

UNIVERZITET U BEOGRADU

RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Lazar M. Kaluđerović

**SORPCIJA HERBICIDA NA
NEORGANSKI I ORGANSKI
MODIFIKOVANOM PRIRODNOM
MONTMORIONITU IZ BOGOVINE**

doktorska disertacija

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Lazar M. Kaluđerović

**SORPTION OF HERBICIDES ON
INORGANIC AND ORGANIC MODIFIED
NATURAL MONTMORILLONITE FROM
BOGOVINA**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

Mentori:

dr Suzana Erić, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet; uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

dr Zorica Tomić, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu – Poljoprivredni fakultet; uža naučna oblast: Geologija

Komisija za ocenu i odbranu teze:

dr Suzana Erić, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet; uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

dr Zorica Tomić, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu – Poljoprivredni fakultet; uža naučna oblast: Geologija

dr Rada Đurović-Pejčev, viši naučni saradnik, Institut za pesticide i zaštitu životne sredine; uža naučna oblast: Biotehnologija i poljoprivreda - zaštita bilja - fitofarmacija.

dr Predrag Vulić, docent, Univerzitet u Beogradu – Rudarsko-geološki fakultet; uža naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

dr Aleksandar Đorđević, redovno profesor, Univerzitet u Beogradu – Poljoprivredni fakultet; uža naučna oblast: Nauka o zemljištu

Datum odbrane: _____

Zahvalnost

Ova doktorska disertacija je urađena na Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu pod rukovodstvom prof. dr Zorici Tomić, koja me je strpljivo, sa brojnim savetima i idejama vodila kroz ceo proces izrade doktorske disertacije, od samog odabira teme do ocene urađene disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem i ostalim članovima komisije: mentoru dr Suzani Erić, vanrednom profesoru Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, dr Radi Đurović-Pejčev, višem naučnom saradniku Instituta za pesticide i zaštitu životne sredine u Zemunu, dr Predragu Vuliću, docentu Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Aleksandru Đorđeviću, redovnom profesoru Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na saradnji, stručnoj pomoći, savetima pri tumačenju rezultata i konačnom formulisanju disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Darku Ašaninu, naučnom saradniku Departmana za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Kragujevcu na velikoj pomoći pri spektroskopskim analizama uzoraka.

Takođe, veliku zahvalnost dugujem dr Smilji Marković, višem naučnom saradniku Instituta tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti na velikoj pomoći pri termičkim analizama uzoraka.

Prof dr Mihovilu Logaru zahvaljujem na pomoći, savetima i idejama. Osim toga, veliki deo istraživanja je bio rezultat učešća na projektu koji je bio pod rukovodstvom prof dr Mihovila Logara.

Veliku zahvalnost dugujem dr Danilu Babiću, koji je svojim sugestijama usmeravao izradu same disertacije.

Ogromnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima i bratu, na stalnoj podršci prilikom izrade ove disertacije.

I na kraju posebno zahvaljujem svojoj devojci Mariji, čija su mi ljubav i podrška bili ogroman podsticaj u radu.

Sorpcija herbicida na neorganski i organski modifikovanom prirodnom montmorionitu iz Bogovine

Sažetak

Efikasnost prilikom sorpcije S-metolahlora i klomazona od strane neorganskih i organski modifikovanih montmorionita sa lokaliteta Bogovina određena je metodom batch adsorpcije. Uzorci montmorionita su tretirani prvo rastvorom NaCl a zatim i različitim koncentracijama organskih kompleksa. Adsorpcione izoterme su dobijene tretiranjem uzoraka različitim koncentracijama herbicida. Detaljna mineraloška karakterizacija uzoraka urađena je metodom rendgenske difrakcije. Rezultati interakcije montmorionita sa organskim kompleksima i herbicidima dobijeni su primenom rendgenskih, optičkih, termičkih i spektroskopskih metoda.

Na osnovu rezultata rendgenskih ispitivanja uzoraka, utvrđeno je prisustvo organskih kompleksa i herbicida u međuslojnom prostoru montmorionita. Montmorioniti modifikovani sa HDTMA kompleksom pokazivali su jednoslojnu, dvoslojnu i pseudotroslojnu orijentaciju HDTMA⁺ katjona u međuslojnom prostoru. Utvrđeno je da HDTMA⁺ katjoni formiraju particionu fazu na površini montmorionita, na kojoj dolazi do sorpcije molekula herbicida. Sa druge strane, montmorioniti modifikovani sa PTMA kompleksom pokazivali su jednoslojnu orijentaciju katjona na površini montmorionita i to na takav način da se katjoni ponašaju kao stubovi koji u zavisnosti od dimenzija dovode do širenja međuslojnog prostora. Molekuli herbicida se u tom slučaju vezuju za površinu montmorionita.

Primenom metode infracrvene spektroskopije utvrđeno je koje funkcionalne grupe učestvuju u interakciji između montmorionita, organskih kompleksa i herbicida.

Visoka sposobnost sorpcije određenih uzoraka organski modifikovanih montmorionita otvara mogućnost njihove primene kao potencijalne sirovine za uklanjanje S-metolahlora i klomazona iz životne sredine.

Ključne reči: adsorpcija, montmorionit, heksadeciltrimetilamonijum bromid, feniltrimetilamonijum hlorid, S-metolahlor, klomazon,

Naučna oblast: Geo-nauke

Uza naučna oblast: Fundamentalna i primenjena mineralogija

UDK broj: 632.954:54(497.11)(043.3)

Sorption of herbicide on inorganic and organic modified natural montmorillonite from Bogovina

Abstract

Efficiency of inorganic and organic modified montmorillonites from Bogovina for sorption of the S-metolachlor and clomazone was determined using batch adsorption method. Montmorillonite samples were pretreated with NaCl solution and then with different concentrations of organic complexes. Adsorption isotherms were measured by treatment of the samples with different concentrations of herbicide. Detailed mineralogical characterization of samples was performed using the X-ray diffraction method. Results of interaction between organic complexes and herbicides were obtained using X-ray diffraction, optical, thermal and spectroscopic analysis.

Based on the results obtained using X-ray diffraction, it was concluded that all examined organic complexes and herbicides intercalated into interlayer space of montmorillonite. Montmorillonites modified with HDTMA complex exhibited monolayer, bilayer and pseudotrilyer arrangement of HDTMA⁺ cations in interlayer space, depending on degree of saturation. It has been found that the HDTMA⁺ cations are forming the partition phase for the herbicide on the surface of the montmorillonite. On the other hand, montmorillonite modified with PTMA complex exhibited monolayer arrangement of cations on the surface of montmorillonite in such a way that the cations act as pillars in interlayer space. The molecules of herbicides in this case were adsorbed on the surface of the montmorillonite.

Which functional groups were involved in bonding processes between montmorillonite, organic complex and herbicide best describes infrared spectroscopy.

High sorption of examined herbicides on some organic modified montmorillonites creates an opportunity for application of these substrates as potentially useful material for removal of S-metolachlor and clomazone from the environment.

Keywords: adsorption, montmorillonite, hexadecyltrimethylammonium bromide, phenyltrimethylammonium chloride, S-metolachlor, clomazone

Scientific field: Geo-sciences

Field of academic expertise: Fundamental and applied mineralogy

UDK number: 632.954:54(497.11)(043.3)

SARDŽAJ

1 UVOD	1
1.1 Uvodno razmatranje	1
1.2 Pregled opštih pojmova	2
1.2.1 Gline i minerali gline	2
1.2.2 Opšti podaci o lokalitetu Bogovina	4
1.2.3 Proces sorpcije	7
1.2.4 Mehanizmi sorpcije organskog kompleksa na mineralima frakcije gline	10
1.2.5 Organska materija u zemljištu i njen uticaj na sorpciju pesticida	12
1.2.6 Glinovita frakcija u zemljištu i njen uticaj na sorpciju pesticida	13
1.2.7 Modifikacija smektita	14
1.2.7.1 Neorganski i organski modifikovani minerali kao sorbenti	14
1.2.8 Sorpcija pesticida	19
1.2.8.1 S-metolahlor	20
1.2.8.2 Klomazon	22
2 EKSPERIMENTALNI DEO	24
2.1 Priprema uzoraka	24
2.1.1 Priprema Na-montmorionita	24
2.1.2 Priprema organo-montmorionita	24
2.2 Metode ispitivanja	26
2.2.1 Hemijska analiza uzoraka	26
2.2.2 Ispitivanje uzoraka metodom rendgenske difrakcije	27
2.2.3 Ispitivanje uzoraka metodom infracrvene spektroskopije	27
2.2.4 Termička ispitivanje uzoraka	28
2.2.5 Ispitivanje metodom skenirajuće elektronske mikroskopije	29
2.2.6 Ispitivanje uzoraka <i>batch</i> adsorpcionom metodom	29
3 REZULTATI ISPITIVANJA	32
3.1 Kapacitet katjonske izmene i hemijska analiza rovnog i Na-montmorionita	32
3.2 Rezultati ispitivanja uzoraka metodom rendgenske difrakcije	33
3.2.1 XRD analiza Na-montmorionita	33
3.2.2 XRD analiza HDTMA-montmorionita	33

