opadajući trend, dok je sadržaj

malondialdehida bio povišen [61]. Primećene su i promene u visini crevnih resica, debljini crevnih mišića i gustini mikrovilusa. Osim toga, konzumacija tartrazina je dovela do značajnih promena mikrobiote u crevima karaša. Količina nekih probiotičkih bakterija kao što su *Rhodococcus* i *Bacillus*, koji proizvode kratkolančane masne kiseline, je značajno smanjena, a broj nekih patogenih mikroorganizama (*Bdellovibrio* i *Shevanella*) je značajno povećan nakon konzumiranja tartrazina. Rezultati ove studije su pokazali da tartrazin čak i pri niskoj koncentraciji ima štetne efekte na karaše, što može predstavljati potencijalni rizik za ljudsko zdravlje.

Rezultati istraživanja Albasher i saradnika. (2020) su pokazali da konzumiranje tartrazina čak i unutar ADI opsega indukuje neurobihevioralne, hematološke i lokomotorne promene ponašanja kod novorođenih miševa [72].

Boje se često talože u rečnim sedimentima, što može dovesti do dugoročnog zagađenja. Uprkos tome što su načelno nerazgradive, sintetske azo boje se anaerobno razlažu u sedimentima, stvarajući toksične amine [46]. Ovi sedimenti na taj način postaju rezervoari toksina koji se polako otpuštaju u vodu tokom dužeg vremenskog perioda. Prisustvo sintetskih boja u vodenoj sredini je u sferi interesovanja mnogih istraživača još od sredine 20. veka. Prvi put su sintetske organske boje pronađene u uzorcima vodene sredine poput mulja i efluenta iz sedimenta uzorkovanog u blizini industrije proizvodnje tepiha 1978. godine [2]. Maguire (1992) je identifikovao 2-bromo-4,6-dinitroanilin, mutageni proizvod razlaganja Disperse Blue 79, u uzorcima sedimenta u opsegu koncentracija od 100 – 1900 mg/kg [73].

Carneiro i saradnici (2010) su otkrili prisustvo tri azo boje (Disperse Blue 373, Disperse Orange 37, Disperse Violet 93) ne samo u uzorcima rečne vode i sedimenta, već i u uzorcima vode za piće. Pojava boja u uzorcima bila je direktno povezana sa blizinom postrojenja tekstilne industrije i postrojenja za prečišćavanje pijaće vode koje nije bilo u stanju da u potpunosti ukloni azo boje [74].

Sintetske boje mogu biti teško razgradive i otporne na uobičajene metode obrade otpadnih voda što otežava efikasno uklanjanje zagađujućih supstanci iz otpadnih voda, i iziskuje pronalaženje novih, ekonomski i ekološki prihvatljivih materijala i metoda za njihov adekvatan tretman. Održivo upravljanje ovim zagađujućim supstancama zahteva strogu zakonsku regulativu, tehnološki napredne procese i odgovornost industrijskog sektora kako bi se smanjili negativni uticaji na vodene ekosisteme i očuvala prirodna ravnoteža.

2.6. Metode uklanjanja boja iz otpadnih voda

Prehrambena i tekstilna industrijska proizvodnja zahtevaju veliku potrošnju resursa kao što su voda, energija i pomoćni hemijski proizvodi. Otpadne vode iz proizvodnog procesa često sadrže visoke koncentracije boja, biorazgradivih ali i postojanih organskih zagađujućih supstanci, suspendovanih materija, surfaktanata, soli i hlorisanih jedinjenja. Osim toga, proizvodnja je često nekontinuirana, što dodatno povećava varijabilnost u generisanju otpadnih voda i prirodi kontaminacije, što čini tretman otpadnih voda izuzetno zahtevnim.

Nedovoljno ili nepravilno prečišćavanje otpadnih voda može imati štetne posledice po životnu sredinu i posledično štetan uticaj na vodene i kopnene životinje, te na kraju i na zdravlje ljudi [75]. S obzirom na stroge regulatorne zahteve i povećanu potrebu za očuvanjem voda, razvoj inovativnih procesa je neophodan kako bi se obezbedilo efikasno uklanjanje zagađujućih supstanci i recikliranje otpadnih voda, koje potom mogu biti vraćene nazad u proizvodni ciklus.

Primarni, najočigledniji parametar koji ukazuje na kvalitet vode, a istovremeno je i pokazatelj kontaminacije, je boja vode [76]. Prisustvo boja kao zagađujućih supstanci u otpadnoj vodi je očigledna i bez ikakve analize te vode, jer je veoma mala količina sintetskih boja u vodi (< 1 ppm) veoma vidljiva [77]. Eliminisanje sintetskih boja iz otpadnih voda predstavlja veliki izazov, kako u pogledu samog tretmana, tako i u pogledu operativnih troškova. Otežavajući faktor pri uklanjanju boja je kompleksnost njihove strukture, kao i činjenica da uglavnom nisu biorazgradive.

Za eliminaciju/razgradnju organskih zagađujućih supstanci iz otpadnih voda, uključujući i boje, primenjuju se različite metode (biološke, fizičko-hemijske i hemijske metode), samostalno ili

u kombinaciji dve ili više metoda, zavisno od prirode zagađujućih supstanci [78, 79, 80, 81, 82]. Iako su razvijene brojne metode, tretman obojenih otpadnih voda je problem koji još uvek nije na zadovoljavajući način rešen, jer ne postoji jedinstvena metoda koja bi bila primenljiva na različite tipove otpadnih voda usled velike raznolikosti i složenosti prirode supstanci za bojenje [83]. Osim toga, nedostaci većine korišćenih metoda su visoki operativni troškovi i troškovi održavanja, stvaranje toksičnog mulja, a neretko i komplikovana procedura samog tretmana [78, 84].

2.6.1. Biološki tretman otpadnih voda

Bioremediacione tehnike pomoću gljiva i mikroorganizama najčešće se primenjuju u svrhu biološkog tretmana otpadnih voda [85, 86]. Biološki procesi obično traju duže u poređenju sa hemijskim i fizičko-hemijskim procesima, jer je potrebno više vremena za postizanje potpune razgradnje zagađujućih supstanci [87]. Upotreba mikroorganizama za razgradnju sintetskih boja može biti ekonomski isplativa, ali nedostak je sporost procesa. Mikroorganizmi su osetljivi na promene u temperaturi, pH vrednosti i koncentraciji zagađujućih supstanci, što može uticati na efikasnost biološkog tretmana. Takođe, ograničenje primene bioloških tretmana otpadnih voda predstavlja inhibirajuće dejstvo pojedinih zagađujućih supstanci poput teških metala kao što su kadmijum, bakar, hrom, olovo, živa, nikel, i cink [52, 53, 88, 89]. Postrojenja za biološki tretman često zahtevaju velike površine odnosno bazene za izvođenje tretmana, dok sa druge strane, zbog kompleksne hemijske strukture i ksenobiotičke prirode, mnogi sintetski organski molekuli neće podleći procesu biodegradacije [90]. Azo boje pokazuju visok stepen rezistentnosti na ovu vrstu degradacije, što rezultira nedovoljnom efikasnošću bioloških metoda u prečišćavanju otpadnih voda koje potiču iz tekstilne industrije i drugih industrija koje koriste boje i pigmente. Obzirom na to da otpadne vode iz tekstilne industrije neizostavno sadrže i jone teških metala, a da biološki tretmani nisu pokazali veliku efikasnost u uklanjanju istih, to u mnogome ograničava primenu bioloških procesa u ovu svrhu.

2.6.2. Fizičko-hemijske metode

Najčešće korišćene fizičko-hemijske metode su:

- **Koagulacija - flokulacija** predstavlja efikasan proces u uklanjanju suspendovanih čestica iz otpadnih voda. Proces koagulacije i flokulacije su relativno jednostavni za primenu i mogu se integrisati u postojeće postrojenje za tretman otpadnih voda, ali zahtevaju često dodavanje koagulanata i flokulanata, kako bi se postigli optimalni rezultati. Ovo može povećati troškove tretmana i prouzokovati sekundarno zagađenje. Sam proces može generisati dodatni otpad u vidu taloga ili mulja koji zahteva dalju obradu i zbrinjavanje, pa samim tim su i troškovi procesa veći. Za neke vrste azo boja, koagulacija - flokulacija nije dovoljno efikasna za potpuno uklanjanje boja iz vode, pa je potrebno korišćenje dodatnih tretmana, poput adsorpcije ili oksidacije [80, 91, 92, 93].
- **Membranski procesi** omogućavaju efikasno uklanjanje boja i drugih zagađujućih supstanci, ali zahtevaju i visok pritisak, kao i periodičnu zamenu zasićenih membrana. Zamena membrana je skupa i zahtevna operacija zbog čega su ove metode ekonomski neadekvatne [94, 95, 96].
- **Adsorpcija** ima značajnu ulogu u industrijskom tretmanu otpadnih voda zbog visoke efikasnosti, i ekonomske prihvatljivosti [3, 79, 94, 97]. Adsorpcioni kapaciteti adsorbenasa variraju u zavisnosti od karakteristika njihove površine, stepena hemijske modifikacije i koncentracije adsorbata [98]. Neki od adsorbenasa u ovim tehnikama za prečišćavanje su: aktivni ugalj, treset, strugotina, leteći pepeo, silika gel, filosilikati i dr.

Aktivni ugalj se efikasno koristi u adsorpciji širokog spektra organskih i neorganskih zagađujućih supstanci, uključujući boje. Međutim, aktivni ugalj nije jeftin i zahteva regeneraciju nakon određenog perioda korišćenja [99]. Regeneracija zasićenog adsorbensa iziskuje dodatne troškove i najčešće rezultira smanjenjem adsorpcionog kapaciteta [100]. Da bi se prevazišla ova ograničenja, upotreba adsorbensa sa aktivnim ugljem dobijenim od različitih prirodnih materijala dobija sve više na značaju u prečišćavanju otpadnih voda u poslednjih nekoliko godina jer su ovi materijali u izobilju, jeftini i lokalno dostupni [101].

Treset je prirodno dostupan porozan materijal sa velikom specifičnom površinom, relativno je jeftin i ima visok kapacitet adsorpcije za razne zagađujuće supstance [102]. Zbog svoje ćelijske strukture, treset se smatra idealnim adsorbensom [103]. Glavne komponente treseta su lignin, celuloza i huminske kiseline, koje u svojoj strukturi sadrže polarne funkcionalne grupe što ih čini efikasnim agensima za prečišćavanje otpadnih voda [102]. Treset ima važnu ulogu u uklanjanju potencijalno štetnih fosfatnih jona iz industrijskih otpadnih voda i voda iz domaćinstva bogatih ovim jonima. Upotreba treseta kao adsorbensa predstavlja isplativu alternativu konvencionalnim metodama, jer se zasićeni tresetni adsorbens može koristiti u regeneraciji zemljišta ili kao zamena za fosfatna đubriva [104]. Prirodni treset ima nisku mehaničku čvrstoću, visok afinitet prema vodi, malu hemijsku stabilnost i sklonost ispiranju fulvinskih kiselina, što iziskuje odgovarajući hemijski pretretman radi daljeg korišćenja i u velikoj meri limitira njegovu primenu [103].

Kao i mnogi poljoprivredni i industrijski nusproizvodi, *strugotina* se može smatrati jeftinim adsorbensom jer je dostupna u velikim količinama i može se koristiti bez prethodne modifikacije [105]. Strugotina sadrži prirodne adsorbense poput lignina i celuloze. Prisustvo različitih funkcionalnih grupa kao što su hidroksilna, karboksilna i amidna grupa, omogućavaju primenu strugotine u adsorpciji boja, pesticida i teških metala iz otpadnih voda [106, 107]. Međutim, primena ovog materijala kao adsorbensa je ograničena njegovom malom specifičnom površinom. Osim toga, zbog svog kapaciteta katjonske izmene, strugotina i lignocelulozni materijal nisu efikasni za adsorpciju anjonskih jedinjenja [108, 109, 110].

Milioni tona *letećeg pepela* se proizvode širom sveta godišnje [111]. Leteći pepeo, praškasta čvrsta supstanca, je glavni industrijski nusproizvod sagorevanja čvrstih goriva. Sastoji se uglavnom od nesagorelog ugljenika, oksida metala (Si, Fe, Ca i Al) i drugih neorganskih supstanci [112]. Nesagoreli ugljenik je jeftin izvor aktivnog uglja koji igra važnu ulogu u kapacitetu adsorpcije letećeg pepela pri uklanjanju zagađujućih supstanci kao što su boje, fenoli, teški metali, ulja i naftni otpad iz otpadnih voda [111]. Ahmaruzzaman je pokazao da ugljeni pepeo ima veliki potencijal za upotrebu u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda. Međutim, ovaj potencijal je ograničen razlikama u hemijskom sastavu letećeg pepela dobijenog sagorevanjem uglja i velikim količinama koje bi mogle biti potrebne da bi bio efikasan [113].

Silika-gel je mezoporozan i nestrukturiran silicijum dioksid sa neprekidnom mrežom koloidnog silicijum - dioksida sačinjenog od finih zrna hidratisanog SiO₄. Materijali na bazi silicijum - dioksida su zbog velike specifične površine, dobre termičke i mehaničke stabilnosti i netoksične prirode našli primenu u tretmanu otpadnih voda kontaminiranih bojama, teškim metalima, pesticidima, fenolom i dr. [114, 115]. Konverzijom silanolnih grupa na površini ovih materijala u siloksanske grupe, slabo bazna hidrofobna mesta mogu adsorbovati širok spektar zagađujućih supstanci iz otpadnih voda u kiselim uslovima [116]. Neorganski adsorbensi, kakav je i silika gel, pokazuju manju stabilnost u alkalnom medijumu, pa je njihova upotreba ograničena na rastvore čija je pH vrednost ispod 8,0 [117, 118]. Zbog velike količine toplote koja se oslobađa u procesu adsorpcije, struktura silika gela se lako može oštetiti, što u velikoj meri limitira njegovu primenu [119].

Nemodifikovani *filosilikati*, kao što su smektit i kaolinit, su prirodni glineni minerali koji nalaze sve veću primenu u tretmanu otpadnih voda kao adsorbensi različitih organskih i neorganskih zagađujućih supstanci. Smektit, osim svoje slojevite strukture, poseduje

negativno površinsko naelektrisanje, što ga čini efikasnim za uklanjanje katjonskih jedinjenja, dok je kapacitet adsorpcije i selektivnost prirodnog smektita prema anjonskim jedinjenjima manje obećavajući [120]. Njihovom modifikacijom, uglavnom hemijskim tretmanom, dobijaju se adsorbensi sa poboljšanim adsorpcionim sposobnostima. Obzirom na nisku cenu, zastupljenost, netoksičnost, biokompatibilnost, i jednostavnost u procesima ciljane modifikacije, ovi materijali su među favorizovanim kada su u pitanju fizičko-hemijske metode uklanjanja boja iz otpadnih industrijskih voda [121].

Mana adsorpcionih metoda je problem odlaganja istrošenih adsorbenasa ili nemogućnost regeneracije, što zahteva dalja istraživanja i razvoj u svrhu osiguranja održive primene ovih materijala [122].

2.6.3. Hemijske metode

Hemijske metode su veoma efikasne u uklanjanju širokog spektra zagađujućih supstanci, poput teških metala, organskih zagađujućih supstanci, suspendovanih materija i različitih sintetskih boja [123]. Ovim metodama se zagađujuća toksična jedinjenja, koja uglavnom ne podležu biodegradaciji, degradiraju do manjih, manje toksičnih, ili biorazgradivih supstanci, do potpune mineralizaciju ili konverziju u neorganske molekule kao što su voda, ugljen-dioksid i azot [124]. Hemijske metode mogu se prilagoditi različitim tipovima otpadnih voda i promenljivim uslovima tretmana. Ove metode se mogu koristiti samostalno, ili kombinovati sa drugim tretmanima otpadnih voda za postizanje boljih rezultata [124]. Među najčešće korišćenim hemijskim metodama su:

- *oksidacija Fentonovim reagensom*. Oksidacija boje kombinacijom H_2O_2 i Fe (II) soli (Fentonov reagens) je brz proces koji se primenjuje za tretman otpadnih voda otpornih prema biodegradaciji, ali se tokom procesa generiše velika količina taloga ili mulja, povećavajući troškove tretmana. Kontinuirano i stehiometrijsko dodavanje Fe (II) i H_2O_2 takođe povećava troškove procesa [82, 125, 126].
- *oksidacija ozonom*. Ozon predstavlja jako oksidaciono sredstvo koje ne povećava zapreminu otpadne vode jer se primenjuje u gasovitom stanju, ali stvaranje potencijalno toksičnih proizvoda ozonovanja zahteva dodatno praćenje. Osim toga, oksidacioni procesi sa ozonom su skupi, što ograničava njihovu primenu [81, 126].
- *fotohemijska oksidacija*. Dejstvom ultraljubičastog zračenja na H_2O_2 nastaju hidroksilni radikali kojima se oksiduje molekul boje [127]. Mana ovog procesa je mogućnost dobijanja nus proizvoda kao što su neorganske kiseline i joni metala, potencijalno izluženi sa površine heterogenog katalizatora.
- *Primena elektrohemijske degradacije* je ekonomski neprihvatljiv tretman, iako nema upotrebe hemikalija i ne dolazi do nastajanja mulja [128].

2.6.3.1. Napredni oksidacioni procesi

Molekuli boja sadrže složene aromatične strukture, i upravo iz tog razloga njihova degradacija primenom fizičko-hemijskih i bioloških metoda nije dovoljno efikasna [129]. Većina sintetskih boja sadrži funkcionalne grupe kao što su karboksilne, amino i azo grupe, koje se ne mogu lako tretirati metodama kao što su adsorpcija, koagulacija i ultrafiltracija koje menjaju fazu organskih zagađujućih supstanci ali ih ne pretvaraju u benigna jedinjenja [129, 130]. Usled nedostataka ovih metoda, razvijene su metode koje se nazivaju naprednim oksidacionim procesima (*eng. Advanced Oxidation Processes – AOP*) [131]. AOP predstavlja skup naprednih tehnologija za tretman otpadnih voda koje se koriste za razgradnju organskih zagađujućih supstanci kao što su sintetske boje, farmaceutski nusproizvodi, insekticidi, herbicidi, fenoli, plastifikatori i drugi [132].

U literaturi su veoma zastupljena istraživanja koja se odnose na napredne oksidacione procese za prečišćavanje otpadnih industrijskih voda [133, 134]. U tekstilnoj i prehrambenoj industriji, napredni oksidacioni procesi se ističu kao izuzetno važna metoda, koja pruža niz prednosti u poređenju sa drugim metodama. Proces oksidacije je zasnovan na oslobađanju reaktivnih vrsta kiseonika (ROS), tj. slobodnih radikala, među kojima su hidroksil radikali (OH^\bullet) najzastupljeniji. Hidroksilni radikali imaju sposobnost oksidacije, mineralizacije organskih zagađujućih jedinjenja, kao i uklanjanja određenih neorganskih zagađujućih supstanci pri niskim do srednjim temperaturama i na atmosferskom pritisku [126, 135]. Glavna prednost naprednih oksidacionih procesa u odnosu na uobičajeno korišćene metode je visoka efikasnost oksidacije čime se postiže mineralizacija organskih zagađujućih jedinjenja do CO_2 i H_2O , i na taj način se ujedno izbegava generisanje sekundarnog zagađenja [135]. AOP se često koriste za tretman voda koje sadrže sintetske azo boje [129]. Prednost naprednih oksidacionih procesa leži u njihovoj sposobnosti da se nose sa izazovom uklanjanja boje, primarne zagađujuće supstance u ovom kontekstu, na održiv i ekonomski isplativ način.

Napredni oksidacioni procesi nude značajne prednosti u odnosu na uobičajeno korišćene metode:

- pokazuju visoku efikasnost degradacije boja i drugih organskih zagađujućih supstanci iz otpadnih voda, često nadmašujući druge tehnike u brzini i u stepenu uklanjanja;
- često generišu manju količinu nus proizvoda, čime se smanjuje potreba za dodatnim postupcima tretmana otpada;
- zahtevaju manje dodatnih hemijskih reagenasa, što doprinosi smanjenju troškova i potencijalnog stvaranja sekundarnih zagađujućih supstanci i
- primenljivi su na širok spektar boja i organskih zagađujućih supstanci, čineći AOP svestranim i pouzdanim rešenjem.

Neprekidno se istražuju novi načini optimizacije naprednih oksidacionih procesa, što dovodi do unapređenja performansi i smanjenje troškova. Pored naprednih oksidacionih procesa zasnovanih na upotrebi aktivnih vrsta kao što su hidroksilni radikali, u poslednjih nekoliko godina fokus istraživača je na oksidacionim procesima baziranim na upotrebi sulfatnih anjon radikala ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) kao aktivnih vrsta (*eng. Sulphate Radical Based Advanced Oxidation Processes – SR-AOP*) [135, 136, 137].

Prednosti SR-AOP u odnosu na AOP su:

- sulfatni radikali imaju duži period poluživota ($30 \mu\text{s} - 40 \mu\text{s}$) u odnosu na hidroksil radikale (20 ns) [136, 138];
- selektivnost sulfatnih anjon radikala koji su jaki elektrofilni prema nezasićenim vezama i aromatičnim jedinjenjima je veća u odnosu na hidroksil radikale, koji reaguju neselektivno kroz niz reakcija uključujući elektron transfer, elektrofilnu/radikalnu adiciju i apstrakciju vodonika [139];
- oksidacioni potencijal sulfatnih anjon radikala ($2,5 - 3,1 \text{ V}$) je veći u odnosu na hidroksilne radikale ($1,8 - 2,7 \text{ V}$) u oksidativnim procesima degradacije [140, 141];
- opseg pH vrednosti u kojima se odigrava oksidativna degradacija zagađujućih supstanci je veći za sulfatne anjon radikale (pH od 2 do 8) [6] i
- sulfatni anjon radikal je jak elektrofilni reagens, tj. pokazuje veću selektivnost prema organskim zagađujućim supstancama koje u svojoj strukturi imaju neku od elektron donorskih grupa poput $-\text{NH}_2$ i $-\text{OH}$ u odnosu na hidroksil radikal, zbog čega je veoma efikasan u tretmanu voda koje sadrže sintetske boje sa funkcionalnim grupama bogatim elektronima [142].

Kao izvor sulfatnih anjon radikala obično se koriste oksidaciona sredstva koja sadrže persulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PDS) i peroksimonosulfat (HSO_5^- , PMS) [6]. PMS je najčešći reagens za proizvodnju sulfatnih anjon radikala, zbog njegove visoke reaktivnosti koja potiče od strukturne asimetrije ovog molekula [143, 144, 145]. PMS i PDS su jaka oksidaciona sredstva sa sposobnošću generisanja hidroksilnih i sulfatnih anjon radikala. PDS sadrži simetričnu strukturu

($\text{O}_3\text{S-O-O-SO}_3^-$), dok PMS sadrži asimetričnu HO-O-SO_3^- strukturu. Iz tog razloga, PMS je reaktivniji (zbog raskidanja peroksidne $-\text{O-O}-$ veze) i podložniji nukleofilnom napadu, što ga čini lakšim za aktiviranje u odnosu na PDS [146].

2.6.3.2. Napredni oksidacioni procesi sa oksonom

Kalijum peroksimonosulfat (okson) se koristi kao ekološki prihvatljiv izvor PMS čijom aktivacijom nastaju sulfatni anjon radikali [147]. Aktivacija PMS u vodi može se dogoditi spontano, posebno u blago baznim uslovima, ali je proces izuzetno spor. Literaturni podaci pokazuju da pri samoaktivaciji oksona u vodi, nastaje ili singletni kiseonik ($^1\text{O}_2$), ili $\text{SO}_4^{\cdot-}$, OH^\cdot i $\text{O}_2^{\cdot-}$ radikali [148, 149, 150].

Za postizanje visoke reaktivnosti sulfatnih radikala, neophodna je aktivacija PMS, a to se može postići na različite načine:

- aktivacija korišćenjem UV zračenja (često u kombinaciji sa fotokatalizatorima) [151];
- aktivacija termičkim tretmanom [152];
- ultrazvučna aktivacija [153] i
- aktivacija jonima prelaznih metala (homogena i heterogena aktivacija) [5, 6, 154].

Aktivacija PMS jonima prelaznih metala smatra se jednostavnijom i ekonomičnijom u odnosu na ostale načine, jer ne zahteva upotrebu reaktora ni utrošak energije [150]. Prema literaturnim podacima, u SR-AOP sistemima je ispitivana efikasnost različitih prelaznih metala (Co, Fe, Cu, Ce, Mn i Ni) u procesu aktivacije sulfatnih radikala [141, 155, 156, 157]. Efikasnost aktivacije je usko povezana sa redoks potencijalom prelaznog metala. Standardni redoks potencijal kobalta (1,92 V), ima značajno veću vrednost u poređenju sa redoks potencijalima ostalih navedenih metala ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $E_0 = 0,771$ V, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $E_0 = 0,159$ V, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $E_0 = 1,72$ V, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $E_0 = 1,50$ V, $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$, $E_0 = 1,59$ V) što objašnjava zašto se među katjonima prelaznih metala koji su ispitivani za aktivaciju PMS Co^{2+} pokazao kao najefikasniji [5, 154]. Istraživanja su pokazala da sistem $\text{Co}^{2+}/\text{PMS}$ ima veću efikasnost od klasične Fentonove reakcije pri neutralnim pH vrednostima, i to uz upotrebu manje količine katalizatora i oksidacionog agensa [134]. Iako mehanizam reakcije aktiviranja PMS jonima prelaznih metala, pri čemu nastaju radikalske vrste, ima sličnosti sa Fentonovom reakcijom, kompleksnost procesa zahteva dalja istraživanja radi potpunog razumevanja.

Homogena aktivacija PMS jonima kobalta je efikasna čak i u prisustvu niskih koncentracija Co^{2+} jona u rastvoru, ali kontinuirano ispuštanje jona kobalta u otpadne vode predstavlja problem za životnu sredinu [150]. Kompromisno rešenje ovog problema je primena heterogenih katalizatora na bazi kobalta umesto rastvornih soli kobalta za katalitičku aktivaciju PMS [141]. Najvažnije prednosti ovog tipa aktivacije su:

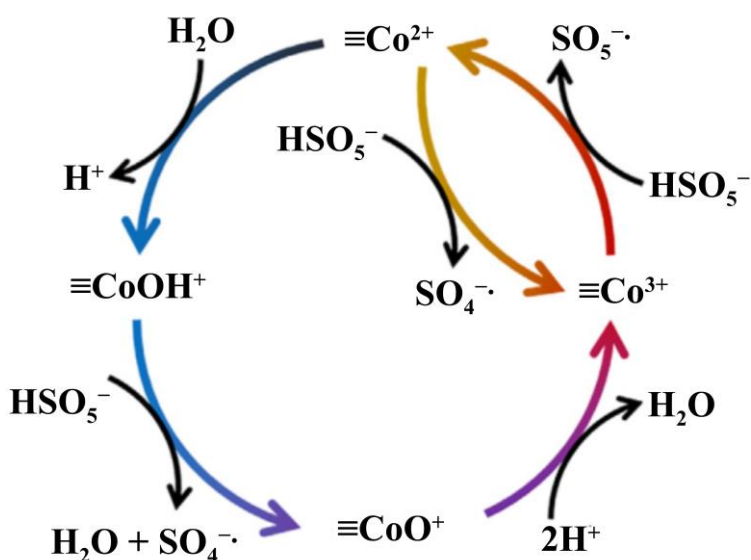
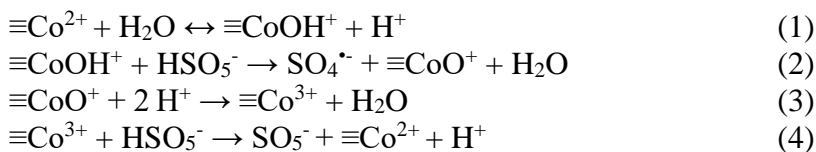
- lakoća odvajanja istrošenog katalizatora od reakcionog medijuma;
- mogućnost ponovne upotrebe katalizatora;
- mogućnost rada u različitim operativnim uslovima i širem opsegu pH vrednosti;
- ograničavanje sekundarne kontaminacije sprečavanjem nekontrolisanog oslobađanja katalizatora u životnu sredinu i
- (moguća) efikasnost bez dodatnog utroška energije.

Iako je katalitičko razlaganje PMS korišćenjem kobalta prvi put potvrđeno još 1958. godine značajnija istraživanja uz upotrebu različitih strategija za poboljšanje kinetike procesa aktivacije i proučavanje mehanizama reakcije su sprovedena tek u poslednjoj deceniji [132]. U prvobitnim istraživanjima, Anipsitakis je sa svojim saradnicima (2005) ispitivao okside kobalta CoO i Co_3O_4 kao heterogene katalizatore [159]. Ispitivanja su pokazala da je Co_3O_4 stabilniji od CoO koji u kiseloj sredini izlužuje veću količinu Co^{2+} jona i odličan je aktivator oksona [159]. Dva komercijalno dostupna oksida kobalta, CoO i Co_3O_4 ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) su testirana u procesu aktivacije PMS i posledične oksidacije 2,4-dihlorofenola (2,4-DCP) dejstvom sulfatnih anjon radikala. Oba

sistema, CoO/PMS i Co₃O₄/PMS, testirana su pri kiselom i neutralnom pH i upoređena sa homogenim sistemom Co(NO₃)₂/PMS. Aktivnost ovih sistema je procenjena na osnovu indukovane transformacije 2,4-DCP kao i izluživanja kobalta u rastvor tokom 2 sata reakcije. Uočeno je da heterogena aktivacija PMS dominantno potiče od Co₃O₄, pri čemu je doprinos heterogene reakcije veći pri neutralnom pH. U ovoj studiji je takođe ustanovljeno da CoO pri kiselom pH dovodi do značajnog izluživanja Co²⁺ jona, a obzirom na to da je sistem CoO/PMS dominantno homogen, pretpostavlja se da kobalt izlužen iz Co₃O₄ potiče od CoO komponente.

Slične rezultate dobio je i Zhang (2017) koji je sa svojim saradnicima ispitivao efikasnost tri komercijalno dostupna oksida kobalta (Co₂O₃, Co₃O₄ i CoO) u procesu aktivacije PMS pri degradaciji metilensko plavog, u neutralnoj i kiseljoj sredini [160]. Kako bi se utvrdio doprinos homogene reakcije u odnosu na heterogenu, korišćen je i kontrolni reakcioni sistem CoSO₄/PMS. Osim toga ispitana je efikasnost sulfatnih anjon radikala u poređenju sa hidroksilnim. Na osnovu dobijenih rezultata koncentracije jona kobalta izluženih u reakcioni rastvor, u neutralnoj i kiseljoj sredini, i prinosa uklanjanja boje u svim ispitivanim sistemima (Co₂O₃/PMS, Co₃O₄/PMS, CoO/PMS i CoSO₄/PMS) zaključeno je da Co₂O₃ i Co₃O₄ heterogeno aktiviraju PMS prilikom razgradnje metilensko plavog u kiseljoj i u neutralnoj sredini. U ovim istraživanjima je takođe pokazano da je najveća katalitička aktivnost CoO uzrokovana velikom brzinom ispiranja kobalt jona, posebno pri kiselom pH, i da je efikasnost degradacije metilensko plavog rezultat homogene reakcije. Osim toga, Zhang i saradnici (2017) su ustanovili da je doprinos hidroksilnih radikala značajno manji u odnosu na sulfatne radikale u sistemima Co₂O₃/PMS i Co₃O₄/PMS [160].

Oslanjajući se na interpretirane rezultate ovog istraživanja, a uz sistematizaciju različitih katalizatora na bazi kobalta kao aktivatora PMS, pretpostavljeni mehanizam aktivacije PMS Zhao i saradnika (2023) sastoji se u sledećim hemijskim reakcijama (1 - 4) [154], kao i na shemi predstavljenoj slikom 4 (gde simbol ≡ predstavlja nosač):



Slika 4. Shema pretpostavljenog mehanizma aktivacije PMS

2.7. Kobaltni katalizatori na nosaču

Upotreba nosača prilikom sinteze katalizatora dovodi do značajnog smanjenja izluživanja aktivne vrste, povećanja katalitičke aktivnosti i stabilnosti. Ova nova svojsva sintetisanog katalizatora su posledica interakcije kobaltnih vrsta sa nosačem [161]. Kobaltni katalizatori na nosaču mogu se sintetisati impregnacijom [162, 163], sol-gel postupkom [164], hidrotermalnim tretmanom [165], metodom koprecipitacije [166], itd. Među nabrojanim postupcima, impregnacija se izdvojila kao najčešće primenjivana zbog jednostavnosti postupka. Takođe, odabir prekursora kobalta je od značaja tokom postupka sinteze katalizatora na nosaču, jer utiče na stabilnost i efikasnost katalizatora. Kao prekursori kobalta ispitivani su CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ i CoSO_4 [167]. Najbolja stabilnost katalizatora kao i disperzija faza kobalta postignuta je kada se kao prekursor koristio $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Kao nosači katalizatora do sada su ispitivani metalni oksidi, molekulska sita, prirodni materijali poput glina i ugljenični materijali.

Metalni oksidi kao što su TiO_2 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , MnO_2 i ZnO često su ispitivani kao nosači katalizatora. Katalitička aktivnost i stabilnost kobaltnih katalizatora sa oksidom kao nosačem zavisi od kiselo-baznih svojstava primenjenog oksida i veća je kod katalizatora kod kojih je kobalt (Luisova kiselina) dispergovan na nosaču sa baznim centrima [161, 168, 169]. Pored uticaja kiselo-baznih svojstava nosača, interakcije jona kobalta sa metalima iz nosača (na primer Co-Si i Co-Ti), doprinose većoj stabilnosti katalitički aktivnih vrsta [168, 169, 170].

Molekulska sita su materijali različitog hemijskog sastava, uske raspodele veličine pora, koji služe za izdvajanje molekula iste vrste iz smeše različitih molekula. Zeoliti su najčešće korišćena molekulska sita koja se sastoje od trodimenzionalne mreže tetraedara metal-kiseonik (najčešće Si-O i Al-O). Karakteriše ih selektivnost (definisani oblik i veličina pora), kiselost površine, sposobnost izmene katjona i hidrotermalna stabilnost [171]. Komercijalno su dostupne različite vrste zeolita i utvrđeno je da od odnosa Si/Al u zeolitu zavisi koja faza kobalta će se formirati na katalizatoru prilikom sinteze [172, 173]. Shukla i saradnici (2010) su ispitali tri vrste zeolita (A, X i ZSM-5) kao nosače za sintezu kobaltnih katalizatora i oni su korišćeni u oksidativnoj degradaciji fenola u prisustvu PMS [172]. Za uvođenje aktivne vrste korišćena je metoda katjonske izmene. Uočeno je da zeolit A i X (manji odnos Si/Al) gube kristaliničnost nakon uvođenja jona kobalta zbog čega dolazi do značajnog izluživanja katalitički aktivne vrste sa površine katalizatora koja dovodi do degradacije fenola u homogenoj reakciji. Sa druge strane, ZSM-5 (veći odnos Si/Al) je zadržao kristaliničnost i pokazao dobru efikasnost u heterogenoj degradaciji fenola [172].

Mezoporozni silicijum-dioksid (SBA-15 i MCM-41) su takođe uspešno korišćeni kao nosači kobaltnih vrsta [171, 174]. Ovi materijali imaju visoko uređenu poroznost, uzak opseg raspodele pora (2 – 50 nm) i veliku specifičnu površinu. Navedena svojstva imaju pozitivan uticaj na disperziju katalitički aktivne komponente, što za posledicu ima poboljšanje aktivnosti i stabilnosti sintetisanih katalizatora prilikom degradacije zagađujućih supstanci [170]. Impregnacija i jonska izmena se najčešće koriste za nanošenje kobalta na ovu vrstu nosača. Takođe, stabilnost katalizatora kod kojih se kao nosač koristi SBA-15 značajno se poboljšava kada se na nosač prvo nanese MgO čija bazna svojstva doprinose boljoj disperziji kobaltne faze [170].

Svojstva *ugljeničnih materijala* kao što su poroznost, provodljivost, hemijska stabilnost, niska toksičnost, kao i mogućnost da se dobiju iz različitih prekursora (uključujući i biootpad) čine ove materijale pogodnim nosačima prilikom sinteze katalizatora koji kao aktivnu vrstu imaju prelazne metale [133]. Navedena svojstva ugljeničnih materijala utiču na dobru dispergovanost i fiksiranje kobaltne faze, čime se sprečava aglomeracija kobaltnih čestica tokom katalitičkog procesa, što dalje vodi do visoke katalitičke aktivnosti i sprečavanja izluživanja katalitički aktivne vrste. Pored toga, prisustvo ugljeničnog materijala doprinosi transferu elektrona tokom katalitičkog procesa, ubrzava redoks ciklus i na taj način povećava efikasnost katalizatora [154]. Aktuelna istraživanja materijala koji imaju funkciju nosača prilikom sinteze katalizatora za AOP u fokus stavljaju porozne ugljenične materijale [175, 176], ugljenične nanotube [13], nanovlakna [177, 178], materijale na bazi grafena [14, 179, 180], ugljenične aerogelove [181] i biougljeve [182].

Grafen je ugljenični materijal dvodimenzionalne strukture, velike specifične površine, velike provodljivosti i mehaničke stabilnosti [171]. Kobaltni katalizatori kod kojih su kao nosači korišćeni grafen, grafen-oksidi ili redukovani grafen-oksidi, pokazali su značajno poboljšanje katalitičkih svojstava prilikom aktivacije PMS u odnosu na katalizatore bez primenjenog nosača [154]. Shen i saradnici (2022) su pokazali da kompozitni katalizatori sastavljeni od Co_3O_4 na redukovanom grafen-oksidu pokazuju bolju katalitičku aktivnost za razgradnju ibuprofena u poređenju sa Co_3O_4 [180]. U ovom sistemu, redukovani grafen-oksidi je doprineo većem broju aktivnih mesta za katalizator Co_3O_4 , što je značajno poboljšalo katalitičku aktivnost. Osim toga, redukovani grafen-oksidi se pokazao kao efikasan za transfer elektrona tokom konverzije valentnog stanja Co^{2+} u Co^{3+} , što predstavlja ključni korak u mehanizmu aktivacije PMS. Sinergističko katalitičko dejstvo Co_3O_4 i grafena ima važnu ulogu u procesu aktivacije PMS [143]. Wang je sa saradnicima (2015) dobio slične rezultate pri ispitivanju značaja sinergijskog efekta kobalta i grafena [183]. U ovom istraživanju, sintetisan je kompozit Co_3O_4 /grafen-oksidi, pri čemu je površina grafen-oksida bila u velikoj meri pokrivena kompleksima Co-OH. Utvrđeno je da je formiranje Co-OH kompleksa bio ključan korak u stvaranju slobodnih radikala tokom višefazne aktivacije PMS. Osim toga, uočeno je da je prilikom interakcije Co_3O_4 i grafena došlo do formiranja hibridnih orbitala između Co 4d orbitala i 2p orbitala C atoma iz grafena, što je dovelo do bolje elektronske provodljivosti sistema, a samim tim i pozitivnog uticaja na prenos elektrona i proizvodnju $\text{SO}_4^{\cdot-}$ iz PMS, odnosno do povećanja katalitičke aktivnosti [183].

Ugljenične nanotube (eng. *Carbon Nanotube* - CNT) su multifunkcionalni jednodimenzionalni nanomaterijali koji su efikasni u transferu elektrona PMS u procesu generisanja ROS [184]. Ovi materijali poseduju izuzetna mehanička, hemijska, elektronska i optička svojstva koja ih čine odličnim kandidatima za primenu u katalitičkim reakcijama [185]. Kompoziti na bazi kobalta na ugljeničnim nanotubama pokazuju odličnu katalitičku aktivnost. Nedostatak korišćenja ovog nosača je što je kobalt uglavnom smešten na spoljašnjoj strani ugljeničnih nanotuba. Iako se na taj način postiže bolji efekat degradacije određene zagađujuće supstance, istovremeno se joni kobalta lako ispiraju u reakcionom rastvoru, uzrokujući sekundarno zagađenje i slabiju stabilnost katalizatora [186]. Liu i saradnici (2020) su predložili rešenje ovog problema tako što su sintetisali nanokompozite Co_3O_4 /CNT, gde su nanočestice Co_3O_4 distribuirali u unutrašnju šupljinu CNT i na taj način dobili stabilni katalizator koji je korišćen za degradaciju norfloksacina koristeći peroksinitrit kao izvor ROS [187].

Komponente katalizatora koje sadrže heteroatome takođe mogu da ostvare sinergijske efekte i doprinesu poboljšanju katalitičke aktivnosti, jer se uvođenjem heteroatoma kao što su N, S, B, i P, povećava hidrofilitet površine, poboljšava transfer elektrona i stvara veći broj katalitički aktivnih centara [188]. Jiang i saradnici (2020) su sintetisali inkapsulirani Co_3O_4 u ugljeničnim nanotubama dopiranim azotom, koje su pokazale odličnu katalitičku aktivnost pri aktivaciji persulfata [189]. Kombinacija kobalta sa ugljeničnim nanotubama dopiranim azotom pokazala je snažan sinergistički efekat, koji uglavnom potiče od Co-N mesta na heterogenoj površini. Ovako sintetisan katalizator je u potpunosti degradirao ciljane zagađujuće supstance za kratko vreme (30 minuta), a katalitička aktivnost je značajno veća nego kada se reakcija odigrava samo u prisustvu Co_3O_4 ili CNT. Kang i saradnici (2019) su sintetisali ugljenične nanotube dopirane azotom (NCNT) u obliku mahune sa inkapsuliranim nanočesticama Ni i Co, pri čemu je dobijen nanokompozit NiCo/NCNT, koji je imao mnogo veću katalitičku aktivnost u odnosu na NiCo/CNT. Velika katalitička aktivnost NiCo/NCNT u aktivaciji PMS za degradaciju ibuprofena može se pripisati sinergističkom efektu inkapsuliranih nanočestica Ni i Co sa ugljeničnom strukturom dopiranom azotom. Ovakvi sistemi karakterišu se i velikom stabilnošću, koja se ogleda u smanjenom izluživanju jona metala u reakcionom rastvoru [188].

Biougljevi (BC) su ugljenični materijali dobijeni pirolizom biomase bogate ugljenikom, a koji su u velikoj upotrebi kao adsorbensi i nosači katalizatora za različite primene. U literaturi su prisutne brojne studije o biougljevima kao nosačima katalizatora, posebno za katalizatore na bazi prelaznih metala. Tian i saradnici (2020) su sintetisali kompozitni katalizator koji se sastoji od Co_3O_4 nanočestica na biouglju iz kukuruzne slame, a koristili su ga za aktivaciju PMS u procesu

degradacije sulfametazina (SMT). Sintetisani katalizator Co_3O_4 /biouglj je pokazao unapređena katalitička svojstva zahvaljujući dobroj dispergovanosti nanočestica Co_3O_4 na nosaču, kao i olakšanom transferu elektrona između Co_3O_4 i PMS/SMT molekula [182]. Delgado i saradnici (2020) su sintetisali dva različita katalizatora na bazi kobalta i biougla [190]. Dobijeni rezultati su pokazali da su katalizatori sintetisani u alkalnim uslovima bili izuzetno stabilni, čak i pri višestrukoj upotrebi. Površinske kiseonične funkcionalne grupe koje su nastale alkalnim tretmanom doprinele su povećanju broja aktivnih mesta za vezivanje kobalta i u velikoj meri smanjile brzinu izlučivanja metala iz katalizatora. Iako se za dobijanje ovih katalizatora kao izvor ugljenika koristi biootpad iz prirodnih izvora u raznim industrijama, mana ovih materijala je to što njihovo dobijanje zahteva složene procedure ili skupe reagense.

Prirodni materijali, poput glinenih minerala smektitne grupe, se zbog svojih jedinstvenih svojstava kao što su niska cena, laka dostupnost, netoksičnost, slojevita struktura, sposobnost katjonske izmene (CEC), velika specifična površina, kao i mogućnost relativno lake modifikacije, često koriste prilikom sinteze nanokompozitnih materijala koji se koriste kao adsorbensi i katalizatori [20, 191, 192]. Smektitni modifikovani različitim metodama su uspešno korišćeni kao nosači katalizatora koji se koriste za aktivaciju PMS [193, 194, 195]. Marković i saradnici (2019) su razvili katalizatore za degradaciju prehrambene boje tartrazina u kojima je kao nosač korišćen aluminijum-pilareni smektit, pri čemu je aktivna vrsta (kobalt) naneta metodom kapilarne impregnacije [195, 196]. Istraživanja su pokazala da su ovi katalizatori aktivniji u ispitivanoj reakciji od komercijalno dostupnog Co_3O_4 , kao i da aktivnost katalizatora zavisi od koncentracije aktivne vrste koja je naneta na nosač [195]. Kisela aktivacija je metoda modifikacije kojom se dobijaju smektitni značajno veće specifične površine u odnosu na polazni smektit, što je značajno za njegovu primenu kao nosača katalizatora. Katalizatori sa kiselo modifikovanim smektitom kao nosačem su pokazali da kiselost nosača i stepen razvijenosti površine nosača utiču na formiranje kobaltnih čestica značajno manjih dimenzija i bolje disperznosti u poređenju sa onim dobijenim na nemodifikovanim smektitu. Ovaj tip katalizatora uspešno je korišćen u procesu oksidativne degradacije zagađujućih supstanci koje sadrže azot bilo u obliku azo grupe (Acid Orange 10) ili u obliku heterociklične strukture (Nicotine) [197].

2.8. Kapilarna impregnacija

Nanošenje prekursora aktivne komponente, odnosno jona kobalta na nosač najčešće se postiže metodom impregnacije [198, 199]. Impregnacija je metod kod koga se rastvor određene zapremine sa prekursorom aktivne faze dovodi u kontakt s čvrstom fazom (nosačem), a potom suši kako bi se uklonio rastvarač. Postoje dva osnovna načina impregnacije, zavisno od zapremine rastvora – mokra impregnacija i kapilarna impregnacija [198, 199]. Postupak mokre impregnacije podrazumeva tretiranje nosača rastvorom zapremine veće od ukupne zapremine pora nosača, a difuzija je mehanizam koji kontroliše proces [199]. Joni koji nisu interagovali sa površinskim grupama nosača se odvajaju filtriranjem ili centrifugiranjem, dok se višak rastvarača uklanja sušenjem. Zapremina rastvora određene koncentracije metala koji se koristi u postupku kapilarne impregnacije jednaka je ili manja od ukupne zapremine pora nosača. Rastvor ulazi u pore nosača kapilarnim silama. Nakon toga se katalizator suši i žari. Eliminacijom isparljivih komponenti iz rastvora metal se inkorporira u strukturu nosača katalizatora. Faktori koji utiču na uspešnost impregnacije su temperatura i koncentracija prekursora.

Prednosti metode impregnacije u odnosu na druge metode koje se koriste za uvođenje katalitički aktivne vrste (sol-gel postupka, hidrotermalnog tretmana i koprecipitacije) su brzina, ekonomičnost, mogućnost kontrolisanja uslova u cilju dobijanja materijala određenih svojstava kao i jednostavno formiranje aktivnih centara na površini katalizatora. Nizak proizvod rastvorljivosti soli metala koje se koriste tokom impregnacije predstavlja nedostatak metode. Način da se prevaziđe ovo ograničenje je ponavljanje postupka impregnacije korišćenjem razblaženih rastvora [199].

2.9. Gline i glineni minerali

„Nauka o glini“ tj. proučavanje gline u naučnom smislu, postala je zasebna disciplina relativno skoro, od sredine 30-tih godina dvadesetog veka. Termin „gline“ se često koristi u različitim kontekstima kao što su „mikroporozna čvrsta materija“ ili „slojeviti materijal“ [200].

Gline su veoma rasprostranjene sedimentne stene koje predstavljaju smešu glinenih i neglidenih minerala (primesa) i formiraju se tokom dugotrajnih geoloških procesa. Postale su važan materijal 21. veka zbog svoje obilnosti, pristupačne cene i ekološke prihvatljivosti [201]. Danas su gline od suštinskog značaja za moderan život, prisutne u mnogim proizvodima kao što su keramika, plastika, boje, papir, guma i kozmetika (slika 5) [202].



Slika 5. Prikaz zastupljenosti i primena glina [202]

Glina je prirodni materijal sačinjen uglavnom od mikro-kristalnih čestica male grupe minerala koji se nazivaju glineni minerali [200]. Prema definiciji Udruženih odbora za nomenklaturu (*eng. Joint Nomenclature Committees*) Međunarodnog udruženja za proučavanje glina (*eng. International Association for the Study of Clays*), glineni minerali mogu biti prirodni ili sintetski, filosilikati ili nefilosilikati. Termin „glineni mineral“ se odnosi na filosilikatne minerale i minerale koji glini daju svojstvo plastičnosti pri određenom sadržaju vode dok pri sušenju ili pečenju očvršćavaju [203].

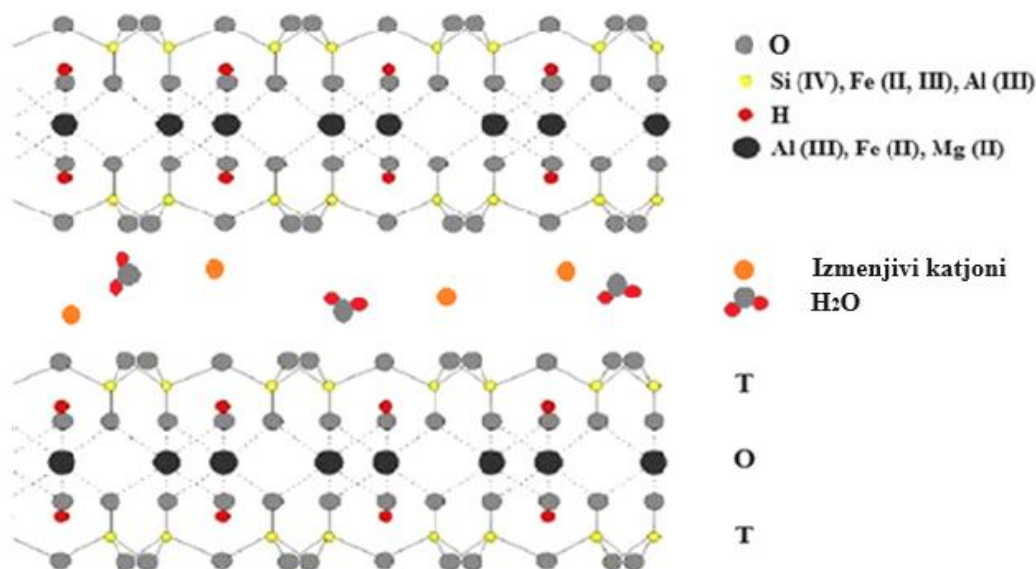
2.9.1. Bentonit

U prirodnom okruženju ne možemo pronaći čiste glinene minerale; umesto toga, prirodne sirovine sadrže različite glinene minerale, kao i prateće minerale i organske supstance kao primese [203]. Jedan od najčešće upotrebljivanih glinenih sirovina jeste bentonit. Kao jeftin neorganski materijal, bentonit se koristi u industrijskim i naučnim oblastima. U naučnom domenu, bentonit je posebno značajan u zaštiti životne sredine, gde se uglavnom primenjuje kao nosač katalizatora, sredstvo za obezbojavanje i kao adsorbens. U industrijskim poljima primene u širokoj je upotrebi kao vezivo pri proizvodnji kalupa za livenje, za sprečavanje ubrušavanja naftnih bušotina i podmazivanje alata, a osim toga u velikoj meri se koristi pri izradi keramike i u industriji papira [201, 204]. Bentonit je rasprostranjen širom sveta i može se naći u mnogim zemljama, a neka od najvećih nalazišta bentonita nalaze se u Sjedinjenim Državama, Kini, Rusiji, Indiji i Grčkoj [205]. Ostale zemlje sa značajnim nalazištima bentonita jesu Brazil, Turska, Nemačka, Italija, Meksiko i Japan. Rasprostranjenost bentonita je često povezana sa vulkanskom aktivnošću i geološkom istorijom regiona. Uglavnom se nalazi u naslagama koje su formirane od vulkanskog pepela i drugih vulkanskih materijala, koji su tokom vremena podvrgnuti klimatskim uticajima i promenama. Sastav i svojstva bentonita mogu se razlikovati u zavisnosti od specifičnog ležišta i geoloških procesa koji su učestvovali u njegovom formiranju [206].

Bentonit je prvo dobio ime Tejlorit, po William Taylor, koji je proučavao ležišta gline u Sjedinjenim Državama. Upotreba naziva Tejlorit je prestala kada je ova grupa minerala podeljena u posebne grupe [207]. 1898. godine, američki istraživač Knight je koristio naziv bentonit koji se odnosio na ovu specifičnu vrstu gline čije je prvo otkriveno nalazište bilo u blizini Fort Bentona (*eng. Fort Benton*) u američkoj saveznoj državi Montana [208]. Bentonitna glina pripada grupi alumo-filosilikata, a dominantno se sastoji od glinenog minerala smektita sa velikom sposobnošću povećanja prvobitne zapremine (do čak 15 puta) usled procesa bubrenja [215]. Smektiti su hidratizirani glineni minerali sa promenljivim količinama gvožđa, magnezijuma, alkalnih metala, zemnoalkalnih i drugih katjona [210, 211]. Najznačajnije nalazište bentonita u Srbiji je rudnik mrkog uglja Bogovina, koji se nalazi u Zaječarskom okrugu.

2.9.2. Struktura smektita

Smektiti su glineni minerali koji pripadaju grupi hidratiziranih filosilikata 2:1 tipa [200]. Osnovna strukturalna jedinica smektita sastoji se od dva tetraedarska (T) sloja, između kojih se nalazi oktaedarski (O) sloj, formirajući takozvanu „sendvič“ strukturu poznatu kao TOT struktura (slika 6).

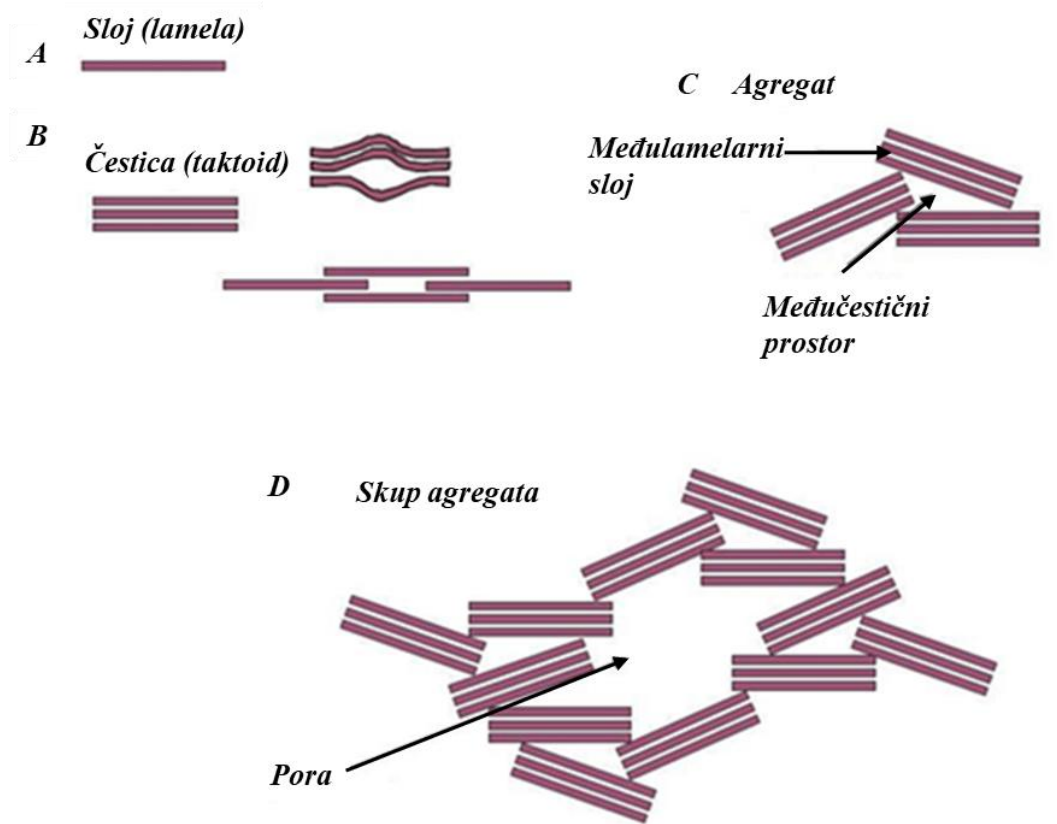


Slika 6. Šematski prikaz strukture smektita poznata kao TOT struktura

Tetraedarski sloj čine strukture u kojima je jedan atom silicijuma koordinisan sa četiri atoma kiseonika smeštenih u rogljevima tetraedra, a koje su dalje povezane preko tri zajednička atoma kiseonika u beskonačnu mrežu heksagonalnog tipa. Oktaedarski sloj se sastoji dominantno od katjona Al^{3+} ili Mg^{2+} u centru oktaedra, koordinisanih sa šest atoma kiseonika ili hidroksilnih grupa smeštenih u rogljevima oktaedara koji su međusobno povezani preko svojih ivica. Kristalna TOT struktura smektita je negativno naelektrisan usled pojave šupljina kod trioktaedarskih minerala, i izomorfne supstitucije Si^{4+} jona (u strukturi tetraedarskog sloja) i Al^{3+} jona (u oktaedarskom sloju) sa katjonima niže valence. U tetraedarskom sloju, joni Si^{4+} mogu biti zamenjeni katjonima Al^{3+} (ređe Fe^{3+}), dok se u oktaedarskim slojevima izomorfna supstitucija jona Al^{3+} može vršiti sa katjonima kao što su Mg^{2+} i Fe^{2+} , a ponekad i sa drugim dvovalentnim katjonima. Ovakvim procesima u slojevitoj strukturi se permanentno stvaraju negativna naelektrisanja koja se kompenzuje prisustvom alkalnih i/ili zemnoalkalnih katjona koji se nalaze u prostoru između dva sloja tipa "TOT" kao što su Na^+ , K^+ , Mg^+ i Ca^{2+} koji su hidratirani sa molekulima vode tako da lako podležu katjonskoj izmeni. Takođe, može doći i do zamene Al^{3+} jona Fe^{3+} , ali ova zamena ne utiče na naelektrisanje u slojevima.

2.9.3. Morfologija smektitnih čestica

Radi lakšeg razumevanja strukture smektita, a na osnovu karakterističnog rasporeda u prostoru, definiisane su tri osnovne strukturne jedinice [200]. Najjednostavnija jedinica strukture smektita je nazvana lamelom (slika 7, struktura (A)). Lamela se sastoji od dva tetraedarska sloja između kojih se nalazi oktaedarski sloj. Skup većeg broja lamela predstavlja drugu strukturnu jedinicu smektita koja je nazvana česticom (taktoidom) (slika 7, struktura (B)). Čestice, odnosno taktoidi, se mogu slagati na različite načine, tj. anizotropno, čineći treću strukturnu jedinicu pod nazivom agregat (slika 7, struktura (C)). Agregati se takođe mogu slagati anizotropno (slika 7, struktura (D)).



Slika 7. Prikaz morfologije glina i formiranja pora: a) lamela; b) taktoid; c) agregat sa interlamelarnim i međučestitim prostorom; d) skup agregata sa porama [200]

Različiti načini slaganja lamela, čestica i agregata doprinose stvaranju porozne strukture, koja se karakteriše širokom distribucijom veličine pora. U zavisnosti od načina slaganja strukturnih jedinica razlikujemo tri nivoa veličina pora. Prostor između lamela predstavlja mikro pore, dok slaganjem taktoida nastaju mezo pore. U sledećem nivou, slaganjem agregata, nastaju makro pore.

2.9.4. Svojstva smektita

2.9.4.1. Katjonski kapacitet izmene (CEC)

Kao posledica izomorfne supstitucije, površina smektita je negativno naelektrisana. Negativno naelektrisanje kompenzovano je izmenjivim katjonima, koji su slabo vezani i podložni su izmeni kada smektit dođe u kontakt sa vodenim rastvorom određenih katjona.

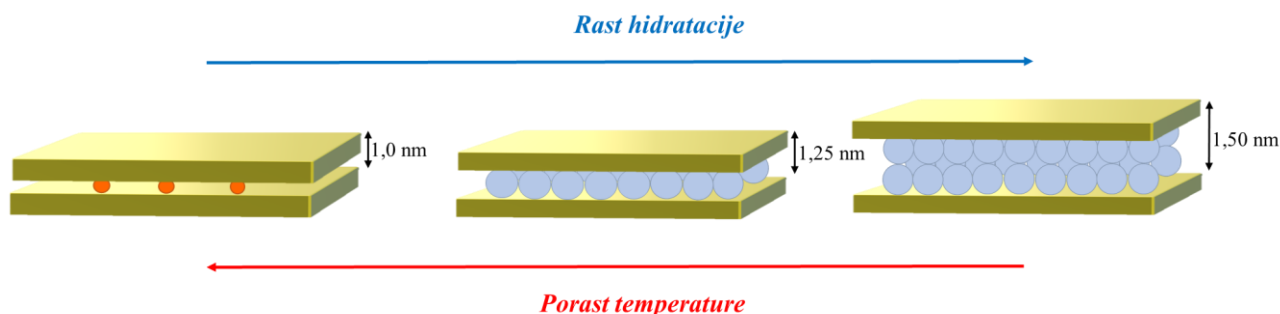
Kapacitet katjonske izmene (*eng. Cation Exchange Capacity – CEC*) je jedno od najvažnijih svojstava glinenih minerala i predstavlja meru sposobnosti određene gline da vrši katjonsku izmenu. Katjonski kapacitet izmene se izražava količinom (mmol) izmenjenih katjona na 100 g osušene gline [212]. Vrednost CEC zavisi od tipa glinenog minerala [213].

Postoji nekoliko metoda koje se koriste za određivanje CEC vrednosti koje se baziraju na potpunju izmeni postojećih katjona drugim katjonima. Amonijum-acetatna metoda je standardna i najčešće korišćena metoda za precizno određivanje CEC vrednosti [214], a u upotrebi su i metode koje koriste metilensko plavo [215, 216], Co(III) heksaamin [217], Cu(II) bis(etilendiamin) [218] i Cu(II) trietilentetramin [213, 219].

2.9.4.2. Bubrenje smektita

Smektiti poseduju sposobnost vezivanja i zadržavanja molekula vode u međulamelarnom prostoru, što rezultira povećanjem međuravanskog rastojanja. Paralelni slojevi u strukturi smektita su povezani Van der Valsovim silama, dok molekuli vode prisutni u međulamelarnom prostoru hidratišu katjone kao što su Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} i na taj način ih čine pokretnim unutar slojeva kristalne rešetke. Hidratirani katjoni se ravnomerno raspoređuju u ravni, održavajući podjednako rastojanje od oba sloja, što dovodi do povećanja međuravanskog rastojanja (d_{001}) [220]. Ovaj proces je poznat kao bubrenje smektita.

Rastojanje između dva TOT sloja varira u zavisnosti od veličine izmenjivog katjona i količine vezane vode unutar međulamelarnog prostora. Za glineni mineral smektit međuravansko rastojanje obično iznosi oko 1 nm u odsustvu molekula vode. Adsorpcija molekula vode može rezultirati stvaranjem mono- ili dvosloja, što dovodi do povećanja međuravanskog rastojanja na 1,25 nm ili 1,5 nm, što je prikazano šematski na slici 8.



Slika 8. Prikaz bubrenja smektita

Povećanje veličine izmenjivog katjona ($\text{Na}^+ < \text{K}^+$), i povećanje naelektrisanja izmenjivog katjona ($\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$) uzrokuju povećan stepen hidratacije smektita u vodenim suspenzijama, dok porast temperature zagrevanja smektita ima suprotan trend.

Prilikom zagrevanja smektitne gline do 300 °C, dolazi do dehidratacije, tj. gubitka površinske vode, kao i vode inkorporirane u međulamelarnom sloju, ali slojevitost strukture smektita

ostaje očuvana. Međutim, kada temperatura zagrevanja pređe 600 °C, dolazi do uklanjanja vode koja je strukturno vezana (dehidroksilacija), što dovodi do urušavanja međuslojnog prostora. Dehidratacija takođe uzrokuje promene u makro, mezo i mikro porama, dok dehidroksilacija uzrokuje kolaps porozne strukture.

2.9.5. Modifikacija smektita

Kristalografska i hemijska svojstva smektita određuju nekoliko ključnih karakteristika/osobina koje smektit čine posebnim materijalom, među kojima su koloidne dimenzije čestica, slojevita struktura sa visokim stepenom neuređenosti slaganja slojeva i širok opseg prečnika pora. Osim toga, velika specifična površina smektita, kao i visok kapacitet katjonske izmene nezavisan od pH vrednosti sredine, dodatno doprinose specifičnosti ovih materijala. Smektiti se ističu i po sposobnosti bubrenja u vodi, koja može dovesti do delaminacije pod određenim uslovima. Takođe, smektiti poseduju sposobnost za interkalaciju različitih supstanci, uključujući polihidroksi-katjone, organska jedinjenja, makromolekule, polimerna jedinjenja (uključujući biopolimere, polipeptide i proteine) itd.

Modifikacija smektita predstavlja značajan korak u stvaranju materijala sa precizno definisanim faznim i hemijskim sastavom, kao i teksturalnim i katalitičkim svojstvima, omogućavajući nam da prilagodimo materijal prema specifičnim potrebama i postignemo optimalne performanse u željenim primenama. Proces modifikacije obuhvata različite tehnike i pristupe koji su neprestano u razvoju, vođeni imperativom cirkularne ekonomije i zaštite životne sredine. Istraživači stalno doprinose napretku u ovoj oblasti kroz inovativne metode, unapređujući svojstva smektitnih materijala i istovremeno minimizirajući negativne uticaje po životnu sredinu. Kroz kontinuirano istraživanje i praksu, ostvaruju se značajna unapređenja u efikasnosti i održivosti modifikacija smektitnog minerala, otvarajući put ka naprednijim primenama u različitim industrijama.

2.9.5.1. Kisela modifikacija smektita

Pod uticajem neorganskih kiselina poput HCl ili H₂SO₄ na glineni mineral smektit dolazi do različitih hemijskih promena u kristalnoj strukturi, morfologiji čestica, kao i do katjonske izmene sa protonima i rastvaranju rastvornih minerala, kao što je kalcit [221, 222, 223]. Ovi procesi zavise od koncentracije i vrste kiseline, temperature, kao i vremena delovanja kiseline, što dovodi do različitih promena kristalne strukture gline u zavisnosti od uslova. Prilikom kisele aktivacije dolazi do izmene katjona H⁺ jonima, uz oslobađanje najpre Mg²⁺, potom Fe²⁺, Fe³⁺ i na kraju Al³⁺ iz oktaedarskih slojeva, dok Si⁴⁺ iz tetraedara ostaje uglavnom nepromenjen [224, 225]. Sa povećanjem koncentracije kiseline, temperature i vremena kontakta, brzina rastvaranja oktaedarskih slojeva raste [226]. Posledica dejstva kiseline na smektit je delaminacija gline i stvaranje trajne mezoporoznosti. Ovako dobijeni kiselo-modifikovani smektiti se dalje mogu koristiti kao takvi ili dodatno modifikovati i nalaze primenu kao adsorbensi ili katalizatori [227, 228].

2.9.5.2. Modifikacija smektita polihidroksi katjonima

Interkaliranje hidratiranih polihidroksi katjona u međulamelarni prostor smektita, i žarenje nakon toga, za posledicu ima stvaranje stubova metalnih oksida (pilara) koji su hemijski vezani (kovalentnom vezom) za lamele smektita između kojih se nalaze. Ovi stubovi fiksiraju rastojanje između lamela i dovode do stabilizacije strukture smektita. Na ovaj način se dobija nova klasa dvodimenzionalnih mikroporoznih materijala sa velikom specifičnom površinom koji imaju permanentnu poroznost, i koja je našla primenu u različitim adsorpcionim i katalitičkim procesima. Kao interkalirajući agensi prilikom ove modifikacije najčešće se koriste kompleksi metalnih klastera, organometalna jedinjenja, solovi metalnih oksida i polihidroksi katjoni (jedna ili više vrsta) [229].

2.9.5.3. Organska modifikacija smektita

Reakcije glinenih minerala i organskih supstanci se često koriste za modifikaciju glinenih minerala tipa 2:1, kao i za modifikaciju površinskih karakteristika glinenih čestica i koloidnih svojstava glinenih suspenzija, kao rezultat ima njihovu širu upotrebu [230]. Interakcije glinenih minerala i organskih supstanci vrše se ili kroz interkalaciju ili reakciju kalemljenja. Interkalacija se odnosi na inkorporiranje organskih molekula (molekul gost) unutar međusloja glinenog minerala, što rezultira zamenom izmenjivih katjona ili formiranjem kompleksa. Reakcije kalemljenja, sa druge strane, podrazumevaju formiranje kovalentnih veza između površinskih grupa glinenog minerala i organskih jedinjenja. Za organske modifikacije glinenog minerala smektita najčešće se koriste katjonski surfaktanti - kvaternerni alkilamonijum katjoni. Pored njih, značajne su i katjonske boje, kompleksi i polimerna jedinjenja, uključujući biopolimere poput polipeptida i proteina [231].

Modifikacija smektita neutralnim organskim molekulima ostvaruje se adsorpcionim procesima usled različitih hemijskih interakcija, uključujući vodonične veze, jon-dipol interakcije, kovalentne veze i Van der Valsove sile. Na taj način, polarni molekuli karboksilnih kiselina, alkohola, amina, amida, aldehida, ketona i nitrila formiraju interkalacione komplekse unutar struktura smektita [232].

Molekuli gosta mogu biti interkalirani u suv glineni mineral ili zameniti molekule izmenjivih hidratiziranih katjona iz međulamelarnog sloja smektita. Ova zamena zavisi od karaktera izmenjivog katjona i interakcija sa funkcionalnim grupama molekula gosta [233].

Postoje situacije kada organski molekuli, zbog svojih dimenzija, ne mogu direktno da se interkaliraju, već se uvode u međulamelarni prostor postepenom ekspanzijom međulamelarnog sloja [234, 235].

U poslednjih nekoliko godina, modifikacija smektita metodom interkalacije biopolimera se pokazala kao obećavajući ekološki pristup u unapređenju svojstava smektita, i njegovoj upotrebi u zaštiti životne sredine.

2.9.5.4. Modifikacija smektita biopolimerima

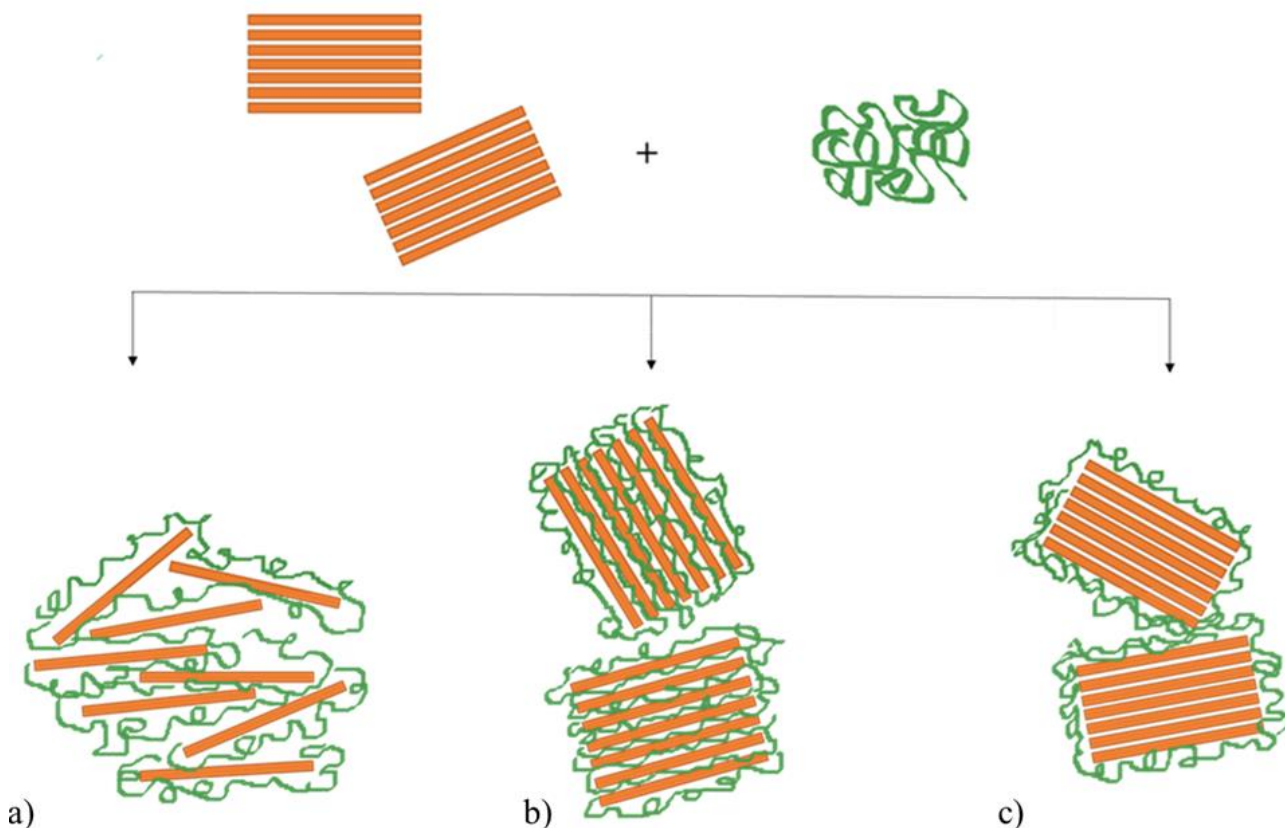
Biopolimeri su polimeri koji se sastoje od dugih lanaca replicirajućih monomernih jedinica, uključujući monosaharidne jedinice, nukleinske kiseline i aminokiseline, koji se razlikuju po svojoj biorazgradivosti. Biopolimeri su obnovljivi resursi, što ih čini ekološki prihvatljivijim alternativama u poređenju sa sintetskim polimerima. Biopolimeri poput hitozana, alginata ili celuloze se mogu vezati za strukturu smektita kroz različite mehanizme, kao što su elektrostatička interakcija, adsorpcija ili reakcije površinskih funkcionalnih grupa [236]. Ovi procesi zahtevaju precizno kontrolisane uslove reakcije kako bi se postigla efikasna interkalacija, pri čemu je ključno osigurati optimalne uslove reakcije, kao što su pH sredine i početna koncentracija rastvora biopolimera, a osim toga vreme kontakta, i odnos biopolimer/smektit su takođe parametri od značaja [237, 238].

Modifikacija smektita biopolimerima predstavlja kompleksan proces koji se zasniva na interakciji između glinenih minerala i organskih polimera. U zavisnosti od prirode minerala gline, vrste polimerne matrice i načina pripreme materijala mogu nastati različite strukture tako dobijenog kompozita (slika 9) [239] koje se dele na 3 tipa struktura:

a) Eksfolirana struktura nastaje kada se polimerni lanci ugrađuju između slojeva minerala gline i izazivaju potpuno razdvajanje slojeva, tj. delaminaciju (slika 9, struktura (a)), što rezultira individualnim slojevima minerala gline u polimernoj matrici.

b) Interkalarna struktura nastaje kada polimerni lanci difunduju između slojeva minerala gline, povećavajući rastojanje između slojeva (slika 9, struktura (b)), pri čemu slojevita struktura minerala gline ostaje očuvana, a polimerni lanci predstavljaju organsku fazu između slojeva.

c) **Fazno odvojena struktura** se formira kada se polimer meša sa nemodifikovanim ili blago modifikovanim mineralom gline, što rezultira stvaranjem agregata minerala gline unutar polimerne matrice (slika 9, struktura (c)). U ovoj strukturi, polimerni lanci ne prodiru između slojeva minerala gline, što rezultira mikrokompozitima.



Slika 9. Šematski prikaz mogućih struktura nanokompozita polimer/glina

Značaj interkalacije u ovim procesima je ključan jer omogućava bolje uzajamno dejstvo polimernih lanaca i minerala gline, što rezultira poboljšanim svojstvima nanokompozita.

Hitozan predstavlja jedan od biopolimera koji je biorazgradiv i često se koristi za dobijanje polimer-glina nanokompozita. Proces interkalacije biopolimera hitozana u međulamelarni sloj smektita se dominantno ostvaruje putem elektrostatičkih interakcija. U kiseloj sredini, kada su amino grupe hitozana protonovane, hitozan postaje polikation koji je rastvorljiv u vodi. Hitozan se interkalira elektrostatičkom interakcijom između protonovanih amino grupa biopolimernog lanca sa negativno naelektrisanim slojevima smektita. Na ovom principu se bazira sinteza hibridnih hitozan/smektit materijala [240].

2.10. Ugljenik-glina nanokompoziti

Kompozitni materijali su kompleksni sistemi koji se sastoje od dve ili više faza, a nastaju kombinovanjem materijala koji međusobno često imaju veoma različita svojstva [241]. Rezultat ovog procesa je dobijanje kompozita, tj. materijala sa unapređenim karakteristikama za određenu primenu u poređenju na polaznim materijalima. Ukoliko jedna faza ima dimenziju manju od 100 nm takve kompozite nazivamo nanokompozitima [242].

Ugljenik i gline su dva strateški važna prirodna resursa čiji su veliki depoziti rasprostranjeni širom planete. Oficir francuske vojske Nicolas-Jacques Conte je krajem 18. veka prvi suspendovao u vodi glinu i grafit samleven u prah u cilju dobijanja novog materijala. On je začetnik ideje da se kompoziti gline i grafita obrade kao štapići koji se nakon sušenja na povišenoj temperaturi koriste

kao osnova za izradu jezgra za olovke [243]. Prisustvo gline je neophodno da bi smeša ove dve komponente imala potrebnu plastičnost čime se olakšava dalja obrada dobijenih vrhova olovaka.

Sinteza ugljenik-glina kompozita odvija se na dva načina:

- (1) „*top-down*“ postupak koji podrazumeva direktnu interakciju između glinenog minerala i unapred pripremljenog ugljeničnog materijala i
- (2) „*bottom-up*“ process u kom ugljenični materijal nastaje iz organskih prekursora vezanih za glineni mineral kao supstrat.

Razvoj metoda kojima se dobijaju nove forme ugljeničnih materijala (ugljenične nanocevi, grafen-oksidi), kao i različiti načini modifikacije glinenih minerala kojima se postiže njihova funkcionalizacija, pružaju mogućnost kombinovanja ugljeničnih materijala i glinenog minerala na nano- ili mikroskali. Na ovaj način se dobijaju različiti, ekološki prihvatljivi hibridni materijali sa novim komplementarnim ili sinergijskim svojstvima, koji imaju široku primenu. U novije vreme ugljenik-glina kompoziti se mogu dobiti interkalacijom raznovrsnim organskim prekursorima biološkog porekla (biomasa ili biotpad) u glineni mineral, nakon čega se dobijeni materijal podvrgava termičkoj obradi u odsustvu kiseonika na relativno niskim temperaturama (<700 °C). Najčešće korišćeni prekursori su ugljeni hidrati, među kojima se posebno ističe glukoza, ali i hitozan koji se dobija iz biootpada.

Hitozan, kao prirodni biopolimer dobijen iz hitina, sadrži amino i hidrosilne funkcionalne grupe koje reaguju sa površinskim grupama smektita, poput silanolnih grupa [244, 245]. Ovaj proces dovodi do formiranja jakih interakcija između hitozana i glinenog minerala smektita, što rezultira stabilnom strukturom kompozita pogodnom za dalje tretmane poput impregnacije odgovarajućim metalima, kao i karbonizacije [21, 246, 247].

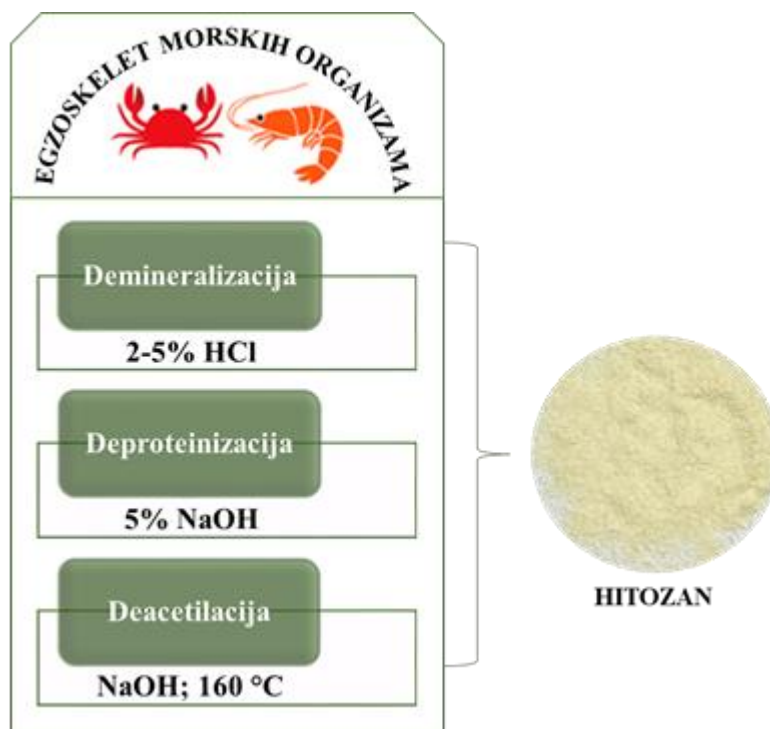
Ugljenik-glina kompoziti primenjuju se u zaštiti životne sredine kao adsorbensi i katalizatori. Takođe, primenjuju se u elektrohemijским uređajima, kao što su superkondenzatori ili baterije [248] ili kao deo elektrohemijских senzora [249].

2.11. Biopolimer hitozan i njegova primena

Svest o važnosti zaštite životne sredine je danas opšteprisutna i njeno jačanje predstavlja dužnost celokupnog društva. Zbog toga, interesovanje za korišćenje prirodnih izvora energije i prirodnih (otpadnih) materijala kao resursa potencijalno korisnih proizvoda jeste u porastu. Posebno se ističe upotreba biopolimera dobijenih iz biomase poput celuloze, lignina i hitina, koji se koriste za proizvodnju biogoriva, za proizvodnju biorazgradivih polimernih materijala koji mogu zameniti plastične proizvode, u proizvodnji prirodnih adheziva i lepkova, biopesticida, kao adsorbensi i katalizatori u tretmanu otpadnih industrijskih voda, i brojnim drugim industrijskim primenama [250, 251, 252, 253]. Biopolimeri, poput hitina privlače posebnu pažnju zbog svojih biomedicinskih i fizičko-hemijских svojstava, kao što su biorazgradivost, biokompatibilnost, netoksičnost, obnovljivost i raspoloživost [254, 255]. Emulzije i nanomaterijali na bazi hitina se koriste u prehrambenoj industriji za proizvodnju funkcionalnih aditiva i bioaktivnih sastojaka [256, 257]. Osim toga, hitin i njegovi kompoziti se široko koriste za razvoj adsorbenasa, biogoriva i mikrobnih gorivnih ćelija [258]. U medicini, ovaj molekul se indirektno koristi za detekciju gljivica i dijagnostiku bolesti [259, 260]. Hitin je deo egzoskeleta morskih organizama (rakova, škampa, jastoga i sl.) i drugi je najrasprostranjeniji biopolimer na Zemlji, odmah posle celuloze [261]. Godišnje se širom sveta proizvede oko 6 - 8 miliona tona hitina [262], ali i pored velike potražnje, potencijalna vrednost hitinskog otpada se uglavnom zanemaruje.

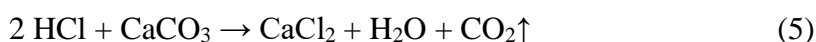
Za razliku od drugih resursa biomase, poput celuloze i lignina, hitozan je bogat (acetilovanim) amino grupama, što pruža veći potencijal za proizvodnju hemikalija i materijala koji sadrže azot. Ovo čini hitin posebno zanimljivim za različite industrije koje traže nove načine primene biomase jer bi mogao da posluži kao zamena za konvencionalne sintetske polimere na bazi nafte, za proizvodnju monofilamentnih vlakana, za biokonverziju i proizvodnju bioetanola, za sintezu funkcionalnih nanokompozita i karbonskih materijala primenljivih u zaštiti životne sredine [263, 264].

Hitozan je biopolimer ravnog polisahardnog lanca koji se dobija iz hitina. Hitin je prvi put pre više od 200 godina otkrio francuski botaničar Henri Braconnot, u ćelijskim zidovima gljiva [265]. Hitin je u visokom procentu zastupljen u egzoskeletu ljuskara kao što su rakovi, jastozi i krabe. Postupak dobijanja hitozana iz hitina (slika 10) obično uključuje demineralizaciju, deproteinizaciju i deacetilaciju [266]. Pojam hitozan obično se odnosi na polimere dobijene nakon deacetilacije hitina.



Slika 10. Shema dobijanja hitozana iz hitina

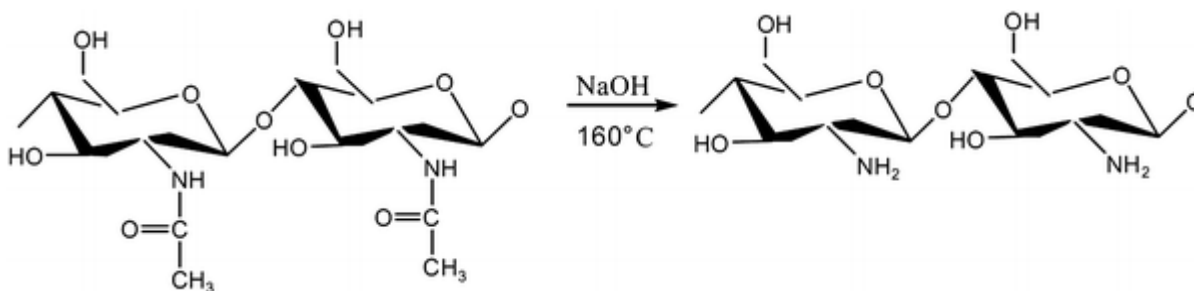
Demineralizacija predstavlja početni korak u procesu uklanjanja mineralnih komponenti (kalcijum karbonata i drugih soli) koje su prisutne u hitinu. Ovaj proces podrazumeva tretiranje sirovog materijala (npr. ljuske rakova) hlorovodoničnom kiselinom kako bi se rastvorili minerali, kao što je prikazano u jednačini (5).



Većina ostalih minerala (soli natrijuma, kalijuma, gvožđa i cinka) prisutnih u kutikuli rakova je takođe rastvorljivo u prisustvu hlorovodonične kiseline, pri čemu nastaju soli koje se mogu lako odvojiti filtracijom čvrste faze hitina, nakon čega sledi ispiranje dejonizovanom vodom.

Deproteinizacija je korak u procesu izolovanja hitozana koji se izvodi nakon demineralizacije i podrazumeva uklanjanje proteinskih komponenti iz hitina. Oslobađanje materijala od proteinskih komponenti se postiže tretiranjem demineralizovane mase jakim bazama kao što su natrijum hidroksid (NaOH) ili kalijum hidroksid (KOH). Ova reakcija omogućava razgradnju proteinskih vezivnih materijala koji čine deo egzoskeleta.

Reakcija deacetilacije, koja je prikazana na slici 11, predstavlja poslednji korak dobijanja hitozana iz hitina. Tokom ove reakcije uklanjaju se acetil grupe iz glukozaminskih jedinica koje su prisutne u hitinu, kako bi se formirao hitozan. Deacetilacija se postiže tretiranjem deproteinizovane mase jakim bazama u prisustvu vode. Ovaj korak dovodi do hidrolize acetil grupa i povećanja sadržaja amino grupa u biopolimeru.