3.2.3 XRD analiza PTMA-montmorionita	33
3.2.4 XRD analiza Na-montmorionita i organskih montmorionita sa S- metolahlorom.....	39
3.2.4.1 XRD analiza Na-montmorionita sa S-metolahlorom	39
3.2.4.2 XRD analiza HDTMA-montmorionita sa s-metolahlorom.....	39
3.2.4.3 XRD analiza PTMA-montmorionita sa S-metolahlorom.....	40
3.2.5 XRD analiza Na-montmorionita i organskih montmorionita sa klomazonom	44
3.2.5.1 XRD analiza Na-montmorionita sa klomazonom	44
3.2.5.2 XRD analiza HDTMA-montmorionita sa klomazonom	44
3.2.5.3 XRD analiza PTMA-montmorionita sa klomazonom.....	44
3.3 Rezultati ispitivanja uzoraka metodom infracrvene spektroskopije (FTIR)	49
3.3.1 FTIR analiza Na-montmorionita	49
3.3.2. FTIR analiza HDTMA-montmorionita	50
3.3.3 FTIR analiza PTMA-montmorionita.....	52
3.3.4 FTIR analiza Na-montmorionita i organskih montmorionita sa S- metolahlorom.....	60
3.3.4.1 FTIR analiza Na-montmorionita sa S-metolahlorom	60
3.3.4.2 FTIR analiza HDTMA-montmorionita sa S-metolahlorom	61
3.3.4.3 FTIR analiza PTMA-montmorionita sa S-metolahlorom.....	62
3.3.5 FTIR analiza uzoraka Na-montmorionita i organskih montmorionita sa klomazonom	69
3.3.5.1 FTIR analiza Na-montmorionita sa klomazonom	69
3.3.5.2 FTIR analiza HDTMA-montmorionita sa klomazonom	70
3.3.5.3 FTIR analiza PTMA-montmorionita sa klomazonom.....	71
3.4 Rezultati termičih ispitivanja uzoraka.....	80
3.4.1 Rezultatati DSC i DTA analiza Na-montmorionita i organskih montmorionita	80
3.4.2 Rezultatati TG/DTG analize uzoraka	85
3.4.2.1 TG/DTG analiza Na-montmorionita i Na-montmorionita sa sorbovanim herbicidima	85

3.4.2.2 TG/DTG analiza HDTMA-montmorionta i HDTMA-montmorionita sa sorbovanim herbicidima	88
3.4.2.3 TG/DTG analiza PTMA-montmorionta i PTMA-montmorionita sa sorbovanim herbicidima	93
3.5 Rezultati ispitivanja uzoraka metodom skenirajuće elektronske mikroskopije	97
3.6. Rezultati <i>batch</i> adsorpcije	100
3.6.1 Rezultati <i>batch</i> adsorpcije S-metolahlora na Na-montmorionitu i organskim montmorionitima	100
3.6.2 Rezultati <i>batch</i> adsorpcije klorazona na Na-montmorionitu i organskim montmorionitima	105
4 DISKUSIJA	109
5 ZAKLJUČAK	133
6 LITERATURA	135

1 UVOD

1.1 Uvodno razmatranje

Upotreba S-metolahlora i klomazona može uzrokovati ozbiljne ekološke probleme usled njihove lake rastvorljivosti u vodi. Rastvorljivost u vodi, kao i kretanje ovih herbicida sa vodom po površili i/ili profilu zemljišta, mogu da dovedu i do smanjenja njihove efikasnosti, kao i mogućeg zagađenja podzemnih i površinskih voda (Cohen et al., 1986). Posledica pomenute rastvorljivosti u vodi i mobilnosti ovih pesticida često dovodi i do smanjena njihove aktivnosti, pošto samo mali deo primenjene količine pomenutih herbicida onda učestvuje u suzbijanju korova. Ovakvo ponašanje često zahteva ponavljanje tretmana, a samim tim i povećanje troškova i negativno utiče na životnu sredinu. U poslednje vreme postojali su pokušaji da se napravi organo-mineralna formulacija sa herbicidima, koja bi poboljšala inhibitornu aktivnost herbicida, a smanjila migraciju istih do podzemnih voda (El-Nahhal et al., 1999). Ove formulacije su uključivale sorpciju herbicida na montmorionitima koji su prethodno modifikovani aromatičnim ili alifatičnim organskim katjonima. Cilj je bio da se modifikacijom montmorionita stvori jača interakcija između površine minerala i samog herbicida.

Postoje brojna istraživanja organske modifikacije montmorionita različitim katjonima. Međutim, većina ovih istraživanja izvođena je na komercijalnim montmorionitima dobijenim od strane Društva za proučavanje minerala glina (eng. The Clay Mineral Society), koji imaju već jasno definisane karakteristike.

U Srbiji postoji nekoliko lokaliteta na kojima se mogu pronaći ležišta bentonita sa velikim procentom montmorionita. Jedan od takvih lokaliteta je ležište mrkog uglja u Bogovini.

Cilj ove disertacije je izdvajanje što čistijeg prirodnog montmorionita iz Bogovine, kao i ispitivanje njegove sorpcione sposobnosti ka herbicidima pre i posle modifikacije organskim kompleksima. Sorpciona sposobnost je ispitivana za dva herbicida: S-metolahlor i klomazon. Sva ispitivanja su izvršena na montmorionitu iz Bogovine, kao potencijalnoj sirovini koja bi se mogla koristiti za uklanjanje određenih vrsta herbicida iz zemljišta. Takođe, praćen je uticaj koncentracije organskog kompleksa na sorpciju herbicida, doprinos određenih funkcionalnih grupa vezivanju herbicida,

uticaj koncentracije organskog kompleksa na promenu baznog rastojanja, kao i uticaj sorpcije organskog kompleksa na termičku stabilnost montmorionita.

1.2 Pregled opštih pojmova

1.2.1 Gline i minerali gline

Pojam glina predstavlja prirodni materijal, sastavljen od fino-zrnih minerala, koji su uglavnom plastični u dodiru sa odgovarajućom količinom vode i postaju čvrsti prilikom sušenja ili zagrevanja (Guggenheim and Martin, 1995). Po savremenoj klasifikaciji, prema većini autora, čestice koje izgrađuju glinu su veličine ispod 0,002 mm (Atterberg, 1905; Kačinskij, 1965; Foth, 1990; USDA, 1999). Glina je vrlo retko monomineralna. Često je mineraloški i hemijski veoma heterogena a strukturno kompleksna mešavina koloidnih čestica uključujući minerale filosilikata pomešane sa fino usitnjenim kvarcom, feldspatima, karbonatima, oksidima i hidroksidima Al i Fe i organskom materijom. Iz tog razloga hemijski sastav ne može direktno da ukaže na vrstu prisutnih minerala. Prema "Clay Mineral Society", termin "minerali glina" se odnosi na minerale podklase filosilikata koji glini daju plastičnost, a koji očvrstnu nakon sušenja ili pečenja (Guggenheim and Martin, 1995). Minerali koji se nalaze u mehaničkoj frakciji gline su minerali podklase filosilikata iz grupe smektita, kaolinit-serpentina, talk-pirofilita, vermikulita, liskuna, hlorita, sepiolit-paligorskita.

Filosilikati imaju slojevitou strukturu, izgrađenu od tetraedarskih listova koji su povezani sa oktaedarskim preko apikalnih kiseonika. Tetraedarski listovi su izgrađeni uglavom od Si^{4+} tetraedara, dok su katjoni u oktaedarskom listu Al^{3+} , Fe^{3+} ili Mg^{2+} .

U podklasi filosilikata razlikuju se filosilikati sa 1:1 slojevima od filosilikata sa 2:1 slojevima. U sloju 1:1 filosilikata postoji nekoliko različitih podgrupa minerala (podgrupa kaolinita i podgrupa serpentina). Kaolinit je mineral koji nastaje transformacijom alumosilikata, naročito feldspata procesom površinskog raspadanja, ali može nastati i hidrotermalnim procesom. Obično se javlja u vidu zemljastih agregata. Pseudoheksagonalne forme kaolinita se mogu videti tek upotrebom elektronskog mikroskopa, ali samo u slučaju kada je dobro iskristalisao (Logar, 1996). MacEwan 1947 godine predlaže da se hidratizirani i dehidratizirani halozit posmatraju kao krajnji

članovi serije, u okviru koje pojedini predstavnici mogu biti definisani prema stepenu hidratacije. Sigurna identifikacija kaolinitsko-halojzitskih glina na osnovu rendgenskih dijagrama moguća samo kad se radi o monomineralnim uzorcima, dok se u mešavini kaolinit-halojzit, halojzit često previdi (Brindley et al., 1963).

Filosilikati sa 2:1 slojevima su izgrađeni od dva tetraedarska i jednog oktaedarskog lista. Ovakve jedinice su međusobno slabo povezane u kristalu Van der Walsovih silama (talk, pirofilit) ili međuslojnim katjonima (liskuni, smektit). Unutar nabrojanih slojeva dalja razlika postoji između trioktaedarskih i dioktaedarskih filosilikata. Kod trioktaedarskih filosilikata su sva tri oktaedarska položaja okupirana dvovalentnim katjonima, dok su kod dvovalentnih filosilikata dva oktaedarska položaja okupirana trovalentnim katjonima (Poharc-Logar, 1991). Česti minerali mehaničke frakcije gline u zemljištu su filosilikati iz grupe smektita..

Smektiti se odlikuju velikom specifičnom površinom, poseduju visok koeficijent katjonske izmene, visok kapacitet adsorpcije i veliku sposobnost bubrenja. Nastaju transformacijom od vulkanskog pepela i stakla, ali i hidrolizom Mg-Fe minerala (posebno hlorita i serpentinskih minerala) i niskotemperaturnim hidrotermalnim procesima pri čemu su rastvori iz kojih nastaje uvek bazičniji i bogatiji natrijumom, zemnoalkalnim metalima i gvožđem.

Najčešći mineral iz grupe smektita je montmorionit. Bentonit predstavlja gotovo monomineralnu montmorionitsku glinu nastalu transformacijom piroklastičnog materijala (tufovi, vulkanski pepeo, itd.) u morskim sedimentacionim basenima (Babič, 2003). Negativno naelektrisanje u sloju montmorionita balansira se ulaskom vode ili hidratiranih katjona u međuslojni prostor. To su najčešće hidratirani katjoni Ca^{2+} i Na^+ zbog čega se često dele na kalcijске i natrijske. Sposobnost sorpcije hidratiranih katjona ili vode, u međuslojnom prostoru, pruža mogućnost da oni mogu biti istisnuti ili zamenjeni drugim katjonima. Zbog ovakvih karakteristika, montmorionit u dodiri sa vodom bubri. Njegova sposobnost bubrenja ga čini nepoželjnim u temeljima građevinskih konstrukcija jer za vreme kišnih perioda izaziva klizišta. Ipak, ova osobina ga čini povoljnim sredstvom za korišćenje u livarskoj industriji i kao isplaka pri bušenju.