Slika 11. Prikaz deacetilacije hitina

Nakon deacetilacije, dobijeni hitozan se ispira, filtrira i suši kako bi se dobio finalni proizvod u obliku praha. Konačni proizvod će imati različite osobine zavisno od vrste polazne sirovine (egzoskeleta), stepena deacetilacije i drugih faktora kao što su temperatura i pH vrednost. Povećanjem stepena deacetilacije raste i broj slobodnih $-NH_2$ grupa, što dovodi do konformacionih promena, tj. istežanja polimernih lanaca usled odbijanja protonovanih $-NH_2$ grupa, što dovodi i do porasta viskoznosti [267]. S druge strane, povećanje temperature i pH vrednosti imaju za posledicu smanjenje viskoznosti rastvora hitozana [268].

Hitozan zbog svojih jedinstvenih hemijskih i fizičkih svojstava ima širok spektar primena u prehrambenoj, tekstilnoj i farmaceutskoj industriji i medicini. Njegova netoksična svojstva, biokompatibilnost i biorazgradivost, kao i specifična reaktivnost amino i hidroksilnih grupa u strukturi čine ga interesantnim za različite primene: u proizvodnji lekova i kozmetike, u regenerativnoj medicini, stomatologiji, biotehnologiji, ali i u poljoprivredi i zaštiti životne sredine [269]. Međutim, primena hitozana je ograničena u mnogim sektorima jer je nerastvorljiv u vodi i u nekim organskim rastvaračima. Da bi se prevazišla ova ograničenja, $-NH_2$ i $-OH$ grupe hitozana se hemijski modifikuju pri čemu se dobijaju derivati hitozana, koji imaju širu primenu zbog bolje bioaktivnosti, biokompatibilnosti i biorazgradivosti u poređenju sa hitozanom [270]. Ugljenični materijali dobijeni od hitozana postaju sve zanimljiviji kao potencijalni kandidati za pripremu katalizatora sa širokim spektrom primene. Zahvaljujući prisustvu funkcionalnih grupa koje sadrže azot (amino i acetamidna grupa), hitozan je pogodan prekursor za sintezu ugljeničnih materijala sa azotom kao dopantom. Dopanti su supstance koje se izabranom materijalu dodaju u malim količinama kako bi se promenila njegova fizička ili hemijska svojstva i prilagodila odgovarajućoj nameni. Zbog svog snažnog afiniteta prema prelaznim metalima, koji potiče od slobodnih $-NH_2$ grupa hitozan se može koristiti za sintezu metalnih katalizatora na nosaču [21, 246, 247, 271]. Različite tehnike za pripremu i karakterizaciju ugljeničnih materijala na bazi hitozana pružaju mogućnosti za njihovu primenu u raznim oblastima katalize [272, 273], elektrokatalize [274, 275] i fotokatalize [276, 277], što je povećalo interesovanje za upotrebu hitozana i dovelo do povećanja broja publikacija u kojima se spominje (slika 12).



Slika 12. Broj publikacija koje se odnose na hitozan (naslov rada, sažetak, ključne reči). Podaci preuzeti sa Scopus-a 29.08.2023. godine

Na osnovu svega izloženog, zbog svojih specifičnih hemijskih i fizičkih karakteristika, hitozan predstavlja biomaterijal sa izuzetnim potencijalom za razvoj novih nanomaterijala sa unapređenim svojstvima koji mogu imati brojne primene.

2.11.1. Dobijanje karbonskih materijala iz hitozana

Više tehnika se može koristiti za dobijanje karbonskih materijala iz hitozana kao prekursora. Ove tehnike se mogu koristiti samostalno ili u kombinaciji i uključuju pirolizu u inertnoj atmosferi, hidrotermalnu karbonizaciju, solvotermalni tretman, kao i sintezu pod dejstvom mikrotalasa [278, 279, 280, 281].

Piroliza hitozana

Piroliza predstavlja termički proces u kojem se prekursor ugljenika podvrgava visokim temperaturama u kontrolisanim uslovima, bez prisustva kiseonika, obično u inertnom gasu kao što je azot ili argon, što je dovelo do formiranja karbonskih struktura i sprečavanja neželjenih oksidativnih reakcija. Karbonizacija hitozana je složen proces koji dovodi do povećanja odnosa C/H, C/N i C/O u odnosu na nekarbonizovani prekursor. Struktura hitozana se menja kroz niz uzastopnih reakcija koje uključuju hidrolizu, dehidrataciju, dekarboksilaciju, aromatizaciju koja je posledica uklanjanja kiseoničnih grupa, reakcija otvaranja prstena, praćenih uzastopnim kondenzacijama i ciklizacijama tokom vremena [282].

Temperatura pirolize ima značajan uticaj na specifičnu površinu i poroznost dobijenog ugljeničnog materijala [283]. Kaczmarek i Zawadzki (2010) su utvrdili da se do 150 °C uklanja samo fizički vezana voda bez ikakvog razlaganja lanaca hitozana, dok depolimerizacija i apstrakcija bočnih funkcionalnih grupa hitozana počinje na 200 °C i postaje sve intenzivnija na višim temperaturama. Pri višim temperaturama od 300 – 600 °C, dolazi do dekompozicije biopolimernih lanaca hitozana, što dalje vodi umrežavanju i aromatizaciji strukture tokom procesa formiranja ugljeničnog materijala [281]. Ukoliko je primenjena samo termička obrada hitozana, tada se dobijaju ugljenični materijali male specifične površine [282]. Nasuprot tome, ukoliko se primeni i hemijska aktivacija hitozana pomoću aktivirajućih agenasa kao što su KOH, NaOH, ZnCl₂, KHCO₃ ili K₂FeO₄, pre ili nakon termičke obrade, postiže se dobijanje materijala sa velikom specifičnom površinom i poroznošću [282]. Tokom procesa aktivacije, usled reakcije između aktivatora i hitozana, dolazi do dodatnog uklanjanja ugljovodoničnih i funkcionalizovanih delova strukture hitozana, kao i nastajanja rastvornih soli koje se termičkim tretmanom mogu razgraditi, ili rastvoriti u procesu ispiranja na kraju sinteze, ostavljajući prazne pore [282].

Aktivacija se generalno izvodi sa dve različite metode: (i) prva uključuje termičku obradu hitozana (450 – 700 °C), a nastali ugljenični materijal se potom tretira odabranim agensom za aktivaciju i dalje dodatno podvrgava pirolizi na visokoj temperaturi (700 – 900 °C); (ii) drugi pristup, manje zastupljen u literaturi, sastoji se od tretmana hitozana aktivatorom (bez prethodne termičke obrade), nakon čega sledi piroliza na visokoj temperaturi (600 – 950 °C) [282]. Brojni su literaturni navodi koji potvrđuju uticaj hemijskih aktivatora na stepen razvijenosti površine ugljeničnog materijala. Marrakchi i saradnici (2017) su koristili NaOH kao aktivator hitozana i proizveli ugljenični materijal sa površinom od 318 m²g⁻¹ [284], dok su Verma i saradnici (2017) karbonizacijom hitozana na 300 °C u atmosferi azota, bez hemijske aktivacije hitozana, dobili ugljenični materijal značajno manje površine 92,83 m²g⁻¹ [285].

Hammi i saradnici (2020) su ispitivali uticaj količine aktivirajućeg agenasa i temperature pirolize na teksturalna svojstva dobijenog ugljeničnog materijala [282]. Prisustvo hemijskog aktivatora pod dejstvom visoke temperature dovelo je do povećanja specifične površine sintetisanog materijala usled nastajanja mikropora kao rezultat izdvajanja malih molekula iz prekursora (hitozana) tokom njegove dekompozicije. Sa druge strane, višak aktivatora (npr. KOH) i previsoka temperatura mogu smanjiti ukupnu površinu sintetisanog materijala zbog kombinacije dva faktora: (i) pod dejstvom visoke temperature susedne mikropore se spajaju/urušavaju usled čega se

formiraju pore većih dimenzija, tako da dolazi do razvoja mezoporoznosti na račun gubitka mikropora; (ii) prisustvo kalijumovih soli unutar pora ugljeničnog materijala može da dovede do zapušavanja pora, jer se tokom tretmana ove soli ne mogu izlužiti, odnosno isprati.

Porozni karbonski materijali na bazi hitozana dobijeni u klasičnom pirolitičkom procesu praćenom aktivacijom su u širokoj upotrebi, a koriste se kao senzori, superkondenzatori, baterije, adsorbensi, katalizatori i nosači katalizatora u katalizi, elektrokatalizi i fotokatalizi [282].

Hidrotermalna karbonizacija hitozana

Hidrotermalni proces karbonizacije je jedna od mnogih tehnika koje se koriste za obradu hitozana i pretvaranje u čvrsti karbonizovani materijal. Hidrotermalni proces se odvija u relativno blagim uslovima (niska temperatura, neutralna ili kisela sredina) što ga čini održivim i atraktivnim procesom za preradu biomase uopšte [286]. Formiranje karbonskog materijala hidrotermalnim tretmanom biomase je rezultat reakcije hidrolize, dehidracije, dekarboksilacije, aromatizacije i rekondenzacije [286]. Pošto reakcija hidrolize ima najmanju energiju aktivacije među navedenim reakcijama, smatra se da je hidrotermalni proces u najvećoj meri baziran na ovoj reakciji. Hidrotermalni tretman se obično izvodi u vodenoj sredini na umerenoj temperaturi (100 – 350 °C) pod autogenim pritiskom [282].

Ovim postupkom se dobijaju porozni materijali koji se mogu kombinovati sa drugim komponentama, najčešće metalima i oksidima metala, za formiranje kompozita sa posebnim fizičko-hemijskim i/ili katalitičkim svojstvima. Tokom procesa hidrotermalne karbonizacije formiraju se površinski reaktivne funkcionalne grupe koje olakšavaju dalji tretman dobijenog ugljeničnog materijala. Na svojstva dobijenih karbonskih materijala značajan uticaj ima temperatura hidrotermalne obrade. Hu i saradnici (2010) su pokazali da se hidrotermalnim tretmanom hitozana na 180 °C dobija porozni karbonski materijal dopiran azotom sa visokom hemijskom stabilnošću, dobrom disperznošću u kiselim rastvorima i visokim kapacitetom adsorpcije metala [287]. Međutim, iznad ove temperature dolazi do smanjenja sadržaja kiseonika i azota, kao i adsorpcionog kapaciteta dobijenog karbonskog materijala [286]. Mana ovog procesa je dužina trajanja, neophodan postsintetski tretman aktivacije i lako ispiranje dopiranih metalnih vrsta u reakcionom rastvoru.

Solvotermalna karbonizacija hitozana

Solvotermalna karbonizacija je proces koji se od hidrotermalne karbonizacije razlikuje samo po korišćenom rastvaraču. Hidrotermalni tretman predstavlja direktnu karbonizaciju hitozana u vodi, dok solvotermalni tretman predstavlja karbonizaciju u drugim organskim rastvaračima što proširuje mogućnost primene ove metode [288].

Sinteza karbonskog materijala pod dejstvom mikrotalasa hitozana

Mikrotalasa sinteza je „*bottom-up*“ proces u kome se energija na indirektni način prenosi na reaktante mikrotalasnim zagrevanjem kako bi se postigla brza i efikasna sinteza željenog proizvoda. Na ovaj način se povećava prinos proizvoda, a osim toga se postiže i lakše kontrolisanje reakcionih uslova i povećava bezbednost reakcije. Uvođenje heteroatoma kao što su azot, kiseonik, sumpor, bor i fosfor u ugljenični skelet može pospešiti fizičko-hemijska svojstva dobijenog proizvoda [289].

2.12. Cilj rada

1. Sinteza hibridnih kobalt-hitozan-smektitnih nanokompozita:
 - Od frakcije < 2 μm polaznog uzorka bentonitne gline koja je bogata smektitom natrijumskom izmenom je dobijena homojonska glina;
 - Modifikacijom natrijumski izmenjenog smektita biopolimerom hitozanom dobijen je hitozan-smektitni nanokompozit i
 - Joni kobalta su naneti na hitozan-smektit metodom kapilarne impregnacije i dobijen je kobalt-hitozan-smektitni nanokompozit.
2. Karakterizacija hemijskih, teksturalnih i morfoloških svojstava dobijenih kobalt-hitozan-smektitnih nanokompozita kako bi se potvrdila ugradnja biopolimera hitozana u strukturu smektita:
 - Elementalna analiza;
 - XRPD;
 - FTIR i
 - Niskotemperaturna fizisorpcija N_2 .
3. Dobijanje kobalt-ugljeničnosmektitnih katalizatora karbonizacijom kobalt-hitozan-smektitnih nanokompozita u inertnoj atmosferi na različitim temperaturama.
4. Karakterizacija hemijskih, teksturalnih i morfoloških svojstava dobijenih katalizatora:
 - Elementalna analiza;
 - Niskotemperaturna fizisorpcija N_2 ;
 - FTIR;
 - ICP-OES;
 - HR-TEM;
 - EDX i
 - XPS.
5. Preliminarna ispitivanja dobijenih katalizatora kao aktivatora peroksimonosulfata u katalitičkoj oksidativnoj degradaciji tartrazina (potvrda katalitičke uloge kobalta).
6. Ispitivanje dobijenih katalizatora kao aktivatora peroksimonosulfata u katalitičkoj oksidativnoj degradaciji tartrazina ispitivanjem uticaja različitih reakcionih parametara:
 - temperature karbonizacije;
 - heterogene reakcije u ukupnom katalitičkom procesu;
 - doprinosa ugljenične faze;
 - koncentracije tartrazina;
 - koncentracije peroksimonosulfata;
 - temperature reakcionog rastvora i
 - pH vrednosti reakcionog rastvora.
7. Ispitivanje efikasnosti i stabilnosti katalizatora u ponovljenim ciklusima reakcije degradacije tartrazina.
8. Ispitivanje mogućnosti regeneracije katalizatora kako bi se potvrdila katalitička aktivnost odabranog katalizatora nakon višestruke upotrebe.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Materijal

U ovoj doktorskoj disertaciji kao polazna sirovina za dobijanje katalizatora korišćena je prirodna glina dobijena iz nalazišta Bogovina koje pripada opštini Boljevac u Zaječarskom okrugu (slika 13).



Slika 13. Geografski položaj nalazišta Bogovina

Kako bi se polazna sirovina dodatno obogatila smektitom i kako bi se smanjilo prisustvo pratećih minerala, prirodna glina je podvrgnuta jednostavnim postupcima kao što su drobljenje, mlevenje, prosejavanje, hidroseparatoracija i sušenje.

Proces pripreme polaznog materijala uključuje najpre drobljenje i mlevenje bentonitne gline u kugličnom mlinu (2 sata po šarži). Dobijena šarža je prosejavana kroz sito sa otvorima veličine $74\ \mu\text{m}$, kako bi se izdvojila frakcija gline manja od $74\ \mu\text{m}$. Od dobijene $74\ \mu\text{m}$ frakcije, postupkom hidroseparatoracije, izolovana je frakcija sa česticama veličine $\leq 2\ \mu\text{m}$ (S). Ovaj postupak je podrazumevao suspendovanje 20 g frakcije gline veličine $74\ \mu\text{m}$ u menzuri od $1\ \text{dm}^3$, pri čemu je destilovana voda dodavana do ukupne zapremine od $1\ \text{dm}^3$ uz temeljno mešanje. Nakon 24 sata, gornjih $300\ \text{cm}^3$ suspenzije (ekvivalentno 10 visinskih centimetara) je pažljivo izdvojeno pipetom i prebačeno u kristalizacionu šolju. Ostatak u menzuri je dopunjen destilovanom vodom do $1\ \text{dm}^3$ uz intenzivno mešanje pomoću staklenog štapića. Postupak je ponovljen 5 puta. Prikupljena suspenzija je uparavana do suva na $60\ ^\circ\text{C}$, a zatim je celokupna šarža sušena na $80\ ^\circ\text{C}$ do konstantne mase i samlevena u ahatnom avanu. Dvomikronskoj frakciji gline određen je kapacitet katjonske izmene prema poznatoj proceduri [290] i iznosio je $76,5\ \text{mmol}/100\ \text{g}$ gline.

Za dobijanje homojonske gline, korišćen je NaCl čistoće 99%, proizvođača HeMOS, Beograd, Republika Srbija.

Hitozan visoke molarne mase ($M_w = 342,500\ \text{g mol}^{-1}$), dobijen od proizvođača Sigma Aldrich, Sent Luis, Misuri, korišćen je za modifikaciju smektita i dobijanje hitozan-smektitnog nanokompozita.

Dobijeni nanokompozit je impregnisan kobaltom, upotrebom $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, proizvođača Centrohchem, Beograd, Republika Srbija hemijske čistoće $\geq 98\ \%$.

Za proveru katalitičkih svojstava dobijenih katalizatora kao model zagađujuće supstance korišćena je prehrambena azo boja tartrazin proizvođača Sigma-Aldrich, Sent Luis, Misuri, hemijske čistoće $\geq 85,0\ \%$.

Kao izvor peroksimonosulfata tokom katalitičkih testova, korišćen je okson (Oxone®: $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$) proizvođača Sigma-Aldrich, Sent Luis, Misuri (u daljem tekstu pojam okson i PMS su izjednačeni).

Prilikom optimizacije reakcionih uslova i podešavanja pH vrednosti reakcionog rastvora korišćen je NaOH hemijske čistoće 99 % proizvođača HeMOS Beograd, Republika Srbija i HCl 35 % p.a. proizvođača Sigma-Aldrich, Sent Luis, Misuri.

3.2. Modifikacija smektita

3.2.1. Natrijumska izmena smektita

Natrijumski izmenjen smektit dobijen je mešanjem frakcije bentonita manje od 2 μm sa rastvorom NaCl koncentracije 1 mol dm^{-3} u toku 24 sata, na sobnoj temperaturi [291, 292]. Nakon 24 sata, mešanje je prekinuto i suspenzija je ostavljena do potpunog taloženja. Rastvor iznad taloga je dekantovan, nakon čega je dodata nova zapremina sveže pripremljenog 1 mol dm^{-3} rastvora NaCl i mešanje je zatim nastavljeno tokom 24 sata. Postupak izmene katjona je ponovljen 3 puta. Nakon završene katjonske izmene, višak hloridnih jona je uklonjen dijalizom u destilovanoj vodi, do negativne reakcije na hloridne jone. Prisustvo hloridnih jona je utvrđivano precipitacionim testom na hloride pomoću 0,1 mol dm^{-3} rastvora AgNO_3 . Nakon ispiranja dobijena pasta je osušena na 60 °C, sprášena u ahatnom avanu, a uzorak je označen kao Na-S.

3.2.2. Interkalacija hitozana u međulamelarni sloj smektita

Hitozan-smektitni nanokompozit je dobijen procesom interkalacije biopolimera hitozana u međulamelarni prostor smektita. Sinteza nanokompozita je zasnovana na proceduri koja je detaljno opisana u radu Jović-Jović i saradnika (2016) [293].

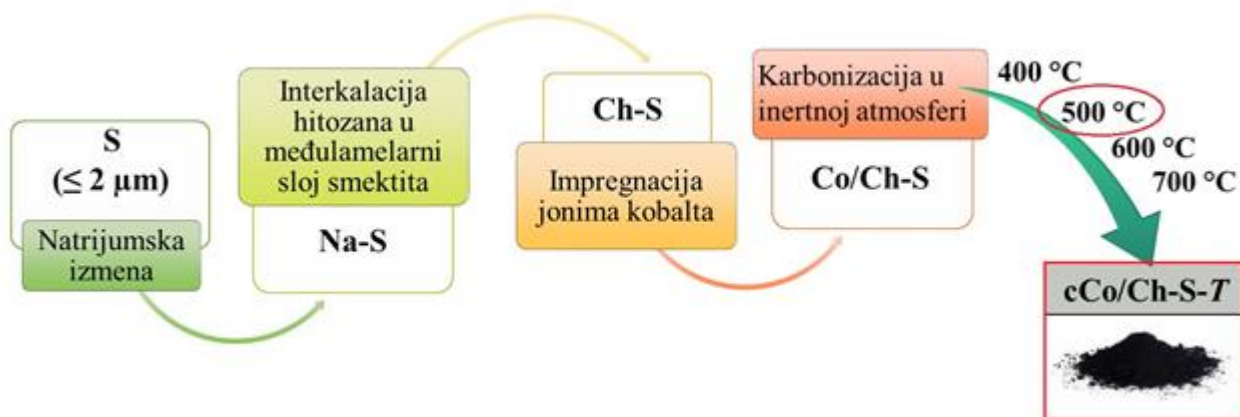
Postupak je započet dodavanjem 12,80 g hitozana u 0,500 dm^3 1 % rastvora sirćetne kiseline. Rastvor hitozana je mešan pomoću mehaničke mešalice u čaši zapremine 1 dm^3 tokom noći kako bi se postiglo potpuno rastvaranje hitozana. Tokom mešanja, viskozni rastvor postepeno gubi na viskoznosti i postaje bistar nakon što je potpuno homogenizovan. pH ovako dobijenog rastvora bio je 4,78. Paralelno, 5,00 g Na-S je suspendovano u 0,250 dm^3 destilovane vode, formirajući 2 % suspenziju koja je mešana na magnetnoj mešalici 24 sata. Pripremljeni rastvor hitozana ukapavan je u suspenziju hidratisanog smektita uz mešanje na mehaničkoj mešalici. Nakon ukapavanja rastvora hitozana, mešanje je nastavljeno tokom noći kako bi se postigla potpuna disperzija. Obzirom na to da se hitozan dodaje u velikom višku, koji je neophodan radi pomeranja ravnoteže reakcije interkalacije u smeru dobijanja hitozan-smektitnog nanokompozita, po završenoj reakciji neophodno je izvršiti uklanjanje viška hitozana. Višak hitozana odvojen je od čvrste faze kompozita centrifugiranjem u kivetama od 0,050 dm^3 pri brzini od 5000 obrtaja tokom 30 minuta. Nakon odlivanja supernatanta, hitozan-smektitni nanokompozit je u ponovljenom procesu ispran destilovanom vodom 5 puta. Nakon ispiranja, uzorak je osušen na temperaturi od 80 °C, zatim samleven u ahatnom avanu. Dobijeni uzorak je označen kao Ch-S.

3.2.3. Impregnacija hitozan-smektitnog nanokompozita

Metodom kapilarne impregnacije pripremljeni Ch-S nanokompozit je impregnisiran jonima kobalta Co^{2+} [198]. U postupku impregnacije korišćen je 1,00 g Ch-S, prethodno sušen tokom 24 sata na 80 °C. Automatskom pipetom je naneto 20 alikvota po 50 μl 0,525 mol dm^{-3} rastvora $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dobijeni uzorak je sušen 24 sata na 80 °C, homogenizovan i označen kao Co/Ch-S. Količina Co^{2+} dodata u postupku impregnacije bila je 0,003 g Co^{2+} po gramu Ch-S.

3.3. Karbonizacija

U ovoj doktorskoj disertaciji karbonizacija je izvršena pirolitičkim putem u cevnoj peći pri inertnoj atmosferi azota. Proces sinteze katalizatora kroz sve faze modifikacije šematski je prikazan na slici 14.



Slika 14. Šematski prikaz sinteze katalizatora

Pre postupka karbonizacije uzorak Co/Ch-S je sušen 2 sata na 85 °C. Da bi se ispitao uticaj temperature na kojoj se odigrava karbonizacija na efikasnost sintetisanih katalizatora u katalitičkoj degradaciji tartrazina pomoću oksona, Co/Ch-S je karbonizovan na različitim temperaturama karbonizacije i to: 400 °C, 500 °C, 600 °C i 700 °C, u trajanju od 60 minuta, pri protoku azota od 0,0075 dm³ min⁻¹. Uzorci katalizatora su označeni kao Co/cCh-S-T (T predstavlja temperaturu karbonizacije, a c označava karbonizovan uzorak). Da bi se ispitao doprinos ugljeničnog materijala i jona kobalta na efikasnost sintetisanih katalizatora u procesu aktivacije oksona sintetisani su kontrolni uzorci, čije je testiranje imalo za cilj da pokaže efikasnost materijala bez prisutva jona kobalta, odnosno ugljenične faze koja potiče od hitozana. Zbog toga, sintetisana su dva kontrolna uzorka: a) prvi kontrolni uzorak dobijen je karbonizacijom hibridnog hitozan-smektitnog nanokompozita bez prisustva jona kobalta na najnižoj primenjenoj temperaturi karbonizacije (cCh-S-400); b) drugi kontrolni uzorak je dobijen karbonizacijom Co/S koji je dobijen impregnacijom Na-S jonima kobalta na prethodno opisani način i dobijeni uzorak je označen kao cCo/S.

3.4. Metode karakterizacije uzoraka i praćenja katalitičkog procesa

Hemijski sastav polaznog i natrijumski izmenjenog uzorka na bazi smektita analiziran je primenom emisionog spektrometra Spectroflame M (Spectro, Kleve, Nemačka) sa induktivno spregnutom plazmom. Spektrometar je opremljen jednim monohromatorom i sa četiri polihromatora od kojih je jedan vakuumski, za talasne dužine ispod 200 nm. RF generator frekvencije 27.12 MHz sa maksimalnom izlaznom snagom od 2.5 kW je korišćen kao generator plazme. Sadržaj Na⁺ i K⁺ u uzorcima određen je upotrebom plamenog fotometra PFP7 (Jenway, Stafordšir, Ujedinjeno Kraljevstvo).

Sadržaj ugljenika i azota u sintetisanim uzorcima nanokompozita određen je elementalnom analizom, pomoću uređaja Vario EL III (Elementar Analysen systeme GmbH, Hanau, Nemačka).

Sadržaj kobalta u ispitivanim katalizatorima, i stepen izluživanja jona kobalta tokom katalitičkih ispitivanja određeni su primenom optičko-emisione spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). Koncentracije kobalta su određene korišćenjem uređaja iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Kembridž, Ujedinjeno Kraljevstvo), i analizirane pomoću operativnog softvera iTEVA. Čvrsti uzorci su pre analize podvrgnuti kiseloj digestiji uz pomoć mikrotalasnog digestora ETHOS1 - Advanced Microwave Digestion System (Milestone S.r.l., Bergamo, Italija). Za kalibraciju instrumenta, korišćen je sertifikovani multielementarni standard

Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure® (Alfa Aesar GmbH & Co KG, Kandel, Nemačka). Koncentracija kobalta je merena na talasnoj dužini emisije Co (II) na 228,616 nm. Za svaki uzorak merenje je izvedeno u triplikatu. Relativna standardna devijacija je bila niža od 0,5 %.

Minerološki fazni sastav svih uzoraka određen je metodom rendgensko-difrakcione analize praha (XRPD), korišćenjem uređaja Rigaku SmartLab (Rigaku, Tokio, Japan) sa bakarnom antikatodom ($\lambda = 0,1542$ nm), sa silicijumskim nosačem malog šuma i 1D D/teX250 ultra-detektorom u XRF modu i pri brzini od 3 °/min. Snimanje je vršeno u intervalu $2\theta = 2-75$.

Identifikacija površinskih funkcionalnih grupa određena je infracrvenom spektrofotometrijom (IC). Infracrveni spektri ispitivanih uzoraka su snimani na Thermo Nicolet 6700 FTIR (Thermo Fisher Scientific, Voltem, Masačusets (Sjedinjene Američke Države)) spektrofotometru u režimu transmisije. Snimanje je vršeno u oblasti 400 - 4000 cm^{-1} . Ispitivani uzorci su pripremljeni u obliku KBr pastila, dobijenih mešanjem 400 mg KBr sa 4,0 mg uzorka.

Teksturalna svojstva uzoraka (specifična površina, ukupna zapremina pora, zapremina mikropora, raspodela pora po prečnicima) određena je na osnovu nisko-temperaturnih adsorpciono-desorpcionih izoterma azota, primenom Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan (Thermo Fisher Scientific, Voltem, Masačusets (Sjedinjene Američke Države)) na -196 °C. Snimanju izoterma prethodilo je degaziranje uzoraka u vakuumu ($p \approx 10^{-1}$ Pa), u trajanju od 16 sati, i pri temperaturi od 200 °C. Za analizu dobijenih podataka primenjeni su različiti modeli sadržani u softveru ADP (Verzija 5.1.). Specifična površina S_{BET} je izračunata primenom troparametarske BET jednačine (Brunauer, Emmett, Teller) [294]. Raspodela prečnika mezopora po prečnicima pora određena je BJH metodom (Barrett, Joyner, Halenda) [295] dok je zapremina mikropora određena metodom Dubinin–Radushkevich [296].

Morfološka svojstva uzoraka su određena transmisio-elektronskom mikroskopijom visoke rezolucije (HR-TEM) koristeći FEI Talos F200X mikroskop (Thermo Fisher Scientific, Voltem, Masačusets (Sjedinjene Američke Države)), na 200 keV, u kombinaciji sa energetske-disperzivnom rendgenskom spektroskopom (EDX) priključenim za HR-TEM uređaj koji radi u režimu Scanning Transmission (STEM). Uzorak za karakterizaciju je pripremljen po standardnoj proceduri u kojoj se čvrsti prah prvo disperguje u etanolu, a zatim se kap dobijene suspenzije nanese na bakarnu rešetku obloženu ugljenikom, nakon čega se tako pripremljen uzorak suši na vazduhu.

Elektronska konfiguracija konstituentata elemenata (oksidaciono stanje/hemijsko stanje) prisutnih na površini odabranih katalizatora pre i nakon katalitičkog procesa određeni su rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS), primenom SPECS sistema (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, Nemačka) sa XP50M rendgenskim izvorom za energetske analizator Focus 500 i PHOIBOS 100 korišćenjem monohromatskog Al $K\alpha$ izvora (1486.74 eV) na 12.5 kV i 12 mA. XPS spektri su snimljeni pri konstantnoj energiji prolaza od 40 eV, energetske koraku od 0,5 eV i vremenu zadržavanja od 0,2 s, dok su XPS spektri visoke rezolucije odgovarajućih linija snimljeni pri energiji prolaska od 20 eV, energetske koraku od 0.1 eV i vremenu zadržavanja od 2 s.

Za praćenje **koncentracije tartrazina tokom** katalitičke oksidativne degradacije korišćen je UV-Vis spektrofotometar Thermo Scientific Evolution 220 UV-Visible ((Thermo Fisher Scientific, Voltem, Masačusets (Sjedinjene Američke Države)) povezan sa računarom i Chroma 2.0 softverom kojim je omogućeno neposredno praćenje promene apsorbance sa talasnom dužinom, čuvanje i obrada rezultata merenja. Spektri su snimani u opsegu talasnih dužina od 200 nm do 600 nm. Za praćenje promene koncentracije testiranih model zagađujućih supstanci konstruisane su kalibracione krive praćenjem vrednosti apsorbance na talasnim dužinama maksimuma apsorpcije – $\lambda_{\text{max}} = 426$ nm za ispitivanu supstancu.

3.5. Katalitički testovi

Katalitički testovi su izvedeni dodatkom 10,0 mg katalizatora (m_{cat}) u 0,200 dm³ vodenog rastvora tartrazina (V_0) odgovarajuće masene koncentracije (γ_{Tar}) i oksona (γ_{Ox}). Katalitički testovi su sprovedeni u Pyrex reaktoru (Schott AG, Mainz, Nemačka), zapremine 0,500 dm³, opremljenim mehaničkom mešalicom. Termostatiranje na odgovarajućoj temperaturi omogućeno je korišćenjem Julabo® (Julabo GmbH, Zelbah, Nemačka) termostatskog cirkulacionog kupatila (slika 15).



Slika 15. Ilustracioni prikaz postavke katalitičkog testa

Dodatak katalizatora u reakcionu smešu (rastvor tartrazina i oksona) uzet je kao početni trenutak reakcije, odnosno kao nulti minut. Tokom reakcije su uzimani alikvoti u unapred određenim vremenskim intervalima. Rastvori supernatanata su odvojeni od čvrste faze centrifugiranjem tokom 3 minuta pri brzini obrtaja od 17000 rpm i analizirani korišćenjem UV-Vis spektrofotometrije kako bi se pratile promene u intenzitetu apsorpcionog pika tartrazina na 426 nm. U eksperimentima gde su ispitivani uticaji parametara katalitičke reakcije, kao što su početna koncentracija boje, temperatura reakcionog rastvora, pH vrednost početnog rastvora tartrazina, kao i koncentracija oksona na brzinu razgradnje boje, testiranim parametrima su menjane vrednosti. Različite inicijalne pH vrednosti reakcionog rastvora su podešene korišćenjem rastvora NaOH i HCl i određivan je pH-metrom marke Jenway 3320 (Jenway, Stafordšir, Ujedinjeno Kraljevstvo).

Katalizator sa najboljom katalitičkom aktivnošću je ispitivan u testovima ponovne upotrebe. Eksperiment je izveden tako što je katalizator nakon završene reakcije odvojen centrifugiranjem od reakcione smeše, ispiran 5 puta dejonizovanom vodom i sušen na 80 °C, nakon čega je ponovo korišćen u sledećem testu. Na prikazani način, ispitana je efikasnost katalizatora u 5 uzastopnih ciklusa, a nakon petog ciklusa katalizator je regenerisan karbonizacijom u istim uslovima u kojima je sintetisan, ispran 5 puta dejonizovanom vodom i ispitana je njegova katalitička aktivnost.

Procena katalitičke aktivnosti/efikasnosti katalizatora u procesu oksidativne katalitičke degradacije boje vrši se određivanjem stepena degradacije boje i konstante brzine degradacije.

Procenat degradacije boje izračunava se pomoću jednačine 6:

$$X (\%) = \frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma} \times 100 \quad (6)$$

gde je:

- $X (\%)$ - procenat degradacije boje,
- γ_0 (mg dm^{-3}) - početna masena koncentracija boje,
- γ (mg dm^{-3}) – masena koncentracija boje u vremenu t .

Korišćenjem uprošćene jednačine Langmuir-Hinshelwoodov-og kinetičkog modela određuje se konstanta brzine degradacije pseudo-prvog reda k_1 (jednačina 7):

$$\ln \gamma = \ln \gamma_0 - k_1 t \quad (7)$$

gde je:

- γ_0 (mg dm^{-3}) - početna masena koncentracija boje,
- γ (mg dm^{-3}) -masena koncentracija boje u vremenu t .
- k_1 (min^{-1}) - konstanta brzine degradacije pseudo-prvog reda,
- t (min) - vreme.

Konstanta brzine degradacije pseudo prvog reda izračunava se iz linearne zavisnosti $\ln \gamma$ prema t .

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati karakterizacije

4.1.1. Hemijska analiza

Hemijski sastav dvomikronske frakcije polaznog uzorka bentonita i natrijumski izmenjenog smektita prikazan je u tabeli 2 [297].

Tabela 2. Hemijski sastav polaznog i natrijumski izmenjenog smektita [297]

Uzorak	mmol/100 g uzorka									
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Ti	Cu	Co
S	914,9	481,5	107,3	47,5	74,1	80,9	52,7	15,3	-	-
Na-S	910,3	474,3	107,3	10,0	70,0	452,2	46,0	15,3	-	-

Na osnovu izvršene karakterizacije dvomikronske frakcije bentonita iz nalazišta „Bogovina“, ovaj uzorak je klasifikovan kao bentonitna glina kalcijumskog tipa, gde je kalcijum dominantni izmenjivi katjon u međulamelarnom sloju smektita [297]. Ovaj bentonit ima relativno visok sadržaj gvožđa, za koje se pretpostavlja da se nalazi na oktaedarskim položajima, gde izomorfno izmenjuje aluminijum (tabela 2).

Povećanje sadržaja natrijuma i smanjenje sadržaja kalcijuma u natrijumski izmenjenom smektitu sugerise prisustvo natrijumovih katjona kao dominantnih u interlamelarnom sloju Na-S, što potvrđuje uspešan proces natrijumske izmene. Vrednost dobijena za natrijum u Na-S uzorku premašuje teorijsku vrednost, što je verovatno posledica nedovoljnog ispiranja uzorka nakon završene natrijumske izmene, pri čemu natrijum zaostaje i izvan međulamelarnog prostora [297]. Sadržaj ostalih elemenata nije značajno promenjen, što potvrđuje da nije došlo do hemijskih promena u TOT slojevima smektita ili u ostalim fazama, tj. struktura smektita je ostala očuvana.

Elementalna analiza uzorka sa ugrađenom karbonskom fazom, iskazana kao maseni procenat ugljenika i azota, data je u tabeli 3.

Tabela 3. Sadržaj C, N i Co sintetisanih uzoraka izražen u masenim % [298]

Uzorak	[mass%]		
	C	N	Co
Ch-S	11,5	3,6	–
cCh-S-400	12,7	2,2	–
Co/cCh-S-400	9,7	1,5	3,8
Co/cCh-S-500	8,2	1,2	6,1
Co/cCh-S-600	7,9	1,1	7,9
Co/cCh-S-700	7,2	1,0	9,0

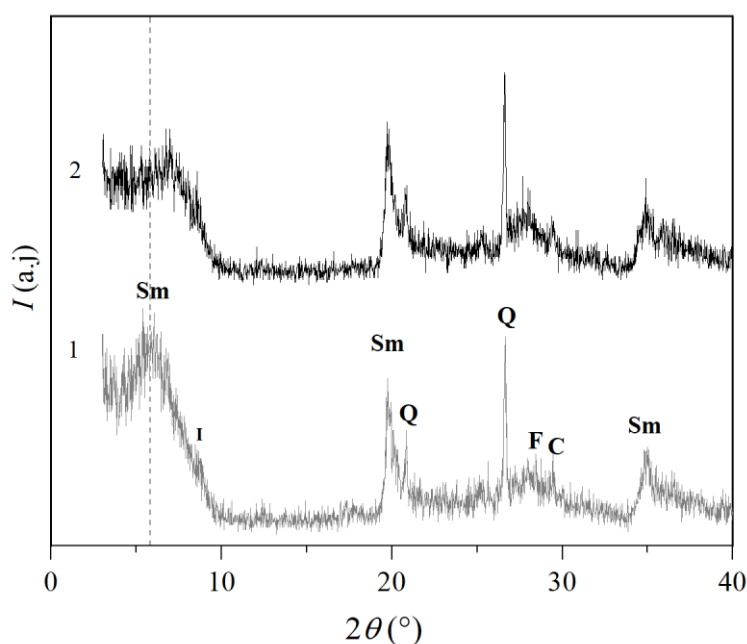
Sadržaj ugljenika i azota u hitozan-smektitnom nanokompozitu u saglasnosti je sa teorijskim vrednostima izračunatim na osnovu rada Darder i saradnika (2003) [299], u kojem su autori predstavili teorijski proračun ugradnje hitozana u smektitnu strukturu, na osnovu pretpostavke da se interkalacija monosloja hitozana vrši Kulonovim elektrostatičkim interakcijama između protonovanih amino grupa glukozaminskih jedinica hitozana i negativnih anjonskih mesta u smektitnoj strukturi. Kada biopolimer elektrostatičkim interakcijama zaposedne sva moguća anjonska mesta u smektitu, moguća je ugradnja odnosno interkalacija drugog sloja hitozana, ali onda su uključene i druge interakcije, ne samo elektrostatičke. Vrednosti prikazane u tabeli 3 ukazuju da se prilikom interkalacije hitozana u međulamelarni prostor smektita formira dvosloj hitozana [299].

Termička obrada uzorka u inertnoj atmosferi dovela je do povećanja sadržaja C i smanjenja sadržaja N usled izdvajanja gasovitih faza prilikom razlaganja strukture hitozana koji je korišćen kao prekursor ugljenika (tabela 3). Takođe, nakon termičke obrade uzoraka sa kobaltom kao aktivnom fazom u ispitivanom temperaturnom opsegu, sadržaj C i N se postepeno smanjuje sa povećanjem temperature karbonizacije od 400 °C do 700 °C (tabela 3).

Sadržaj kobalta u termički tretiranim uzorcima se povećava sa povećanjem temperature karbonizacije, iako je količina kobalta koja je korišćena tokom impregnacije bila ista za sve ispitivane uzorke. Ovo prividno povećanje sadržaja kobalta je pripisano termičkoj dekompoziciji organske faze nanokompozita (gubitak ukupne mase čvrste faze), koja je intenzivirana uvođenjem kobalta i povećanjem primenjene temperature [298]. Ovaj fenomen je takođe opisan u radu Zhong-fei Ren i saradnika (2021) [300].

4.1.2. Rendgensko-difrakciona analiza praha (XRPD)

U prirodnom okruženju glineni mineral smektit se ne nalazi čist, već je udružen sa pratećim mineralima kao što su kvarc, feldspat, kalcijum-karbonat, kristobalit, pirit, hlorit, kaolinit i ilit [301, 302]. Pre modifikacije natrijumski izmenjene gline (Na-S) ugljeničnim prekursorom (hitozonom), definisan je fazni sastav polaznog uzorka bentonita frakcije < 2 μm, kao i natrijumski izmenjenog smektita rendgenostrukturnom analizom praha (XRPD) prikazanom na slici 16. Za identifikaciju faza u uzorcima korišćene su kristalografske kartice za identifikaciju mineralološkog sastava, odnosno identifikovanih faza Zajedničkog komiteta za standarde difrakcije praha (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS kartice*) [303].



Slika 16. XRP difraktogram polaznog bentonita, frakcije < 2 μm (1) i Na-S (2) (Sm – smektit, Q – kvarc, F – feldspat i C – kalcit [297])

Analiza difraktograma polaznog uzorka bentonita frakcije < 2 μm otkriva prisustvo više kristalnih faza. Na osnovu difraktograma slika 16 (1) identifikovane refleksije karakteristične za smektit nalaze se na sledećim vrednostima 2θ : 5,9°, 19,9° i 35,0°. Refleksije koje potiču od pratećeg minerala kvarca, izrazite kristaliničnosti uočene su na 20,9° i 26,7° vrednostima 2θ , a prisutne su i refleksije koje ukazuju na manje količine kalcita na 29,5° 2θ , feldspata na 27,9° 2θ i ilita na 8,9° 2θ [297]. Tokom procesa natrijumske izmene dolazi do promena u strukturi smektita, dok ostale prisutne faze ostaju nepromenjene (Slika 16 (2)). Ova modifikacija dovodi do pomeranja difrakcionog pika koji odgovara 001 ravni smektita i uočava se kao promena d_{001} rastojanja, koje je izračunato na osnovu Bragove (Bragg) jednačine (jednačina 8):

$$2 d \sin \theta = n \alpha \quad (8)$$

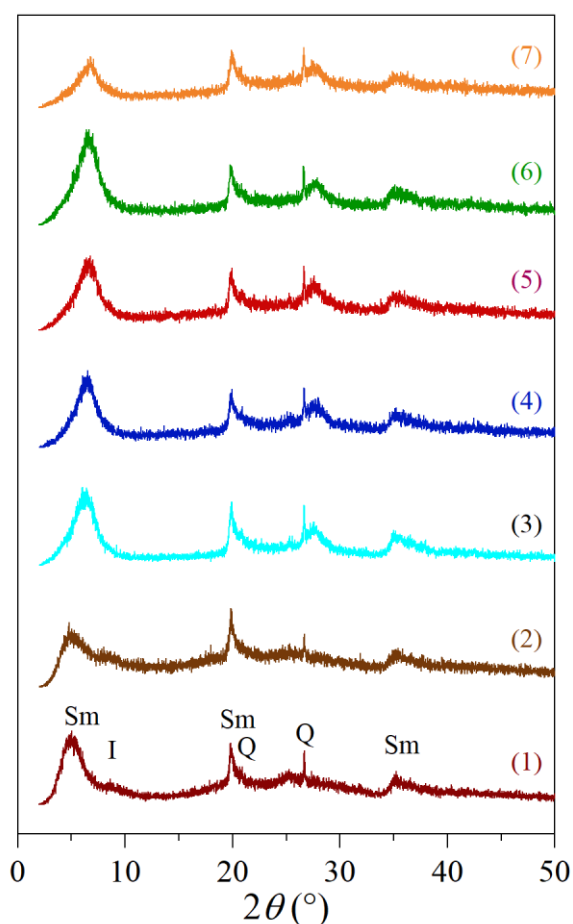
gde je:

- n - ceo broj i ujedno označava red refleksije – spektra,
- α - talasna dužina rendgenskih zraka,
- d - ekvidistantno rastojanje nekog niza kristalografskih ravni i
- θ - upadni ugao zraka u odnosu na te ravni.

Tokom natrijumske izmene usled zamene hidratizanih Ca^{2+} jona jonima Na^+ , koji imaju manju hidratacionu sferu, izračunata d_{001} rastojanja pokazuju smanjenje sa 1,51 nm na 1,28 nm.

Natrijumski izmenjen smektit (Na-S) je prema ranije prikazanoj proceduri podvrgnut modifikaciji hitozanom, pri čemu je dobijen hitozan-smektitni nanokompozit (Ch-S). Od svih prisutnih faza u uzorku Na-S, ovom tipu modifikacije podleže samo smektit. U narednom koraku sinteze katalizatora, Ch-S nanokompozit je impregnisan jonima Co^{2+} i dobijeni uzorak je obeležen Co/Ch-S. Karbonizacijom uzorka Ch-S na 400 °C i uzorka Co/Ch-S na različitim temperaturama, dobijeni su materijali obeleženi kao cCh-S-400 i Co/cCh-S-400, Co/cCh-S-500, Co/cCh-S-600 i Co/cCh-S-700. Na slici 17 su upoređeni difraktogrami rendgenostrukturne analize praha Ch-S, Co/Ch-S, cCh-S-400 i serije Co/Ch-S- T , gde T predstavlja primenjenu temperaturu karbonizacije.

XRPD analiza je izvršena je u opsegu od 2-75° 2θ , sa ciljem da se registruju refleksije kobaltnih faza koje se ne preklapaju sa refleksijama koje odgovaraju smektitu. Pošto za veće vrednosti 2θ nisu uočene karakteristične refleksije bilo koje faze koja sadrži kobalt, XRPD difraktogrami ispitivanih uzoraka su dalje predstavljeni u opsegu 2θ od 2° do 50° (slika 17).



Slika 17. XRP difraktogrami uzoraka: (1) Ch-S; (2) Co/Ch-S; (3) cCh-S-400; (4) Co/cCh-S-400; (5) Co/cCh-S-500; (6) Co/cCh-S-600; (7) Co/cCh-S-700 (smektit - Sm, kvarc - Q, feldspat - F, ilit - I) [298]

U svim ispitanim uzorcima, kao i u Na-S identifikovane su refleksije koje potiču od smektita, kvarca, feldspata i ilita [298, 303]. Sa druge strane, kalcit je prisutan samo u uzorku Na-S. Ovaj mineral tokom postupka modifikacije nestaje, jer sinteza hitozan-smektitnog nanokompozita podrazumeva izvođenje reakcije interkalacije na pH vrednosti sredine 4,5 - 5, a poznato je da se kalcit rastvara čak i u umereno kiseloj sredini [304, 305].

Kod uzoraka (3) – (7) sa slike 17, karbonizovanih na različitim temperaturama, osim već identifikovanih faza dolazi i do pojave amorfne faze koja se satoji od amorfnih alumosilikata i silikata. Uočeno je da uticaj karbonizacije izvedene bilo u pirolitičkom postupku u inertoj atmosferi [298] ili u hidrotermalnim uslovima [306] dovodi do stvaranja amorfne alumosilikatne, odnosno silikatne faze, a pripisuje se procesima dehidroksilacije kojima glina podleže pod uslovima termičkog tretmana. Ovaj efekat uočen je i u literaturi prilikom siteze grafenskog materijala na smektitnom nosaču [307].

Uočeno je i da XRPD analiza nije potvrdila prisustvo faza koje sadrže kobalt, najverovatnije usled dva fenomena: niskog stepena strukturalne uređenosti (niske kristaliničnosti) faza kobalta, kao i zbog velike disperznosti nanočestica koje sadrže kobalt, bez ponavljanja kristalne rešetke dugog dometa [298].

Na osnovu difraktograma prikazanih na slici 18 uočeno je da modifikacija i termički tretman uzrokuju pomeranje difrakcionog pika koji odgovara 001 ravni smektita. U tabeli 4 prikazana su izračunata rastojanja d_{001} ravni smektita za ispitivane uzorake.

Tabela 4. Dobijene d_{001} vrednosti za sintetisane uzorke [298]

Oznaka uzorka	d_{001} (nm)
Na-S	1,28
Ch-S	1,80
Co/Ch-S	1,80
cCh-S-400	1,40
Co/cCh-S-400	1,37
Co/cCh-S-500	1,32
Co/cCh-S-600	1,32
Co/cCh-S-700	1,32

Interkalacijom hitozana u međulamelarni sloj smektita, d_{001} rastojanje se povećava sa 1,28 nm, što je karakteristična vrednost za Na-S [308], na 1,80 nm kod uzorka Ch-S. Ovaj rezultat ukazuje na uspešnu interkalaciju hitozana, što istovremeno podrazumeva i izmenu Na^+ jona u međulamelarnom sloju znatno većim molekulima biopolimera. Vrednost d_{001} od 1,80 nm, dobijena za uzorak Ch-S, može se pripisati istovremenom prisustvu monosloja i dvosloja hitozana u smektitnoj strukturi, što je u skladu sa podacima iz literature [299].

Darder i saradnici (2003) su uočili da od odnosa količine protonovanih gluzozaminskih jedinica hitozana prema masi smektita zavisi da li će se hitozan ugraditi u formi monosloja ili dvosloja [299]. Kada je ovaj odnos manji ili jednak 0,5:1 hitozan se ugrađuje u formi monosloja, dok veći odnosi vode ka ugradnji drugog sloja biopolimera u međulamelarnom sloju smektita [299]. Takođe, literaturni podaci ukazuju da smektitni iz različitih nalazišta čak i pri većim odnosima količine protonovanih gluzozaminskih jedinica hitozana prema masi smektita od 10:1 vode ka ugradnji hitozana u obliku monosloja ($d_{001} = 1,53$ nm) [309]. Ovakav podatak ukazuje da postoje i drugi faktori koji utiču na proces interkalacije hitozana u smektitnu strukturu, a koji su najverovatnije povezani sa svojstvima smektita koji je podvrgnut modifikaciji.

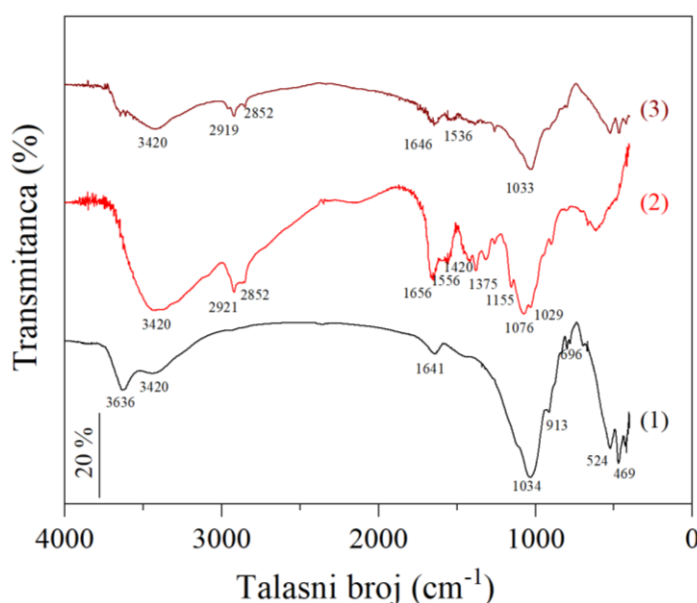
U ovoj doktorskoj disertaciji primenjen je znatno veći odnos količine protonovanih glukozaminskih jedinica hitozana prema masi smektita od ~16:1, da bi se postigla maksimalna količina ugljeničnog prekursora u smektitnoj strukturi.

Ugradnja katalitički aktivne vrste (kobalta) metodom impregnacije nije uticala na vrednost d_{001} . Nakon termičke obrade nanokompozita na 400 °C (uzorak cCh-S-400) u inertnoj atmosferi došlo je do smanjenja vrednosti d_{001} u poređenju sa Ch-S. Ovi rezultati sugerišu dekompoziciju strukture hitozana i formiranje različitih ugljeničnih struktura unutar međulamelnog prostora. Uzorak nanokompozita sa impregnisanim kobaltom karbonizovan na 400 °C pokazao je dalje smanjenje vrednosti d_{001} na 1,37 nm. Sa povećanjem temperature karbonizacije na 500 °C vrednost d_{001} se dalje smanjila na 1,32 nm za uzorak Co/cCh-S-500, dok povećanje temperature karbonizacije na 600 °C i 700 °C, nije dovelo do promene vrednosti d_{001} .

Imajući u vidu da je debljina jednog TOT sloja u smektitu približno 0,95 nm [310] međulamelarno rastojanje Δd_L se može izračunati oduzimanjem debljine TOT sloja smektita od d_{001} vrednosti. Dobijena vrednost za Δd_L od 0,37 nm za uzorke karbonizovane u temperaturnom opsegu od 500 °C – 700 °C je bliska debljini jednog sloja grafena (0,34 nm) [20] i ukazuje na formiranje dvodimenzionalnog monosloja karbonskog materijala (struktura slična grafenu) u međulamelarnom prostoru smektita. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturom [20, 307, 311, 312] gde su korišćeni različiti ugljenični prekursori, kao što su katjonske boje ili ugljeni hidrati, koji su interkalirani u međulamelarni prostor smektita i nakon karbonizacije daju nanokompozite sa vrednostima Δd_L od 0,38 nm do 0,44 nm, koje odgovaraju formiranju dvodimenzionalnog monosloja karbonskog materijala.

4.1.3. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR - Fourier transform infrared) je važna metoda za analizu glinenih minerala i često se koristi kao dopuna XRPD analizi. Transmisioni spektri glinenih minerala su kompleksni i sadrže brojne karakteristične trake koje potiču od vibracija osnovnih komponenti mineralne strukture. Ova metoda, na osnovu vibracije hemijskih veza u molekulskim jedinicama, omogućava preciznije definisanje strukture polaznog materijala i identifikaciju promena u strukturi prilikom modifikacije. Snimanje IC spektara svih uzoraka je vršeno u oblasti 400 - 4000 cm^{-1} . Radi potvrđivanja uspešnosti interkalacije hitozana u međulamelarni prostor smektita analizirani su IC spektri Na-S, hitozana, kao i hitozan-smektitnog nanokompozita (Ch-S), koji su prikazani na slici 18, zajedno sa talasnim brojevima registrovanih traka, dok su u tabeli 5 prikazane identifikovane IC trake za ispitane uzorke.



Slika 18. IC spektri polaznog uzorka; Na-S (1), hitozana (2) i Ch-S nanokompozita (3)

Tabela 5. Sumarni prikaz identifikovanih IC traka u ispitivanim uzorcima

Faza/ vrsta	Tip vibracije	Opseg talasnih brojeva, [cm ⁻¹]							
		Uzorak							
		Na-S	Ch	Ch-S	Co/cCh-S-400	Co/cCh-S-500	Co/cCh-S-600	Co/cCh-S-700	
Smektit	3615 $\nu(\text{OH}) \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	3636	/						
	1040-1050 $\nu(\text{Si-O-Si})$ tetraedarski sloj	1034	/						
	920 $\delta(\text{OH}) \text{Al-O-Al}$	913	/				Preklapaju se sa $\nu(\text{C-O-C})$ i $\nu(\text{C-O})$		
	Al-O-Mg	879							
	Al-O-Fe	836							
	680-695 $\delta(\text{SiO})$	696	/						
	520 $\delta(\text{Al-O-Si})$ oktaedarski sloj	524	/						
Kvarc	779 i 797 (dublet)	779;798	/				Trake slabog intenziteta		
H ₂ O	3450-3420 $\nu(\text{HOH})$	3420	3422	3420	3420	3420	3420	3420	3420
	1620 $\delta(\text{HOH})$	1641	1662	1648	1646	1646	1646	1646	1646
-CH ₂	3000-2840 $\nu_s(\text{CH}_2)_s$ $\nu_{as}(\text{CH}_2)$	/	2912	2920	2919	2919	2919	2919	2919
		/	2852	2852	2852	2852	2852	2852	2850
-CH ₂	1450-1475 $\delta(\text{CH}_2)$	/	1420						
			1323						
-NH ₂	$\delta(\text{N-H})$	/	1556						
							Trake slabog intenziteta		
-CONH ₂	C-N	/	1384	1384	1384	1384	1384	1384	1384
	$\nu(\text{C=O})$ 1650-1620		1656						
							Preklapaju se sa $\delta(\text{HOH})$		
C-O-C	$\nu(\text{C-O-C})$	/	1155						
C-O	$\nu(\text{C-O})$		1076						
							Preklapaju se sa $\nu(\text{Si-O-Si})$		
Co-O	670-500	/			/	/	567	567	567

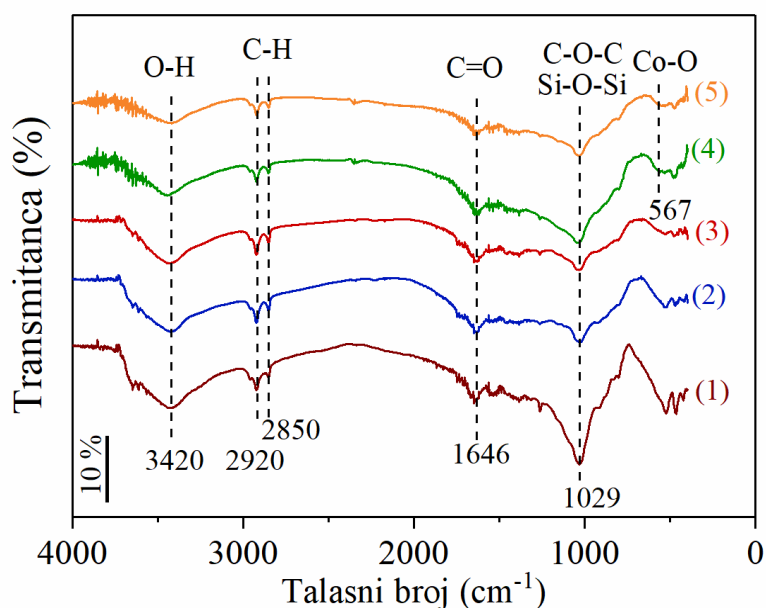
IC spektar za uzorak Na-S (slika 18, kriva (1)) dominantno se sastoji od vibracionih traka karakterističnih za smektit. Široka traka na oko 3630 cm^{-1} pripisana je istežućim vibracijama strukturnih hidroksilnih grupa smektita [20, 308]. Traka na 1034 cm^{-1} pripisuje se $\nu(\text{Si-O-Si})$ u tetraedarskom sloju, dok se odgovarajuća deformaciona vibracija uočava na 696 cm^{-1} . Karakteristične vibracije savijanja Al-O-Al, Al-O-Mg i Al-O-Fe uočene su istim redom na 913 , 879 i 836 cm^{-1} . Traka na 524 cm^{-1} je pripisana vibracijama savijanja Al-O-Si u oktaedru [313, 314, 315]. U regionu od 430 cm^{-1} – 420 cm^{-1} nalaze se trake koje se pripisuju deformacionim Si-O-Si vibracijama amorfne faze smektita. Uz trake koje potiču od smektita, prisutne su i trake karakteristične za kvarc (798 cm^{-1} i 779 cm^{-1}) [316]. U IC spektru Na-S takođe se uočavaju široke vibracione trake u blizini 3400 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} koje se pripisuju istežućim i savijajućim vibracijama adsorbovane vode u međulamelarnom sloju smektita [314, 317].

U spektru hitozana (slika 18, kriva (2)) uočava se široka traka na 3420 cm^{-1} koja potiče od istežućih vibracija O-H veze. Ova traka se preklapa sa dve trake koje su nastale od asimetričnih i simetričnih vibracija istezanja N-H veze koje bi, prema literaturi, trebalo da budu pozicionirane u oblasti talasnog broja od 3340 cm^{-1} – 3370 cm^{-1} [318]. Simetrične i asimetrične valencione C-H vibracije istezanja uočavaju se na 2912 cm^{-1} i 2852 cm^{-1} , dok su odgovarajuće deformacione savijajuće C-H vibracije prisutne na 1420 cm^{-1} i 1323 cm^{-1} [319]. Široka traka u oblasti od 1650 cm^{-1} – 1620 cm^{-1} predstavlja preklapljenе trake nastale usled $\nu(\text{C=O})$ istezanja amida u N-acetil grupama i vibracija savijanja O-H. Vibracije savijanja N-H (iz $-\text{NH}_2$ grupe) su pozicionirane na talasnom broju od 1556 cm^{-1} ; traka na 1384 cm^{-1} pripisana je C-N vibracijama u amidnoj grupi, dok su vibracije između azota i C atoma piranoznog prstena registrovane na 1260 cm^{-1} [319]. Trake na 1155 cm^{-1} i 1076 cm^{-1} odgovaraju vibracijama istezanja C-O-C i C-O [299, 320].

U spektru Ch-S (slika 18, kriva (3)) uočavaju se trake koje su karakteristične i za smektit i za hitozan. Traka nastala od $\nu(\text{C=O})$ amidne vibracije istezanja u N-acetil grupama je identifikovana na 1646 cm^{-1} , dok je N-H vibraciona traka u spektru Ch-S pomerena na 1536 cm^{-1} , što ukazuje na elektrostatičku interakciju slobodnih amonijum grupa hitozana sa negativno naelektrisanom površinom smektita [298, 299]. Takođe, trake niskog intenziteta nastale od C-N vibracija na 1384 cm^{-1} i 1260 cm^{-1} su vidljive u spektru Ch-S nanokompozita. Trake registrovane u spektru hitozana na 1420 cm^{-1} i 1323 cm^{-1} , koje odgovaraju vibracijama savijanja C-H veze, nisu vidljive u spektru Ch-S nanokompozita, najverovatnije zbog njihovog slabog intenziteta i preklapanja sa trakama koje potiču od smektita [298].

Analiza IC spektara Ch-S u odnosu na uzorke Co/cCh-S-T, pruža uvid u promene u hemijskom sastavu i strukturi materijala koje se javljaju tokom procesa karbonizacije, što je značajno za razumevanje i optimizaciju sinteze materijala sa određenim svojstvima. Karbonizacija uključuje termičku dekompoziciju ugljeničnog prekursora (hitozana) prisutnog u smektitnoj strukturi uzorka pri čemu se formira ugljenična faza. Očekivane promene u strukturi kobalt-hitozan-smektitnog nanokompozita koji je podvrgnut karbonizaciji odnose se na promenu intenziteta, širine, oblika i relativnog odnosa traka funkcionalnih grupa karbonskog prekursora. Dalje, promene mogu da se vide i u prisustvu traka koje potiču od novoformiranih ugljeničnih struktura, a može doći i do pojave traka koje potiču od metal-oksidnih ili karbidnih struktura. IC spektar karbonizovanih uzoraka često pokazuje smanjenje intenziteta ili nestanak karakterističnih vibracionih traka funkcionalnih grupa koje su prisutne u nekarbonizovanim uzorcima. Na primer, može se očekivati smanjenje intenziteta traka koje odgovaraju C-H, C-O i O-H vibracijama [314, 320, 321]. Promene u širini i obliku traka u IC spektru pokazatelj su promena u strukturi materijala usled karbonizacije. Na primer, šire trake ili pojava dodatnih oštrih pikova mogu ukazivati na formiranje novih struktura ili na različite stepene grafitizacije uzoraka [281]. Relativni odnos intenziteta traka u spektru može se promeniti usled karbonizacije, odražavajući različite promene u hemijskom sastavu i strukturi uzoraka [299]. Proces karbonizacije takođe dovodi do formiranja novih traka u spektru koje odgovaraju vibracijama ugljeničnih struktura, poput C=C i C-H vibracija aromatičnih prstenova ili C-C vibracija alifatičnih lanaca [281]. U slučaju uzoraka koji sadrže kobalt, može se očekivati pojava traka koje odgovaraju vibracijama kobaltovih oksida ili karbida, što može biti indicacija interakcije između kobalta i ugljeničnih struktura tokom procesa karbonizacije [322].

Poređenje IC spektra uzorka Ch-S sa spektrima serije uzoraka Co/cCh-S-T dobijenih karbonizacijom na različitim temperaturama dato je na slici 19.



Slika 19. IC spektri Ch-S (1), Co/cCh-S-400 (2), Co/cCh-S-500 (3), Co/cCh-S-600 (4) i Co/cCh-S-700 (5)

U svim dobijenim IC spektrima uočava se prisustvo vibracionih traka koje su karakteristične za smektitnu fazu. Prisustvo ove faze u svim uzorcima ukazuje na očuvanost strukture smektita tokom procesa modifikacije i termičke obrade. Ovi rezultati su usaglašeni sa rezultatima rendgenostrukturalne analize.

U spektrima karbonizovanih uzoraka uočava se blago smanjenje intenziteta trake na 3420 cm^{-1} koja potiče od istežućih vibracija -OH grupa u smektitu [314] i hitozanu [320]. Uočeno smanjenje intenziteta se može povezati sa promenama u strukturi hitozana koje se odigravaju tokom procesa karbonizacije, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima. U radu Kaczmarek i Zawadzki (2010) smanjenje intenziteta ove trake na $\sim 3420\text{ cm}^{-1}$ povezano je sa apstrakcijom bočnih grupa ($\text{-CH}_2\text{OH}$ i -OH) tokom procesa karbonizacije [281]. U spektrima karbonizovanih uzoraka uočava se smanjenje intenziteta traka na 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1} nastalih usled C-H istežućih vibracija, što ukazuje na razgradnju alifatičnih struktura [281]. Sve uočene promene su bile izraženije sa povećanjem temperature karbonizacije [298].

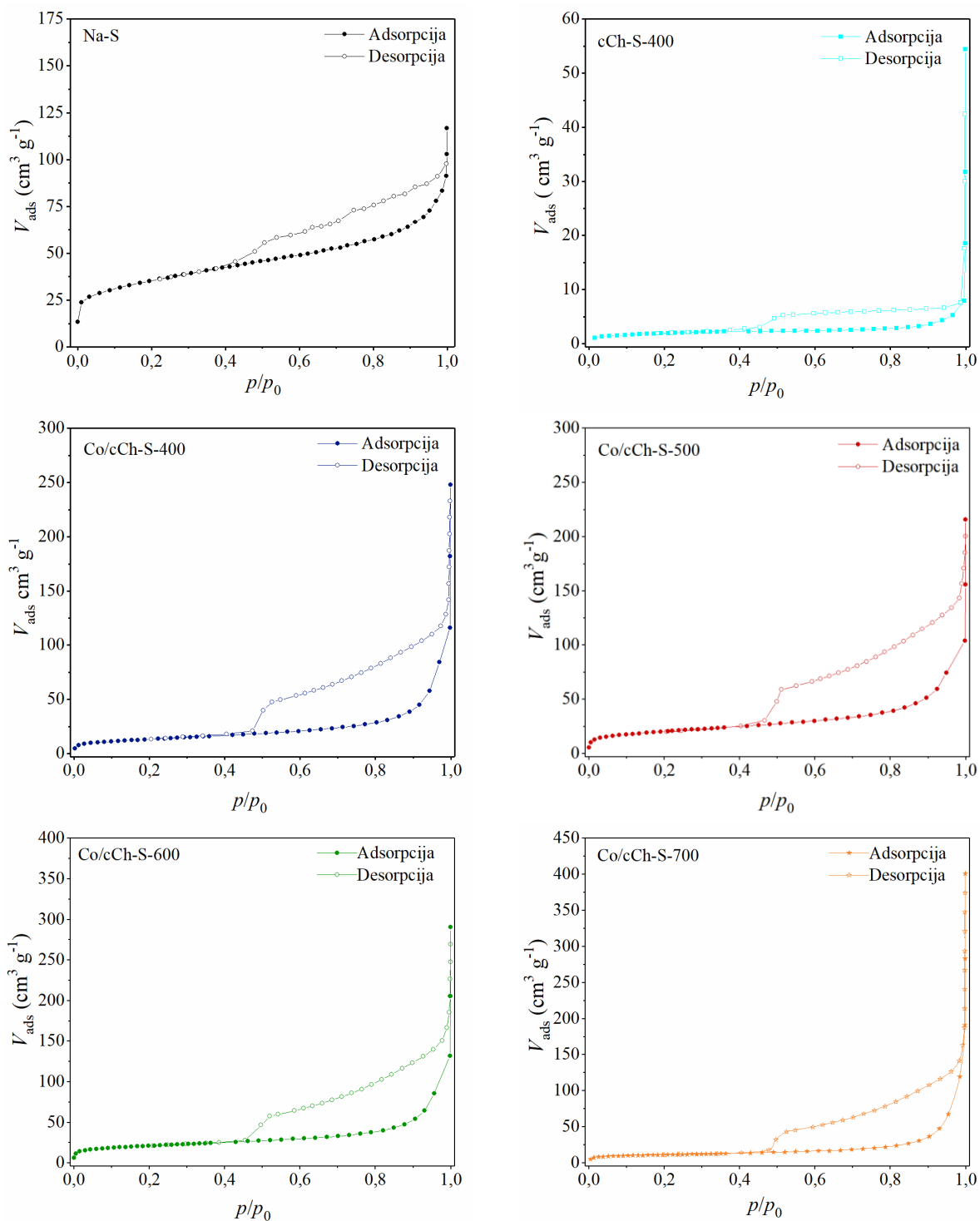
Proces karbonizacije je takođe rezultirao značajnim smanjenjem intenziteta šire trake na 1050 cm^{-1} što dokazuje dekompoziciju biopolimera unutar nanokompozita, kao i otvaranje piranoznog prstena [281]. U radu Bala i saradnika (2012) [323] je utvrđeno da se vibracije $\nu(\text{Si-O-Si})$ koje potiču od smektita ne smanjuju nakon termičkog tretmana. Kako se traka $\nu(\text{Si-O-Si})$ preklapa sa trakama koje potiču od C-O-C i C-O vibracija, ukupno smanjenje intenziteta ovog pika nakon termičkog tretmana pripisano je promenama nastalim usled dekompozicije interkaliranog hitozana.

U IC spektrima uzoraka Co/cCh-S-400 i Co/cCh-S-500 nisu uočene trake koje potiču od kobaltnih faza (slika 19). Ovaj fenomen je verovatno posledica preklapanja traka slabog intenziteta koje potiču od kobaltnih faza sa trakama smektitne strukture. Prema literaturi, trake koje odgovaraju vibracijama kobalt-oksida trebalo bi da budu prisutne u oblasti talasnog broja $670\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$ [321, 324]. Široka traka u ovoj oblasti je pronađena u IC spektrima Co/cCh-S-600 i Co/cCh-S-700 na 567 cm^{-1} , a koja se može pripisati Co_3O_4 [321]. Sa povećanjem temperature karbonizacije sadržaj kobalta raste (tabela 3) usled čega je u IC ispektrima Co/cCh-S-600 i Co/cCh-S-700 prisustvo traka koje se mogu povezati sa fazama kobalta uočljivo. Sa druge strane u IC spektrima Co/cCh-S-400 i Co/cCh-S-500 ove trake nisu vidljive verovatno usled njihovog niskog intenziteta zbog nižeg sadržaja kobalta [298].

4.1.4. Rezultati ispitivanja teksturalnih svojstava

Analiza teksturalnih svojstava heterogenih katalizatora pruža relevantne informacije o osobinama koje utiču na njihova adsorpciona i katalitička svojstva. Ovi podaci mogu biti direktni ili indirektni pokazatelji strukturnih promena koje nastaju tokom procesa modifikacije.

Adsorpciono–desorpcione izoterme azota dobijene za Na-S, hitozan-smektitni nanokompozit koji je karbonizovan na 400 °C (cCh-S-400) i seriju uzoraka Co/cCh-S-*T* dobijenih karbonizacijom na različitim temperaturama prikazane su na slici 20, dok su teksturalna svojstva izračunata na osnovu dobijenih izotermi prikazana u tabeli 6.



Slika 20. Adsorpciono–desorpcione izoterme azota dobijene za ispitane uzorke

Tabela 6. Teksturalna svojstva analiziranih uzoraka [298]

Uzorak	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V^{BJH} [cm ³ g ⁻¹]	$V_{\text{mic}}^{\text{DR}}$ [cm ³ g ⁻¹]
Na-S	123		0,051
cCh-S-400	7,4	0,012	0,003
Co/cCh-S-400	47,9	0,214	0,019
Co/cCh-S-500	73,2	0,248	0,029
Co/cCh-S-600	76,0	0,258	0,031
Co/cCh-S-700	41,8	0,246	0,018

Gde je: S_{BET} – specifična površina; V^{BJH} (Barrett, Joyner and Halenda), V^{BJH} – zapremina mezopora i $V_{\text{mic}}^{\text{DR}}$ – zapremina mikropora (Dubinin–Radushkevich)

Glavne karakteristike adsorpcionih grana u izotermama svih katalizatora su iste: mali porast V_{ads} za niže p/p_0 , zatim skoro linearno povećanje V_{ads} do odnosa $p/p_0 = 0,8$ i naglo povećanje V_{ads} za dalji rast relativnog pritiska do njegove maksimalne vrednosti (slika 20).

Oblici izoterma koji se odnose na desorpciju kod svih uzoraka su takođe slični. Razlika između adsorpcionih i desorpcionih grana za $p/p_0 > 0,42$ rezultirala je H3 histerezisnom petljom, klasifikovanom prema IUPAC nomenklaturi [325], a čije prisustvo je uglavnom povezano sa postojanjem mezopora u analiziranom materijalu. Odsustvo platoa pri višim p/p_0 na izotermama prikazanim na slici 20 zahteva da budu klasifikovane kao izoterme tipa II [325] ili tipa IIb [326], koje su karakteristične za materijale koji sadrže agregirane planarne čestice i pore u obliku proreza.

Rezultati prikazani u tabeli 6 pokazuju da procesi interkalacije biopolimera u međulamelarni prostor Na-S i termičkog tretmana dobijenog nanokompozita na 400 °C, dovode do značajnog smanjenja svih vrednosti teksturalnih parametara, što je i prethodno, za sličan sistem uočeno u literaturi. Ruiz-García i saradnici (2013) su takođe uočili značajno smanjenje teksturalnih svojstava prilikom termičkog tretmana montmorilonita sa interkaliranim tečnim katamelom kao prekursorom ugljenika [307]. Zbog toga, može se pretpostaviti da prisustvo karbonskog materijala u međulamelarnom prostoru smektita utiče na smanjenu adsorpciju azota na temperaturi od -196 °C, što dalje ima za posledicu i pad u vrednostima svih teksturalnih parametara, a naročito specifične površine uzorka - S_{BET} .

Poređenje teksturalnih parametara uzoraka cCh-S-400 i Co/cCh-S-400 ukazuju na to da je uvođenje aktivne faze u vidu jona kobalta tokom procesa karbonizacije rezultiralo povećanjem poroznosti. Specifična površina S_{BET} i zapremina mikropora su porasle približno 6 puta, dok je zapremina mezopora porasla više od 17 puta za Co/cCh-S-400 u poređenju sa cCh-S-400 (tabela 6) [298]. To se može pripisati činjenici da prisustvo i razgradnja kobalt-nitrata tokom karbonizacije ima značajan uticaj na teksturalna svojstva, što je u skladu sa literaturnim podacima [327]. Li i saradnici (2022) su otkrili da prisustvo kobalt-nitrata tokom procesa karbonizacije utiče na morfologiju i mikrostrukturu katalizatora, kao i da dovodi do značajnog povećanja specifične površine i ukupne zapremine pora [327].

Uticaj temperature karbonizacije na teksturalna svojstva Co/cCh-S- T uzoraka imao je manje izražen efekat od uvođenja aktivne vrste (jona kobalta) na nosač Ch-S. Sa porastom primenjenih temperatura u intervalu od 400 °C do 600 °C uočava se i porast specifične površine, zapremine mezo- i mikropora uzoraka (tabela 6). Ovo povećanje se može dovesti u vezu sa izraženijom dekompozicijom hitozana na višim temperaturama, što je rezultiralo intenzivnijim izdvajanjem gasovitih faza koje dovode do pojave i razvoja porozne strukture [328]. Dalje povećanje temperature karbonizacije na 700 °C rezultiralo je smanjenjem svih teksturalnih parametara datih u tabeli 6, što ukazuje da na temperaturama većim od 600 °C dolazi do kolapsa strukture. Na osnovu izloženog jasno je da različiti procesi utiču na formiranje porozne strukture. Na temperaturi od 700

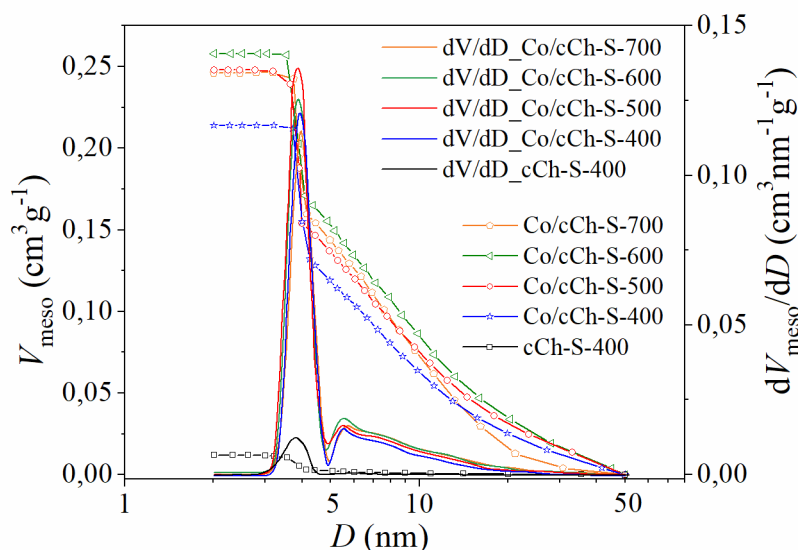
°C manje pore (uključujući mikropore i manje mezopore) se urušavaju ili spajaju, što rezultira značajnim smanjenjem zapremine mikropora i umerenim smanjenjem zapremine mezopora.

Interesantno je uočiti da uzorak pripremljen u izmenjenom procesu sinteze koji uključuje istovremenu interakciju biopolimera hitozana i jona kobalta sa Na-S, gde je karbonizacija izvedena u hidrotermalnom reaktoru na temperaturi od 180 °C i autogenom pritisku od 9 MPa predstavlja potpuno neporozan nanokompozit, sa vrednostima S_{BET} od 0,73 m²/g [306]. Na osnovu ovog podatka jasno je da osim uticaja samih komponenti koje ulaze u sastav nanokompozitnog katalizatora i primenjenog postupka sinteze, u velikoj meri na razvoj teksturalnih svojstava ima primenjeni postupak karbonizacije [329].

Distribucija dijametara pora

Određivanje distribucije veličine pora je od velikog značaja iz više razloga: prvo, omogućava procenu efikasnosti površine katalizatora, što je od vitalnog značaja za povećanje katalitičke aktivnosti, a takođe utiče i na brzinu reakcije, jer veličine pora igra važnu ulogu u kontroli difuzije reaktanata i produkata [330, 331]. Osim toga, veličine pora može uticati na selektivnost katalizatora, poboljšavajući pristup određenim reaktantima ili ograničavajući difuziju određenih produkata. Stabilnost katalizatora je takođe važan segment, a odgovarajuća veličina pora može sprečiti aglomeraciju i degradaciju aktivnih materijala [122].

Na slici 21 prikazane su krive integralne i diferencijalne distribucije veličine pora (*eng. Pore Size Distribution - PSD*) za mezoporoznu oblast (za prečnike pora od 2 nm - 50 nm) ispitivanih katalizatora. PSD je izračunat iz desorpcionih grana korišćenjem BJH modela. Za potrebe poređenja data je i PSD kriva uzorka cCh-S-400.



Slika 21. Integralne i diferencijalne krive raspodele veličine pora katalizatora [298]

Krive kumulativne raspodele mezopora svih katalizatora su slične jedna drugoj i razlikuju se samo po intenzitetu (slika 21). Sličnosti u oblicima krivih posledica su sličnosti pora prisutnih u katalizatoru. U skladu sa tim, diferencijalne PSD krive se veoma malo razlikuju, a njihova glavna karakteristika je postojanje dva maksimuma. Posmatrano sa strane većih prečnika pora (D_p), prvi maksimum se nalazi na oko (5,6±0,1) nm. Ovaj maksimum je niskog intenziteta i asimetričan je prema većem D_p sa konstantnim smanjenjem do oko 20 nm. Drugi maksimum se

nalazi na poziciji nešto ispod 4 nm, a njegovo postojanje je posledica uslova merenja (upotreba N₂ na temperaturi od -196 °C). Pojava ovog pika je povezana sa kolapsom N₂ kondenzata koji postoji u porama manjim od nominalno detektovanog prečnika. U literaturi se pojava ovog pika na PSD krivoj povezuje sa isparavanjem kontrolisanim kavitacijom [325] (tzv. „efekat zatezne čvrstoće“ [332]) i ne može se koristiti za valjano određivanje prečnika pora. To ne znači da pore u materijalu ispod ovog prečnika ne postoje, ali je njihova širina prečnika svakako manja od vrednosti određene ovim prividnim pikom na PSD krivoj. Meranja bazirana na adsorpciji N₂ su pokazala prisustvo određenog sadržaja mikropora u svim uzorcima katalizatora (tabela 6). Prisustvo ovog prividnog pika se može uočiti i u PSD materijala bez kobalta karbonizovanog na 400 °C (cCh-S-400), iako je značajno manje. Sve u svemu, rezultati PSD analize u mezoporoznom regionu ukazuju na

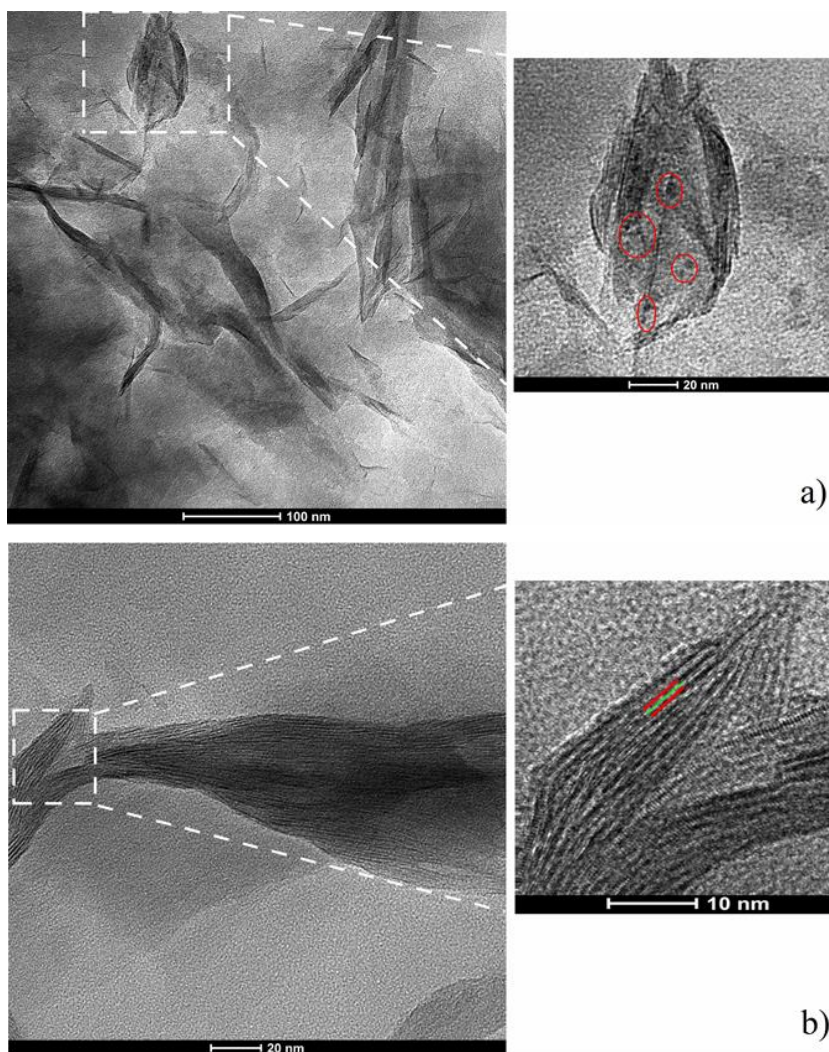
postojanje iste klase pora u svim katalizatorima, sa jedinom razlikom u vrednosti integralne zapremine svake klase mezopora [298].

Na osnovu dobijenih podataka za fizisorpciju N_2 na niskim temperaturama, najperspektivniji kandidati za katalizatore sa najboljim performansama bili su Co/cCh-S-500 i Co/cCh-S-600 zbog njihove povećane specifične površine i razvijene porozne strukture. Stoga, imajući u vidu da karbonizacija na nižim temperaturama zahteva manju potrošnju energije, Co/cCh-S-500 je dodatno analiziran pomoću HR-TEM u kombinaciji sa EDX analizom i XPS analizom.

4.1.5. Transmisiona elektronska mikroskopija visoke rezolucije (HR-TEM)

Karakterizaciona tehnika HR-TEM omogućava vizualizaciju i analizu strukture nanomaterijala, uključujući oblik, veličinu i raspodelu čestica, kao i prisustvo defekata i pora na nanometarskoj skali. Ova tehnika je posebno korisna pri proučavanju materijala sa slojevitom strukturom, poput grafita ili smektitnih minerala, zato što omogućava merenje razmaka između slojeva i identifikaciju dodatnih struktura unutar međulamelnog prostora. HR-TEM se često kombinuje sa drugim karakterizacionim tehnikama, kao što je XRPD, kako bi se dobio potpuniji uvid u strukturu i hemijske osobine materijala. EDX analiza, kao dopunska metoda HR-TEM karakterizaciji, pruža dodatne informacije o hemijskom sastavu materijala, što doprinosi potpunijem razumevanju strukture i osobina analiziranog uzorka.

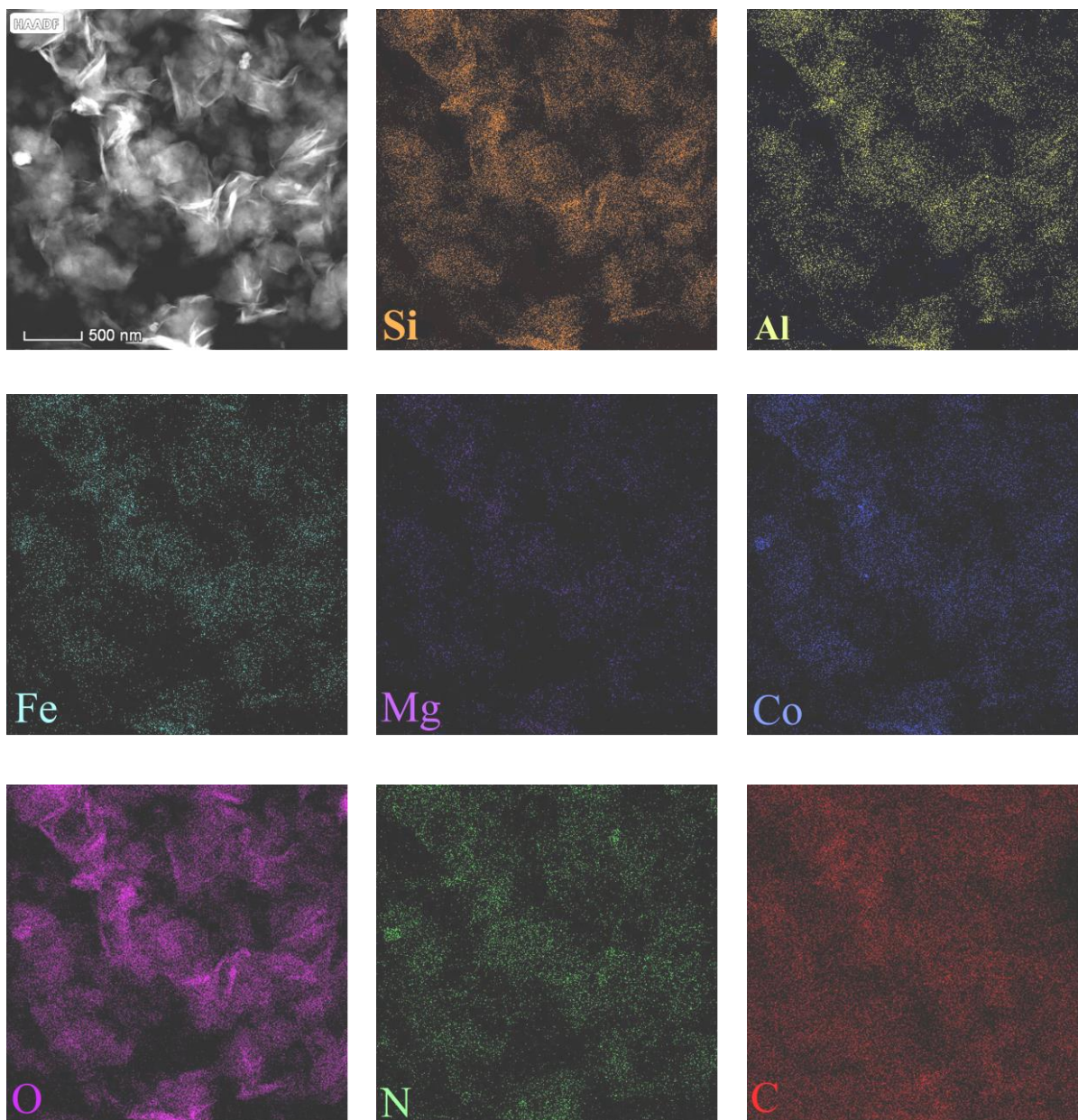
Na slici 22 je prikazana HR-TEM mikrofotografija uzorka Co/cCh-S-500, dok su rezultati EDX analize dati na slici 23 [298].