Kapacitet katjonske izmene (CEC) je jedno od osnovnih svojstava filosilikata glinovite frakcije zemljišta. On predstavlja meru kvantiteta negativno naelektriranih

mesta na površini minerala, koja mogu da privuku pozitivno naelektrisane jone (katjone) elektrostatičkim silama. Ti katjoni (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , H^+) se još nazivaju izmenljivi katjoni pošto lako mogu da se zamene drugim katjonima (Ross, 1995; Poharc-Logar, 1999).

Kapacitet katjonske izmene nastaje ili usled postojanja stalnog negativnog naelektrisanja ili usled postojanja promenljivog negativnog naelektrisanja. Stalno naelektrisanje nastaje usled izomorfne zamene u oktaedaskom ili tetraedarskom listu. Promenljivo naelektrisanje se stvara na ivicama zrna minerala. U koliko je CEC nastao na prvi način on je stalan i nezavistan od pH vrednosti, dok je CEC koji se stvara na ivicama zrna i u međuslojnom prostoru minerala zavistan od pH vrednosti i smanjuje se kada pH počne da se približava izoelektričkoj tački (Anderson and Sposito, 1991; Chorover and Sposito, 1995). Vrednosti ove tačke se kreću u intervalu od pH=5 do pH=7 (Peigneur et al., 1975; Permien and Lagaly, 1994; Thomas et al., 1999). Različiti filosilikati poseduju različite vrednosti kapaciteta katjonske izmene (Tabela 1). Jedinica za izražavanje kapaciteta katjonske izmene je miliekvivalent na 100 g uzorka (meq/100g).

Tabela 1. Koeficijent katjonske izmene pojedinih filosilikata (Poharc-Logar, 1999)

Mineral	CEC (meq/100g)
Kaolinit	3-15
Montmorionit	80-150
Ilit	10-40
Hlorit	10-40
Vermikulit	100-150
Halojzit	5-50

1.2.2 Opšti podaci o lokalitetu Bogovina

Bogovinski basen nalazi se oko 220 km jugoistočno od Beograda, između Paraćina i Zaječara, odnosno 12 km severno od Boljevca kod sela Bogovina i zahvata površinu od oko 70 km² (slika 1). Dužina basena u pravcu I-Z iznosi 30 km, a širina mu je oko 3-4 km. Basen se prostire od istočnih obronaka Kučajskih planina i planine Rtanj,

odnosno Bogovine na jugozapadu, Zlotske i Šarbanovačke reke, tj., Sumrakovca i Šarbanovca na jugu i istoku, Crnog Timoka na severoistoku i to severno od Metovnice sve do Borske Slatine i Oštrelja na krajnjem severoistoku. Samo mestimično basen se zavlaci duž rečnih dolina prema severozapadu. U centralnom delu duž Zlotske i Šarbanovačke reke i Đinovog polja basen zalazi u obod Timočkog vulkanogenog kompleksa i krednih sedimenata.

Na širem području bogovinskog basena nalaze se naselja: Bogovina, Podgorac, Zlot, Sumrakovac, Metovnica, Borska Slatina i Boljevac. Uskim grebenom andezita, pružanja S-J, bogovinski basen podeljen je na dva polja: Istočno i Zapadno.

Do devedesetih godina dvadesetog veka ugali je podzemno eksploatisan u zapadnom polju, dok se danas podzemna eksploatacija obavlja isključivo u Istočnom polju. Zapadno polje je sa severne, južne i istočne strane ograničeno sedimentima gornje krede (kvarcni i glinoviti konglomerati, laporci i laporoviti krečnjaci, peščari i tufovi) i eruptivnim stenama timočkog andezitskog masiva. Zapadnu i jugozapadnu granicu predstavljaju krečnjaci donje krede. Zapadnu granicu Istočnog polja čini uska zona andezita. Južna granica je markirana crnotimočkim rasedom, a severna i istočna isklinjenjem ugljonošne serije.

Tercijarni sedimenti su na osnovu brojnih geoloških, geofizičkih i rudarskih proučavanja od početka do sedamdesetih godina dvadesetog veka, u okviru basena izdvojeni u dve serije:

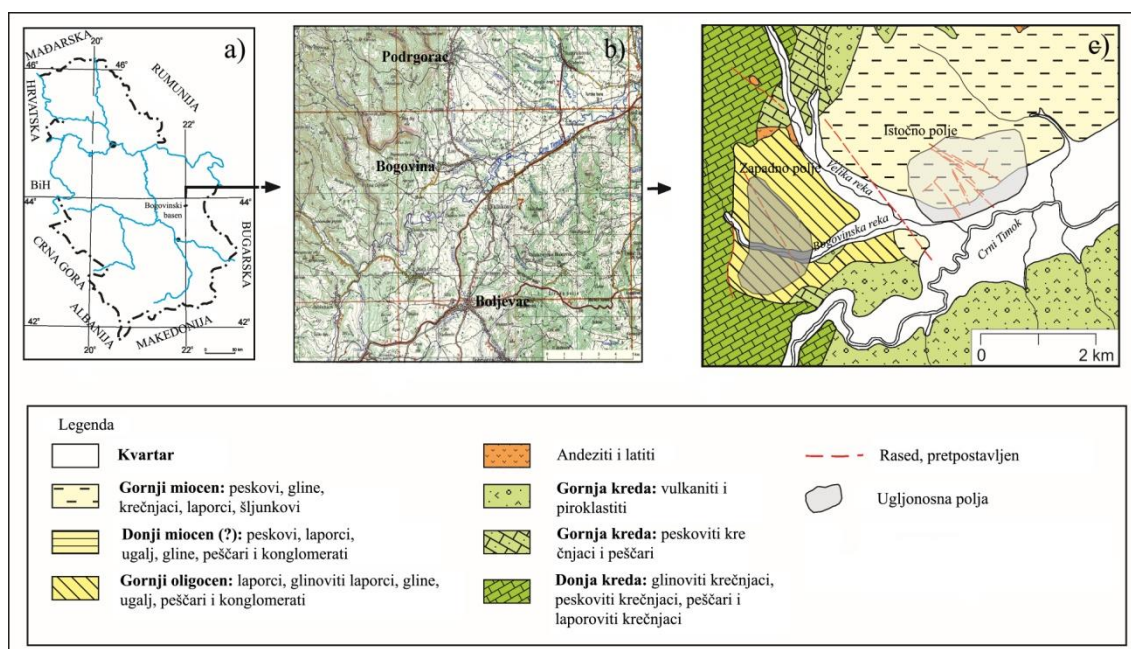
1. Slatkovodna oligocen-miocenska (ugljonosna serija) i
2. Završna, jezerska gornjomiocenska serija.

Slatkovodna oligocen-miocenska serija je na terenu konstatovana kod sela Bogovine (zapadni deo basena), dok je u ostalim delovima prekrivena završnom, gornjomiocenskom serijom. Podeljena je na tri horizonta: Podinski horizont, Ugljonošni horizont, Povlatni horizont (Cvetičanin i Novković, 1975).

Podinski horizont izgrađen je od konglomerata i šljunkova, laporaca, peskovitih glina, bentonitskih glina. Najveći deo horizonta izgrađen je od bentonitskih glina (sa različitim prisustvom peskovite komponente), koje znatno otežavaju eksploataciju uglja, jer se nalaze u njegovoj podini. Ređe je prisustvo sivih laporaca, koji su u preslojavanju sa peščarima. Debljina ovog horizonta u zapadnom delu kreće se od 1 do 4 m

(Cvetičanin i Novković, 1975), dok u Istočnom polju varira od 40 do 60 m (Milenković i Ramović, 2005).

Ugljonosni horizont u Zapadnom polju predstavljen je jednim slojem uglja složene građe, unutar koga se nalaze proslojci bentonita, ređe laporaca različite debljine. Debljina ovog horizonta varira od 0,80 do 15,80 m (Cvetičanin i Novković, 1975). U Istočnom polju, ugljonosni horizont je izgrađena je od laporaca, glina i peskova sa dva sloja uglja složene građe, na međusobnom rastojanju od 5 do 25 m. Stariji, Glavni ugljeni sloj ima promenljivu debljinu koja se kreće od 0,10 do 7,20 m (Milenković i Ramović, 2005). Mlađi, povlatni ugljeni sloj je složene građe sa čestim smenjivanjem tankih proslojaka uglja i belih laporaca, debljine od 0,20 do 4,50 m.



Slika 1. Geografski položaj (a, b) i pregledna geološka karta Bogovinskog ugljonosnog basena (v) (modifikovano prema Veselinović i dr., 1970 i Životić et al., 2010).

Povlatna, jezerska, odnosno gornjemiocenska serija, izgrađena je od žućkastih laporaca sa ostacima slatkovodne faune, laporovitih glina, peskova, konglomerata i proslojaka uglja debljine ispod 1 m (Lončarević i Simić, 1998). Prema istim autorima debljina serije iznosi oko 200 m.

Ispitivanja koja su izvršena na bentonitskim glinama, podinskog horizonta, pokazala su da preko 85 % mase rovne sirovine nalazi se u klasi krupnoće ispod 0,005 mm, pri čemu su od minerala zastupljeni montmorionit, kvarc, kalcit i kristobalit (Andrić i Milošević, 1998). Česti su slojevi bentonita izgrađeni od 90 do 97 %

montmorionita u Istočnom polju i gotovo su monomineralni a prema oceni istraživača posebno se ističu bentoniti sive i crne boje po hemijskom sastavu i kapacitetu izmene katjona (Milenković i dr., 2005).

1.2.3 Proces sorpcije

Kao kod tečnosti, i kod čvrstih supstanci privlačne sile molekula, atoma ili jona na površini faze nisu uravnotežene. Zbog toga čestice na površini čvrste supstance kada su u dodiru sa gasom ili rastvorom imaju težnju da vezuju molekule ili jone iz te druge faze. To dovodi do povećanja koncentracije stranih molekula, atoma ili jona na čvrstoj površini, što predstavlja proces adsorpcije. Adsorpcija je pojava pri kojoj dolazi do smanjenja slobodne energije granične površine (Inam, 2005).