Slika 22. Odabrane HR-TEM mikrofotografije Co/cCh-S-500 na dve različite karakteristične lokacije: a) i b)

Prisustvo sfernih čestica koje se pripisuju formacijama koje sadrže kobalt uočava se na slici 22 (a). Ove formacije su vidljive kao zasebne strukture manjih dimenzija (prečnika oko 3 nm), ali su takođe i dobro dispergovane unutar lamela smektita. Na slici 22 (b) jasno je vidljiva slojevita struktura karakteristična za smektit. Ovaj rezultat je u skladu sa rezultatima XRPD analize i potvrđuje činjenicu da termički tretman nije narušio strukturu smektita. Pri većem uvećanju izmereno je rastojanje između slojeva koje iznosi $\approx 1,34$ nm, u kojem je uočeno prisustvo dodatne slojevite strukture (slika 22 (b)). Ovaj rezultat je još jedna potvrda da je u međulamelarnom prostoru smektita formiran dvodimenzionalni monosloj karbonskog materijala (struktura slična grafenu). Ovi rezultati su takođe u skladu sa XRPD analizom [298].

Na slici 23 su prikazani rezultati EDX mapiranja elemenata u uzorku Co/cCh-S-500.



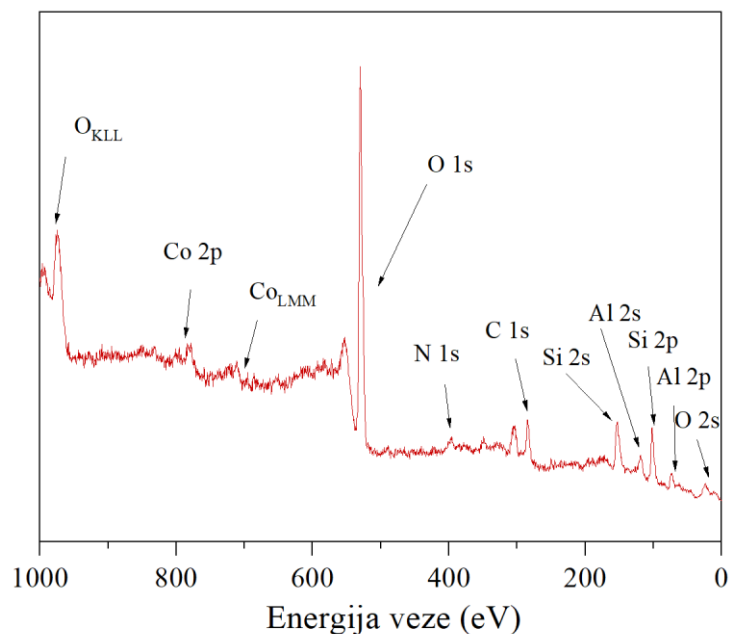
Slika 23. EDX elementarnog mapiranja Si, Al, Fe, Mg, O, N, Co, N i C na uzorku Co/cCh-S-500

EDX analiza uzorka Co/cCh-S-500 (slika 23) je potvrdila prisustvo elemenata koji ulaze u sastav smektita i to: Al, Si, O, Fe i Mg. Takođe, potvrđeno je i prisustvo C i N koji potiču od hitozana kao i faza koje sadrže kobalt koji je dobro dispergovan u uzorku [298].

4.1.6. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS)

XPS analiza zasnovana na principima rendgenske fotoelektronske spektroskopije, omogućava preciznu karakterizaciju sastava površine materijala, identifikaciju oksidacionih stanja elemenata, analizu hemijskih veza i detekciju funkcionalnih grupa.

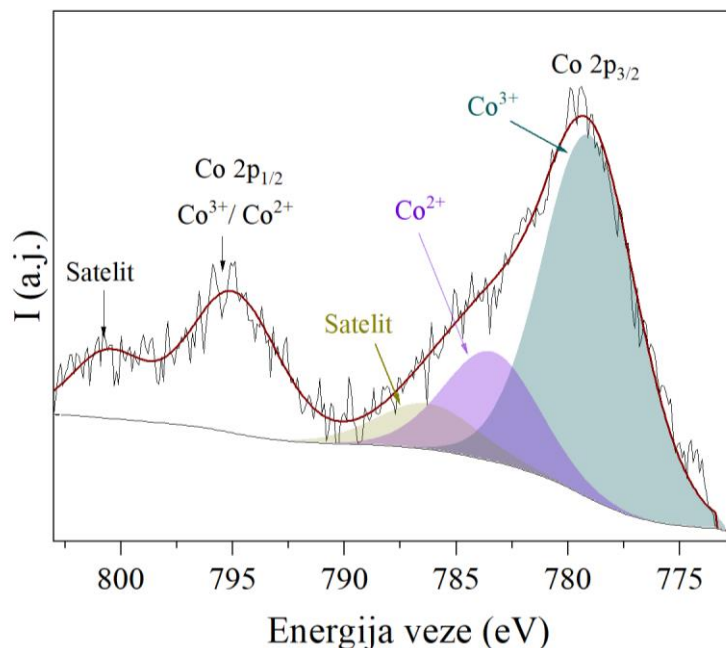
XPS pregledni spektar uzorka Co/cCh-S-500 prikazan je na slici 24.



Slika 24. Pregledni spektar uzorka Co/cCh-S-500

Analizom preglednog XPS spektra uzorka Co/cCh-S-500 utvrđeno je prisustvo signala koji odgovaraju Co, C, N, O, Al i Si, što istovremeno potvrđuje uspešnu inkorporaciju kobaltne faze i karbonskog materijala u strukturu smektita (slika 24) [298].

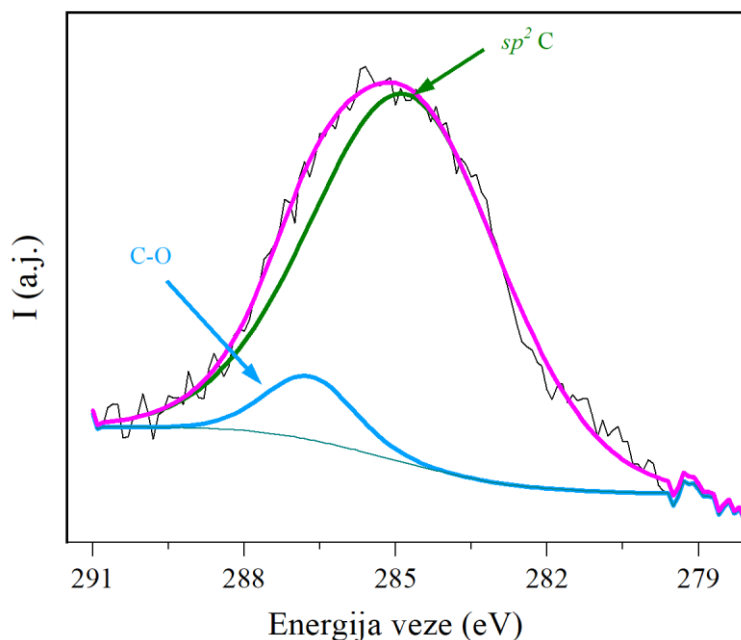
Spektar visoke rezolucije snimljen za Co 2p uzorka Co/cCh-S-500 predstavljen je na slici 25.



Slika 25. Co 2p XPS spektar visoke rezolucije za katalizator Co/cCh-500 pre katalitičkog testa

Dobijeni Co 2p XPS spektar pokazuje prisustvo pika Co 2p 3/2 na 779,2 eV, zatim pika Co 2p 1/2 na 795,0 eV, a pojavljuje se i karakterističan satelitski pik na 802 eV. Dekonvolucijom pika Co 2p 3/2 na 779,2 eV dobijena su tri nova pika. Prvi od njih može se pripisati jonskoj vrsti Co³⁺ na 779,0 eV, drugi vodi poreklo od Co²⁺ na 783,4 eV, dok treći pripada satelitskom piku na 786,3 eV [333, 334].

Spektar visoke rezolucije snimljen za C 1s uzorka Co/cCh-S-500 predstavljen je na slici 26.



Slika 26. C 1s XPS spektar visoke rezolucije Co/cCh-S-500 [298]

Dekonvolucijom C 1s XPS spektra visoke rezolucije, dobijeni su pikovi koji se nalaze na 284,8 eV i 286,7 eV. Pik na 284,8 eV je pripisan sp^2 hibridizovanom ugljeniku iz C=C veze, dok je pik na većim vrednostima energije (286,7 eV) pripisan ugljeniku iz C–O veze [298, 335]. Istovremeno, FTIR i XPS spektri Co/cCh-S-500 katalizatora su potvrdili prisustvo C=O funkcionalnih grupa i hibridizovanih struktura sp^2 ugljenika.

4.2. REZULTATI KATALITIČKIH TESTOVA

4.2.1. Preliminarna ispitivanja oksidativne degradacije tartrazina

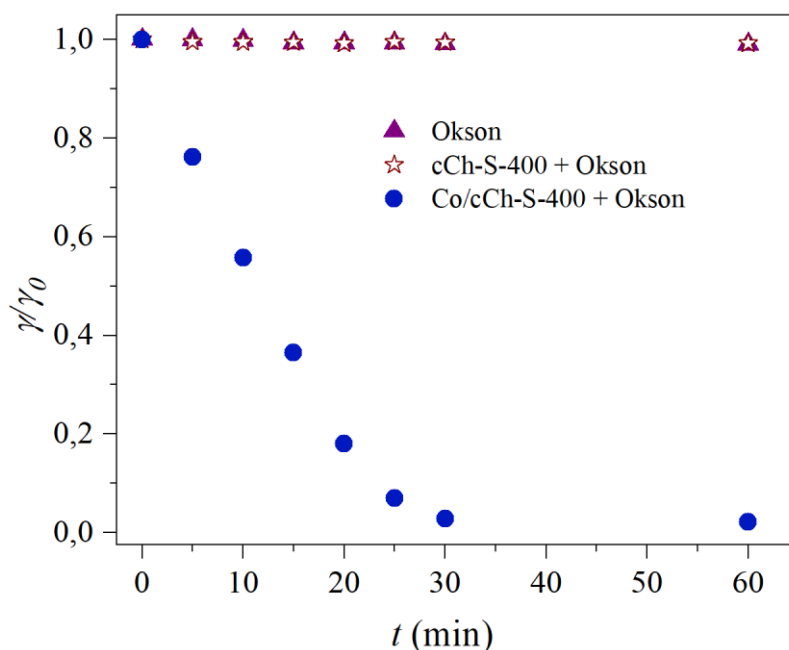
Pre ispitivanja sintetisanih materijala kao katalizatora u reakciji oksidativne degradacije tartrazina ispitana je adsorpcija ove boje na seriji Co/cCh-S-T, kako bi se procenio doprinos uklanjanja boje adsorpcionim procesom u odnosu na uklanjanje katalitičkom degradacijom. Eksperimentalni uslovi su bili isti kao kod katalitičkih testova ($m_{\text{cat}} = 10,0 \text{ mg}$; $\gamma_{\text{Tar}} = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0 = 0,200 \text{ dm}^3$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $pH_i = 3,7$) sa izuzetkom dodavanja oksona.

Rezultati adsorpcionog testa su pokazali da je smanjenje koncentracije boje zanemarljivo (manje od 0,1 %) posle 60 minuta od početka adsorpcionog testa, na svim ispitivanim uzorcima katalizatora.

Da bi se pokazao značaj prisustva kobalta u katalizatoru na razgradnju tartrazina izvedena su tri kontrolna eksperimenta:

- (i) ispitivanje degradacije tartrazina pomoću oksona bez prisustva katalizatora ($\gamma_{\text{Tar}} = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0 = 0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$; $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH_i = 3,7$);
- (ii) ispitivanje degradacije tartrazina pomoću cCh-S-400, uzorka bez prisustva kobalta kao katalitičke aktivne vrste ($m_{\text{cat}} = 10,0 \text{ mg}$; $\gamma_{\text{Tar}} = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0 = 0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH_i = 3,7$) i
- (iii) ispitivanje degradacije tartrazina pomoću Co/cCh-S-400 ($m_{\text{cat}} = 10,0 \text{ mg}$; $\gamma_{\text{Tar}} = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0 = 0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH_i = 3,7$).

Rezultati ovih eksperimenata su prikazani na slici 27.



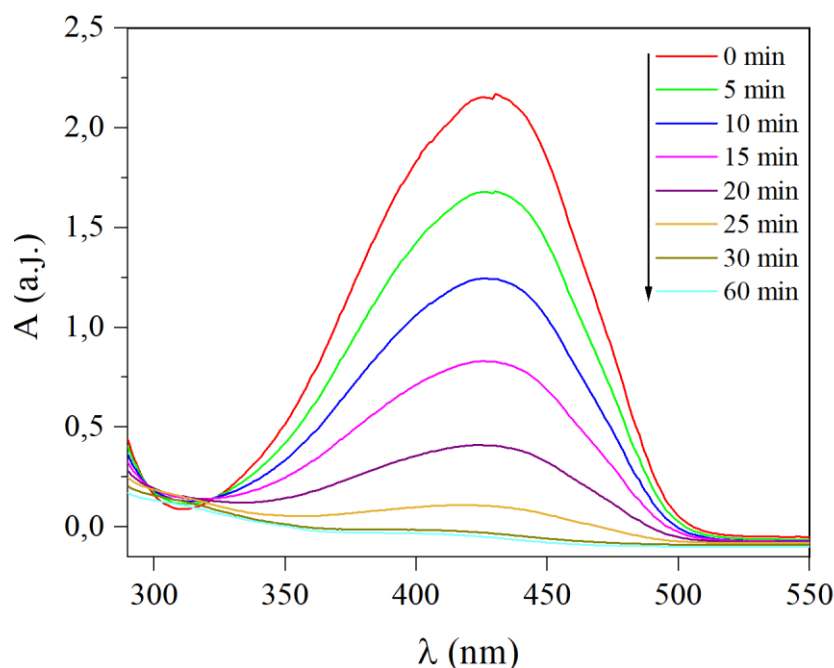
Slika 27. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena u prisustvu: ☆ – Co/cCh-S-400; ● – cCh-S-400; ▲ – oksona bez heterogenog katalizatora [298]

Rezultati prvog eksperimenta (▲ - slika 27) pokazuju da kada je samo okson prisutan u reakcionom sistemu, koncentracija tartrazina se ne menja značajno nakon 60 minuta reakcije (manje od 2%). Ovaj rezultat navodi na zaključak da ne dolazi do samorazlaganja oksona, odnosno nastajanja reaktivnih oksidativnih vrsta (dominantno sulfatnih i hidrosil radikala/anjona), kao i da je prisustvo aktivatora neophodno za razgradnju zagađujuće supstance [298]. Rezultati drugog eksperimenta (☆ - slika 27) pokazuju da ne dolazi do razgradnje tartrazina u sistemu cCh-S-400/okson/tartrazin u ispitivanom vremenskom periodu. Kao i u slučaju reakcije gde je prisutan samo okson, ni uzorak ugljeničnosmektitog kompozita, bez prisutne aktivne vrste koja potiče od kobalta ne može da aktivira okson i dovede do razlaganja boje. Iz rezultata trećeg eksperimenta (● -

Slika 27) očigledno je da je uzorak Co/cCh-S-400 veoma efikasan u razgradnji tartrazina u prisustvu oksona. Kada je u sistemu prisutan katalizator degradacija je potpuna već nakon 30 minuta reakcije. Prilikom diskusije koja se odnosi na eksperimente prikazane u ovoj doktorskoj disertaciji, pod potpunom degradacijom tartrazina podrazumeva se potpuno obezbojenje rastvora, odnosno kompletna degradacija diazo grupe tartrazina.

Sva preliminarna ispitivanja su pokazala da je prisustvo kobalta kao katalitički aktivne vrste neophodno za katalitičku aktivaciju oksona, a samim tim i za degradaciju tartrazina, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [171, 193, 336, 337].

Promene u apsorpcionom UV-Vis spektru tartrazina tokom oksidativne degradacije u prisustvu oksona prikazane su na slici 28.



Slika 28. UV-Vis spektri tartrazina tokom katalitičke oksidativne degradacije u prisustvu oksona pomoću Co/cCh-S-400 ($m_{cat} = 10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³, $T = 30$ °C i $pH_i = 3,7$)

Degradacija rastvora tartrazina je praćena na talasnoj dužini od 426 nm, korišćenjem UV-Vis spektroskopije. Ovaj pik se prema literaturi pripisuje n- π^* prelazu u hromofornim grupama N=N, C=N i C=O [338]. Intenzitet apsorpcionog pika tartrazina na 426 nm opada tokom vremena odigravanja reakcije, što pokazuje da dolazi do obezbojenja rastvora usled hemijskih promena koje su posledica dejstva sulfatnog anjon radikala.

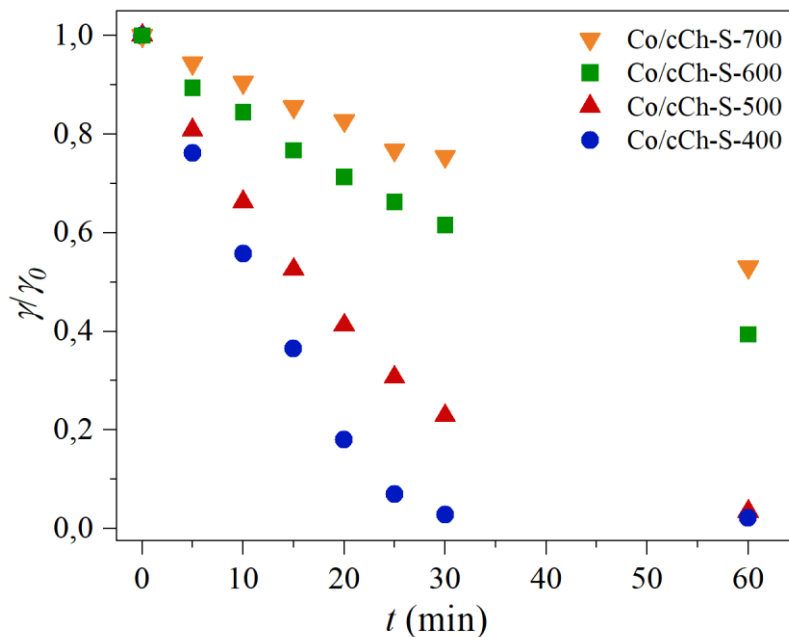
4.2.2. Uticaj parametara katalitičke reakcije na brzinu oksidativne degradacije tartrazina u prisustvu oksona

U ovoj disertaciji ispitivan je uticaj različitih parametara na brzinu katalitičke oksidativne degradacije tartrazina u prisustvu oksona. Ispitani su sledeći parametri: temperatura karbonizacije, udeo homogene reakcije u ukupnom degradacionom procesu, početna koncentracija boje, koncentracija oksona, temperatura, kao i uticaj pH vrednosti polaznog reakcionog rastvora. Konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda, k_1 (min⁻¹), određena je za svaki eksperiment i korišćena je kao mera katalitičke efikasnosti.

4.2.2.1. Uticaj temperature karbonizacije na efikasnost oksidativne degradacije tartrazina

Prvi korak u ispitivanju katalitičke oksidativne degradacije tartrazina u prisustvu oksona odnosio se na poređenje serije uzoraka Co/cCh-S-T pri istim eksperimentalnim uslovima u ispitivanoj reakciji. Kao što je ranije diskutovano, na različitim temperaturama karbonizacije dešavaju se različiti procesi koji dovode do promena u morfologiji, sastavu površinskih grupa i specifičnoj površini katalizatora, što direktno utiče na njegovu katalitičku efikasnost [339].

Uporedni prikaz zavisnosti stepena degradacije tartrazina od vremena odvijanja reakcije na pomenutoj seriji katalizatora dat je na slici 29.



Slika 29. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za katalizatore karbonizovane na temperaturama od 400 °C - 700 °C ($m_{\text{cat}} = 10,0 \text{ mg}$; $\gamma_{\text{Tar}} = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0 = 0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T = 30 \text{ °C}$ i $pH_i = 3,7$)

Dobijeni rezultati pokazuju da povećanje temperature karbonizacije tokom sinteze katalizatora ima negativan uticaj na njihovu aktivnost prilikom degradacije tartrazina (slika 29). Procenat degradacije tartrazina nakon 60 minuta prikazan je u tabeli 7.

Tabela 7. Procenat degradacije tartrazina nakon 60 minuta za ispitivane katalizatore

Uzorak	Degradacija (%)
Co/cCh-S-400	100
Co/cCh-S-500	100
Co/cCh-S-600	60
Co/cCh-S-700	47

Kada se temperatura karbonizacije poveća sa 400 °C na 500 °C, efikasnost degradacije tartrazina ostaje ista nakon 60 minuta reakcije ($\approx 100\%$) [298]. Međutim, brzina degradacije u prvih 30 minuta reakcije je značajno manja za katalizator Co/cCh-500. Daljim povećanjem temperature karbonizacije efikasnost degradacije se smanjuje na 60 % za katalizator Co/cCh-S-600 i na 47 % za katalizator Co/cCh-S-700 (tabela 7). Dobijeni trend je u saglasnosti sa rezultatima datim u literaturi [327]. Li i saradnici (2022) su u svom radu ispitivali katalizatore dobijene karbonizacijom na tri različite temperature (600 °C, 700 °C i 800 °C) i pokazali su da efikasnost degradacije zagađujuće supstance opada sa porastom temperature karbonizacije [327].

Sa druge strane, rezultati dobijeni u ovom radu razmatrani su uzimanjem u obzir doprinosa homogene reakcije, strukturnih i morfoloških osobina i sadržaja C, N i Co na katalitičku aktivnost ispitivanih uzoraka, što će u narednom tekstu biti detaljno diskutovano.

Prilikom sinteze i primene heterogenih katalizatora u reakcijama oksidativne degradacije, značajan parametar koji treba ispitati predstavlja udeo homogene reakcije u ukupnom katalitičkom procesu do koje dolazi usled izluživanja aktivne vrste iz katalizatora. Joni kobalta su pokazali visoku efikasnost pri aktivaciji oksona u homogenim reakcijama oksidativne degradacije zagađujućih supstanci [344]. Pregledom literature uočeno je da se ovom problemu pristupa na nekoliko načina: (i) ne ispituje se uticaj homogene reakcije i samo se navodi da je izlužena količina manja od graničnih vrednosti prema propisanom Nacionalnom standardu Narodne republike Kine koji se odnosi na emisiju bakra, nikla i kobalta iz industrijskih otpadnih voda (GB 25467-2010) [341] i iznosi $1000 \mu\text{g dm}^{-3}$ [341]; (ii) ispitivani katalizator se dodaje u rastvor zagađujuće supstance bez prisustva oksona. Nakon odvajanja katalizatora, filtratu se dodaje okson i nastavlja se sa izvođenjem homogene katalitičke reakcije [342]. Međutim, nedostatak ovog pristupa ogleda se u tome što je izluživanje aktivne vrste sa površine katalizatora manje zbog odsustva oksona, čije prisustvo snižava pH rastvora i intenzivira izluživanje [343] i (iii) filtrat nakon katalitičkog testa se koristi za određivanje izluženog kobalta ICP-OES metodom, nakon čega se izvodi katalitički test u kojem je koncentracija homogenog katalizatora jednaka izluženoj [343]. Treća metoda daje najrealniju sliku uticaja homogene reakcije u ukupnom katalitičkom procesu. Lin i saradnici (2018) su u studiji degradacije anjonskih boja pomoću kobalt-titanat-perovskita postigli stepen degradacije boja u opsegu od 80 % do 100 % (u zavisnosti od strukturnih karakteristika same boje), dok se u homogenoj reakciji degradira 30 % do 60 % boje za isto reakciono vreme [343]. Takođe, literaturni pregled brojnih studija pokazuje da je ispitivanjem homogene reakcije utvrđen njen značajan doprinos ukupnom katalitičkom procesu [327, 334, 344, 345]. Zbog toga, rastvori nakon katalitičkih reakcija za seriju uzoraka Co/cCh-S-T analizirani su ICP-OES metodom da bi se odredila koncentracija izluženog kobalta nakon 60 minuta reakcije degradacije tartrazina i ovi rezultati su prikazani u tabeli 8.

Tabela 8. Koncentracije kobalta izlužene iz ispitivanih uzoraka nakon 60 minuta reakcije i DHR*

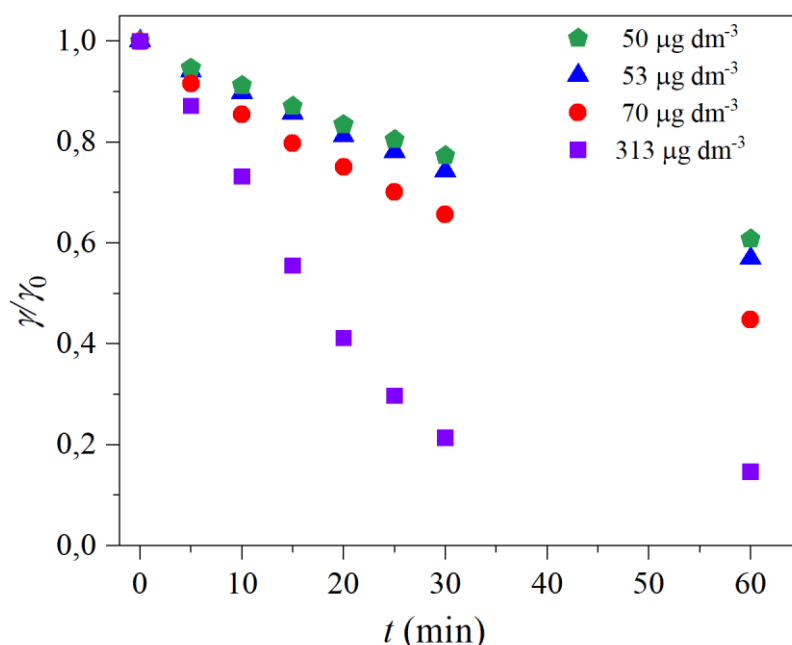
Uzorak	Izluženo Co ($\mu\text{g dm}^{-3}$)	DHR (%)
Co/cCh-S-400	313	87
Co/cCh-S-500	70	57
Co/cCh-S-600	53	72
Co/cCh-S-700	50	83

*Doprinos homogene reakcije ukupnom katalitičkom procesu (%)

Rezultati ICP-OES analize su pokazali da se kod katalizatora karbonizovanih na različitim temperaturama, joni kobalta izlužuju u različitoj meri tokom katalitičkih testova sprovedenih pod istim eksperimentalnim uslovima ($m_{\text{cat}}=10,0 \text{ mg}$; $\gamma_{\text{Tar}}=50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0=0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}}=200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$; $pH_i=3,7$). Izluživanje jona kobalta iz katalizatora tokom katalitičkog ispitivanja smanjuje se sa povećanjem primenjene temperature karbonizacije tokom sinteze katalizatora. Ipak, važno je istaći da su vrednosti dobijene za koncentraciju jona kobalta (nakon katalitičkih ispitivanja) u svom apsolutnom iznosu koncentracije ($\mu\text{g dm}^{-3}$) izuzetno niske, kao i da su značajno ispod graničnih vrednosti prema propisanom Nacionalnom standardu Narodne republike Kine koji se odnosi na emisiju bakra, nikla i kobalta u industrijskim otpadnim vodama (GB 25467-2010) [341]. Takođe, ove vrednosti su niže i od vrednosti propisanih Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje Republike Srbije ("Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016) [346]. Pregledom literature u sličnim sistemima uočeno je da su dobijena mnogo veća izluživanja za kobalt, ali uticaj homogene reakcije nije ispitivan [328, 333, 341].

Nešto veće vrednosti izluživanja dobijene za uzorak karbonizovan na 400 °C ukazuju na činjenicu da je aktivna vrsta manje stabilizovana u uzorku Co/cCh-S-400 u odnosu na uzorke sintetisane na višim primenjenim temperaturama karbonizacije. Imajući u vidu da su i rezultati XRPD analize pokazali nepotpunu transformaciju hitozana u interlamelarnom delu smektita u Co/cCh-S-400 katalizatoru, može se zaključiti da temperatura karbonizacije od 400 °C nije dovoljna da se dobije materijal dobre stabilnosti. Povećanje temperature karbonizacije u opsegu 500 °C – 700 °C ima pozitivan efekat na stabilnost katalizatora u poređenju sa uzorkom Co/cCh-S-400. Izlužena količina kobalta za katalizatore Co/cCh-S-500, Co/cCh-S-600 i Co/cCh-S-700 je slična, ali je efikasnost degradacije rastvora tartrazina značajno smanjena za katalizatore koji su podvrgnuti temperaturama karbonizacije većim od 500 °C (slika 29).

Da bi se ispitao doprinos homogene u odnosu na heterogenu reakciju u ukupnoj katalitičkoj degradaciji tartrazina tokom katalitičkog procesa, izvedena je serija eksperimenata. Co^{2+} jon u pojedinačnim koncentracijama koje odgovaraju izluženim za seriju katalizatora Co/cCh-S-*T* su korišćeni kao homogeni katalizatori prilikom katalitičke oksidativne degradacije tartrazina u prisustvu oksona. Primenjeni su isti eksperimentalni uslovi kao i u slučaju heterogene reakcije ($\gamma_{\text{Tar}} = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0 = 0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH_i = 3,7$) i rezultati su prikazani na slici 30.



Slika 30. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za različite koncentracije Co^{2+} jona ($\gamma_{\text{Tar}} = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0 = 0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $pH_i = 3,7$)

Rezultati ovog eksperimenta pokazuju da sa povećanjem koncentracije kobalta koja je korišćena u katalitičkom testu raste i efikasnost degradacije tartrazina (slika 30). Da bi se ovi rezultati povezali sa rezultatima heterogene degradacije (slika 29), doprinos homogene reakcije je izražen u procentima u odnosu na ukupnu degradaciju tartrazina dobijenu za seriju katalizatora Co/cCh-S-*T* (tabela 8). Potrebno je naglasiti da je stvarni doprinos homogene reakcije u Co/cCh-S-*T*/okson sistemima manji nego u uslovima ispitane homogene reakcije jer se Co^{2+} tokom reakcije kontinuirano ispira iz katalizatora i tek nakon 60 minuta dostiže vrednost detektovanu ICP-OES analizom. U ovom slučaju nije diskutovana brzina katalitičkog procesa, već samo efikasnost degradacije tartrazina.

Dobijeni rezultati pokazuju da je najveći stepen homogene reakcije ostvaren kada je korišćen Co/cCh-S-400 katalizator (87 %), dok je najmanji doprinos homogene reakcije prisutan kod uzorka Co/cCh-S-500 (57 %) [298]. Može se reći da je kod katalizatora karbonizovanih na nižim temperaturama (400 °C i 500 °C) udeo homogene reakcije direktno povezan sa količinom izlužene aktivne faze. Sa druge strane kod uzoraka Co/cCh-S-500, Co/cCh-S-600 i Co/cCh-S-700

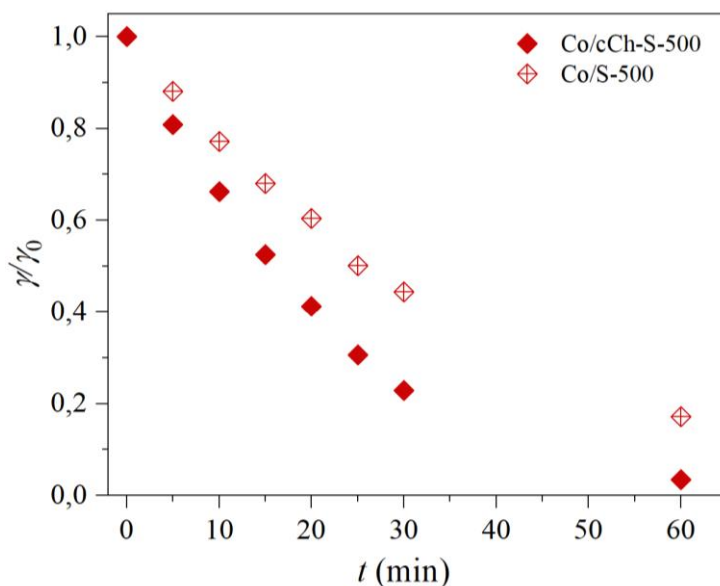
kod kojih je izluživanje slično, najverovatnije postoje drugi faktori koji utiču na raspodelu udela homogene i heterogene reakcije u ukupnom katalitičkom procesu. Da bi se objasnio ovaj fenomen rezultati doprinosa homogene katalitičke reakcije su diskutovani i povezani sa rezultatima karakterizacije datih uzoraka.

Analiza teksturalnih svojstava je pokazala da su svi parametri porasli sa povećanjem temperature karbonizacije sa 500 °C na 600 °C (tabela 6). Sa druge strane, povećanje temperature pirolize na 700 °C dovelo je do smanjenja vrednosti teksturalnih parametara za uzorak Co/cCh-S-700. Može se pretpostaviti da je manje razvijena porozna struktura ovog uzorka rezultirala manjom dostupnošću aktivnih centara i samim tim manjom katalitičkom efikasnošću. Pored toga, povećanje temperature karbonizacije dovelo je i do smanjenja količine C i N, dok je sadržaj kobalta bio veći što je primenjena temperatura bila veća. Pozitivan uticaj C i N na efikasnost degradacije zagađujućih supstanci uočen je i u literaturi [282]. Jedan od primera je rad Zhao i saradnika (2018) koji su ispitivali efikasnost katalizatora dobijenog karbonizacijom alginata u prisustvu melamina i kobalta, te su potvrdili ovaj efekat u ispitivanom sistemu [19]. Takođe, povećanje sadržaja kobalta trebalo bi da ima pozitivan uticaj na proces katalitičke oksidacije tartrazina, jer je on aktivna vrsta koja aktivira okson. Ovaj efekat je potvrđen i u radovima kod kojih su korišćene različite koncentracije kobaltnih prekursora tokom sinteze katalizatora na istoj temperaturi karbonizacije [327, 347, 348]. Međutim, povećanje udela aktivne vrste kao posledice termičkog tretmana nije imalo pozitivan doprinos na efikasnost degradacije. Odsustvo opisanog efekta može se pripisati različitim uzrocima kao što su aglomeracija i sinterovanje nanočestica koje sadrže kobalt [298]. Ovi procesi su izraženiji na višim temperaturama.

Imajući u vidu rezultate izluživanja jona kobalta, doprinos heterogene reakcije katalitičkom procesu, optimalni elementalni sastav i teksturalna svojstva, katalizator Co/cCh-S-500 odabran je kao najoptimalniji za dati katalitički sistem. Zbog toga je za dalja ispitivanja korišćen katalizator Co/cCh-S-500.

4.2.2.2. Uticaj karbonske faze na degradaciju tartrazina

Da bi se ispitao doprinos ugljenične faze u uzorku Co/cCh-S-500 na efikasnost oksidativne degradacije tartrazina u prisustvu oksona urađen je kontrolni eksperiment. Kao katalizator u kontrolnom testu korišćen je uzorak dobijen pirolizom na 500 °C u inertnoj atmosferi Na-S, koji je prethodno impregnisan jonima kobalta i on je označen kao Co/S-500. Uporedni prikaz degradacije tartrazina u prisustvu Co/cCh-S-500 i Co/S-500 pri istim eksperimentalnim uslovima dat je na slici 31.

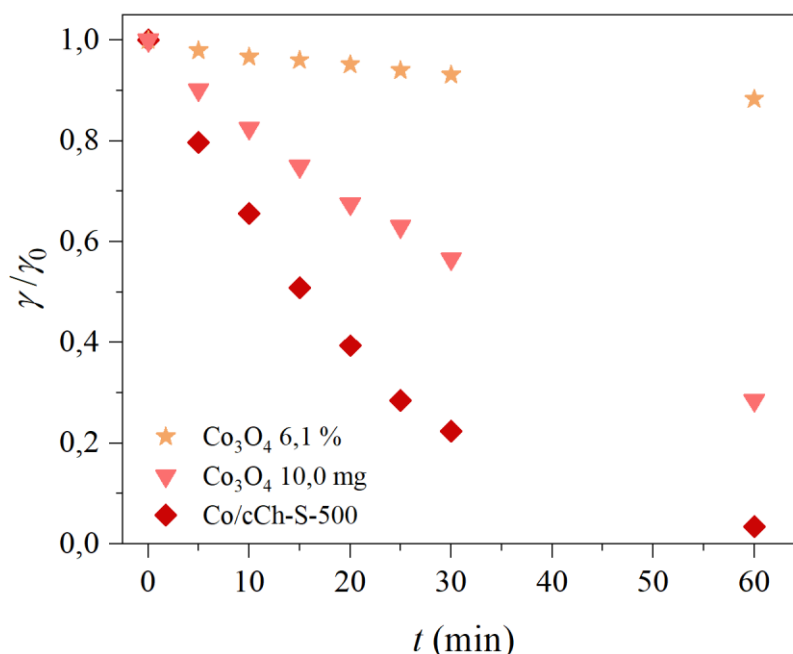


Slika 31. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za Co/S-500 i Co/cCh-S-500 ($m_{cat}=10,0$ mg; $\gamma_{Tar}=50,0$ mg dm⁻³; $V_0=0,200$ dm³; $\gamma_{Ox}=200$ mg dm⁻³, $T=30$ °C i $pH_i=3,7$)

Rezultati ovog eksperimenta potvrđuju doprinos ugljenične faze prisutne u Co/cCh-S-500 na degradaciju rastvora tartrazina. Efikasnost degradacije tartrazina tokom 60 minuta reakcije porasla je sa 83 % korišćenjem katalizatora Co/S-500 na $\approx 100\%$ za katalizator Co/cCh-S-500 [298]. Brzina degradacije je manja kada se koristi uzorak koji nema ugljeničnu fazu u svom sastavu. Doprinos ugljenične faze aktivaciji oksona je i literaturno potvrđen [6, 7, 349]. Wang i saradnici (2016) su pokazali da sp^2 hibridizovane strukture ugljenika, kao i funkcionalne grupe koje sadrže kiseonik (C=O) doprinose aktivaciji oksona [7]. Postojanje ovih struktura u uzorku Co/cCh-S-500 je potvrđeno XPS i IC analizom. XPS analiza je pokazala prisustvo sp^2 hibridizovanih struktura ugljenika (slika 26), dok je prisustvo C=O potvrđeno IC analizom (slika 19). Pretpostavlja se da bi uloga i mehanizam doprinosa ugljenične faze u katalitičkoj aktivnosti Co/cCh-S-500 mogli biti slični navedenim u literaturi. Osim toga, u navedenim istraživanjima uočen je sinergijski efekat između ugljenične faze i aktivnih mesta kobalta u procesu prenosa elektrona. Takođe, Zhou i saradnici (2020) su pokazali da prisustvo različitih funkcionalnih grupa ugljenične faze koje sadrže kiseonik povećavaju hidrofilitnost ugljenične faze, što može imati pozitivan efekat na degradaciju zagađujuće supstance usled povećane interakcije sa površinom katalizatora [349].

4.2.2.3. Poređenje efikasnosti Co/cCh-S-500 i komercijalno dostupnog Co_3O_4

U cilju evaluacije efikasnosti sintetisanog Co/cCh-S-500 katalizatora, urađena su 2 kontrolna katalitička testa, u kojima je umesto katalizatora, korišćen komercijalno dostupan Co_3O_4 . Kako bismo dobili relevantne i uporedive rezultate, u jednom katalitičkom testu je korišćena ista masa komercijalnog Co_3O_4 kao i Co/cCh-S-500 (10,0 mg), dok je u drugom testu upotrebljena masa komercijalnog Co_3O_4 sa ekvivalentnom količinom kobalta koja je prisutna i u 10,0 mg Co/cCh-S-500 (sadržaj kobalta bio je 6,1 mas. % na osnovu ICP-OES analize, tabela 3). Ostali eksperimentalni uslovi su bili isti kao i u prethodnim katalitičkim testovima. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 32.



Slika 32. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za Co_3O_4 i Co/cCh-S-500 u ($\gamma_{\text{Tar}} = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0 = 0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $pH_i = 3,7$)

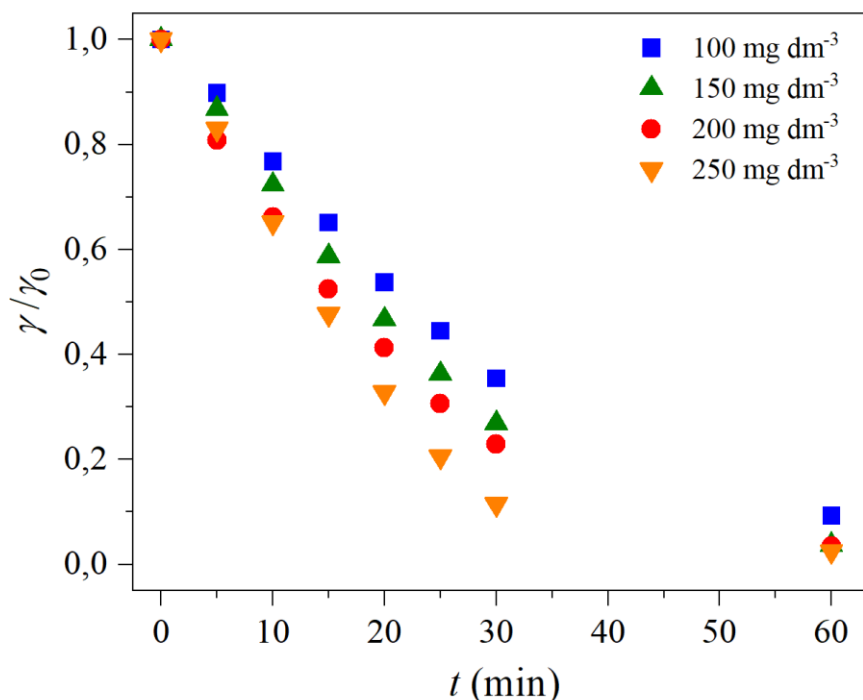
Dobijeni rezultati su pokazali da je efikasnost katalitičke reakcije višestruko veća u slučaju katalizatora Co/cCh-S-500. Upotrebom ovog katalizatora degradacija je skoro potpuna, dok u slučaju primene komercijalnog Co_3O_4 koji sadrži istu količinu kobalta, procenat degradacije nakon posmatranog vremena iznosi 11,7 %. Sa druge strane, pri upotrebi istih masa komercijalnog Co_3O_4 i

Co/cCh-S-500, stepen degradacije tartrazina je veći 1,6 puta kada se koristi Co/cCh-S-500, iako je u ovom eksperimentu količina kobalt-jona prisutna u 10,0 mg Co_3O_4 12 puta veća. Velika razlika u efikasnosti katalitičke reakcije tumači se disperzijom čestica kobaltne faze na hibridnom nanokompozitnom nosaču (Co/cCh-S-500). Sa druge strane, literaturni podaci pokazuju da se nanočestice kobaltnih faza prisutnih u Co_3O_4 imaju izraženu sklonost ka aglomerizaciji usled velike površinske energije, što rezultira smanjenjem površinski aktivnih katalitičkih mesta, a samim tim i smanjenjem katalitičke efikasnosti materijala [6].

4.2.2.4. Uticaj koncentracije oksona

Koncentracija oksona ima značajnu ulogu u procesu oksidativne degradacije zagađujućih supstanci. Variranje koncentracije oksona može znatno da promeni brzinu i efikasnost reakcije degradacije, zbog čega analiza ovog faktora predstavlja bitan korak u optimizaciji procesa degradacije ispitivanog jedinjenja, u ovom slučaju tartrazina.

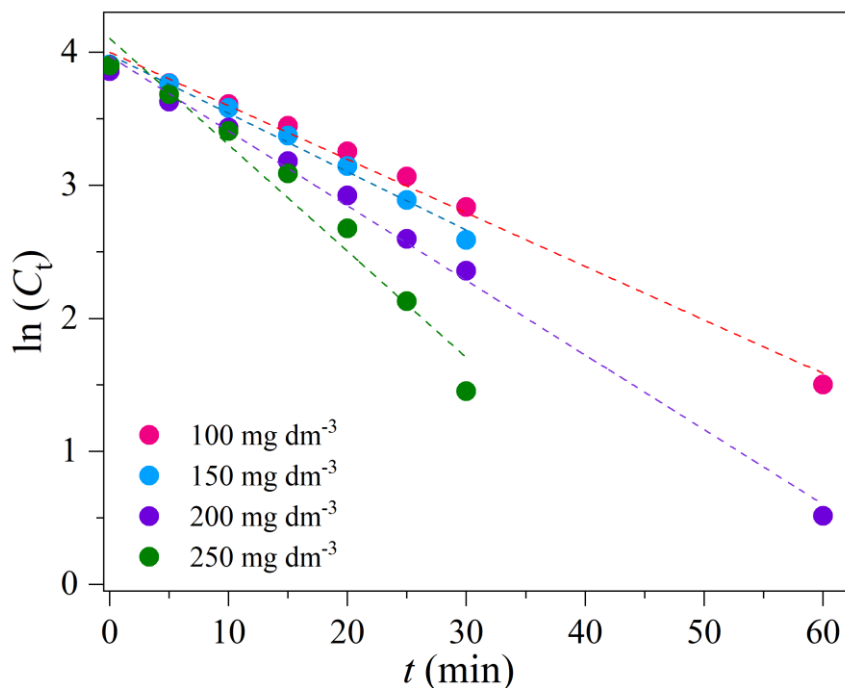
Uticaj koncentracije oksona na razgradnju tartrazina je ispitivan u opsegu od 100 mg dm^{-3} do 250 mg dm^{-3} , a rezultati ovog testa su prikazani na slici 33.



Slika 33. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za različite masene koncentracije oksona ($m_{\text{cat}}=10,0 \text{ mg}$; $\gamma_{\text{Tar}}=50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0=0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}}=100-250 \text{ mg dm}^{-3}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $pH_i=3,7$)

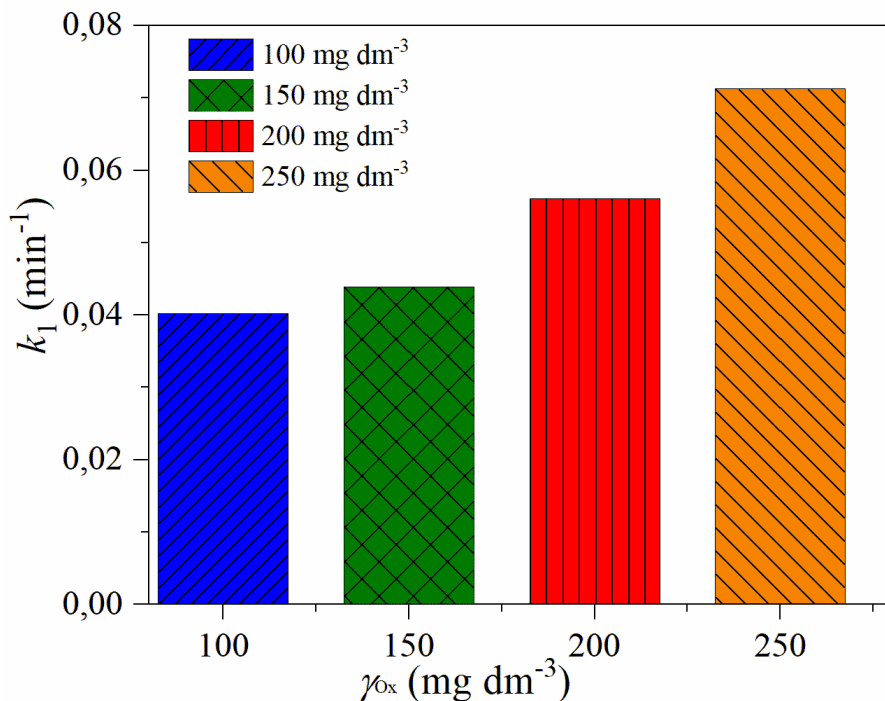
Za sve ispitivane koncentracije oksona (slika 33), degradacija tartrazina je $\approx 100 \%$ nakon 60 minuta reakcije, osim u eksperimentu u kom je korišćena koncentracija 100 mg dm^{-3} kada je razgradnja dostigla 91 % [350]. Značajnije razlike u efikasnosti i brzini razgradnje tartrazina uočavaju u tokom prvih 30 minuta reakcije, zbog čega je potrebno sagledati kinetiku procesa. Utvrđeno je da eksperimentalni podaci katalitičkog testa izvedenog pri različitim koncentracijama oksona najbolje mogu biti interpretirani kinetičkim modelom pseudo-prvog reda (slika 34).

Linearni modeli pseudo-prvog kinetičkog reda (slika 34) pokazuje dobru saglasnost sa eksperimentalnim podacima obzirom da su dobijeni koeficijenti korelacije $\geq 0,98$ [350].



Slika 34. Linearni model pseudo-prvog reda reakcije oksidativne degradacije tartrazina pri različitim masenim koncentracijama oksiona ($m_{\text{cat}}=10,0$ mg; $\gamma_{\text{Tar}}=50,0$ mg dm⁻³; $V_0=0,200$ dm³; $\gamma_{\text{Ox}}=100-250$ mg dm⁻³, $T=30$ °C i $pH_i=3,7$)

Na osnovu nagiba prave dobijene za svaku ispitivanu reakciju, izvedene su vrednosti konstanti pseudo-prvog reda – k_1 , čija je korelacija sa primenjenim koncentracijama oksiona prikazana na slici 35.



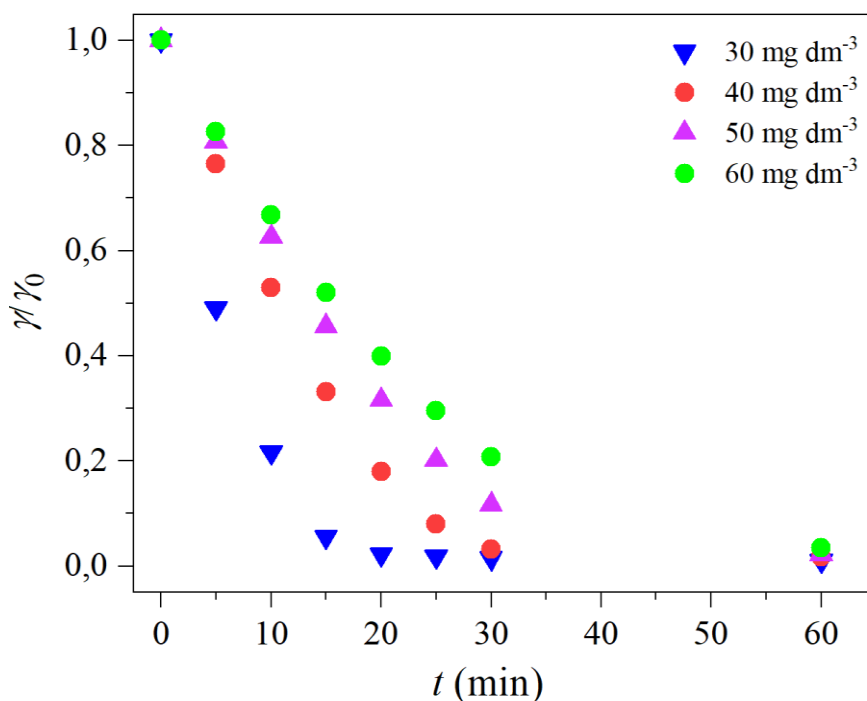
Slika 35. Konstante brzine pseudo-prvog reda za različite masene koncentracije oksiona ($m_{\text{cat}}=10,0$ mg; $\gamma_{\text{Tar}}=50,0$ mg dm⁻³; $V_0=0,200$ dm³; $\gamma_{\text{Ox}}=100-250$ mg dm⁻³, $T=30$ °C i $pH_i=3,7$)

U velikom broju studija je pokazano da postoji pozitivna koralacija između količine oksona i količine generisanih reaktivnih oksidacionih vrsta (ROS) koje degradiraju tartrazin [148, 149, 150], što je slučaj i u ispitivanom procesu. Sa slike 35 se uočava da što je veća koncentracija primenjenog oksona brzina razgradnje ispitivane boje, izražena preko k_1 , je veća.

Međutim, u početnom periodu reakcije (5 minuta) degradacija tartrazina je nešto manja za $\gamma_{Ox} = 250 \text{ mg dm}^{-3}$ nego za $\gamma_{Ox} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$ dok je u desetom minutu efikasnost približno ista. Povećavajući početnu koncentraciju oksona iznad neke optimalne vrednosti, pri konstantnim vrednostima mase katalizatora, ne dolazi do povećanja koncentracije nastalih radikala, i kao posledica toga brzina oksidativne degradacije se ne povećava. Najverovatnije u prvim minutima reakcije količina dostupnih aktivnih katalitičkih mesta je ograničavajući faktor zbog ograničene mase katalizatora (10,0 mg) [351].

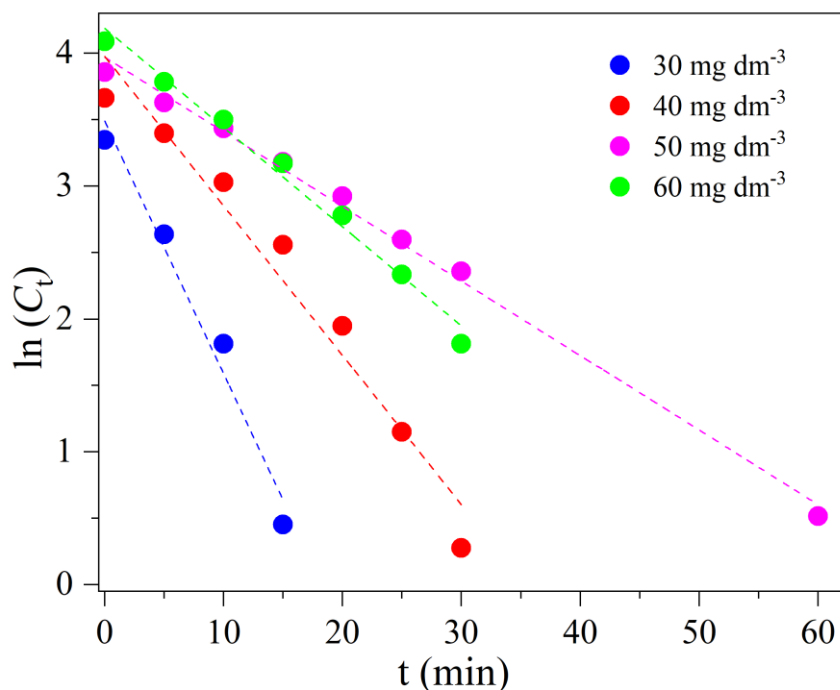
4.2.2.5. Uticaj početne koncentracije rastvora tartrazina

Uticaj početne koncentracije tartrazina (γ_{Tar}) na efikasnost Co/cCh-S-500 katalizatora u reakciji oksidativne degradacije tartrazina u prisustvu oksona ispitivan je u opsegu koncentracija od 30 mg dm^{-3} do 60 mg dm^{-3} , što je prikazano na slici 36.



Slika 36. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za različite početne koncentracije tartrazina ($m_{cat} = 10,0 \text{ mg}$, $V_0 = 0,200 \text{ dm}^3$, $\gamma_{Ox} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, i $pH_i 3,7$)

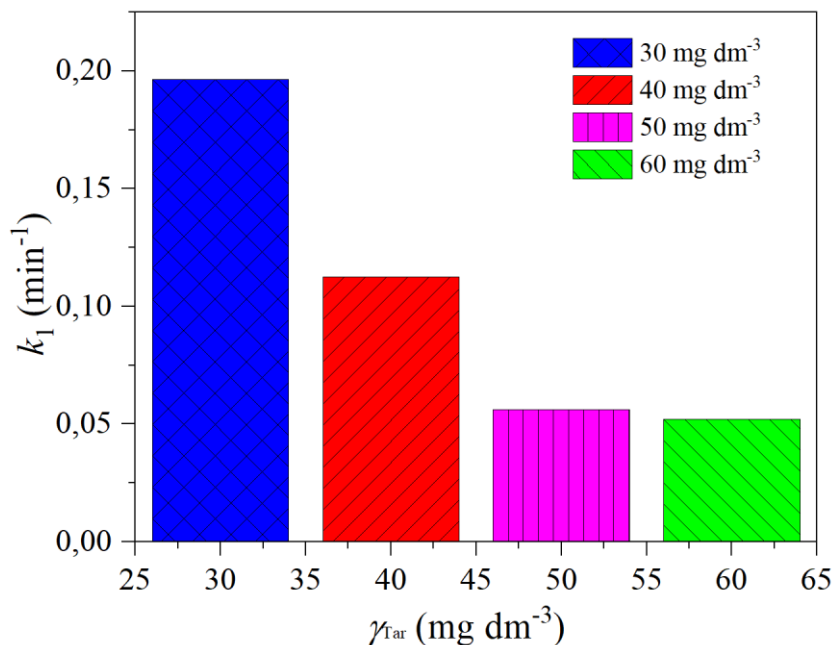
Za svaki degradacioni proces pri različitoj početnoj koncentraciji tartrazina izvršena je interpretacija procesa upotrebom modela pseudo-prvog reda (slika 37), na osnovu kojeg su izvedene konstante – k_1 i prikazane su u korelaciji sa polaznim koncentracijama tartrazina na slici 38.



Slika 37. Linearni model pseudo-prvog reda reakcije oksidativne degradacije različitih koncentracija tartrazina ($m_{\text{cat}}=10,0$ mg; $\gamma_{\text{Tar}}=30,0 - 60,0$ mg dm⁻³; $V_0=0,200$ dm³;

$$\gamma_{\text{Ox}}=200 \text{ mg dm}^{-3}, T=30 \text{ }^\circ\text{C i } pH_i=3,7)$$

Linearni modeli pseudo-prvog kinetičkog reda (slika 37) pokazuju dobru saglasnost sa eksperimentalnim podacima obzirom da su dobijeni koeficijenti korelacije $\geq 0,96$ [350].



Slika 38. Konstanta brzine pseudo-prvog reda za različite početne koncentracije tartrazina. ($m_{\text{cat}}=10,0$ mg; $\gamma_{\text{Tar}}=30,0 - 60,0$ mg dm⁻³; $V_0=0,200$ dm³; $\gamma_{\text{Ox}}=200$ mg dm⁻³, $T=30$ °C i $pH_i=3,7$)

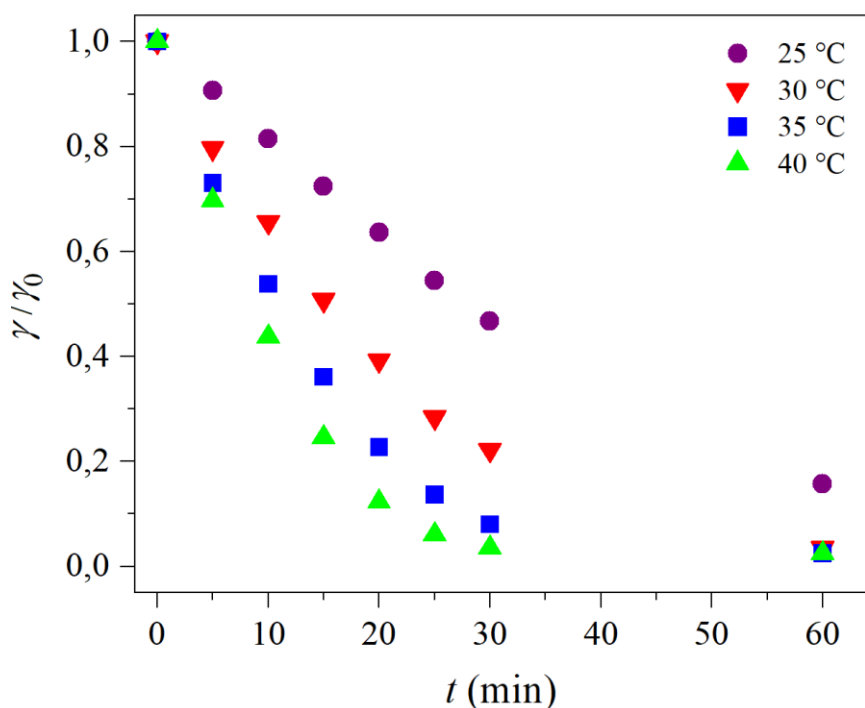
Dobijeni rezultati pokazuju da se sa povećanjem početne koncentracije boje smanjuje stepen njene degradacije (slika 36). Pri konstantnim vrednostima količine oksona i katalizatora, veća koncentracija tartrazina zahteva duže reakciono vreme da se postigne isti procenat degradacije kao pri nižim koncentracijama tartrazina. Potpuna degradacija boje nije postignuta kada je koncentracija

tartrazina bila 60 mg dm^{-3} tokom 60 minuta. Zbog visoke koncentracije boje u blizini površine katalizatora, ograničena je dostupnost aktivnih mesta na površini katalizatora koji aktiviraju okson pri čemu nastaju ROS vrste [352]. Pri višim koncentracijama boje, povećava se i količina intermedijera koji se takmiče sa molekulima boje za ograničenu količinu ROS, što takođe ima negativnu posledicu na brzinu oksidativne degradacije [350].

Kao što je prikazano na slici 38 konstante brzine pseudo-prvog reda (k_1) opadaju sa povećanjem početne koncentracije tartrazina. Za dalja ispitivanja odabrana je početna koncentracija tartrazina od 50 mg dm^{-3} da bi se omogućilo lakše praćenje kinetike ispitivane reakcije.

4.2.2.6. Uticaj temperature reakcionog rastvora

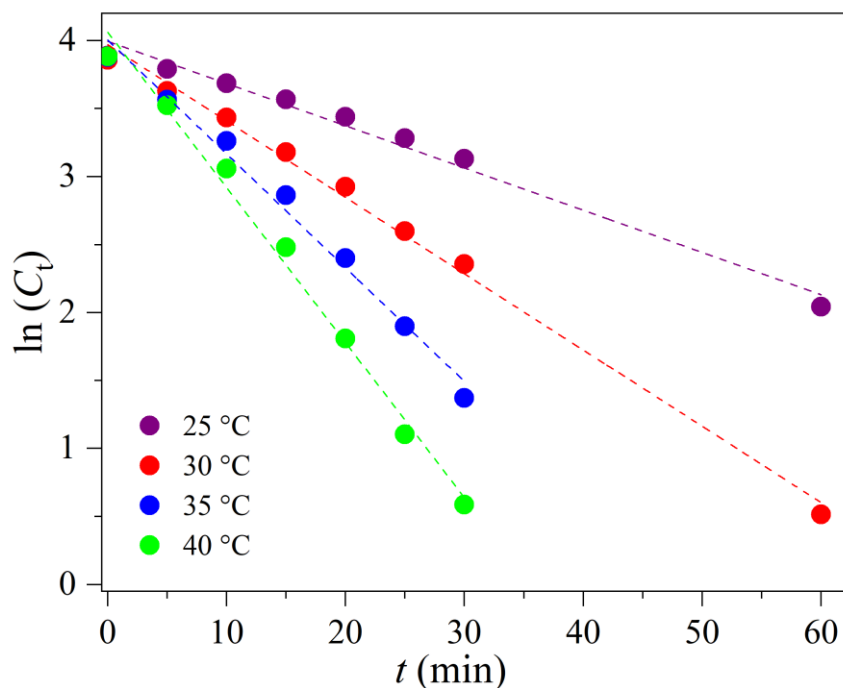
Uticaj temperature reakcionog rastvora ispitan je za temperaturni opseg od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ – $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Dobijeni eksperimentalni podaci za katalitičku degradaciju tartrazina na različitim temperaturama u prisustvu Co/cCh-S-500 dati su na slici 39. Linearni kinetički modeli pseudo-prvog reda dati su na slici 40, dok su izračunate k_1 predstavljene u korelaciji sa temperaturom na slici 41.



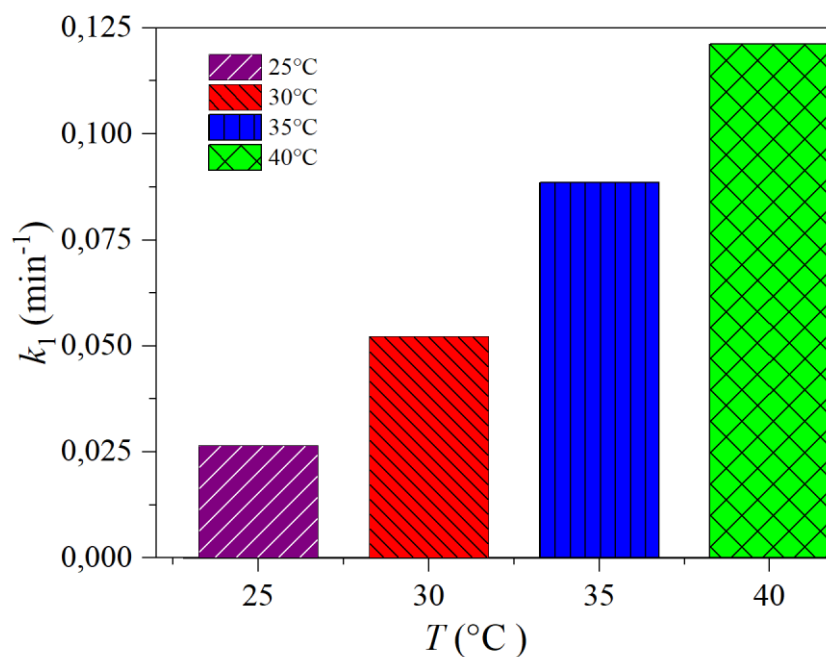
Slika 39. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije na različitim temperaturama za katalizator Co/cCh-S-500 ($m_{\text{cat}}=10,0 \text{ mg}$, $V_0= 200 \text{ cm}^{-3}$, $C_0= 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $\gamma_{\text{Ox}} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$ i pH 3,7).

Dobijeni rezultati pokazuju da porast temperature reakcionog rastvora ima pozitivan uticaj na degradaciju ispitivane boje (slika 39). Potpuna degradacija boje postignuta je za katalitičku reakciju izvedenu u temperaturnom opsegu 30 - $40 \text{ }^\circ\text{C}$ tokom ispitivanog vremenskog perioda, ali je očigledno da se brzine degradacionog procesa razlikuju. Vreme potrebno za potpunu degradaciju na $40 \text{ }^\circ\text{C}$ iznosi 30 minuta. Visok stepen dekolorizacije (84 %) čak i za najnižu temperaturu ispitivanja ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) ukazuje na odličnu efikasnost ispitivanog katalizatora [350].

Linearni modeli pseudo-prvog kinetičkog reda (slika 40) pokazuje dobru saglasnost sa eksperimentalnim podacima obzirom da su dobijeni koeficijenti korelacije $\geq 0,99$ [350].

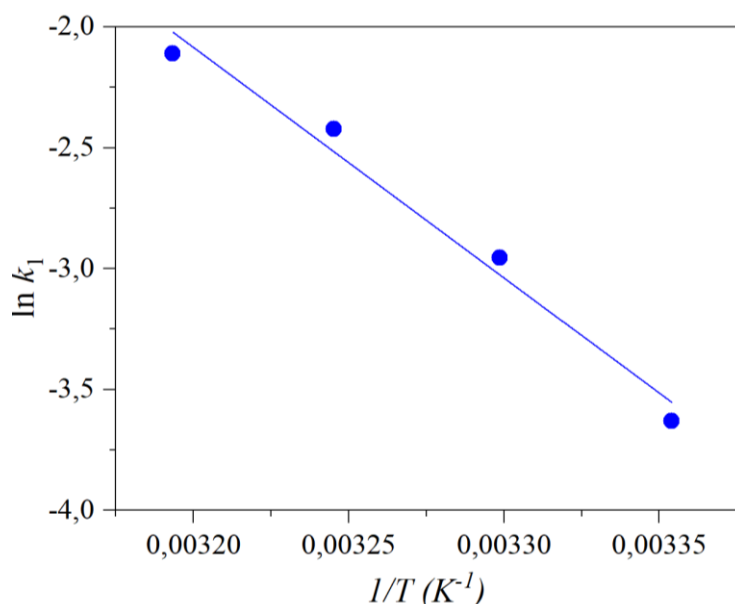


Slika 40. Linearni model pseudo-prvog reda reakcije oksidativne degradacije tartrazina na različitim temperaturama. ($m_{\text{cat}}=10,0$ mg; $\gamma_{\text{Tar}} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{\text{Ox}} = 200$ mg dm⁻³, $T = 25$ °C - 40 °C; $pH_i=3,7$).



Slika 41. Korelacija konstanti brzine pseudo-prvog reda sa temperaturom ($m_{\text{cat}} = 10,0$ mg; $\gamma_{\text{Tar}} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{\text{Ox}} = 200$ mg dm⁻³, $T = 25$ °C - 40 °C i $pH_i=3,7$)

Sa slike 41 uočava se da je k_1 u linearnoj korelaciji sa temperaturama na kojima je reakcija izvedena. Energija aktivacije (E_a) je određena iz Arenijusove relacije $\ln k_1$ naspram $1/T$ (slika 42).

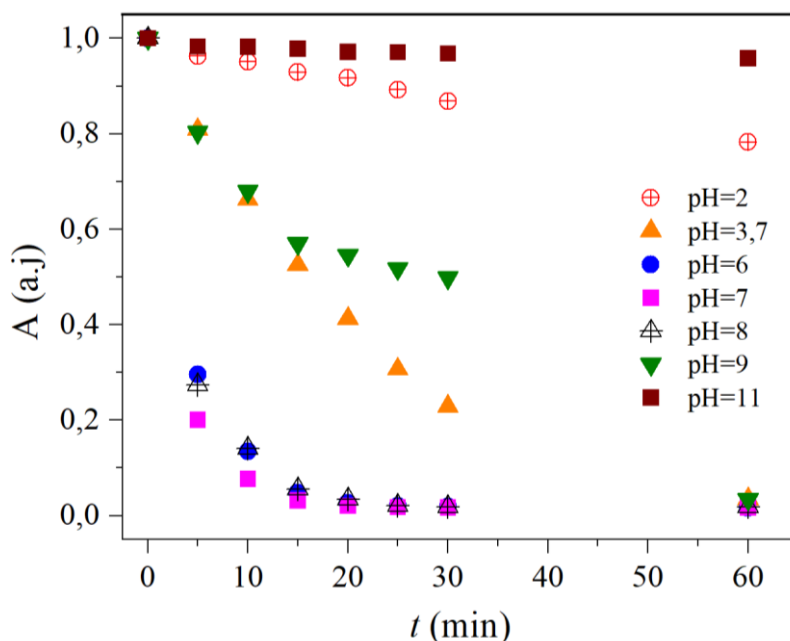


Slika 42. Arenijusov dijagram dekolorizacije tartrazina u prisustvu Co/cCh-S-500

Uočava se dobro slaganje korelisanih vrednosti $\ln k_1$ i recipročne vrednosti temperature ($R^2 = 0,979$). Energija aktivacije (E_a) dobijena je iz nagiba linearne prave (slika 42) i ima vrednost od 79 kJ mol^{-1} [350]. Dobijeni rezultat je u opsegu vrednosti energija aktivacije predstavljenih u literaturnim podacima za heterogene sisteme oksidativne katalitičke degradacije boja u prisustvu oksona [353].

4.4.2.7. Uticaj početne vrednosti pH rastvora

Parametar koji ima značajan uticaj na razgradnju organskih zagađujućih supstanci je pH, jer može bitno uticati na reakcioni put i brzinu reakcije, na hemijsku stabilnost boje, na interakciju boje sa katalizatorom, kao i na stabilnost samog katalizatora [354]. Uticaj početne vrednosti pH (pH_i) na oksidativnu degradaciju tartrazina je ispitivan variranjem pH_i u opsegu od 2 - 11, uključujući nativni pH (3,7), i predstavljen je slikom 43.

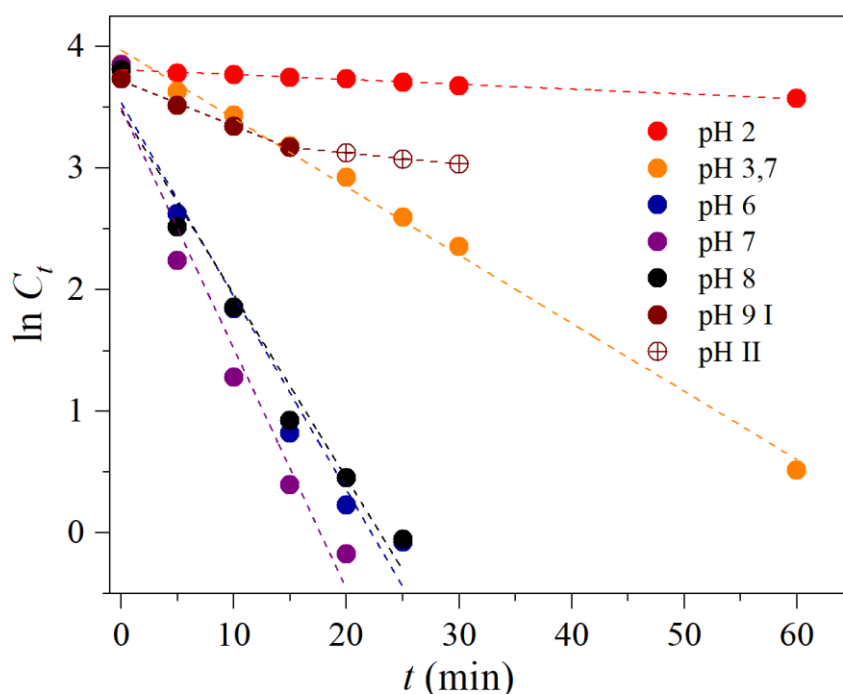


Slika 43. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije na različitim pH_i u prisustvu Co/cCh-S-500 ($m_{cat} = 10,0 \text{ mg}$; $\gamma_{Tar} = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0 = 0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{Ox} = 200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$; pH_i 2 - 11)

U posmatranom vremenu, za sve ispitivane pH_i , osim za vrednosti koje odgovaraju jako kiseloj (pH_i 2) i jako baznoj (pH_i 11) sredini, došlo je do potpune degradacije tartrazina. Razlike u brzinama reakcije za pH_i u rasponu od 3,7 do 9,0 primetne su tokom prvih 25 minuta reakcije. Reakcija je najbrža u neutralnoj sredini (pH_i 7), a potpuna degradacija je postignuta za 20 minuta, dok je reakcija u sredinama koje su blizu neutralne (pH_i 6 i 8) neznatno sporija i potpuna degradacija je postignuta za 25 minuta [350]. Uočeni fenomen je u skladu sa podacima iz literature [354].

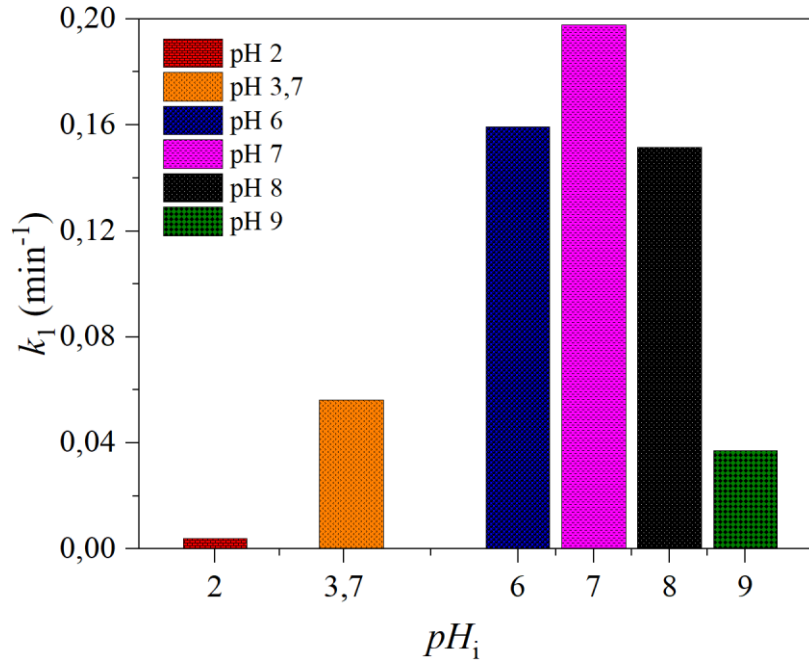
Niska efikasnost degradacije uočena na pH_i 2 bila je očekivana, obzirom na rezultate sličnih katalitičkih testova predstavljenih u literaturi [328, 343]. U jako kiselim uslovima peroksimonosulfat se dominantno nalazi u obliku peroksimonosulfatne kiseline - H_2SO_5 , koja formira jake intermolekulske vodonične veze, čime doprinosi stabilnosti molekula, te je stvaranje ROS onemogućeno. Sa druge strane, na niskim pH protoni pokazuju takozvani efekat hvatača radikala (*eng. Scavenging*) prema ROS vrstama. Opisani efekti značajno doprinose smanjenju količine ROS vrsta u ispitivanom reakcionom sistemu što ima za direktnu posledicu manju efikasnost u degradaciji zagađujuće supstance [328, 343].

Linearni kinetički modeli pseudo-prvog reda dati su na slici 44, dok su izračunate k_1 predstavljene u korelaciji sa temperaturom na slici 45.



Slika 44. Linearni model pseudo-prvog reda reakcije oksidativne degradacije tartrazina na različitim pH vrednostima. ($m_{cat} = 10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm^{-3} ; $V_0 = 0,200$ dm^3 ; $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm^{-3} , $T = 25$ $^{\circ}C$ - 40 $^{\circ}C$ i pH 2-9)

Linearni modeli pseudo-prvog kinetičkog reda (slika 44) pokazuje dobru saglasnost sa eksperimentalnim podacima obzirom da su dobijeni koeficijenti korelacije $\geq 0,96$ [350].

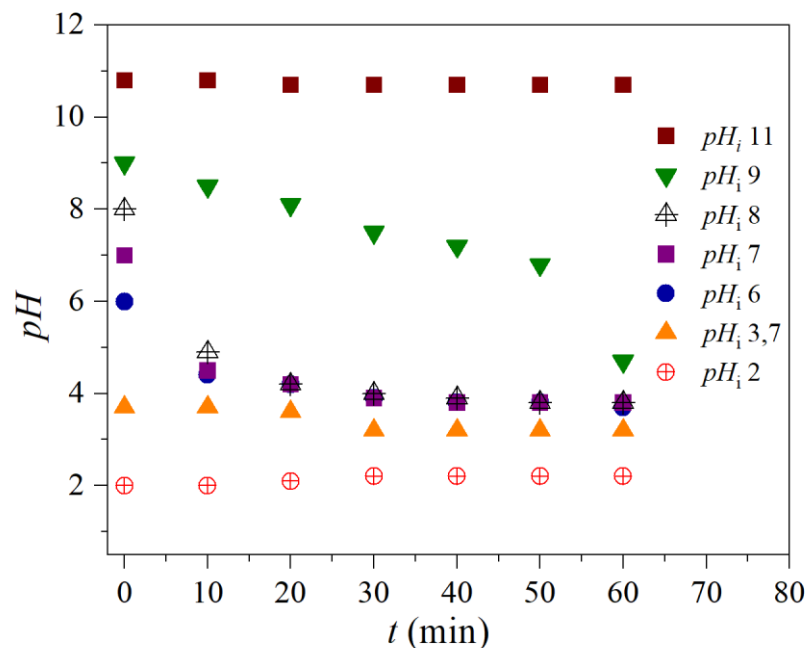


Slika 45. Konstanta pseudo-prvog reda za različite vrednosti pH_i

($m_{cat} = 10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³, $T = 30$ °C i pH_i 2 - 11)

Najveća vrednost k_1 dobijena je za pH_i 7 (0,1925 min⁻¹), dok su za blago kiselu i blago baznu sredinu vrednosti nešto niže i za pH_i 6 iznosi 0,1592 min⁻¹ dok je za pH_i 8 0,1515 min⁻¹ (slika 45). Za pH_i 9 uočene su tri faze reakcije (slika 43). U prvoj fazi (do 15-og minuta reakcije), degradacija je slična kao i na pH_i 3,7 ($k_1 = 0,0370$ min⁻¹), nakon čega dolazi do značajnog smanjenja brzine degradacije u drugoj fazi (od 15-og do 30-og minuta, $k_1 = 0,0091$ min⁻¹), dok je u trećoj fazi degradacija brža nego u prvoj [350].

Da bi se objasnila degradacija za pH_i 9 praćene su promene pH reakcionog rastvora tokom oksidativne razgradnje tartrazina (slika 46) [298].



Slika 46. Promene pH tokom katalitičke oksidacije tartrazina u prisustvu Co/cCh-S-500

($m_{cat} = 10,0$ mg, $V_0 = 0,200$ dm³, $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³ i $T = 30$ °C)

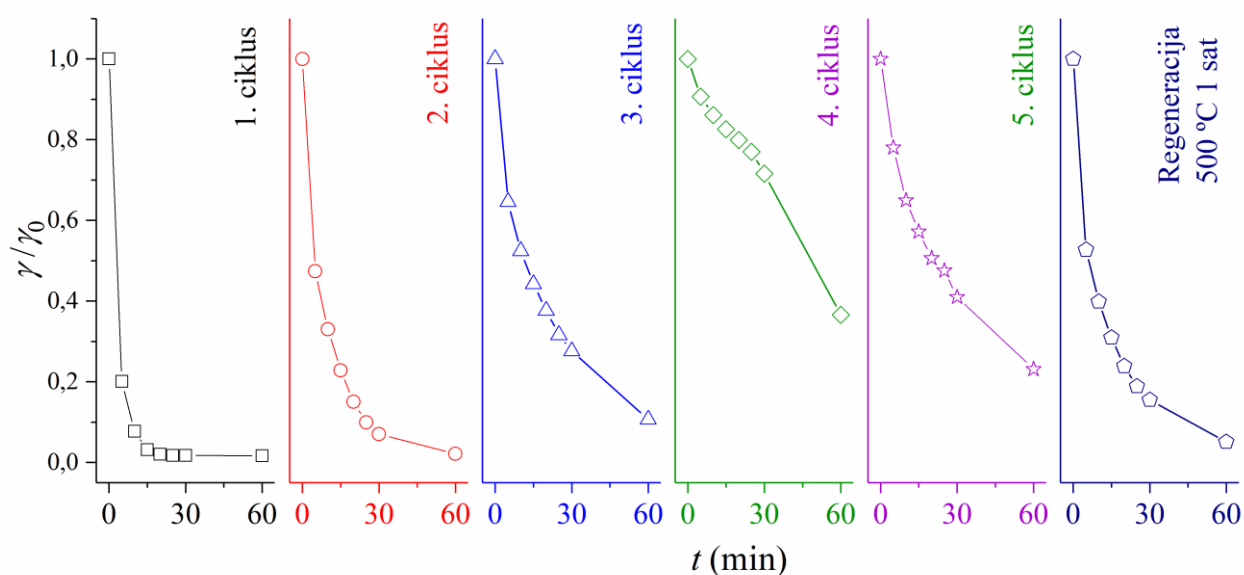
U jako baznoj sredini nema merljive promene u pH vrednostima rastvora tartrazina tokom reakcije usled toga što se degradacija tartrazina praktično ne odvija. Za pH_i 2,0 izmerene pH vrednosti tokom reakcije su neznatno varirale i nakon 60 minuta pH vrednost iznosi 2,2, a slične promene u pH vrednostima se uočavaju i kada je pH_i 3,7, jer se za ispitivano vreme pH smanji samo za 0,5 jedinica. Kada je pH_i podešen u opsegu od 6 - 9, pH rastvora značajno opada tokom reakcije i posle 60 minuta od početka reakcije izmereni pH je bio 3,7 za (pH_i 6 – 8) i 4,7 za pH_i 9. Objašnjenje za smanjenje pH vrednosti tokom reakcije može se naći u radu Popadić i saradnika (2021) [359]. Oni su predložili mehanizam pH zavisne katalitičke degradacije tartrazina u prisustvu oksona po kome dolazi do stvaranja derivata benzensulfonske kiseline u rastvoru tokom reakcije razlaganja zajedno sa formiranjem HSO_4^- anjona [354]. Postojanje ovih vrsta verovatno utiče na smanjenje pH vrednosti tokom katalitičke reakcije [298].

Ispitivanjem uticaja pH_i reakcionog rastvora na oksidativnu degradaciju tartrazina utvrđeno je da je Co/cCh-S-500 efikasan u širokom rasponu pH_i , od nepodešenog do pH 9.

4.3. Stabilnost katalizatora Co/cCh-S-500

Stabilnost katalizatora se ogleda u održavanju njegove katalitičke aktivnosti tokom višestrukih ciklusa upotrebe, što je od suštinskog značaja za njegovu praktičnu primenu i ekonomsku isplativost procesa. Evaluacija stabilnosti omogućava procenu efikasnosti katalizatora i identifikaciju eventualnih promena u njegovoj strukturi tokom višestruke upotrebe.