Pojavu adsorpcije treba razlikovati od apsorpcije. Dok adsorpcija predstavlja povećanje koncentracije neke supstance samo na površini tečne ili čvrste faze, apsorpcija predstavlja povećanje koncentracije po celoj zapremini. U slučajevima gde nije sasvim jasno da li se radi o adsorpciji ili apsorpciji ili gde su prisutna oba fenomena, obično se koristi termin sorpcija (Gojković, 2014). Sorpcija se generalno može opisati kao proces u kome dolazi do prelaska rastvorene supstance iz gasovite ili tečne faze na čvrstu fazu (Inam, 2005).

Fizisorpcija se javlja usled ne specifičnih privlačnih sila između rastvorene supstance i čvrste faze. Sam proces se odvija brzo i reverzibilan je (može doći do desorpcije) (Gojković, 2014).

Ukoliko čvrstu fazu predstavlja površina filosilikata glinovite frakcije, prvenstvo organskog katjona u odnosu na alkalne i zemnoalkalne metale se objašnjava kombinovanim dejstvom elektrostatičkih sila i sila koje nisu elektrostatičkog karaktera (Inam, 2005). Gibsova slobodna energija u reakciji katjonske izmene na površini minerala se povećava sa povećanjem dužine alkil grupe. Dodatna energija stabilizacije koja nastaje povećanjem dužine alkil grupe pripisuje se Van der Valsovim silama koje nastaju između alkil grupe i površine minerala (Johnston, 1996).

Elektrostatička adsorpcija se stvara pod uticajem Kulonovih privlačnih sila između naelektrisane rastvorene supstance i površine čvrste faze. Jonska izmena u kojoj

se jon iz rastvora zameni jonima istog naelektrisanja sa površine minerala predstavlja primer ove vrste sorpcije (Inam, 2005).

Hemisorpcija uključuje transfer elektrona između adsorbenta i adsorbata, pri čemu dolazi do značajne preraspodele naelektrisanja. Tom prilikom se stvara hemijska veza između dve komponente na taj način što dolazi do adhezije molekula adsorbata. Reakcija je spora i nije reverzibilna, a vreme uspostavljanja ravnoteže je duže u odnosu na fizisorpciju (Inam, 2005). Zbog specifičnosti hemijskih veza, hemisorpcija se odigrava samo do formiranja monosloja adsorbata, za razliku od fizičke adsorpcije gde je moguće formiranje više slojeva. Iako se hemisorpcija može odigravati na bilo kojoj temperaturi, treba imati na umu da se određeni molekuli adsorbuju na određenom adsorbentu često samo u uskom opsegu temperatura.

Količina sorbovane supstance se obično izračunava na osnovu razlike između početne i ravnotežne koncentracije supstance u rastvoru. Parametar kojim se kvantifikuje proces sorpcije određene supstance, u sistemu pod određenim uslovima, naziva se *konstantom distribucije* (K_d).

Konstanta distribucije (K_d) predstavlja ravnotežnu konstantu prilikom distribucije analita između dve faze koje se međusobno ne mešaju. Ova konstanta se izračunava na osnovu podataka dobijenih eksperimentom:

$$K_d = \frac{C_s}{C_e}$$

C_s - koncentracija supstance sorbovane na čvrstoj fazi [mmol/g]; C_e - koncentracija supstance u rastvoru [mmol/mL].

Konstanta distribucije je dobar indikator kapaciteta sorpcije, ali treba imati na umu da on zavisi od velikog broja fizičkih i hemijskih parametara (sastava tečne faze, pH vrednosti sistema, mineraloških i hemijskih karakteristika čvrste faze, stepena kristaliniteta, temperature, vremena kontakta, itd.) (Inam, 2005). Sorpcioni proces se opisuje preko *adsorpcionih izoterma*.

Adsorpcione izoterme opisuju proces sorpcija-desorpcija u ravnotežnom stanju između dve faze. Veoma često se ova izoterma predstavlja Langmuirovim modelom ili Frojndlihovim modelom.

Langmuirova izoterma (Langmuir) se može primeniti na adsorpciju iz gasovite faze, a u nekim slučajevima i na adsorpciju iz rastvora. Langmuirova adsorpciona izoterma predstavlja model koji se koristi u slučaju da su sva adsorpciona mesta na površini minerala identična i pri zasićenju dolazi do okupacije svih slobodnih mesta, tako da se adsorpcija završava formiranjem monosloja adsorbata. Mogućnost vezivanja adsorbensa za aktivno mesto na adsorbatu ne zavisi od stepena pokrivenosti, što znači da ne postoje ni privlačne ni odbojne sile između čestica adsorbata, odnosno da adsorbovani katjoni reaguju samo sa adsorbentom a ne i između sebe.

Langmuirova adsorpciona izoterma se može primeniti i za adsorpciju iz rastvora. Ipak, čvrste površine često sadrže brojne defekte, a takva mesta po pravilu sadrže višak energije pa je na njima olakšana adsorpcija. Takođe je prilično idealizovano da između adsorbovanih čestica nema nikakvih interakcija, odnosno da promena Gibsove energije adsorpcije ne zavisi od stepena pokrivenosti. Langmuirova adsorpciona izoterma se može u ovom slučaju koristiti samo pri malom stepenu pokrivenosti površine, kada su adsorbovane čestice dovoljno daleko jedna od druge pa se njihove međusobne interakcije mogu zanemariti (Gojković, 2014).

Prilikom proširenja Langmuirovog modela na višeslojnu adsorpciju koristi se BET izoterma. Pretpostavke ovog modela su da se na površini čvrstog supstrata nalazi određeni broj aktivnih mesta koja su energetske homogene, da adsorpcija na jednom aktivnom mestu ne utiče na adsorpciju na susednim mestima, kao i da su konstante ravnoteže u drugom, trećem i svim narednim slojevima međusobno jednake. Adsorpcione izoterme mogu imati različite oblike, što zavisi od vrste interakcija između adsorbenta i adsorbata.

Frojdliihova izoterma (Freundlich) se koristi u slučajevima kada postoje energetske različite vrste adsorpcionih mesta. Pri nižim koncentracijama se vrši adsorpcija prvo na mestima na kojima je lakše da dođe do vezivanja, a pri višim koncentracijama dolazi do adsorpcije na energetski manje povoljnim mestima na površini minerala. Ova izoterma se može koristiti kod fizisorpcije. Frojdliihova adsorpciona izoterma je predstavljena jednačinom:

$$C_s = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

koja se može predstaviti i u lineranom obliku:

$$\log C_s = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

C_s – količina sorbovanog analita po jedinici mase adsorbenta [mol/kg], C_e – koncentracija u rastvoru u stanju ravnoteže [mol/L], K_f i n – eksperimentalni parametri koji karakterišu adsorpcioni kapacitet i intenzitet, respektivno (Inam, 2005).

Za opisivanje adsorpcije pesticida, kao i drugih agrohemijskih i zagađivača zemljišta, najviše se koristi Frojndlijeva jednačina (Sanchez-Camazano et al. 2000, Ramos et al. 2000, Dousset et al. 1994). Iako ima određene mane, Frojndlijeva jednačina poseduje određenu fleksibilnost, koja omogućava poređenje stepena sorpcije pesticida u različitim zemljištima. U slučaju da je empirijska konstanta jednaka jedinici, izoterma postaje plavolinijska i tada K_f predstavlja konstantu distribucije K_d , koja se koristi radi poređenja i određivanja sorpcije za različita zemljišta (Konda, 2002). Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC) je napravila klasifikaciju adsorpcionih izoterma na 6 tipova. Tip I izoterma se dobija pri jednoslojnoj adsorpciji, ali se isto tako može dobiti i pri adsorpciji u mikroporama adsorbensa. Izoterme tipa II i III se dobijaju u slučaju višeslojne adsorpcije na čvrstoj površini, pri čemu tip II odgovara jakim interakcijama, dok se tip III dobija pri slabim interakcijama. Tip II se može interpretirati BET izotermom. Izoterme tipa IV i V se karakterišu postojanjem histerezis petlje, što znači da se izoterme za adsorpciju i desorpciju ne poklapaju (brzina adsorpcije nije jednaka brzini desorpcije). Izoterma tipa VI odgovara adsorpciji na homogenim čvrstim površinama (Gojković, 2014).

1.2.4 Mehanizmi sorpcije organskog kompleksa na mineralima frakcije gline

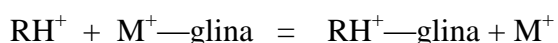
Oderđeni minerali glinovite frakcije mogu da stupe u interakciju sa različitim organskim komponentama pri čemu se stvaraju kompleksi različite stabilnosti i osobina. Interakcije se odvijaju preko silikatnog sloja, neorganskog katjona, molekula vode ili organskih molekula (ukoliko je predhodno izvršena modifikacija određenom organskom

komponentom). Povezivanje između organskog jona i naelektrisane površina filosilikata je po prirodi elektrostatičko, ali u fizičkom smislu, sile koje nisu Kulonove takođe doprinose ovom vezivanju (sorpciji) (Kowalska et al., 1994).

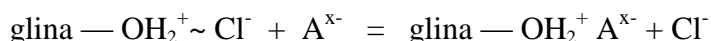
Hemijski afinitet između organske komponente i čvrste faze zavisi od strukture organske supstance, funkcionalnih grupa koje su prisutne u organskom molekulu (hidrofobne grupe (-C-C-C-C-), pozitivno naelektrisane grupe (-NH³⁺), negativno naelektrisane grupe, (-COO⁻, fenolat, -SO³⁻), elektronegativne grupe (-C=O, -C-O-C-, -OH), pi veze, (-C=C-, aromatični prstenovi), konfiguracije organskog molekula i tečne faze koja je prisutna. U mehanizme sorpcije spadaju: jonska izmena, protonizacija organskih molekula na površini filosilikata, formiranje hemisola, formiranje jon-dipola i koordinacija, formiranje vodonične veze, sorpcija procesom donacije π elektrona, sorpcija hidrofobnim vezivanjem, itd.