Stabilnost katalizatora Co/cCh-S-500 je procenjena pomoću pet uzastopnih ciklusa oksidativne degradacije tartrazina i ovi rezultati su predstavljeni na slici 47. Takođe, na slici 47 upoređena je efikasnost katalizatora Co/cCh-S-500, koji je regenerisan posle 5-og ciklusa zagrevanjem u inertoj atmosferi (N_2) u trajanju od 60 minuta na $500\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 47. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije u uzastopnim ciklusima za Co/cCh-S-500

($m_{cat} = 10,0\text{ mg}$; $\gamma_{Tar} = 50,0\text{ mg dm}^{-3}$; $V_0 = 0,200\text{ dm}^3$; $\gamma_{Ox} = 200\text{ mg dm}^{-3}$; $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ i pH_i 7)

U drugom katalitičkom ciklusu efikasnost korišćenog katalizatora Co/cCh-S-500 nakon 60 minuta je $\approx 100\%$. Ova vrednost je ista kao u prvom ciklusu, dok je brzina degradacije manja. U narednim ciklusima procenat degradacije tartrazina se blago smanjuje i to na 89% u trećem i 79% u četvrtom ciklusu. Koncentracija izluženog kobalta koja je određena ICP-OES metodom nakon svakog ciklusa iznosi $70,0\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$, $41,0\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$, $23,0\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$, $13,0\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ i $10,0\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$ [298]. Smanjenje katalitičke aktivnosti u petom ciklusu za 35% u poređenju sa aktivnošću u prvom ciklusu se može pripisati gubitku katalitički aktivnih mesta kobalta usled izluživanja koje se

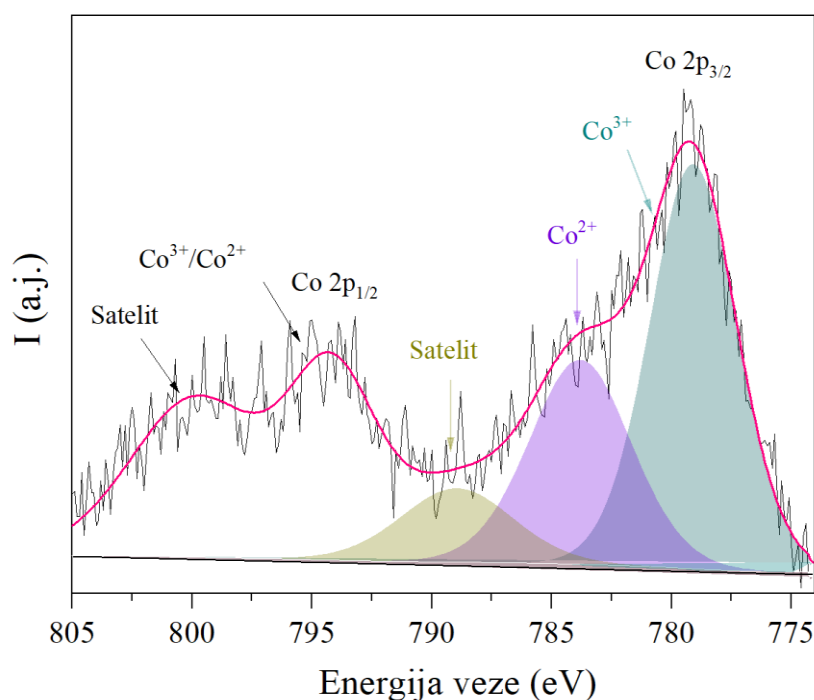
dešavalo u uzastopnim ciklusima, kao i akumuliraju međuprodukata razgradnje na katalitički aktivnim mestima na površini katalizatora [327, 333].

Rezultati oksidativne degradacije tartrazina pomoću regenerisanog katalizatora pokazuju da je procenat degradacije 95 % (slika 47), što je malo manje od procenta degradacije ispitivane boje u prvom katalitičkom ciklusu (100 %), dok je brzina degradacije ove boje slična brzini degradacije u drugom katalitičkom ciklusu.

Rezultati celokupnog testa stabilnosti katalizatora pokazuju da je ispitivani katalizator stabilan i efikasan tokom više uzastopnih katalitičkih procesa, a posebno je značajno da se katalitička aktivnost Co/cCh-S-500 može obnoviti jednostavnim tretmanom zagrevanja.

4.4. XPS analiza Co/cCh-S-500 katalizatora nakon prvog katalitičkog ciklusa

Izvođenje XPS analize nakon katalitičkog testa, pruža podatke o promenama u hemijskom stanju i zastupljenosti elemenata na površini katalizatora, kao i o njihovom uticaju na katalitičku aktivnost i selektivnost katalizatora. XPS analiza je sprovedena na katalizatoru Co/cCh-S-500 nakon prvog katalitičkog ciklusa i dobijeni spektar visoke rezolucije snimljen za Co 2p prikazan je na slici 48.

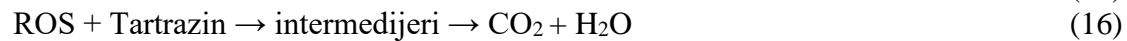


Slika 48. XPS Spektar visoke rezolucije Co/cCh-S-500 nakon prvog katalitičkog ciklusa

U XPS spektru Co 2p uzorka Co/cCh-S-500 nakon prvog katalitičkog ciklusa (slika 48) uočavaju se isti pikovi kao i u XPS spektru Co/cCh-S-500 uzorka pre izvođenja reakcije (slika 25). Međutim, integralne površine ispod pikova koji su dobijeni dekonvolucijom snimljenog spektra uzorka pre i posle katalitičke reakcije se razlikuju. Procenat Co^{3+} dobijen merenjem relativne površine pika smanjen je sa 76,8 % na 63,1 %, dok je relativna zastupljenost Co^{2+} porasla sa 23,2 % na 36,9 % nakon katalitičke reakcije, potvrđujući postojanje $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ redoks ciklusa tokom aktivacije oksona [298].

Na osnovu promena relativnih zastupljenosti Co^{2+} i Co^{3+} tokom redoks ciklusa, kao i na osnovu reakcija generisanja ROS predloženih u literaturi može se predložiti mehanizam stvaranja reaktivnih vrsta za ispitivani sistem. Pretpostavka je da se Co^{2+} u reakciji sa oksonom oksiduje u Co^{3+} , pri čemu nastaje sulfatni anjon radikal ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) kao i hidroksilni radikal (OH^{\cdot}), što je predstavljeno reakcijama (9) i (10). Co^{3+} se dalje redukuje u Co^{2+} pomoću oksona, uz nastajanje

peroksisulfatnog anjon radikala ($\text{SO}_5^{\cdot-}$) - reakcija (11) [333]. Na osnovu izloženog zaključuje se da bi ROS mogao razgraditi model zagađujuće supstance tartrazin u intermedijere i konačno mineralizovati do CO_2 i H_2O što je prikazano reakcijom (16).



5. ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivani su nanokompozitni kobalt-ugljeničnosmektitni katalizatori u reakciji oksidativne degradacije azo boje tartrazina, pomoću peroksimonosulfata (PMS). Kao polazna sirovina za sintezu katalizatora korišćena je bentonitna glina iz rudnika mrkog uglja Bogovina sa visokim sadržajem glinenog minerala smektita. Natrijumskom izmenom smektita frakcije $< 2 \mu\text{m}$ dobijena je homojonska glina. Interkalacijom biopolimera hitozana u međulamelarni prostor natrijumski izmenjenog smektita dobijen je hitozan-smektitni nanokompozit. Ovako dobijen nanokompozit je impregnisan rastvorom Co^{2+} jona korišćenjem metode kapilarne impregnacije, a dobijeni uzorak je u sledećoj fazi sinteze karbonizovan u inertnoj atmosferi (N_2) na različitim temperaturama ($400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ i $700 \text{ }^\circ\text{C}$). Na ovaj način sintetisani su katalizatori Fentonovog tipa koji imaju veliku sposobnost aktivacije PMS, komercijalno dostupnog pod nazivom okson (*eng. Oxone*[®]).

Primenom odgovarajućih tehnika karakterizacije ispitana su hemijska, fazna, teksturalna i morfološka svojstva materijala. Sadržaj ugljenika i azota u hitozan-smektitnom nanokompozitu, dobijen elementalnom analizom, potvrdio je ugradnju dvosloja hitozana u strukturu smektita. Termička obrada nanokompozita u inertnoj atmosferi dovela je do smanjenja sadržaja ispitivanih elemenata usled razlaganja strukture hitozana koji je korišćen kao prekursor ugljenika. Utvrđeno je da prisustvo kobalta na uzorcima nanokompozita doprinosi intenziviranju procesa dekompozicije hitozana tokom termičkog tretmana. Takođe, povećanje temperature tokom termičkog tretmana rezultiralo je postepenim smanjenjem sadržaja ugljenika i azota, dok se sadržaj kobalta (određen ICP-OES metodom) povećavao zbog termičke dekompozicije organske faze nanokompozita.

Na osnovu rezultata rendgenske difrakcione analize ispitivanih uzoraka, uočeno je da modifikacija i termički tretman uzrokuju pomeranje difrakcionog pika koji odgovara 001 ravni smektita. Povećanje međuravanskog rastojanja kod hitozan-smektitnog nanokompozita u odnosu na natrijumski izmenjen uzorak potvrdilo je uspešnu ugradnju hitozana u mešovitoj formi monosloj/dvosloj u strukturu smektita, dok dodatak kobalta u narednom koraku sinteze nije doveo do dalje promene vrednosti d_{001} . Primećeno smanjenje vrednosti d_{001} do kog dolazi tokom termičke obrade kobalt-hitozan nanokompozita na $400 \text{ }^\circ\text{C}$ je posledica dekompozicije strukture hitozana i formiranja različitih ugljeničnih struktura unutar međulamelnog prostora. Sa povećanjem temperature karbonizacije na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ došlo je do daljeg smanjenja međuravanskog rastojanja, dok dalje povećanje temperature nije uticalo na vrednost d_{001} . Dobijena vrednost d_{001} od $1,4 \text{ nm}$ ukazuje na formiranje dvodimenzionalnog monosloja karbonskog materijala (struktura slična grafenu) u međulamelarnom prostoru smektita.

IC spektri hitozan-smektitnog nanokompozita potvrdili su prisustvo funkcionalnih grupa koje su karakteristične za smektit i za hitozan. Termička obrada kobalt-hitozan-smektitnog nanokompozita uzrokovala je smanjenje intenziteta traka koje potiču od hitozana, što se može povezati sa promenama u strukturi hitozana koje se odigravaju tokom procesa karbonizacije.

Metodom fizisorpcije azota na temperaturi od $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ određena su teksturalna svojstva (specifična površina, zapremina mezo- i mikropora) sintetisanih materijala i utvrđeno je da prisustvo aktivne faze u vidu jona kobalta tokom procesa karbonizacije rezultira značajnim povećanjem poroznosti u odnosu na uzorak bez kobalta (karbonizovan na istoj temperaturi). Uticaj temperature karbonizacije na teksturalna svojstva ispitivanih uzoraka imao je manje izražen efekat u odnosu na efekat koji potiče od uvođenja aktivne vrste - jona kobalta. Sa porastom primenjenih temperatura karbonizacije u intervalu od $400 \text{ }^\circ\text{C}$ do $600 \text{ }^\circ\text{C}$ uočava se i porast vrednosti teksturalnih svojstava, što je verovatno posledica intenzivnijeg izdvajanja gasovitih faza koje dovode do pojave i razvoja porozne strukture. Sa druge strane, kod uzorka koji je karbonizovan na $700 \text{ }^\circ\text{C}$, uočeno je smanjenje posmatranih teksturalnih parametara, a ovaj fenomen je pripisan kolapsu strukture.

HR-TEM analiza kobalt-hitozan-smektitnog uzorka karbonizovanog na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ je potvrdila slojevitou strukturu nanokompozita karakterističnu za smektite, kao i sferne formacije nanometarskih dimenzija koje sadrže kobalt, dispergovane unutar strukture. Prisustvo sfernih čestica kobalta

potvrđeno je i EDX analizom. XPS analiza ovog uzorka je pokazala da je kobalt unutar čestica prisutan u oksidacionim stanjima Co^{3+} i Co^{2+} . XPS spektri su takođe potvrdili prisustvo C=O funkcionalnih grupa i sp^2 hibridizovanih struktura ugljenika u ispitivanom uzorku.

Kobalt-ugljeničnosmektitni nanokompoziti su ispitani kao heterogeni katalizatori u reakciji oksidativne degradacije tartrazina pomoću PMS. Utvrđeno je da je prisustvo kobalta kao katalitički aktivne vrste neophodno za katalitičku aktivaciju oksona, a samim tim i za degradaciju tartrazina. Istraživanja katalitičkog procesa su pokazala da se sa povećanjem temperature karbonizacije tokom sinteze katalizatora, njihova aktivnost smanjuje. ICP-OES analizom rastvora nakon katalitičkog testa utvrđeno je da se kobalt izlučuje u jako maloj količini i da se koncentracija izlučenog kobalta smanjuje sa povećanjem temperature karbonizacije. Ispitivanjem udela homogene reakcije u ukupnom katalitičkom procesu utvrđeno je da je razgradnja tartrazina u homogenom procesu najmanja za uzorak karbonizovan na 500 °C. Imajući u vidu rezultate izlučivanja jona kobalta, doprinos heterogene reakcije katalitičkom procesu, optimalni elementarni sastav i teksturalna svojstva, kobalt-hitozan-smektitni nanokompozit karbonizovan na 500 °C odabran je kao katalizator za dalju optimizaciju oksidativne degradacije tartrazina u prisustvu oksona.

Aktivnost odabranog katalizatora je veća u odnosu na kontrolni uzorak koji u svojoj strukturi nije imao ugljenični materijal, dok su ostali uslovi sinteze bili isti, čime je potvrđen doprinos ugljenične faze u katalizatoru na efikasnost degradacije tartrazina. Takođe, utvrđeno je da je aktivnost ispitivanog katalizatora višestruko veća u odnosu na komercijalno dostupan Co_3O_4 , čime se potvrđuje značaj korišćenja nosača prilikom sinteze i upotrebe katalizatora.

Testiranje odabranog katalizatora izvršeno je pri različitim reakcionim uslovima variranjem početne koncentracije boje, koncentracije oksona, temperature i pH. Efikasnost degradacije tartrazina je opadala sa povećanjem početne koncentracije tartrazina, dok su povećanje koncentracije oksona i povećanje temperature reakcionog rastvora imali pozitivan efekat na stepen degradirane boje. Pri konstantnim vrednostima količine oksona i katalizatora više koncentracije tartrazina zahtevale su duže reakciono vreme da bi se postigao isti procenat degradacije kao pri nižim koncentracijama. Duže reakciono vreme potrebno da se dostigne degradacija pripisano je ograničenom broju dostupnih aktivnih mesta na površini katalizatora, kao i uticaju intermedijera koji se takmiče sa molekulima boje za ograničenu količinu reaktivnih vrsta kiseonika (ROS). Iz kinetičkih eksperimentalnih podataka za različite temperature izvođenja reakcije izračunata je energija aktivacije procesa i dobijena je vrednost od 79 kJ mol⁻¹.

Uticaj pH početnog rastvora tartrazina na katalitičke performanse pokazao je da se izabrani katalizator može primenjivati sa visokom efikasnošću i u širokom opsegu početnih pH vrednosti reakcionog rastvora.

Odabrani katalizator je bio efikasan i stabilan tokom 5 uzastopnih ciklusa. Smanjenje katalitičke aktivnosti u petom ciklusu za 35 % u poređenju sa aktivnošću u prvom katalitičkom ciklusu verovatno je posledica gubitka katalitički aktivnih mesta kobalta usled izlučivanja, kao i akumulacije međuprodukata razgradnje na površini katalizatora. Jednostavnim termičkom obradom na 500 °C u inertnoj atmosferi, korišćeni katalizator je moguće regenerisati.

Shodno dobijenim rezultatima u okviru ove disertacije zaključuje se da materijali dobijeni karbonizacijom kobalt-hitozan-smektitnih nanokompozita predstavljaju značajan korak u istraživanju heterogeno katalizovane oksidativne degradacije tartrazina. U ovim istraživanjima su po prvi put kao polazne sirovine korišćeni jeftini i prirodni materijali, bentonitna glina iz domaćeg nalazišta „Bogovina“ i hitozan koji se dobija iz biootpada, u svrhu sinteze heterogenog katalizatora koji aktivira okson u procesu katalitičke oksidativne degradacije azo boja što predstavlja značajan doprinos ove doktorske disertacije. Na osnovu prikazanih rezultata katalitičke aktivnosti i poređenja sa ostalim heterogenim katalizatorima pokazano je da ovi katalizatori imaju potencijal za budući razvoj.

6. LITERATURA

- [1] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle, *Applied Catalysis B: Environmental* 166–167 (2015) 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
- [2] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, *Science of The Total Environment* 717 (2020) 137222 (19). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.
- [3] S. Fiorito, F. Epifano, L. Palumbo, C. Collevocchio, M. Bastianini, F. Cardellini, R. Spogli, S. Genovese, *Separation and Purification Technology* 290 (2022) 120910 (7). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120910>.
- [4] L. Wu, X. Lv, Y. Zhang, Q. Xin, Y. Zou, X. Li, *Aquatic Toxicology* 241 (2021) 105998 (10). <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2021.105998>.
- [5] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, *Environmental Science & Technology* 37 (2003) 4790–4797. <https://doi.org/10.1021/es0263792>.
- [6] J. Hou, X. He, S. Zhang, J. Yu, M. Feng, X. Li, *Science of The Total Environment* 770 (2021) 145311 (15). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145311>.
- [7] Y. Wang, Z. Ao, H. Sun, X. Duan, S. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental* 198 (2016) 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.075>.
- [8] L. Duan, B. Sun, M. Wei, S. Luo, F. Pan, A. Xu, X. Li, *Journal of Hazardous Materials* 285 (2015) 356–365. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.015>.
- [9] J. Lim, M.R. Hoffmann, *Environmental Science: Nano* 7 (2020) 1602–1611. <https://doi.org/10.1039/D0EN00131G>.
- [10] M. Xie, J. Tang, L. Kong, W. Lu, V. Natarajan, F. Zhu, J. Zhan, *Chemical Engineering Journal* 360 (2019) 1213–1222. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.130>.
- [11] Y. Liu, H. Guo, Y. Zhang, X. Cheng, P. Zhou, J. Deng, J. Wang, W. Li, *Chemical Engineering Journal* 356 (2019) 717–726. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.086>.
- [12] H. Erdem, M. Erdem, *Biomass Conversion and Biorefinery* 12 (2022) 3513–3524. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00963-z>.
- [13] X. Tian, L. Xiao, *Journal of Colloid and Interface Science* 580 (2020) 803–813. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.081>.
- [14] Y. Fan, Z. Zhou, Y. Feng, Y. Zhou, L. Wen, K. Shih, *Chemical Engineering Journal* 383 (2020) 123056 (14). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123056>.
- [15] J. Luo, S. Bo, Y. Qin, Q. An, Z. Xiao, S. Zhai, *Chemical Engineering Journal* 395 (2020) 125063 (13). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125063>.
- [16] T.B. Nguyen, C.P. Huang, R. Doong, C.-W. Chen, C.-D. Dong, *Journal of Hazardous Materials* 401 (2021) 123326 (11). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123326>.
- [17] L. Wang, X. Guo, Y. Chen, S. Ai, H. Ding, *Applied Surface Science* 467–468 (2019) 954–962. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.262>.
- [18] M. Darder, P. Aranda, C. Ruiz-Garcia, F. Fernandes, E. Ruiz-Hitzky, *Advanced Functional Materials* 28 (2018) 1704323 (16). <https://doi.org/10.1002/adfm.201704323>.
- [19] X. Zhao, Q.-D. An, Z.-Y. Xiao, S.-R. Zhai, Z. Shi, *Chemical Engineering Journal* 353 (2018) 746–759. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.171>.
- [20] Q. Chen, R. Zhu, W. Deng, Y. Xu, J. Zhu, Q. Tao, H. He, *Applied Clay Science* 100 (2014) 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.011>.
- [21] H. Zhong, L. Duan, P. Ye, X. Li, A. Xu, Q. Peng, *Research on Chemical Intermediates* 45 (2019) 907–918. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3655-y>.
- [22] B. Lellis, C.Z. Fávaro-Polonio, J.A. Pamphile, J.C. Polonio, *Biotechnology Research and Innovation* 3 (2019) 275–290. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.
- [23] G. Pfaff, *ChemTexts* 8 (2022) 15 (17). <https://doi.org/10.1007/s40828-022-00166-1>.
- [24] Y. Do Kim, J.P. Kim, O.S. Kwon, I.H. Cho, *Dyes and Pigments* 81 (2009) 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.09.006>.
- [25] D.Z. Mijin, G.S. Ušćumlić, N. V. Valentić, A.D. Marinković, *Hemijska Industrija* 65 (2011) 517–532. <https://doi.org/10.2298/HEMIND110428037M>.

- [26] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, *Inorganic Chemistry Communications* 115 (2020) 107891 (35). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.
- [27] S. Yadav, K.S. Tiwari, C. Gupta, M.K. Tiwari, A. Khan, S.P. Sonkar, *Results in Chemistry* 5 (2023) 100733 (17). <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100733>.
- [28] M. Hosseinnezhad, K. Gharanjig, S. Belbasi, S.H.S. Saadati, M.R. Saeb, *Fibers and Polymers* 19 (2018) 1908–1912. <https://doi.org/10.1007/s12221-018-7961-1>.
- [29] Cope, A. S. (1906), Sir William Henry Perkin (Ulje na platnu), preuzeto 10. decembra, 2023. sa National Portrait Gallery: <https://www.npg.org.uk/collections/search/portrait/mw04955/Sir-William-Henry-Perkin>
- [30] Y. Hao, N. Othman, M.A. Ahmad Zaini, *Acta Universitatis Sapientiae, Agriculture and Environment* 14 (2023) 29–44. <https://doi.org/10.2478/ausae-2022-0003>.
- [31] W.M. Jarman, K. Ballschmiter, *Endeavour* 36 (2012) 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2012.10.003>.
- [32] M.A. Kuenemann, M. Szymczyk, Y. Chen, N. Sultana, D. Hinks, H.S. Freeman, A.J. Williams, D. Fourches, N.R. Vinuesa, *Chemical Science* 8 (2017) 4334–4339. <https://doi.org/10.1039/C7SC00567A>.
- [33] M. Longoni, M. Gavazzi, D. Monti, S. Bruni, *Journal of Cultural Heritage* 59 (2023) 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.11.013>.
- [34] F. Habashi, *Latest Trends in Textile and Fashion Designing* 1 (2019) 640–643. <https://doi.org/10.32474/LTTFD.2019.03.000166>.
- [35] E.N. Abrahart, „Introductory“ u „Dyes and their Intermediates“, Edward Arnold, Ujedinjeno Kraljevstvo (1977) 1–12.
- [36] M. Marković, doktorska disertacija, „Kobaltom impregnirane pilarene gline kao katalizatori oksidativne degradacije zagađujućih materija vode“, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2021) 21.
- [37] M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, *Desalination* 276 (2011) 13–27. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.071>.
- [38] S. Dey, B.H. Nagababu, *Food Chemistry Advances* 1 (2022) 100019 (13). <https://doi.org/10.1016/j.focha.2022.100019>.
- [39] N. Aljamali, H. Hassen, *Catalyst & Catalysis* 8 (2021) 8-16. <https://doi.org/10.37591/JoCC.v8i2.2298>.
- [40] H. Xie, Z. Huang, K. Shi, K. Zheng, L. Qiu, Z. Wu, *Food Bioscience* 58 (2024) 103653 (12). <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.103653>.
- [41] X. Chen, Y. Zhou, J. Li, S.C. Pillai, N. Bolan, J. He, N. Li, S. Xu, X. Chen, Q. Lin, H. Wang, *Environmental Pollution* 316 (2023) 120665 (12). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120665>.
- [42] B. Palas, G. Ersöz, S. Atalay, *Process Safety and Environmental Protection* 111 (2017) 270–282. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.07.022>.
- [43] B.A. Monisha, R. Sridharan, P.S. Kumar, G. Rangasamy, V.G. Krishnaswamy, S. Subhashree, *Chemosphere* 313 (2022) 137614 (10). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137614>.
- [44] R. Kobun, S. Siddiquee, S. Shaarani, *Frontiers in Microbiology* 7 (2016) 798 (13). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00798>.
- [45] M.-H. Cui, W.-Z. Liu, Z.-E. Tang, D. Cui, *Water Research* 203 (2021) 117512 (17). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117512>.
- [46] H. Alzain, V. Kalimugogo, K. Hussein, M. Karkadan, *International Journal of Engineering Research and General Science* 10 (2023) 673–689. <https://doi.org/10.52403/ijrr.20230682>.
- [47] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, *Heliyon* 6 (2020) e03271 (26). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>.
- [48] H.U.R. Shah, K. Ahmad, H.A. Naseem, S. Parveen, M. Ashfaq, T. Aziz, S. Shaheen, A. Babras, A. Shahzad, *Journal of Molecular Structure* 1244 (2021) 131181 (20). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131181>.

- [49] K. Rovina, S. Siddiquee, S.M. Shaarani, *Trends in Food Science & Technology* 65 (2017) 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.05.008>.
- [50] R. Sun, R. Lv, Y. Li, T. Du, L. Chen, Y. Zhang, X. Zhang, L. Zhang, H. Ma, H. Sun, Y. Qi, *Food Control* 145 (2023) 109491 (8). <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109491>.
- [51] A. Kalia, S. Singh, *3 Biotech* 10 (2020) 384 (24). <https://doi.org/10.1007/s13205-020-02378-z>.
- [52] S.I. Kaya, A. Cetinkaya, S.A. Ozkan, *Food and Chemical Toxicology* 156 (2021) 112524 (9). <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112524>.
- [53] O.I. Lipskikh, E.I. Korotkova, Y.P. Khristunova, J. Barek, B. Kratochvil, *Electrochimica Acta* 260 (2018) 974–985. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.027>.
- [54] P. Barciela, A. Perez-Vazquez, M.A. Prieto, *Food and Chemical Toxicology* 178 (2023) 113935 (12). <https://doi.org/10.1016/j.fct.2023.113935>.
- [55] N. Mahmoodi, M. Faraji, P. Ziarati, *Journal of Applied Chemistry* 9 (2016) 79–83. <https://doi.org/10.9790/5736-0908027983>.
- [56] C. Ramos-Souza, D. Bandoni, A. Bragotto, V. De Rosso, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 22 (2022) 380–407. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13072>.
- [57] S. Reza, M.M. Hasan, M. Kamruzzaman, M. Hossain, Z. Abu, L. Bari, M.Z. Abedin, M. Reza, K. Khalid-Bin-Ferdaus, K. Hoque, K. Islam, M. Ahmmed, M. Hossain, *Food Science & Nutrition* 7 (2019) 667–677. <https://doi.org/10.1002/fsn3.906>.
- [58] A. Aquino, C.A. Conte-Junior, *Biosensors* 10 (2020) 194 (19). <https://doi.org/10.3390/bios10120194>.
- [59] G. Feketea, S. Tsabouri, *Food Chemistry* 230 (2017) 578–588. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.043>.
- [60] S. Khayyat, S. Khayyat, R. Alhazmi, M. Mohamed, M. Abdul Hadi, *Plos One* 12 (2017) e0171255 (12). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0171255>.
- [61] L. Wu, Y. Xu, X. Lv, X. Chang, X. Ma, X. Tian, X. Shi, X. Li, X. Kong, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 223 (2021) 112551 (8). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112551>.
- [62] I.L.D. Moutinho, L.C. Bertges, R.V.C. Assis, *Brazilian Journal of Biology* 67 (2007) 141–145. <https://doi.org/10.1590/S1519-69842007000100019>.
- [63] K. Rovina, P.P. Prabakaran, S. Siddiquee, S.M. Shaarani, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 85 (2016) 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.009>.
- [64] A. Kamal, S. Fawzia, *African Journal of Biotechnology* 17 (2018) 139–149. <https://doi.org/10.5897/AJB2017.16300>.
- [65] R. Al-Tohamy, S.S. Ali, F. Li, K.M. Okasha, Y.A.-G. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 231 (2022) 113160 (17). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.
- [66] M. Bezerra, G. Malaquias, J. Sousa, A. Peron, *Food Science And Technology* 36 (2016) 49–55. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.0006>.
- [67] M. Ghaedi, S. Hajjati, Z. Mahmudi, I. Tyagi, S. Agarwal, A. Maity, V.K. Gupta, *Chemical Engineering Journal* 268 (2015) 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.090>.
- [68] J.A. Aguilar-Torrejón, P. Balderas-Hernández, G. Roa-Morales, C.E. Barrera-Díaz, I. Rodríguez-Torres, T. Torres-Blancas, *SN Applied Sciences* 5 (2023) 118 (13). <https://doi.org/10.1007/s42452-023-05318-7>.
- [69] J. Sharma, S. Sharma, V. Soni, *Regional Studies in Marine Science* 45 (2021) 101802 (17). <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2021.101802>.
- [70] K. Sathasivam, M. Jambulingam, S. Poruran, A. Shekhar, J. Krithika, *Journal of Chemistry* 3 (2006) 303–306. <https://doi.org/10.1155/2006/701612>.
- [71] A. Krishna Moorthy, B. Govindarajan Rathi, S.P. Shukla, K. Kumar, V. Shree Bharti, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 82 (2021) 103552 (9). <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103552>.
- [72] G. Albasher, N. Maashi, S. Alfarraj, R. Almeer, T. Albrahim, F. Alotibi, M. Bin-Jumah, A.M. Mahmoud, *Antioxidants* 9 (2020) 53 (14). <https://doi.org/10.3390/antiox9010053>.

- [73] R.J. Maguire, *Water Science and Technology* 25 (1992) 265-270. <https://doi.org/10.2166/wst.1992.0301>.
- [74] P.A. Carneiro, G.A. Umbuzeiro, D.P. Oliveira, M.V.B. Zanoni, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 694–699. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.106>.
- [75] V. Varsani, S. Vyas, V. Parmar, D. Dudhagara, S. Gamit, D. Ali, V. Yadav, D. Sahoo, A. Patel, *Frontiers in Environmental Science* 11 (2024) 1280125 (12). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1280125>.
- [76] E. Rápó, S. Tonk, *Molecules* 26 (2021) 5419 (31). <https://doi.org/10.3390/molecules26175419>.
- [77] L. Pereira, M. Alves, „Dyes-Environmental Impact and Remediation" u „Environmental Protection Strategies for Sustainable Development“, Springer, Sjedinjene Američke Države (2012) 111–162.
- [78] R.M. El-taweel, N. Mohamed, K.A. Alrefaey, S. Husien, A.B. Abdel-Aziz, A.I. Salim, N.G. Mostafa, L.A. Said, I.S. Fahim, A.G. Radwan, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 6 (2023) 100358 (23). <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2023.100358>.
- [79] Z. Zhu, R. Rao, Z. Zhao, J. Chen, W. Jiang, F. Bi, Y. Yang, X. Zhang, *Journal of Molecular Liquids* 355 (2022) 118930 (16). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118930>.
- [80] C.Y. Teh, P.M. Budiman, K.P.Y. Shak, T.Y. Wu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55 (2016) 4363–4389. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>.
- [81] F. Nerud, P. Baldrian, J. Gabriel, D. Ogbeifun, *Chemosphere* 44 (2001) 957–961. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(00\)00482-3](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(00)00482-3).
- [82] F. Ilhan, K. Ulucan-Altuntas, C. Dogan, U. Kurt, *Desalination And Water Treatment* 162 (2019) 142–148. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24332>.
- [83] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, *Water Research* 34 (2000) 327–333. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00093-7).
- [84] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, *Sustainable Materials and Technologies* 9 (2016) 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>.
- [85] K. Meerbergen, K.A. Willems, R. Dewil, J. Van Impe, L. Appels, B. Lievens, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 125 (2018) 448–456. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2017.11.008>.
- [86] M. Collivignarelli, A. Abbà, G. Bertanza, G. Barbieri, *Water Science and Technology* 76 (2017) 3236-3245. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.492>.
- [87] G. Crini, E. Lichtfouse, *Environmental Chemistry Letters* 17 (2019) 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>.
- [88] F. Jamil Emon, M.F. Rohani, N. Sumaiya, M.F. Tuj Jannat, Y. Akter, M. Shahjahan, Z. Abdul Kari, A.B. Tahiluddin, K.W. Goh, *Toxics* 11 (2023) 510 (28). <https://doi.org/10.3390/toxics11060510>.
- [89] A.O. Olaniran, A. Balgobind, B. Pillay, *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 661–666. [https://doi.org/10.1016/s1001-0742\(08\)62322-0](https://doi.org/10.1016/s1001-0742(08)62322-0).
- [90] M.N. V Ravi Kumar, *Reactive and Functional Polymers* 46 (2000) 1–27. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(00\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(00)00038-9).
- [91] S. Raj, H. Singh, J. Bhattacharya, *Science of The Total Environment* 857 (2023) 159464 (8). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159464>.
- [92] A.K. Verma, R.R. Dash, P. Bhunia, *Journal of Environmental Management* 93 (2012) 154–168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>.
- [93] S. Ihaddaden, D. Aberkane, A. Boukerroui, D. Robert, *Journal of Water Process Engineering* 49 (2022) 102952 (12). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102952>.
- [94] G. Crini, *Bioresource Technology* 97 (2006) 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.
- [95] X. Wei, X. Kong, S. Wang, H. Xiang, J. Wang, J. Chen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 17583–17590. <https://doi.org/10.1021/ie402387u>.
- [96] M. Erkanlı, L. Yilmaz, P.Z. Çulfaz-Emecen, U. Yetis, *Journal of Cleaner Production* 165

- (2017) 1204–1214. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.195>.
- [97] Y. Wang, Y. Gong, N. Lin, H. Jiang, X. Wei, N. Liu, X. Zhang, *Journal of Molecular Liquids* 347 (2022) 118355 (12). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118355>.
- [98] M. Ahmaruzzaman, *Advances in Colloid and Interface Science* 166 (2011) 36–59. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.005>.
- [99] A. Larasati, G.D. Fowler, N.J.D. Graham, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105555 (11). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105555>.
- [100] N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah, *Journal of Environmental Management* 179 (2016) 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.045>.
- [101] E. Pehlivan, G. Arslan, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.09.004>.
- [102] N.B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, Rachna, *Environmental Technology & Innovation* 11 (2018) 187–240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.
- [103] X. Vecino, R. Devesa-Rey, J.M. Cruz Freire, A. Moldes, *Water Air and Soil Pollution* 224 (2013) 1448 (9). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1448-x>.
- [104] A. Robalds, L. Dreijalte, O. Bikovens, M. Klavins, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 13285–13294. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1061450>.
- [105] F. Mashkoo, A. Nasar, . I., A.M. Asiri, *Scientific Reports* 8 (2018) 8314 (16). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-26655-3>.
- [106] Z. Kovacova, S. Demcak, M. Balintova, C. Pla, I. Zinicovskaia, *Materials* 13 (2020) 3575 (19). <https://doi.org/10.3390/ma13163575>.
- [107] M. Šćiban, B. Radetić, Ž. Kevrešan, M. Klačnja, *Bioresource Technology* 98 (2007) 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.014>.
- [108] N.A. Ibrahim, F.H.H. Abdellatif, M.S. Hasanin, M.M. Abdellatif, *Journal of Cleaner Production* 332 (2022) 130021 (12). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130021>.
- [109] C.B. Njine Bememba, G. Dedzo, C. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, *Holzforchung* 69 (2015) 347–356. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0058>.
- [110] G. Kenne Dedzo, C. Péguy Nanseu-Njiki, E. Ngameni, *Talanta* 99 (2012) 478–486. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.06.013>.
- [111] M.G. Patel, P.G. Marakana, A. Dey, B. Saini, H. Chokshi, *Materials Today: Proceedings* 77 (2023) 163–167. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.11.111>.
- [112] S.S. Alterary, N.H. Marei, *Journal of King Saud University - Science* 33 (2021) 101536 (8). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101536>.
- [113] G.S. Simate, N. Maledi, A. Ochieng, S. Ndlovu, J. Zhang, L.F. Walubita, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 2291–2312. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.051>.
- [114] A. Vinu, Z. Kazi, K. Ariga, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 (2005) 347–371. <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.089347>.
- [115] E. Vunain, A.K. Mishra, B.B. Mamba, *International Journal of Biological Macromolecules* 86 (2016) 570–586. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.005>.
- [116] F. Bezerra, F. Paula, L. Effting, G. Carbajal Arizaga, R. Giona, A. Tessaro, A. Bail, *Environmental technology* 43 (2022) 2278–2289. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1871662>.
- [117] S. Zeb, N. Ali, Z. Ali, M. Bilal, B. Adalat, S. Hussain, S. Gul, F. Ali, R. Ahmad, S. Khan, H.M.N. Iqbal, *Journal of Water Process Engineering* 38 (2020) 101675 (11). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101675>.
- [118] S. Ma, X. Zuo, J. Xiong, C. Ma, Z. Chen, *Journal of Water Process Engineering* 33 (2020) 101083 (6). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101083>.
- [119] R. Mu, B. Liu, X. Chen, N. Wang, J. Yang, *Environmental Technology & Innovation* 20 (2020) 101107 (10). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101107>.
- [120] M. Toor, B. Jin, S. Dai, V. Vimonses, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 653–661. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.033>.

- [121] A.K. Dhar, H.A. Himu, M. Bhattacharjee, M.G. Mostufa, F. Parvin, *Environmental Science and Pollution Research* 30 (2023) 5440–5474. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24277-x>.
- [122] A. V Baskar, N. Bolan, S.A. Hoang, P. Sooriyakumar, M. Kumar, L. Singh, T. Jasemizad, L.P. Padhye, G. Singh, A. Vinu, B. Sarkar, M.B. Kirkham, J. Rinklebe, S. Wang, H. Wang, R. Balasubramanian, K.H.M. Siddique, *Science of The Total Environment* 822 (2022) 153555 (24). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153555>.
- [123] A. Saravanan, P. Senthil Kumar, S. Jeevanantham, S. Karishma, B. Tajsabreen, P.R. Yaashikaa, B. Reshma, *Chemosphere* 280 (2021) 130595 (15). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130595>.
- [124] M. Liu, L. Zhang, M. Wang, X. Wang, H. Cui, J. Wei, X. Li, *Journal of Cleaner Production* 429 (2023) 139526 (13). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139526>.
- [125] M. Zhang, H. Dong, L. Zhao, D. Wang, D. Meng, *Science of The Total Environment* 670 (2019) 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.180>.
- [126] M.C. Collivignarelli, A. Abbà, M. Carnevale Miino, S. Damiani, *Journal of Environmental Management* 236 (2019) 727–745. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.094>.
- [127] C.-L. Yang, J. McGarrahan, *Journal of Hazardous Materials* 127 (2005) 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.050>.
- [128] A. Dąbrowski, *Advances in Colloid and Interface Science* 93 (2001) 135–224. [https://doi.org/10.1016/s0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/s0001-8686(00)00082-8).
- [129] F. Temesgen, N. Gabbiye, O. Sahu, *Surfaces and Interfaces* 12 (2018) 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.04.007>.
- [130] A. Adak, I. Das, B. Mondal, S. Koner, P. Datta, L. Blaney, *Emerging Contaminants* 5 (2019) 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.02.004>.
- [131] M. Priyadarshini, I. Das, M.M. Ghangrekar, L. Blaney, *Journal of Environmental Management* 316 (2022) 115295 (19). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115295>.
- [132] S. Gupta, R. Fernandes, R. Patel, M. Spreitzer, N. Patel, *Applied Catalysis A: General* 661 (2023) 119254 (23). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119254>.
- [133] P.F. Xiao, L. An, D.D. Wu, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* 35 (2020) 667–683. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(20\)60521-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60521-2).
- [134] F. Ghanbari, M. Moradi, *Chemical Engineering Journal* 310 (2017) 41–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.064>.
- [135] A. Saravanan, V.C. Deivayanai, P.S. Kumar, G. Rangasamy, R. V Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, K. Alagumalai, *Chemosphere* 308 (2022) 136524 (11). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524>.
- [136] U. Ushani, X. Lu, J. Wang, Z. Zhang, J. Dai, Y. Tan, S. Wang, W. Li, C. Niu, T. Cai, N. Wang, G. Zhen, *Chemical Engineering Journal* 402 (2020) 126232 (19). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126232>.
- [137] D. Ma, H. Yi, C. Lai, X. Liu, X. Huo, Z. An, L. Li, Y. Fu, B. Li, M. Zhang, L. Qin, S. Liu, L. Yang, *Chemosphere* 275 (2021) 130104 (27). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130104>.
- [138] W. Da Oh, Z. Dong, T.T. Lim, *Applied Catalysis B: Environmental* 194 (2016) 169–201. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>.
- [139] Y. Peng, H. Tang, B. Yao, X. Gao, X. Yang, Y. Zhou, *Chemical Engineering Journal* 414 (2021) 128800 (19). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128800>.
- [140] H. Zhang, C. Xie, L. Chen, J. Duan, F. Li, W. Liu, *Water Research* 229 (2023) 119392 (11). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119392>.
- [141] M. Kohantorabi, G. Moussavi, S. Giannakis, *Chemical Engineering Journal* 411 (2021) 127957 (26). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127957>.
- [142] J. Wei, F. Li, L. Zhou, D. Han, J. Gong, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 50 (2022) 12–28. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.07.032>.
- [143] C. Zhao, B. Shao, M. Yan, Z. Liu, Q. Liang, Q. He, T. Wu, Y. Liu, Y. Pan, J. Huang, J. Wang, J. Liang, L. Tang, *Chemical Engineering Journal* 416 (2021) 128829 (17).

- <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128829>.
- [144] P. Zhang, Y. Yang, X. Duan, Y. Liu, S. Wang, *ACS Catalysis* 11 (2021) 11129–11159. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03099>.
- [145] Y. Yang, X. Li, C. Zhou, W. Xiong, G. Zeng, D. Huang, C. Zhang, W. Wang, B. Song, X. Tang, X. Li, H. Guo, *Water Research* 184 (2020) 116200 (18). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116200>.
- [146] X. Duan, C. Su, J. Miao, Y. Zhong, Z. Shao, S. Wang, H. Sun, *Applied Catalysis B: Environmental* 220 (2018) 626–634. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.088>.
- [147] S. Waclawek, K. Grübel, M. Černík, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 149 (2015) 928–933. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.05.029>.
- [148] Y. Yang, G. Banerjee, G.W. Brudvig, J.H. Kim, J.J. Pignatello, *Environmental Science and Technology* 52 (2018) 5911–5919. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00735>.
- [149] C. Qi, X. Liu, J. Ma, C. Lin, X. Li, H. Zhang, *Chemosphere* 151 (2016) 280–288. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.089>.
- [150] X. Zheng, X. Niu, D. Zhang, M. Lv, X. Ye, J. Ma, Z. Lin, M. Fu, *Chemical Engineering Journal* 429 (2022) 132323 (22). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132323>.
- [151] N. Liu, W. Dai, F. Fei, H. Xu, J. Lei, G. Quan, Y. Zheng, X. Zhang, L. Tang, *Separation and Purification Technology* 297 (2022) 121545 (10). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121545>.
- [152] J. Wang, S. Wang, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 1502–1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>.
- [153] X. Wang, L. Wang, J. Li, J. Qiu, C. Cai, H. Zhang, *Separation and Purification Technology* 122 (2014) 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.037>.
- [154] W. Zhao, Q. Shen, T. Nan, M. Zhou, Y. Xia, G. Hu, Q. Zheng, Y. Wu, T. Bian, T. Wei, C. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* 958 (2023) 170370 (26). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170370>.
- [155] J. Li, L. Yang, B. Lai, C. Liu, Y. He, G. Yao, N. Li, *Chemical Engineering Journal* 414 (2021) 128674 (31). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128674>.
- [156] J. Qi, J. Liu, F. Sun, T. Huang, J. Duan, W. Liu, *Chinese Chemical Letters* 32 (2020) 1814–1818. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.11.026>.
- [157] J. Huang, H. Zhang, *Environment International* 133 (2019) 105141 (23). <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105141>.
- [158] L. Lai, Y. He, H. Zhou, B. Huang, G. Yao, B. Lai, *Journal of Hazardous Materials* 416 (2021) 125809 (20). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125809>.
- [159] G.P. Anipsitakis, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 13052–13055. <https://doi.org/10.1021/jp052166y>.
- [160] B. Zhang, Y. Zhang, W. Xiang, Y.-G. Teng, Y. Wang, *Chemical Research in Chinese Universities* 33 (2017) 822–827. <https://doi.org/10.1007/s40242-017-6413-6>.
- [161] W. Zhang, H.L. Tay, S.S. Lim, Y. Wang, Z. Zhong, R. Xu, *Applied Catalysis B: Environmental* 95 (2010) 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.014>.
- [162] Q. Yang, H. Choi, D.D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.02.001>.
- [163] S. Woo Byun, H. Shin, W. Bin Bae, M.J. Hazlett, Y. Jin Kim, S. Jun Lee, M. Kim, S. Bong Kang, *Chemical Engineering Journal* 481 (2024) 148316 (10). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148316>.
- [164] Y. Hardjono, H. Sun, H. Tian, C.E. Buckley, S. Wang, *Chemical Engineering Journal* 174 (2011) 376–382. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.009>.
- [165] R. Yuan, L. Hu, P. Yu, H. Wang, Z. Wang, J. Fang, *Chemosphere* 198 (2018) 204–215. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.135>.
- [166] H. Xu, Y. Zhang, J. Li, Q. Hao, X. Li, F. Liu, *Environmental Pollution* 257 (2020) 113610 (8). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113610>.
- [167] P. Shukla, H. Sun, S. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé, *Catalysis Today* 175 (2011) 380–385.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.005>.