Jonska izmena predstavlja zamenu izmenljivih jona koji se nalaze na površini filosilikata i koji su tu sorbovani da bi neutralisali naelektrisanje. Ova zamena se obično vrši jonima sličnog naelektrisanja. Treba razlikovati katjonsku i anjonsku izmenu.

Kod katjonske izmene dolazi do sorpcije organskih katjona (RH⁺) na površinu minerala zamenom sa neorganskim metalnim katjonom (M⁺) Reakcija se može prikazati na sledeći način:



Anjonska izmena predstavlja sorpciju organskih anjona (A^{x-}) koja se javlja na mestima gde postoji pozitivno naelektrisanje, na površini ili na ivicama zrna preko karboksilne (COO⁻), fenolatne (aromatični prsten-O⁻) ili sulfonatne grupe (SO³⁻) zamenom sa jednovalentnom izmenljivim anjonima (Cl⁻ ili NO³⁻) koji su vezani za protonisan površinski hidroksil (OH₂⁺). Reakcija se može prikazati na sledeći način:

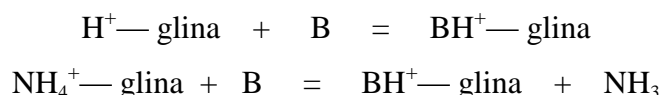


Ovaj način sorpcije se ne viđa često, najverovatnije zbog slabih elektrostatičkih privlačenja koja postoje ovde, ali se treba pomenuti zbog svoje značajne uloge kod

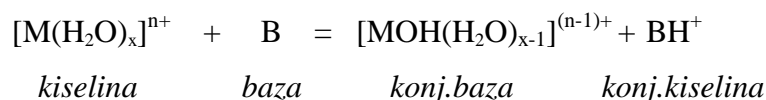
sorpcija na oksidima nekih metala koji se mogu naći u glinovitoj frakciji (Kowalska et al., 1994).

Protonizacija predstavlja proces u kome komponente mogu da postanu katjonske nakon sorpcije na površinu minerala glinovite frakcije. Izvori protona za proces protonizacije su:

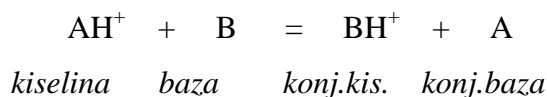
1) Izmenljivi H^+ ili NH_4^{4+} koji zauzimaju položaj izmenljivog katjona:



2) Voda koja je vezana za izmenljive metalne katjone:



3) Transfer protona od strane drugog organskog katjona koji se već nalazi na površini gline:



Neutralni joni, naročito joni prelaznih elemenata imaju sposobnost formiranja jon-dipol koordinacione veze sa anjonima ili sa polarnim molekulima koji imaju sposobnost da doniraju elektrone. Koordinacija može da se odvija vezivanjem direktno preko katjona (cation bridging) ili indirektno preko molekula vode (water bridging).

Površinski kompleksi mogu da se formiraju između funkcionalne grupe na površini gline i organskih jona ili molekula. Postoje dve kategorije površinskih kompleksa: a) ako nema molekula vode između funkcionalnih grupa na površini i jona ili molekula koji se vezuju, *unutrašnji kompleks*; b) ako postoji bar jedan molekul vode između površine i molekula kojie se vezuje, *spoljašnji kompleks*. Spoljašnji kompleksi su nestabilniji od unutrašnjih kompleksa.

Vodonična veza je takođe jedan od mehanizama koji se javlja između sorbenta i sorbata na površini minerala.

1.2.5 Organska materija u zemljištu i njen uticaj na sorpciju pesticida

Stepen sorpcije pesticida za zemljište zavisi prvenstveno od samih osobina pesticida ali i od karakteristika zemljišta, kao složenog sistema. Zbog toga je veoma

komplikovano odrediti mehanizam sorpcije u sistemu pesticid-zemljište. Nekoliko mehanizama mogu da funkcionišu prilikom ove interakcije u zavisnosti od prirode organske i mineralne faze u zemljištu. Sadržaj organske materije, iako znatno manji od sadržaja mineralne materije, bitno utiče na sorpciju primenjenih pesticida. Ispitivan je efekat osobina zemljišta na sorpciju pesticida regresionom i korelacionom analizom. Sadržaj organskog ugljenika i kiselost zemljišta su pokazali značajan doprinos adsorpciji većini ispitivanih herbicida (Kozak et al., 1992; Kozak et al., 1994).

Organska materija u zemljištu pokazuje poludisperznu prirodu, sa polielektrolitičkim karakterom, aktivnom površinom i sa raznovrsnim hemijskim reaktivnim funkcionalnim grupama, hidrofilnim i hidrofobnim aktivnim mestima, što omogućava ovim supstancama da stupe u interakciju sa pesticidima. Veze koje se pri tome javljaju mogu biti jonske, vodonične, kovalentene, veze koje nastaju stvaranjem prenosa naelektrisanja preko mehanizma donor-akceptor elektrona, Van der Valsove sile, razmena liganda i hidrofobno vezivanje ili razdvajanje (Senesi, 1992).

Ispitivanje sistema s-triazin-humusna kiselina infracrvenom spektroskopijom pokazala je da do stvaranja jonske veze može doći između protonisane sekundarne amino grupe triazina sa fenolatnom grupom humusne kiseline (Senesi et al., 1987a).

Prisustvo velikog broja kiseoničnih i hidroksilnih funkcionalnih grupa humusnih supstanci dovodi do formiranja vodoničnih veza sa pesticidima koji imaju odgovarajuće komplementarne grupe, iako se može očekivati snažna kompeticija sa molekulima vode. Kiseli pesticidi, takođe mogu biti sorbovani preko vodonične veze na humusnoj supstanci pri pH vrednosti manjoj od vrednosti pK_a njihove ne jonizovane forme, preko karboksline grupe (Senesi et al., 1987b).

Hidrofobna sorpcija je mehanizam koji je nezavistan od kiselosti sredine i predstavlja vezivanje hidrofobnih mesta na površini humusne materije sa nepolarnim pesticidima. Ovakav mehanizam je moguć kao dodatna interakcija kod s-triazina i fenilurea pesticida (Gevao et al., 2000).

1.2.6 Glinovita frakcija u zemljištu i njen uticaj na sorpciju pesticida

Određene hemijske grupe pesticida imaju veći afinitet prema organskoj površini nego prema površini mineralne komponente u zemljištu. Zemljišni koloidi predstavljaju

heterogenu asocijaciju neorganske i organske materije. U aridnim zonama u kojima postoji nizak nivo organske materija u zemljištu, površina određenih minerala u zemljištu predstavlja mesto na kome može doći do adsorpcije pesticida. Slični uslovi postoje na dubinama ispod zone korena biljke gde dolazi do interakcije pesticida sa koloidnom materijom. Mogući mehanizmi interakcije koji se javljaju između organskih pesticida i minerala glinovite frakcije su veoma slični mehanizmima koji se javljaju pri interakciji između organske materije i pesticida (Mingelgrin and Prost, 1989). Vrsta minerala koji dominira u frakciji gline je veoma važna, naročito kad je sadržaj organskog ugljenika u zemljištu mali. Pesticidi koji pokazuju katjonsku prirodu se veoma dobro sorbuju od strane koloidne frakcije zemljišta. Prilikom proučavanja sistema hloraacetanilidni pesticidi-glina metodom FTIR ustanovljeno je da je moguće formiranje vodonične veze kao i veze preko donor-akceptor mehanizma (prenos naelektrisanja) između herbicida i glinovite frakcije kao sorbenta (Liu et al., 2000; Tomić et al., 2015).

U organskoj hemiji postoje dve vrste Si-O funkcionalnih grupa: jače polarizovane silanolske grupe (Si-O-H) i slabije polarizovane (Si-O-Si) grupe (Iler, 1979). Siloksanke funkcionalne grupe u organskoj hemiji predstavljaju Si-O-Si veze koje se sekvencionalno ponavljaju u vidu lanca ili prstena. Na površini tetraedarskog lista montmorionita takođe postoje Si-O-Si veze, i često se sama površina montmorionita naziva siloksanom (Jaynes and Boyd, 1991).

1.2.7 Modifikacija smektita

1.2.7.1 Neorganski i organski modifikovani minerali kao sorbenti

Zbog svoje sposobnosti izmene katjona u međuslojnom prostoru drugim katjonima, smektiti su često modifikovani u cilju poboljšanja određenih osobina (Fusova, 2009). Proučavano je nekoliko metoda neorganskih modifikacija sa katjonima poput Ca^{2+} , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , itd. Modifikacija u Na-montmorinit moguća je upotrebom različitih Na soli (Na_2CO_3 , NaOH , Na_3PO_4 , NaF) (Zhang et al., 2011), ali najčešća je upotreba 1M rastvora NaCl (Nasser et al., 1997; Tomić et al., 2012; Tomić et al., 2015).

Modifikacija prirodnog montmorionita u Li-montmorionit vrši se upotrebom rastvora LiCl (Bujdak et al., 1991; Madejova et al., 2009).

Kao što je već pomenuto negativno naelektrisanje minerala glinovite frakcije se neutralizuje kod prirodnih glina izmenljivim katjonima kao što su Na^+ i Ca^{2+} , koji lako podležu hidrataciji u prisustvu vode. Hidratacija neorganskih izmenljivih katjona kao i polarna priroda Si—O grupe utiče na stvaranje hidrofilne prirode površine minerala. Jednostavnom jonskom izmenom neorganski joni se mogu zameniti različitim organskim katjonima, pri čemu dolazi do promene karaktera površine sa hidrofilne u organofilnu (hidrofobnu). Tako formirane organo-gline postaju odlični sorbenti hidrofobnih organskih zagađivača i mogu se koristiti za konstrukciju zaštitnih podloga ili za prečišćavanje vode. Sorpcioni kapacitet modifikovanih minerala kompleksima forme $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$, gde je R alkil ili aril grupa, znatno je povećan u odnosu na nemodifikovane gline (Mortland et al., 1986).

Sorpcioni kapacitet glinovite frakcije modifikovane organskim katjonima vezan je za veličinu i raspored jona na površini minerala. Organske komponente koje se koriste za modifikaciju se mogu podeliti u dve grupe u zavisnosti od njihove veličine i hidrofobnosti R grupe.

Istraživanje interakcije između minerala glinovite frakcije i organskih komponenti je doživelo ekspanziju početkom dvadesetog veka. U jednom od istraživanja ustanovljeno je da se metilen plavo ponaša kao veoma efikasna komponenta prilikom izmene međuslojnih katjona (Gieseking, 1939). Sama identifikacija montmorionita je počela da se bazira na tretmanu montmorionita glicerolom, pri čemu se bazno rastojanje povećavalo (MacEwan, 1944). Amini su aktivni u izmeni baznih katjona, dok glicerol i glikol ulaze u međuslojni prostor bez izbacivanja baznih katjona. Faktori koji utiču na bubrenje organski modifikovanih glina kao i na stepen promene iz hidrofilne u hidrofobnu su takođe ispitivani (Jordan, 1949). Organofilni bentoniti su pripremani reakcijom bentonita sa različitim alifatičnim amonijumovim solima. Ustanovljeno je da stepen zasićenja može da zavisi od: 1) stepena prekrivenosti površine organskim katjonima 2) stepena zasićenja kapaciteta katjonske izmene minerala organskim katjonima i 3) priroda organske komponente.

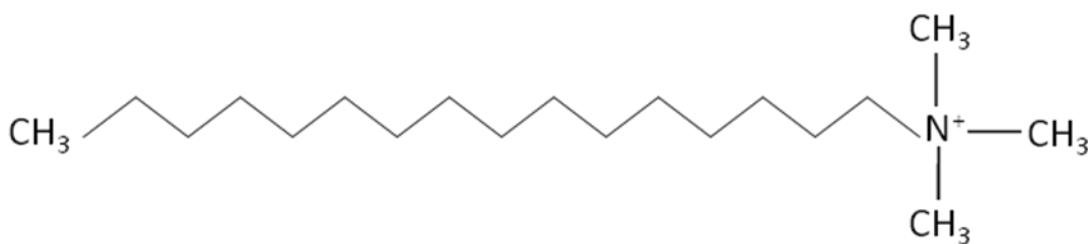
Trenutno, važna primena organoglina se ogleda u sintezi nanokompozitnih polimera. Organogline su najdominantniji komercijalni materijal koji se koristi za

pripremu nanokompozita. Pravilna organofilizacija predstavlja ključni korak za uspešnu eksfolijaciju minerala glina u polimerni matriks. Organofilizacija redukuje energiju minerala i čini ga kompatibilnijim u odnosu na organski polimer. Dodatak organogline u polimerni matriks poboljšava njegove mehaničke, termičke i hemijske osobine. Na primer 5% organogline može da zameni 15–50% kalcijum karbonata kao punila, redukujući troškove i poboljšavajući mehaničke osobine (Markarian, 2005).

Od svih minerala glinovite frakcije, smektiti, naročito montmorionit, intenzivno je korišćen za pripremu organoglina zbog svojih osobina kao što su: visok kapacitet katjonske izmene, sposobnost bubrenja, velika specifična površina, itd. (Tomić i dr., 2013).

Nekoliko autora je predložilo podelu organski modifikovanih smektita na organofilne i adsorptivne. Organofilne gline se formiraju kada se velikim hidrofobnim kvaternarnim amonijum katjonom, kao što je HDTMA⁺ (slika 2), izvrši zasićenje površine minerala. Sa druge strane adsorptivne organski modifikovane gline nastaju zasićenjem površine minerala sa malim organskim katjonima kao što su TMA⁺ ili PTMA⁺ (slika 3) (Boyd and Jaynes, 1991; Kowalska et al., 1994).

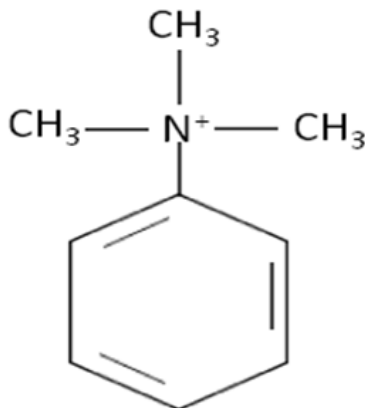
Po svojoj strukturi organski kompleksi mogu biti aciklični (alifatični) kada atomi ugljenika izgrađuju lančane molekule i ciklični kada atomi ugljenika izgrađuju prstenaste molekule (zasićeni, nezasićeni i aromatični).



Slika 2. Struktura acikličnog HDTMA⁺ katjona

Aciklični organski kompleksi mogu biti kvaternarni molekuli amonijuma sa relativno velikom ugljovodoničnom R grupom (dvanaesti ili više ugljenikovih atoma u lancu) kao što je dodeciltrimetilamonijum bromid (DDTMABr- C₁₅H₃₄BrN) sa R grupom C₁₂H₂₅, heksadeciltrimetilamonijum bromid (HDTMABr-C₁₉H₄₂BrN) sa R grupom C₁₆H₃₃, oktadeciltrimetilamonijum bromid (ODTMABr-C₂₁H₄₆BrN) sa R grupom C₁₈H₃₇, itd., ali i kvaternarni molekuli amonijuma sa malom ugljovodoničnom R

grupom kao što je tetrametilamonijum hlorid (TMACl-C₄H₁₂NCl) sa R grupom CH₃. Komponente kojima se vrši modifikacija takođe mogu biti i ciklični aromatični organski kompleksi kao što je feniltrimetilamonijum (PTMACl-C₉H₁₄NCl).



Slika 3. Struktura cikličnog organskog katjona: PTMA⁺

Mehanizam unosa i sorpcione osobine minerala modifikovanih mLIM organskim katjonima se dosta razlikuju od sorpcionih osobina minerala modifikovanih velikim organskim katjonima (HDTMA⁺).

Kada se organski katjoni dugog lanca (HDTMA⁺) vežu za površinu gline, formira se organska faza koja služi kao medijum na kome se vrši izdvajanje organskog zagađivača (Jaynes and Boyd, 1990). Mehanički, sorpcioni proces se odvija na sličan način kao i rastvaranje organskih zagađivača u organskom rastvaraču kao što je oktanol, samo što je ovde organska faza fiksirana za površinu minerala.

Sorpcija benzena i trihloretilena na HDTMA-smektitu iz vodenog rastvora i iz gasa je pokazala da se suv HDTMA-smektit ponaša kao dualni sorbent, u kome slobodna površina funkcioniše kao čvst sorbent, a HDTMA⁺ organski jon funkcioniše kao vezivno sredstvo (Kowalska et al., 1994). U vodenom rastvoru sorpcija organskih zagađivača na slobodnoj površini minerala je minimalna pošto u isto vreme dolazi i do jake sorpcijom vode, a unos organske komponente od strane modifikovanog smektita je uslovljen najviše izdvajanjem na organskoj fazi koja se formira spajanjem dugačkih C₁₆ lančanih grupa. Sorpcija benzena, toulena, etilbenzena propilbenzena, naftalena, i bifenila rastvorenih u vodi na HDTMA modifikovanim glinama ukazuje da se sorpcija javlja usled izdvajanja na organskoj fazi koja je nastala vezivanjem HDTMA.

Generalno, i veći sadržaj HDTMA dovodi do stvaranja većeg baznog rastojanja HDTMA-smektita, što dovodi do veće sorpcije organskih zagađivača. Reakcija jonske izmene velikih organskih katjona (HDTMA^+) predstavlja gotovo stehometrijsko zamenjivanje malih neorganskih izmenljivih katjona u smektitima pri čemu su veze za površinu minerala jake. Ovakva organska modifikacija zemljišta je efektivna za povećanje kapaciteta sorpcije zemljišta prema organskim zagađivačima, čak i kada je u zemljištu mali sadržaj glinovite frakcije (Lee et al., 1989b).

Sa druge strane, karakteristike sorpcije organskih zagađivača na PTMA-smektitu iz vode se razlikuju od sorpcije na HDTMA-smektitu.

Važan faktor koji utiče na stepen sorpcije različitih aromatičnih komponenti iz vode PTMA-montmorionitom je slobodna površina između PTMA^+ jona. Stepen selektivnosti na osnovu oblika može da se poveća upotrebom smektita sa većim naelektrisanjem.

Mali organski kompleks kao što je PTMA nalazi se na površini minerala ali je jako mali i samim tim ne može potpuno da prekriju celu površinu. Površina ovako modifikovanih minerala sadrži izolovane kvaternarne katjone amonijuma koji su odvojeni slobodnim (nepokrivenim) delovima alumosilikatne površine minerala (Lee et al., 1989a; Jaynes and Boyd, 1990). Da bi došlo do potpunog zasićenja površine gline, potrebno je da se doda organski katjon u količini 3 do 5 puta većoj od kapaciteta katjonske izmene. Mali organski katjoni se ponašaju kao izolovani entiteti na slobodnim površinama minerala.

Katjoni drže međuslojni prostor smektita otvorenim. Interakcija između fenil grupa PTMA^+ katjona i površine smektita u međuslojnom prostoru utiče na promenu dimenzija adsorptivnog regiona. Moguća mesta sorpcije u PTMA-smektitima su ograničena kako na PTMA^+ katjone tako i na kiseonike koji se nalaze na površini filosilikata a vezani su za Si u tetraedru. Jaka sorpcija organskih supstanci iz vode ukazuje na hidrofobnost takvih površina kod smektita (Jaynes and Boyd, 1991).

Montmorioniti modifikovani organskim katjonima sa kraćim lancima su najbolji sorbenti pri niskim koncentracijama organskih zagađivača, dok montmorioniti modifikovani organskim katjonima sa dužim lancem su pokazali da su najbolji sorbenti pri visokim koncentracijama organskih zagađivača.