- [168] M. Stoyanova, I. Slavova, S. Christoskova, V. Ivanova, *Applied Catalysis A: General* 476 (2014) 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.024>.
- [169] H. Liang, Y.Y. Ting, H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tadé, S. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science* 372 (2012) 58–62. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.043>.
- [170] L. Hu, F. Yang, W. Lu, Y. Hao, H. Yuan, *Applied Catalysis B: Environmental* 134–135 (2013) 7–18. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.028>.
- [171] P. Hu, M. Long, *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016) 103–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.024>.
- [172] P. Shukla, S. Wang, K. Singh, H.M. Ang, M.O. Tadé, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.013>.
- [173] A.A. Verberckmoes, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) 165–178. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00091-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00091-2).
- [174] F. Qi, W. Chu, B. Xu, *Applied Catalysis B: Environmental* 134–135 (2013) 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.038>.
- [175] J. Zhang, X. Shao, C. Shi, S. Yang, *Chemical Engineering Journal* 232 (2013) 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.108>.
- [176] P.R. Shukla, S. Wang, H. Sun, H.M. Ang, M. Tadé, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 529–534. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.09.006>.
- [177] W. Lu, W. Chen, N. Li, M. Xu, Y. Yao, *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2009) 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.08.024>.
- [178] Z. Huang, H. Bao, Y. Yao, W. Lu, W. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental* 154–155 (2014) 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.005>.
- [179] X. Cao, Q. He, W. Shi, B. Li, B. Li, Z. Zeng, Y. Shi, Q. Yan, H. Zhang, *Small* 7 (2011) 1199–1202. <https://doi.org/10.1002/sml.201100071>.
- [180] P. Shi, R. Su, F. Wan, M. Zhu, D. Li, S. Xu, *Applied Catalysis B: Environmental* 123–124 (2012) 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.043>.
- [181] D. Fairén-Jiménez, F. Carrasco-Marín, C. Moreno-Castilla, *Carbon* 44 (2006) 2301–2307. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.021>.
- [182] R. Tian, H. Dong, J. Chen, R. Li, Q. Xie, *Separation and Purification Technology* 250 (2020) 117246 (8). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117246>.
- [183] C. Wang, P. Shi, X. Cai, Q. Xu, X. Zhou, X. Zhou, D. Yang, J. Fan, Y. Min, H. Ge, W. Yao, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 336–344. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10032>.
- [184] X. Zhang, M. Feng, R. Qu, H. Liu, L. Wang, Z. Wang, *Chemical Engineering Journal* 301 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.096>.
- [185] M.B. Burkholder, F.B.A. Rahman, E.H. Chandler, J.R. Regalbuto, B.F. Gupton, J.M.M. Tengco, *Carbon Trends* 9 (2022) 100196 (18). <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2022.100196>.
- [186] J. Kong, R. Li, F. Wang, P. Chen, H. Liu, G. Liu, W. Lv, *RSC Advances* 8 (2018) 24787–24795. <https://doi.org/10.1039/C8RA04103B>.
- [187] B. Liu, W. Song, H. Wu, Z. Liu, Y. Teng, Y. Sun, Y. Xu, H. Zheng, *Chemical Engineering Journal* 398 (2020) 125498 (14). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125498>.
- [188] J. Kang, H. Zhang, X. Duan, H. Sun, X. Tan, S. Liu, S. Wang, *Chemical Engineering Journal* 362 (2019) 251–261. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.035>.
- [189] Z. Jiang, J. Zhao, C. Li, Q. Liao, R. Xiao, W. Yang, *Carbon* 158 (2020) 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.11.066>.
- [190] F. Delgado, V. Gutierrez, M. Dennehy, M. Alvarez, *Biochar* 2 (2020) 319–328. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00058-y>.
- [191] L. Ai, L. Li, *Chemical Engineering Journal* 223 (2013) 688–695. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.015>.
- [192] N. Jović-Jovičić, M. Mojović, D. Stanković, B. Nedić-Vasiljević, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, Z. Mojović, *Electrochimica Acta* 296 (2019) 387–396.

- <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.031>.
- [193] M. Marković, S. Marinović, T. Mudrinić, M. Ajduković, N. Jović-Jovičić, Z. Mojović, J. Orlić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, *Applied Clay Science* 182 (2019) 105276 (9).
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105276>.
- [194] S. Marinović, T. Mudrinić, B. Milovanović, N. Jović-Jovičić, M. Ajduković, P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 136 (2023) 1157–1168.
<https://doi.org/10.1007/s11144-022-02338-z>.
- [195] M. Marković, S. Marinović, T. Mudrinić, Z. Mojović, M. Ajduković, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 125 (2018) 827–841.
<https://doi.org/10.1007/s11144-018-1466-1>.
- [196] M.G. Martins, D.O.T.A. Martins, B.L.C. de Carvalho, L.A. Mercante, S. Soriano, M. Andruh, M.D. Vieira, M.G.F. Vaz, *Journal of Solid State Chemistry* 228 (2015) 99–104.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.024>.
- [197] I. Ilić, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, Z. Vuković, P. Vulić, I. Gržetić, P. Banković, N. Jović-Jovičić, *Applied Clay Science* 193 (2020) 105668 (11).
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105668>.
- [198] F. Pinna, *Catalysis Today* 41 (1998) 129–137.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00043-1).
- [199] P. Munnik, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *Chemical Reviews* 115 (2015) 6687–6718.
<https://doi.org/10.1021/cr500486u>.
- [200] F. Bergaya, G. Lagaly, „General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science" u „Handbook of Clay Science“, Elsevier, Holandija (2006) 1–8.
- [201] H.H. Murray, *Applied Clay Science* 5 (1991) 379–395.
[https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90014-Z](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90014-Z).
- [202] M. El-habacha, Y. Miyah, S. Lagdali, G. Mahmoudy, A. Dabagh, M. Chiban, F. Sinan, S. Iaich, M. Zerbet, *Arabian Journal of Chemistry* 16 (2023) 105248 (24).
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105248>.
- [203] S. Guggenheim, R.T. Martin, *Clays and Clay Minerals* 43 (1995) 255–256.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430213>.
- [204] M.M. Khan, S.M. Mahajani, G.N. Jadhav, *Applied Clay Science* 206 (2021) 106072 (10).
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106072>.
- [205] H.H. Murray, “Geology and Location of Major Industrial Clay Deposits" u “Applied Clay Mineralogy”, Elsevier, Holandija (2006) 33–65.
- [206] E. Koutsopoulou, G.E. Christidis, I. Marantos, *Clay Minerals* 51 (2016) 563–588.
<https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.4.03>.
- [207] W. Huff, *American Mineralogist* 101 (2016) 43–70. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5339>.
- [208] D. Barbanti, M. D’Orazio, A. Versari, *Journal of Food Engineering* 33 (1997) 193–206.
[https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(97\)00045-9](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(97)00045-9).
- [209] M. Nadziakiewicz, S. Kehoe, P. Micek, *Animals* 9 (2019) 714 (15).
<https://doi.org/10.3390/ani9100714>.
- [210] S. Guggenheim, J.M. Adams, D.C. Bain, F. Bergaya, M.F. Brigatti, V.A. Drits, M.L.L. Formoso, E. Galán, T. Kogure, H. Stanjek, *Clays and Clay Minerals* 54 (2006) 761–772.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540610>.
- [211] R.T. Martin, S.W. Bailey, D.D. Eberl, D.S. Fanning, S. Guggenheim, H. Kodama, D.R. Pevear, J. Środoń, F.J. Wicks, *Clays and Clay Minerals* 39 (1991) 333–335.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1991.0390315>.
- [212] F. Bergaya, G. Lagaly, M. Vayer, “Cation and Anion Exchange" u „Handbook of Clay Science“, Elsevier, Holandija (2006) 979–1001.
- [213] L.P. Meier, G. Kahr, *Clays and Clay Minerals* 47 (1999) 386–388.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470315>.
- [214] K.Y. Choo, K. Bai, *Applied Clay Science* 126 (2016) 153–159.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.010>.

- [215] Y. Yukselen, A. Kaya, *Engineering Geology* 102 (2008) 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2008.07.002>.
- [216] L. Lei, J. Plank, *Cement and Concrete Research* 60 (2014) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.009>.
- [217] J. Hadi, C. Tournassat, C. Lerouge, *Applied Clay Science* 119 (2016) 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.017>.
- [218] F. Bergaya, M. Vayer, *Applied Clay Science* 12 (1997) 275–280. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00012-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00012-4).
- [219] R. Dohrmann, S. Kaufhold, *Clays and Clay Minerals* 57 (2009) 338–352. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570306>.
- [220] L.P. Meier, G. Kahr, *Clays and Clay Minerals* 47 (1999) 386–388. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470315>.
- [221] U. Flessner, D.J. Jones, J. Rozière, J. Zajac, L. Storaro, M. Lenarda, M. Pavan, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón, M. Trombetta, G. Busca, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 168 (2001) 247–256. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00540-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00540-9).
- [222] P. Komadel, *Clay Minerals*, 38 (2003) 127–138. <https://doi.org/10.1180/0009855033810083>.
- [223] P. Komadel, J. Madejova, „Acid Activation of Clay Minerals“ u „Handbook of Clay Science, Elsevier“, Holandija (2006) 263–287.
- [224] Z. Vukovic, A.D. Milutinović-Nikolić, J.B. Krstić, A. Abu-Rabi, T. Novaković, D.M. Jovanović, *Materials Science Forum* 494 (2005) 339–344. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540605>.
- [225] K. Bhattacharyya, S. Gupta, *Adsorption* 12 (2006) 185–204. <https://doi.org/10.1007/s10450-006-0145-0>.
- [226] A. Moronta, „Catalytic and adsorption properties of modified clay surfaces“ u *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Holandija (2004) 321–344.
- [227] S. Ab Shattar, N. Zakaria, K.Y. Foo, *Scientific Reports* 10 (2020) 20151 (13). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76723-w>.
- [228] G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham, *Applied Clay Science* 12 (1997) 329–347. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00017-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00017-3).
- [229] P. Cool, E.F. Vansant, „Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications“ u „Molecular Sieves“, Springer, Nemačka (1998) 265–288.
- [230] G. Lagaly, M. Ogawa, I. Dekany, „Clay Mineral Organic Interactions“ u „Handbook of Clay Science“, Elsevier, Holandija (2006) 309–377.
- [231] N. Jović-Jovičić, doktorska disertacija, „Sinteza, karakterizacija i sorpciona svojstva bentonita modifikovanih tetraalkilamonijum jonima“, Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd (2010) 25.
- [232] M. Ogawa, M. Hirata, K. Kuroda, C. Kato, *Chemistry Letters* 21 (1992) 365–368. <https://doi.org/10.1246/cl.1992.365>.
- [233] M. Auboiroux, F. Melou, F. Bergaya, J.C. Touray, *Clays and Clay Minerals* 46 (1998) 546–555. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460508>.
- [234] J. Zhu, T. Wang, R. Zhu, F. Ge, P. Yuan, H. He, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 384 (2011) 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.04.023>.
- [235] S.Y. Lee, S.J. Kim, *Clays and Clay Minerals* 50 (2002) 435–445. <https://doi.org/10.1346/000986002320514163>.
- [236] M. Laipan, L. Xiang, J. Yu, B.R. Martin, R. Zhu, J. Zhu, H. He, A. Clearfield, L. Sun, *Progress in Materials Science* 109 (2020) 100631 (17). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100631>.
- [237] M.D. Alba, A. Cota, F.J. Osuna, E. Pavón, A.C. Perdígón, F. Raffin, *Scientific Reports* 9 (2019) 10265 (9). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46495-z>.
- [238] A.S. Carreira, F.A.M.M. Gonçalves, P. V Mendonça, M.H. Gil, J.F.J. Coelho, *Carbohydrate Polymers* 80 (2010) 618–630. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.12.047>.

- [239] P. Das, S. Manna, A.K. Behera, M. Shee, P. Basak, A.K. Sharma, *Environmental Research* 212 (2022) 113534 (12). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113534>.
- [240] F. Chivrac, E. Pollet, L. Avérous, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 67 (2009) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.09.002>.
- [241] M.K. Egbo, *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 33 (2021) 557–568. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.07.007>.
- [242] P. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials* 12 (2009) 1-39. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>.
- [243] E. Ruiz-Hitzky, M.M.C. Sobral, A. Gómez-Avilés, C. Nunes, C. Ruiz-Garcia, P. Ferreira, P. Aranda, *Advanced Functional Materials* 26 (2016) 7394–7405. <https://doi.org/10.1002/adfm.201603103>.
- [244] S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon, *Journal of Colloid and Interface Science* 270 (2004) 255–261. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.08.073>.
- [245] F. Wu, R.-L. Tseng, R. Juang, *Journal of Hazardous Materials* 73 (2000) 63–75. [https://doi.org/10.1016/s0304-3894\(99\)00168-5](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(99)00168-5).
- [246] E. Guibal, *Progress in Polymer Science* 30 (2005) 71–109. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.12.001>.
- [247] A.R. Hajipour, Z. Khorsandi, Z. Abeshtian, *Inorganic Chemistry Communications* 107 (2019) 107470 (4). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107470>.
- [248] M. Zhong, M. Zhang, X. Li, *Carbon Energy* (2022) 950–985. <https://doi.org/10.1002/cey2.219>.
- [249] G. Maduraiveeran, W. Jin, *Materials Science and Engineering: B* 272 (2021) 115341 (27). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115341>.
- [250] C.G. Yoo, X. Meng, Y. Pu, A.J. Ragauskas, *Bioresource Technology* 301 (2020) 122784 (10). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.122784>.
- [251] J. Lv, X. Lv, M. Ma, D.-H. Oh, Z. Jiang, X. Fu, *Carbohydrate Polymers* 299 (2023) 120142 (13). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120142>.
- [252] A.N. Doyo, R. Kumar, M.A. Barakat, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 151 (2023) 105095 (18). <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.105095>.
- [253] H.N. Abdelhamid, A.P. Mathew, *Coordination Chemistry Reviews* 451 (2022) 214263 (41). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214263>.
- [254] P.R. Yaashikaa, P. Senthil Kumar, S. Karishma, *Environmental Research* 212 (2022) 113114 (13). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113114>.
- [255] M.C. Biswas, B. Jony, P.K. Nandy, R.A. Chowdhury, S. Halder, D. Kumar, S. Ramakrishna, M. Hassan, M.A. Ahsan, M.E. Hoque, M.A. Imam, *Journal of Polymers and the Environment* 30 (2022) 51–74. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02199-y>.
- [256] Y.S. Lee, R. Tarté, N. Acevedo, *RSC Advances* 11 (2021) 16275–16284. <https://doi.org/10.1039/d1ra01622a>.
- [257] A. Saeb, S. Grundmann, D. Gessner, S. Schuchardt, E. Most, G. Wen, K. Eder, R. Ringseis, *Food & Function* 13 (2022) 1421–1436. <https://doi.org/10.1039/d1fo03920b>.
- [258] S. Peter, N. Lyczko, D. Gopakumar, H.J. Maria, A. Nzihou, S. Thomas, *Waste and Biomass Valorization* 12 (2021) 4777–4804. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01244-6>.
- [259] K. Xu, M.-P.N. Bui, A. Fang, A. Abbas, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 409 (2017) 6305–6314. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0612-3>.
- [260] B. Subramanyam, A. Dusthacker, F. Rehman, G. Sekar, G.N. Sivaramakrishnan, V. Kumar, *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 26 (2010) 523–526. <https://doi.org/10.1007/s11274-009-0201-5>.
- [261] M.J. Ahmed, B.H. Hameed, E.H. Hummadi, *Carbohydrate Polymers* 247 (2020) 116690 (18). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116690>.
- [262] M.M. Haider, G. Jian, T. Zhong, H. Li, C.A. Fernandez, L.S. Fifield, M. Wolcott, S. Nassiri, *Cement and Concrete Composites* 132 (2022) 104623 (19). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104623>.

- [263] E.C. Achinivu, J.L. Shamshina, R.D. Rogers, *Fluid Phase Equilibria* 552 (2022) 113286 (7). <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113286>.
- [264] J. Chakravarty, T.A. Edwards, *Energy Nexus* 8 (2022) 100149 (11). <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100149>.
- [265] D. Skendrović, L. Terihaj, T. Rezić, A. Presečki, *Kemija u Industriji* 72 (2023) 103-112. <https://doi.org/10.15255/KUI.2022.039>.
- [266] J. Wang, S. Zhuang, *Journal of Cleaner Production* 355 (2022) 131825 (25). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131825>.
- [267] L. Ilium, *Pharmaceutical Research* 15 (1998) 1326–1331. <https://doi.org/10.1023/a:1011929016601>.
- [268] V.S. Yeul, S.S. Rayalu, *Journal of Polymers and the Environment* 21 (2013) 606–614. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0458-x>.
- [269] S. Fatullayeva, D. Tagiyev, N. Zeynalov, S. Mammadova, E. Aliyeva, *Journal of Polymer Research* 29 (2022) 259 (19). <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03121-3>.
- [270] A. Harugade, A.P. Sherje, A. Pethe, *Reactive and Functional Polymers* 191 (2023) 105634 (18). <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105634>.
- [271] J. Zhao, X. Zheng, Q. Liu, M. Xu, S. Yang, M. Zeng, *Applied Clay Science* 195 (2020) 105721 (11). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105721>.
- [272] D.E. Al Momani, F. Arshad, L. Zou, *Environmental Technology & Innovation* 32 (2023) 103410 (18). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103410>.
- [273] K. Pang, W. Sun, F. Ye, L. Yang, M. Pu, C. Yang, Q. Zhang, J. Niu, *Journal of Hazardous Materials* 424 (2022) 127270 (14). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127270>.
- [274] A. Khan, M. Goepel, J.C. Colmenares, R. Gläser, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (2020) 4708–4727. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07522>.
- [275] G. Daying, H. Wei, X. Chen, M. Liu, F. Ding, Z. Yang, Y. Yang, S. Wang, K. Yang, S. Huang, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 18193–18206. <https://doi.org/10.1039/C7TA04728B>.
- [276] M. Luo, L. Qin, J. Tao, X. Gao, T. Zhang, S.-Z. Kang, X. Li, *Journal of Hazardous Materials* 459 (2023) 132131 (15). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132131>.
- [277] L. Mohan V, S.N. S.M., M. M.P., *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (2019) 103455 (12). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103455>.
- [278] A. Khan, M. Goepel, J.C. Colmenares, R. Gläser, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (2020) 4708–4727. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07522>.
- [279] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F. Xiao, H. Bin Yang, B. Liu, Y. Yang, *Chemical Society Reviews* 44 10 (2015) 3295–3346. <https://doi.org/10.1039/C4CS00492B>.
- [280] A. Guerrero-Torres, C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia, J.M. Porras-Vázquez, C. García-Sancho, J.J. Quirante-Sánchez, F. Guerrero-Ruíz, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, *Molecular Catalysis* 512 (2021) 111774 (12). <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111774>.
- [281] H. Kaczmarek, J. Zawadzki, *Carbohydrate Research* 345 (2010) 941–947. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2010.02.024>.
- [282] N. Hammi, S. Chen, F. Dumeignil, S. Royer, A. El Kadib, *Materials Today Sustainability* 10 (2020) 100053 (25). <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2020.100053>.
- [283] P. Hao, Z. Zhao, Y. Leng, J. Tian, Y. Sang, R.I. Boughton, C. Wong, H. Liu, B. Yang, *Nano Energy* 15 (2015) 9–23. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.035>.
- [284] F. Marrakchi, M.J. Ahmed, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, *International Journal of Biological Macromolecules* 98 (2017) 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.119>.
- [285] S. Verma, M.N. Nadagouda, R.S. Varma, *Scientific Reports* 7 (2017) 13596 (6). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-14016-5>.
- [286] H. Ababneh, B.H. Hameed, *International Journal of Biological Macromolecules* 186 (2021) 314–327. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.161>.
- [287] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S.-H. Yu, M. Antonietti, M. Titirici, *Advanced Materials* 22 (2010) 813–828. <https://doi.org/10.1002/adma.200902812>.

- [288] M.H. Mruthunjayappa, N.S. Kotrapanavar, D. Mondal, *Progress in Materials Science* 126 (2022) 100932 (33). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.100932>.
- [289] K. Jian, L. Fu, Y. Zhang, H. Zhang, X. Guo, X. Zhao, *International Journal of Biological Macromolecules* 260 (2024) 129413 (11). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129413>.
- [290] C.J. Schollenberger, R.H. Simon, *Soil Science* 59 (1945) 13–24. <https://doi.org/10.1097/00010694-194501000-00004>.
- [291] A.G. Espantaleón, J.A. Nieto, M. Fernández, A. Marsal, *Applied Clay Science* 24 (2003) 105–110. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00153-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00153-4).
- [292] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, *Journal of Hazardous Materials* 128 (2006) 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.049>.
- [293] N. Jović-Jovičić, Z. Mojović, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, P. Banković, D. Jovanović, A. Milutinović-Nikolić, *Applied Clay Science* 124–125 (2016) 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.052>.
- [294] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, „Adsorption at the Liquid-Solid Interface: Thermodynamics and Methodology“, u „Adsorption by Powders and Porous Solids“, Academic Press, Ujedinjeno Kraljevstvo (1999) 165-189.
- [295] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, „General Conclusions and Recommendations“, u „Adsorption by Powders and Porous Solids“, Academic Press, Ujedinjeno Kraljevstvo (1999) 439-447.
- [296] M.M. Dubinin, *Journal of Colloid and Interface Science* 46 (1974) 351–356. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90044-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90044-7).
- [297] P. Banković, doktorska disertacija, „Katalitička oksidacija vodonik peroksidom na čvrstim katalizatorima sa nanetim ili ugrađenim prelaznim metalima“, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd (2010) 54-89.
- [298] G. Stevanović, N. Jović-Jovičić, J. Krstić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, A. Popović, M. Ajduković, *Applied Clay Science* 230 (2022) 106718 (8). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106718>.
- [299] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 3774-3780. <https://doi.org/10.1021/CM0343047>.
- [300] Z. Ren, H. Romar, T. Varila, X. Xu, Z. Wang, M. Sillanpää, T. Leiviskä, *Environmental Research* 193 (2021) 110564 (12). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110564>.
- [301] M.F. Brigatti, E. Galanb, B.K.G. Theng, „Structures And Mineralogy of Clay Minerals“ u „Handbook of Clay Science“, Elsevier, Holandija (2006) 19-86.
- [302] D. Moore, R. Reynolds, „Identification of Clay Minerals and Associated Minerals“ u „X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals“, Oxford University Press, Sjedinjene Američke Države (1997) 227-260.
- [303] International Center for Diffraction Data, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Powder Diffraction File, Swarthmore, Sjedinjene Američke Države (1990)
- [304] S. Barakan, V. Aghazadeh, *Micro & Nano Letters* 14 (2019) 688–693. <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5364>.
- [305] C.-N.H. Thuc, A.-C. Grillet, L. Reinert, F. Ohashi, H.H. Thuc, L. Duclaux, *Applied Clay Science* 49 (2010) 229–238. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.05.011>.
- [306] M. Ajduković, G. Stevanović, S. Marinović, Z. Mojović, P. Banković, K. Radulović, N. Jović-Jovičić, *Water* 15 (2023) 2608 (19). <https://doi.org/10.3390/w15142608>.
- [307] C. Ruiz-Garcia, J. Perez-Carvajal, A. Berenguer-Murcia, M. Darder, P. Aranda, D. Cazorla-Amorós, E. Ruiz-Hitzky, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 18635-18641. <https://doi.org/10.1039/C3CP53258E>.
- [308] P. Banković, A. Milutinović-Nikolić, Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, M. Perović, V. Spasojević, D. Jovanović, *Microporous and Mesoporous Materials* 165 (2013) 247–256. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.029>.
- [309] N. Jovic-Jovicic, P. Bankovic, Z. Mojović, B. Vasiljević, S. Marinovic, T. Mudrinić, A. Milutinovic-Nikolic, *Science of Sintering* 49 (2017) 419–429.

<https://doi.org/10.2298/SOS1704419J>.

- [310] A. Bakandritsos, T. Steriotis, D. Petridis, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 1551–1559. <https://doi.org/10.1021/cm0350030>.
- [311] Q. Chen, H. Liu, R. Zhu, X. Wang, S. Wang, J. Zhu, H. He, *Microporous and Mesoporous Materials* 225 (2016) 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.026>.
- [312] S. Yang, P. Wu, L. Chen, L. Li, Z. Huang, S. Liu, L. Li, *Applied Clay Science* 132–133 (2016) 731–738. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.030>.
- [313] J. Madejová, J. Bujdák, M. Janek, P. Komadel, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 54 (1998) 1397–1406. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00040-7).
- [314] J. Madejová, P. Komadel, *Clays and Clay Minerals* 49 (2001) 410–432. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2001.0490508>
- [315] J. Madejová, M. Pentrák, H. Pálková, P. Komadel, *Vibrational Spectroscopy* 49 (2009) 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.08.001>.
- [316] W.P. Gates, J.S. Anderson, M.D. Raven, G.J. Churchman, *Applied Clay Science* 20 (2002) 189–197. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00072-2](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00072-2).
- [317] J. Madejova, P. Komadel, B. Čičel, *Clay Minerals* 29 (1994) 319–326. <https://doi.org/10.1180/claymin.1994.029.3.03>.
- [318] J.A.O. Chagas, G.O. Crispim, B.P. Pinto, R.A.S. San Gil, C.J.A. Mota, *ACS Omega* 5 (2020) 29520–29529. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04470>.
- [319] Q. Jin, Y. Li, D. Yang, J. Cui, *RSC Advances* 8 (2018) 1255–1264. <https://doi.org/10.1039/C7RA11770A>.
- [320] J. Kumirska, M. Czerwicka, Z. Kaczyński, A. Bychowska, K. Brzozowski, J. Thöming, P. Stepnowski, *Marine Drugs* 8 (2010) 1567–1636. <https://doi.org/10.3390/md8051567>.
- [321] A.H. Bashal, K.D. Khalil, A.M. Abu-Dief, M.A. El-Atawy, *International Journal of Biological Macromolecules* 253 (2023) 126856 (13). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126856>.
- [322] M.A. Ahsan, O. Fernandez-Delgado, E. Deemer, H. Wang, A.A. El-Gendy, M.L. Curry, J.C. Noveron, *Journal of Molecular Liquids* 290 (2019) 111059 (9). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111059>.
- [323] P. Bala, B.K. Samantaray, S.K. Srivastava, *Bulletin of Materials Science* 23 (2000) 61–67. <https://doi.org/10.1007/BF02708614>.
- [324] C.-W. Tang, C.-B. Wang, S.-H. Chien, *Thermochimica Acta* 473 (2008) 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.04.015>.
- [325] M. Thommes, K. Kaneko, A. V Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/ci-2016-0119>.
- [326] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, „Assessment of Mesoporosity“, u „Adsorption by Powders and Porous Solids“, Academic Press, Ujedinjeno Kraljevstvo (1999) 191-241.
- [327] Y. Li, M. Xie, S. Zhang, L. Zhao, L. Kong, J. Zhan, R.-S. Zhao, *Chemical Engineering Journal* 428 (2022) 131329 (12). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131329>.
- [328] Y. Qin, X. Li, L. Wang, J. Luo, Y. Li, C. Yao, Z. Xiao, S. Zhai, Q. An, *Separation and Purification Technology* 281 (2022) 119901 (14). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119901>.
- [329] M.S. Reza, C.S. Yun, S. Afroze, N. Radenahmad, M.S.A. Bakar, R. Saidur, J. Taweekun, A.K. Azad, *Arab Journal of Basic and Applied Sciences* 27 (2020) 208–238. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>.
- [330] M. Mandić, B. Todić, L. Zivanić, N. Nikačević, D. Bukur, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (2017) 2733–2745. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00053>.
- [331] D.M. Tartakovskiy, M. Dentz, *Transport in Porous Media* 130 (2019) 105–127. <https://doi.org/10.1007/s11242-019-01262-6>.
- [332] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, *Microporous and Mesoporous Materials* 60 (2003) 1–17. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00339-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00339-1).

- [333] L. Liu, M. Yu, Y. Li, C. Han, G. Ding, S. Liu, Y. Xie, J. Liu, *Separation and Purification Technology* 295 (2022) 121358 (15). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121358>.
- [334] H. Dai, W. Zhou, W. Wang, Z. Liu, *Journal of Hazardous Materials* 426 (2022) 127784 (13). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127784>.
- [335] Y. Gao, C. Li, J. Shen, H. Yin, X. An, H. Jin, *Journal of Food Science* 76 (2011) 1125-1129. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2011.02267.x>.
- [336] G. V Janjić, S.R. Marinović, M.B. Jadranić, M.J. Ajduković, I.S. Đorđević, M.M. Petković-Benazzouz, A.D. Milutinović-Nikolić, *Environmental Pollution* 331 (2023) 121863 (9). <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121863>.
- [337] K.-Y.A. Lin, W.-C. Tong, Y. Du, *Chemosphere* 195 (2018) 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.064>.
- [338] P. Oancea, V. Meltzer, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 990–994. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.03.014>.
- [339] C. Zhao, L. Ge, X. Li, M. Zuo, C. Xu, S. Chen, Q. Li, Y. Wang, C. Xu, *Energy* 273 (2023) 127177 (9). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127177>.
- [340] B. Huang, Z. Xiong, P. Zhou, H. Zhang, Z. Pan, G. Yao, B. Lai, *Journal of Hazardous Materials* 424 (2022) 127641 (11). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127641>.
- [341] Y. Pang, L. Kong, D. Chen, G. Yuvaraja, S. Mehmood, *Journal of Hazardous Materials* 384 (2020) 121447 (11). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121447>.
- [342] K.L.A. Cao, A.M. Rahmatika, Y. Kitamoto, M.T.T. Nguyen, T. Ogi, *Journal of Colloid and Interface Science* 589 (2021) 252–263. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.077>.
- [343] K.-Y.A. Lin, T.-Y. Lin, *Water, Air, & Soil Pollution* 229 (2017) 10 (14). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3648-2>.
- [344] Q. Qin, X. Gao, X. Wu, Y. Liu, *Materials Letters* 256 (2019) 126623 (4). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126623>.
- [345] Y.H. Zhao, B.C. Huang, J. Jiang, W.J. Xia, G.F. Li, N.S. Fan, R.C. Jin, *Chemosphere* 244 (2020) 125577 (8). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125577>.
- [346] Paragraf.rs. "Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode." Pristupljeno 10. maja 2024. na: <https://www.paragraf.rs/propisi/uredba-granicnim-vrednostima-emisije-zagadjujucih-materija-u-vode.html>.
- [347] L. Fratalocchi, C.G. Visconti, L. Lietti, *Applied Catalysis A: General* 595 (2020) 117514 (10). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117514>.
- [348] D. Akcan, *Materials Research Bulletin* 139 (2021) 111254 (12). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111254>.
- [349] N. Zhou, J. Zu, L. Yang, X. Shu, J. Guan, Y. Deng, D. Gong, C. Ding, M. Zhong, *Journal of Colloid and Interface Science* 563 (2020) 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.12.067>.
- [350] G. Stevanović, N. Jović-Jovičić, A. Popović, B. Dojčinović, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, M. Ajduković, *Science of Sintering* 56 (2024) 105-114. <https://doi.org/10.2298/SOS230427037S>.
- [351] R. Priyadarshi, J.-W. Rhim, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 62 (2020) 102346 (20). <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102346>.
- [352] B. Lin, C. Tang, Z. Zheng, M. Zhang, Y. Huang, X. Yuan, X. Liu, Y. Wu, *Chemical Engineering Journal* 488 (2024) 150858 (15). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150858>.
- [353] X. Li, J.J. Shi, C.H. Wang, G.H. Cao, A.M. Russell, Z.J. Zhou, C.P. Li, G.F. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* 764 (2018) 639–649. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.112>.
- [354] M.G. Popadić, S.R. Marinović, T.M. Mudrić, A.D. Milutinović-Nikolić, P.T. Banković, I.S. Đorđević, G. V Janjić, *Chemosphere* 281 (2021) 130806 (9). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130806>.

7. Biografija

Gordana Stevanović je rođena 28.11.1991. godine u Ivanjici. Osnovne akademske studije na studijskom programu „Profesor hemije“ na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2010/2011. godine, a diplomirala 2014. godine. Završni rad na temu „Hemijski profil voska izolovanog iz propolisa“ odbranila je pri Katedri za organsku hemiju čime je stekla zvanje Diplomirani hemičar.

Master akademske studije upisala je školske 2014/2015. godine, a diplomirala je 2015. godine na temu „Sinteza nezasićenih poliestara na bazi bioobnovljivih izvora i njihovi kompoziti sa ligninom“ pri Katedri za primenjenu hemiju, čime je stekla zvanje Master hemičar.

Doktorske akademske studije na studijskom programu „Hemija“ pri Katedri za primenjenu hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2015/2016. godine. Od 2020. godine Gordana Stevanović je zaposlena na Univerzitetu u Beogradu - Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo (IHTM). U zvanje istraživač pripravnik izabrana je 30. novembra 2020. godine, a 12. jula 2023. godine izabrana je u zvanje istraživač saradnik. U okviru naučno-istraživačkog rada Gordana Stevanović se bavi sintezom i karakterizacijom materijala dobijenih karbonizacijom kobalt-hitozan-smektitnog nanokompozita i njihovom primenom u adsorpcionim i naprednim oksidativnim katalitičkim procesima razgradnje organskih zagađujućih supstanci. Rukovodilac je SEED projekta za mlade istraživače finansiranog od strane IHTM-a u okviru Projekta akceleracije inovacija i podsticanja rasta preduzetništva u Republici Srbiji (*eng. Serbia Accelerating Innovation and Entrepreneurship Project - SAIGE*), pod nazivom „Activated sawdust derived biochar for adsorption of dyes“. Iz dosadašnjeg rada proistekla su tri rada objavljena u međunarodnim časopisima sa SCI liste, kao i 19 saopštenja sa međunarodnih konferencija.

Prilog 1.

Spisak slika

Slika 1. William H. Perkin (1838-1907)

Slika 2. Najčešće korišćene boje u prehrambenoj industriji; dnevni dozvoljeni unos, strukturne formule i prehrambeni proizvodi u kojima se date boje najčešće nalaze

Slika 3. Struktura molekula tartrazina

Slika 4. Shema pretpostavljenog mehanizma aktivacije PMS

Slika 5. Prikaz zastupljenosti i primena glina

Slika 6. Šematski prikaz strukture smektita poznata kao TOT struktura

Slika 7. Prikaz morfologije glina i formiranja pora: a) lamela; b) taktoid; c) agregat sa interlamelarnim i međučestnim prostorom; d) skup agregata sa porama

Slika 8. Prikaz bubrenja smektita

Slika 9. Šematski prikaz mogućih struktura nanokompozita polimer/glina

Slika 10. Shema dobijanja hitozana iz hitina

Slika 11. Prikaz deacetilacije hitina

Slika 12. Broj publikacija koje se odnose na hitozan (naslov rada, sažetak, ključne reči). Podaci preuzeti sa Scopus-a 29.08.2023. godine

Slika 13. Geografski položaj nalazišta Bogovina

Slika 14. Šematski prikaz sinteze katalizatora

Slika 15. Ilustracioni prikaz postavke katalitičkog testa

Slika 16. XRP difraktogram polaznog bentonita, frakcije $< 2 \mu\text{m}$ (1) i Na-S (2) (Sm – smektit, Q – kvarc, F – feldspat i C – kalcit

Slika 17. XRP difraktogrami uzoraka: (1) Ch-S; (2) Co/Ch-S; (3) cCh-S-400; (4) Co/cCh-S-400; (5) Co/cCh-S-500; (6) Co/cCh-S-600; (7) Co/cCh-S-700 (smektit - Sm, kvarc - Q, feldspat - F, ilit - I)

Slika 18. IC spektri polaznog uzorka; Na-S (1), hitozana (2) i Ch-S nanokompozita (3)

Slika 19. IC spektri Ch-S (1), Co/cCh-S-400 (2), Co/cCh-S-500 (3), Co/cCh-S-600 (4) i Co/cCh-S-700 (5)

Slika 20. Adsorpciono–desorpcione izoterme azota dobijene za ispitane uzorke

Slika 21. Integralne i diferencijalne krive raspodele veličine pora katalizatora

Slika 22. Odabrane HR-TEM mikrofotografije Co/cCh-S-500 na dve različite karakteristične lokacije a) i b)

Slika 23. EDX elementarnog mapiranja Si, Al, Fe, Mg, O, N, Co, N i C na uzorku Co/cCh-S-500

Slika 24. Pregledni spektar uzorka Co/cCh-S-500

Slika 25. Co 2p XPS spektar visoke rezolucije za katalizator Co/cCh-500 pre katalitičkog testa

Slika 26. C 1s XPS spektar visoke rezolucije Co/cCh-S-500

Slika 27. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena u prisustvu: ☆ – Co/cCh-S-400;

● – cCh-S-400; ▲ – oksona bez heterogenog katalizatora

Slika 28. UV-Vis spektri tartrazina tokom katalitičke oksidativne degradacije u prisustvu oksona pomoću Co/cCh-S-400 ($m_{\text{cat}}=10,0 \text{ mg}$; $\gamma_{\text{Tar}}=50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0=0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}}=200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $pH_i=3,7$)

Slika 29. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za katalizatore karbonizovane na temperaturama od $400 \text{ }^\circ\text{C}$ - $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ($m_{\text{cat}}=10,0 \text{ mg}$; $\gamma_{\text{Tar}}=50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0=0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}}=200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $pH_i=3,7$)

Slika 30. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za različite koncentracije Co^{2+} jona ($\gamma_{\text{Tar}}=50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0=0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}}=200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $pH_i=3,7$)

Slika 31. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za Co/S-500 i Co/cCh-S-500 ($m_{\text{cat}}=10,0 \text{ mg}$; $\gamma_{\text{Tar}}=50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0=0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}}=200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $pH_i=3,7$)

Slika 32. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za Co_3O_4 i Co/cCh-S-500 u ($\gamma_{\text{Tar}}=50,0 \text{ mg dm}^{-3}$; $V_0=0,200 \text{ dm}^3$; $\gamma_{\text{Ox}}=200 \text{ mg dm}^{-3}$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$ i $pH_i=3,7$)

Slika 33. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za različite masene koncentracije oksona ($m_{cat}=10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 100 - 250$ mg dm⁻³, $T = 30$ °C i $pH_i=3,7$)

Slika 34. Linearni model pseudo-prvog reda reakcije oksidativne degradacije tartrazina pri različitim masenim koncentracijama oksona ($m_{cat}=10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 100 - 250$ mg dm⁻³, $T = 30$ °C i $pH_i=3,7$)

Slika 35. Konstante brzine pseudo-prvog reda za različite masene koncentracije oksona. ($m_{cat}=10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 100 - 250$ mg dm⁻³, $T = 30$ °C i $pH_i=3,7$)

Slika 36. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije za različite početne koncentracije tartrazina ($m_{cat} = 10,0$ mg, $V_0 = 0,200$ dm³, $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³, $T = 30$ °C, i pH_i 3,7)

Slika 37. Linearni model pseudo-prvog reda reakcije oksidativne degradacije različitih koncentracija tartrazina ($m_{cat} = 10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 30,0 - 60,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³, $T = 30$ °C i $pH_i=3,7$)

Slika 38. Konstanta brzine pseudo-prvog reda za različite početne koncentracije tartrazina. ($m_{cat} = 10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 30,0 - 60,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³, $T = 30$ °C i $pH_i=3,7$)

Slika 39. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije na različitim temperaturama za katalizator Co/cCh-S-500 ($m_{cat}=10,0$ mg, $V_0= 200$ cm³, $C_0= 50,0$ mg dm⁻³, $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³ i pH 3,7).

Slika 40. Linearni model pseudo-prvog reda reakcije oksidativne degradacije tartrazina na različitim temperaturama. ($m_{cat}=10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³, $T = 25$ °C - 40 °C; $pH_i=3,7$).

Slika 41. Korelacija konstanti brzine pseudo-prvog reda sa temperaturom ($m_{cat}=10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³, $T = 25$ °C - 40 °C i $pH_i=3,7$)

Slika 42. Arenijusov dijagram dekolorizacije tartrazina u prisustvu Co/cCh-S-500

Slika 43. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije na različitim pH_i u prisustvu Co/cCh-S-500 ($m_{cat} = 10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³, $T = 30$ °C; pH_i 2 - 11)

Slika 44. Linearni model pseudo-prvog reda reakcije oksidativne degradacije tartrazina na različitim pH vrednostima. ($m_{cat}=10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³, $T = 25$ °C - 40 °C i pH 2-9)

Slika 45. Konstanta pseudo-prvog reda za različite vrednosti pH_i ($m_{cat} = 10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³, $T = 30$ °C i pH_i 2-11)

Slika 46. Promene pH tokom katalitičke oksidacije tartrazina u prisustvu Co/cCh-S-500 ($m_{cat} = 10,0$ mg, $V_0 = 0,200$ dm³, $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³ i $T=30$ °C)

Slika 47. Zavisnost stepena degradacije tartrazina od vremena reakcije u uzastopnim ciklusima za Co/cCh-S-500 ($m_{cat} = 10,0$ mg; $\gamma_{Tar} = 50,0$ mg dm⁻³; $V_0 = 0,200$ dm³; $\gamma_{Ox} = 200$ mg dm⁻³; $T = 30$ °C i pH_i 7)

Slika 48. XPS Spektar visoke rezolucije Co/cCh-S-500 nakon prvog katalitičkog ciklusa

Spisak tabela

Tabela 1. Uobičajene hromoforne i auksohromne grupe tekstilnih i prehrambenih boja

Tabela 2. Hemijaski sastav polaznog i natrijumski izmenjenog smektita

Tabela 3. Sadržaj C, N i Co sintetisanih uzoraka izražen u masenim %

Tabela 4. Dobijene d_{001} vrednosti za sintetisane uzorke

Tabela 5. Sumarni prikaz identifikovanih IC traka u ispitivanim uzorcima

Tabela 6. Teksturalna svojstva analiziranih uzoraka

Tabela 7. Procenat degradacije tartrazina nakon 60 minuta za katalizatore karbonizovane na temperaturama od 400 °C -700 °C.

Tabela 8. Koncentracije kobalta izlužene iz ispitivanih uzoraka nakon 60 minuta reakcije i DHR*

Prilog 2.

Izjava o autorstvu

Ime i prezime autora: Gordana Stevanović
Broj indeksa: dh31/2015

Izjavljujem

Da je doktorska disertacija pod naslovom

”Sinteza, karakterizacija i katalitička primena nanokompozitnih kobalt-ugljeničnosmektitnih katalizatora u reakciji oksidativne degradacije organskih azo boja”

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Prilog 3.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Gordana Stevanović

Broj indeksa: dh31/2015

Studijski program: Hemija

Naslov rada: "Sinteza, karakterizacija i katalitička primena nanokompozitnih kobalt-ugljeničnosmektitnih katalizatora u reakciji oksidativne degradacije organskih azo boja"

Mentori: prof. dr Aleksandar Popović i dr Marija Ajduković, naučni savetnik

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala radi pohranjivanja u **Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu.**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog naziva doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora

U Beogradu, _____

Prilog 4.

Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom: „Sinteza, karakterizacija i katalitička primena nanokompozitnih kobalt-ugljeničnosmektitnih katalizatora u reakciji oksidativne degradacije organskih azo boja“ koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo – nekomercijalno (CC BY-NC)
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada (CC BY-NC-ND)
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo – bez prerada (CC BY-ND)
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

Potpis autora

U Beogradu, _____

- 1. Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
- 2. Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
- 3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
- 4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
- 5. Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
- 6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.