Sorpcija $PTMA^+$ na montmorionitu je proučavana u prisustvu određenih koncentracija elektrolita. Ustanovljeno je da sve dok količina sorbovanog $PTMA^+$ ne pređe vrednost CEC-a, koncentracija elektrolita ne utiče na sorpciju. Iznad CEC-a, se povećava količina sorbovanog $PTMA^+$ sa povećanjem koncentracije elektrolita (El-Nahhal et al., 2000).

1.2.8 Sorpcija pesticida

Upotreba pesicida u današnjoj masovnoj proizvodnji hrane je velika. Oni značajno utiču na povećanje prinosa biljnih kultura. Ipak, bez obzira na to što povećavaju prinos, pesticidi imaju negativan uticaj na životnu sredinu. Tokom primene pesticida, deo njihovih molekula dirktno dospeva u zemljište, a izvesna količina biva isprana atmosferskim padavinama sa površine biljke i na taj način dospeva u zemljište. Kada dospeju u zemljište, molekuli pesticida se putem padavina mogu dalje kretati kroz profil zemljišta (ispiranje) i tako dospeti u podzemne vode, ili se spirati sa površine zemljišta i dospeti u površinske vode. Pored navedenih procesa, na količinu, ponašanje i dalju sudbinu pesticida u zemljištu mogu uticati i procesi isparavanja (najčešće je ono zanemarljivo), degradacije (fotohemijska, hemijska i mikrobiološka) i usvajanja molekula pesticida biljkama i ciljanim organizmima. Obzirom da se svi navedeni mehanizmi (mobilnost, degradacija i usvajanje pesticida) odnose samo na slobodnu (nesorbovanu) frakciju molekula pesticida, može se uzeti da je adsorpcija najvažniji proces koji ujedno određuje i sudbinu pesticida u zemljištu i životnoj sredini uopšte.

Procena uticaja na životnu sredinu u modernom razvoju proizvodnje predstavlja jedan od osnovnih koraka pri autorizaciji i registraciji pesticida. Evropska Unija je strogo regulisala upotrebu pesticida, kao i veterinarskih medicinskih proizvoda. Procena je napravljena tako, što su identifikovani potencijalni zagađivači, a zatim su neželjeni efekti kvantifikovani i procenjeni u odnosu na pozitivne efekte koji bi bili dobijeni. Mnoge organizacije su se bavile ovim pitanjem (Organizacija za ekonomsku saradnju i razvoj (OECD), Svetska zdravstvena organizacija (WHO), Organizacija za hranu i poljoprivredu (FAO), Administracija za hranu i lekove (FDA), itd.). Ove organizacije su dale značajan doprinos u određivanju maksimalnih dozvoljenih vrednosti kako pesticida

tako i drugih zagađivača u vodi za piće, hrani, poljoprivrenom zemljištu, proizvodima životinskog porekla, itd.

Sorpcija pesticida u zemljištu otežava analitičko, kvalitativno i kvantitativno određivanje ostataka pesticida u zemljištu i vodi. Evropska unija je donela direktive i regulative vezane za maksimalnu količinu zaostalih pesticida u vodi. Kod vode za piće, koncentracija ne sme da prelazi nivo od 0.1 µg/L za pojedinačnu komponentu i 0.5 µg/L za ukupnu količinu pesticida (Konda, 2002). To znači da analitička metoda za određivanje ostatka pesticida u vodi mora da ima 1000 puta nižu granicu detekcije nego metoda za analizu hrane i lekova.

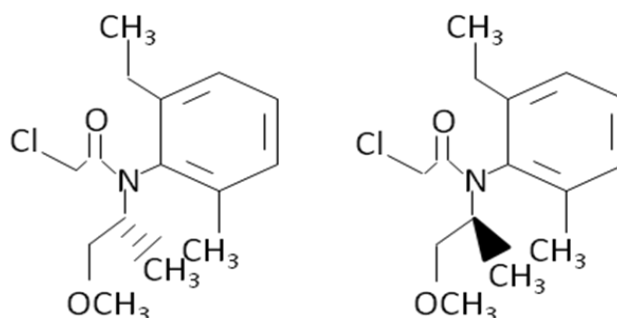
Pesticidi spadaju u ksenobiotike. Oni se kreću kroz različite sredine uglavnom prenošenjem tečnom ili gasovitom fazom. To dovodi do smanjenja koncentracije na tretiranim delovima i transportuje ih do netretiranih delova, na primer od površine biljke do zemljišta ili od zemljišta do podzemne vode. Kao što je ranije napomenuto, na ponašanje pesticida u zemljištu utiče mnoštvo faktora koji deluju istovremeno, pri čemu je sorpcija proces koji određuje sudbinu pesticida u zemljištu i ostalim segmentima životne sredine (Konda, 2002).

1.2.8.1 S-metolahlor

S-metolahlor (smeša (aRS,1S)2-hloro-6'-etil-*N*-(2-metoksi-1 metiletil) aceto-*o*-toluidid-a i (aRS,1R) 2-hloro-6'-etil-*N*-(2-metoksi-1 metiletil) aceto-*o*-toluidid-a u odnosu 80-100% prema 20-0%) je herbicid iz grupe hloroacetanilida koji se koristi za suzbijanje jednogodišnjih travnih i širokolisnih korova u usevima kukuruza, soje, šećerne repe, suncokreta, sirka. Koncentracije u kojima je detektovan u podzemnim vodama su u intervalu od 0.08 do 680 µg/ml (Chesters et al., 1989). Produkti razgradnje koji se javljaju kao joni nisu toksični i zato se ne obraća velika pažnja na njihovu koncentraciju u vodi za piće. Sa druge strane, neutralni produkti razgranje hloroacetamida mogu da poseduju određenu dozu toksičnosti sličnu matičnim herbicidima (Hladik et al., 2006).

Yasser El-Nahhal i saradnici su napravili studiju sa ciljem proučavanja metolahlora (slika 4) i njegove sorpcije od strane montmorionita modifikovanog malim organskim katjonom PTMA⁺.

Interesantno je da je veća kolčina metolahlora kao i alahlora sorbovana kada je koncentracija PTMA u montmorionitu bila 0,5 mmol/g montmorionita nego kada je bila 0,8 mmol/g montmorionita. Zaključeno je da potpuna transformacija montmorionita sa hidrofilnog na higrofbni ne dovodi do najoptimalnije interakcije između molekula herbicida i organo-montmorionita. Sorpcija oba herbicida pokazuje skoro linearan karakter kada se posmatra odnos dodatog herbicida i sorbovanog herbicida. U ovom radu je pokazano da odsustvo metil grupe između aromatičnog prstena i azota, kao što je slučaj kod PTMA⁺ katjona, dovodi do povećanja koncentracije sorbovanog herbicida u odnosu na BTMA⁺ i BTEA⁺ katjone. To znači da sorpcija alahlora i metolahlora zavisi od veličine i oblika organskog katjona. Pri tome dolazi do povećane inetrakcije između fenil prstena PTMA i fenil prstena herbicida. Ove interakcije su ostvarene sa jedne strane π - π vezivanjem, usled boljeg geometrijskog pokapanja dužina veza oba molekula, a sa druge strane vodonočnom vezom. Manji afinitet metolahlora prilikom vezivanja za organo-montmorionit se objašnjava njegovom većom rastvorljivošću u vodi (El Nahhal et al., 2000).



Slika 4. Struktura molekula S-metolahlora (S izomer (levo) i R izomer (desno))

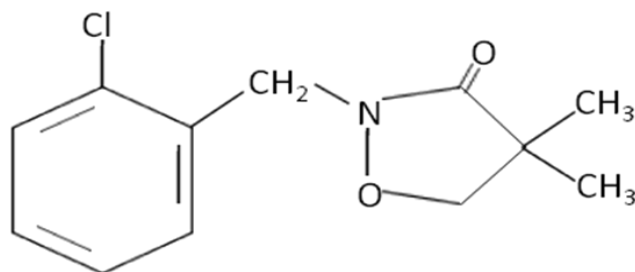
Ustanovljeno je da razlike u strukturama herbicida mogu da utiču na sorpciju usled različite reaktivnosti funkcionalnih grupa koje učestvuju u vezivanju. Kiseonik u karbonilnoj grupi i amidni azot mogu da konjuguju i na taj način da povećaju gustinu elektrona na azotu. Na taj način dolazi do povećanja mogućnosti stvaranja koordinacione veze (i amidnog-N i karbonilnog-O) sa katjonima smektita. Supstitucija na sporednom lancu herbicida dovodi do povećanja gustine elektrona kod azota sledećim redosledom: metolachlor [-CH(CH₃)CH₂OCH₃] > acetohlor (-CH₂OCH₂CH₃) > alachlor (-CH₂OCH₃) > propachlor [-CH(CH₃)CH₃]. Supstitucija alkil grupa direktno vezanih za aromatični prsten takođe dovodi do povećanja gustine elektrona kod azota i

redosled je sledeći: alahlor > metolahlor > acetohlor > propahlor. Ove supstitucije zajedno određuju sledeći redosled reaktivnosti kiseonika sa karbonilne grupe i amidnog azota sa smektitima: metolahlor > acetohlor > alahlor > propahlor, koji se poklopio sa redom veličine apsorpcije ovih herbicida na smektitu (Liu et al., 2000).

1.2.8.2 Klomazon

Klomazon, 2-(2-hlorobenzil)-4,4-dimetil-1,2-oksazolidin-3-on, predstavlja herbicid iz grupe izoksazolidinona koji se koristi za suzbijanje širokolisnih i travnih korova u usevima soje, uljane repice, pirinča, duvana, pamuka, pasulja, graška i nekih povrtarskih biljnih vrsta, kao što su kupus, tikva i paprika (slika 5). Delovanje klomazona na ciljane korovske vrste se ogleda u sprečavanju sinteze karotenoidnog pigmenta koji ima ulogu da štiti hlorofil od fotodegradacije. U novije vreme, klomazon se sve više primenjuje i na poplavljenim poljima pirinča radi efikasne kontrole određenih vrsta korova (Gunasekara et al., 2009).

Pored relativno dobre rastvorljivosti (1100 $\mu\text{g/mL}$), klomazon spada u grupu herbicida otpornih na procese degradacije kao što su fotoliza ili hidroliza pri različitim pH vrednostima. Zbog svoje visoke rastvorljivosti, koeficijenta sorpcije normalizovanog na sadržaj organske materije ($K_{oc} \geq 300\text{--}500 \text{ L/kg}$), koeficijenta distribucije ($K_d < 5 \text{ L/kg}$), vremena poluraspada hidrolizom ($t_{h1/2} > 6$ meseci), vremena poluraspada fotolizom ($t_{p1/2} > 3$ dana), vremena mikrobiološkog poluraspada ($t_{m1/2} > 2\text{--}3$ nedelje), klomazon spada u potencijalne kontaminante podzemnih voda (Zanella et al., 2003).



Slika 5. Struktura klomazona

Metoda *batch* analize koja se koristi za dobijanje adsorpcionih izoterma, se najčešće upotrebljava za modeliranje potencijalnog kretanja organskih komponenti u

zemljištu. Rezultati jedne studije su pokazali da se klomazon ne sorbuje u značajnoj meri u peskovitim i glinovitim zemljištima, odnosno da je njegova sorpcija značajno veća u huminskoj kiselini (organska materija u zemljištu). Konstatovano je i da je desorpcija sa uzorka organske materije znatno manja. Pokazalo se da ostaci spaljivanja biljne vegetacije doprinose sorpciji klomazona u zemljištu (Gunasekara et al., 2009).

2 EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Priprema uzoraka

Uzorak sirovog bentonita je uzet sa lokaliteta Bogovina. Bentonit je prvo samleven do frakcije praha (<1mm). Tako samleven benonit je prodvrgnut dekantaciji (sedimentaciji) sa ciljem dobijanja što čistijeg montmorionitskog uzorka.

2.1.1 Priprema Na-montmorionita

U staklenim časama od 5L je izmereno 60 g spraćenog bentonita i dodata je destilovana voda do crte. Nakon oko 8h, u zavisnosti od temperature, dekantovano je prvih 10 cm vodenog stuba, što je praćeno centrifugiranjem materijala na 6000 obrtaja u vremenu od 5 minuta, a zatim i sušenjem materijala na vazduhu. Postupak je ponavljan sve dok nije izdvojeno dovoljno materijala za dalja ispitivanja. Na ovaj naćin je izdvojena frakcija gline, dimenzija ispod 0,002 μm .

Iz izdvojenog montmorionita je uklonjena organska materija upotrebom vodonik-peroksida. U erlenmajere od 250 mL je odmereno po 10 g uzorka montmorionita i dodato je 10% vodonik-peroksid. Ceo postupak ukklanjanja organske materije je izvođen pri temperaturi od 60°C. Uzorci su zatim sušeni, samleveni u ahatnom avanu i pripremljeni za zasićenje natrijum hloridom.

Zasićenje sa 1M NaCl je vršeno na uzorku montmorionita oćišćenom od organske materije. Odmereno je po 10 g uzorka u flašice zapremine 300 mL. Dodato je po 100 mL 1M rastvora NaCl i stavljeno je rotacionu mućkalicu u vremenskom periodu od 24 ćasa. Nakon tog vremena uzorci su centrifugirani na 9000 obrataja u vremenu od 5 min i ispirani od viška Cl⁻ jona što je utvrđeno pomoću 0,1 N rastvora AgNO₃. Ovaj postupak je ponovljen pet puta.

2.1.2 Priprema organo-montmorionita

Kapacitet katjonske izmene je izmeren na Depertmanu za katalizu i hemijsko inženjerstvo (Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju). Određivanje kapaciteta katjonske izmene je izvršeno upotrebom Cu-trien (trietilentetramin) kompleksa (Meier

and Kahr, 1999). Ovaj metod je postao preporučeni metod za određivanje CEC-a glina od strane Društva za proučavanje minerala glina (eng. The Clay Mineral Society). Ispitivanje je ponovljeno dva puta, a srednja vrednost je uzeta za dalje modifikacije.

Na osnovu izmerene vrednosti kapaciteta katjonske izmene za Na-montmorionit, pristupilo se pripremanju organski modifikovanih montmorionita. Zasićenje je vršeno sa dva organska kompleksa: heksadeciltrimetilamonijum-bromid i feniltrimetilamonijum hlorid. Kapacitet katjonske izmene je korišćen za pripremanje rastvora organskih kompleksa određene koncentracije. Koncentracije pripremljenih rastvora organskih kompleksa su bile redom 25%, 50%, 75% i 100% od vrednosti kapaciteta katjonske izmene.

U staklene flašice je odmereno 7 g uzorka Na-montmorionita i dodato je 100 mL destilovane vode. Suspenzija je stavljena na magnetnu mešalicu i na temperaturi od 50°C iz birete je dodavano 100 mL rastvora organskog kompleksa određene koncentracije, kap po kap. Kada su svi uzorci zasićeni organskim kompleksima, flašice su zatvorene i stavljene na rotacionu mućkalicu u vremenu od 24h. Nakon toga su uzorci centrifugirani na 9000 obrataja 5 puta do negativne reakcije na Br⁻ i Cl⁻ jone.

Nakon modifikacije, za potrebe ispitivanja interakcije S-metolahlora i klomazona sa Na-montmorionitima i organski modifikovanim montmorionitima, uzorci su tretirani sa 1000 mg/L S-metolahlora i 1000 mg/L klomazona. Svi uzorci su obeleženi na sledeći način:

R - rovni uzorak,

NaM - uzorak zasićen sa 1M rastvorom NaCl,

NaMSM - uzorak zasićen sa 1M rastvorom NaCl i S-metolahlorom,

NaMCL - uzorak zasićen sa 1M rastvorom NaCl i klomazonom,

1H - zasićeno je 0,25 CEC vrednosti sa HDTMA kompleksom,

2H - zasićeno je 0,5 CEC vrednosti sa HDTMA kompleksom,

3H - zasićeno je 0,75 CEC vrednosti sa sa HDTMA kompleksom,

4H - zasićeno je 1 CEC vrednosti sa HDTMA kompleksom,

1P - zasićeno je 0,25 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom,

2P - zasićeno je 0,5 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom,

3P - zasićeno je 0,75 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom,

4P - zasićeno je 1 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom,
1HSM - zasićeno je 0,25 CEC vrednosti sa HDTMA kompleksom i S-metolahlorom,
2HSM - zasićeno je 0,5 CEC vrednosti sa HDTMA kompleksom i S-metolahlorom,
3HSM - zasićeno je 0,75 CEC vrednosti sa sa HDTMA kompleksom i S-metolahlorom,
4HSM - zasićeno je 1 CEC vrednosti sa HDTMA kompleksom i S-metolahlorom,
1PSM - zasićeno je 0,25 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom i S-metolahlorom,
2PSM - zasićeno je 0,5 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom i S-metolahlorom,
3PSM - zasićeno je 0,75 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom i S-metolahlorom,
4PSM - zasićeno je 1 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom i S-metolahlorom,
1HCL - zasićeno je 0,25 CEC vrednosti sa HDTMA kompleksom i klomazonom,
2HCL - zasićeno je 0,5 CEC vrednosti sa HDTMA kompleksom i klomazonom,
3HCL - zasićeno je 0,75 CEC vrednosti sa sa HDTMA kompleksom i klomazonom,
4HCL - zasićeno je 1 CEC vrednosti sa HDTMA kompleksom i klomazonom,
1PCL - zasićeno je 0,25 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom i klomazonom,
2PCL - zasićeno je 0,5 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom i klomazonom,
3PCL - zasićeno je 0,75 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom i klomazonom,
4PCL - zasićeno je 1 CEC vrednosti sa PTMA kompleksom i klomazonom,

2.2 Metode ispitivanja

2.2.1 Hemijska analiza uzoraka

Kvantitativna hemijska analiza rovnog uzorka određena je upotrebom ICP-OES u Laboratoriji instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM). Merenja su obavljena upotrebom spektrofotometra marke Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, United Kingdom) opremljenog sa RACID86 Charge Injector Device detektorom, koncentričnim raspršivačem, aluminijskim ubrizgivačem i kvarcnom lampom.

Kalibracija je vršena pomoću standardnih rastvora (Multi-Element Plasma standard solution 4, Specpure®, 1000 µg/ml; Titanium, plasma standard solution, Specpure® Ti 1000 µg/ml; Silicon, plasma standard solution, Specpure®, 1000 µg/ml;) koji su sertifikovani od strane Alfa Aesar GmbH i Co KG, Nemačka.

Semikvantitativna hemijska analiza rovnog (R) i Na-montmorionita (NaM) urađena je SEM-EDS metodom sa ciljem određivanja stepena zasićenja prirodnog izdvojenog montmorionita Na⁺ katjonima. Uzorci su pripremljeni u vidu tableta i prekriveni slojem grafita debljine 15 nm. Pri tome je korišćen instrument LEICA EM SCD005. Ugljenik ima nizak koeficijent sekundarnih elektrona, međutim ostvaruje električnu provodljivost i ne ometa spektrometrijsko određivanje drugih elemenata. Korišćen je mikroskop model JEOL JSM-6610LV, sa volframskim izvorom elektrona. Spektri karakterističnog rendgenskog zračenja su prikupljeni u periodu od 100 s po mernoj tački. Za svaki uzorak su analizirane tri tačke, a kao reprezentativna analiza je prikazana aritmetička sredina tri merenja. Rezultati su prikazani u vidu masenih procenata oksida elemenata proračunatih na osnovu unutrašnjih standarda instrumenta i normalizovani na 100%. EDS analizom uzoraka nije moguće dobiti sadržaje prvih 5 elemenata periodnog sistema.

2.2.2 Ispitivanje uzoraka metodom rendgenske difrakcije

Sve promene u strukturi prilikom modifikacije montmorionita su praćene metodom rendgenske difrakcije. Prikupljanje podataka je izvršeno u Laboratoriji za kristalografiju (Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu) na rengskom difraktometru marke Phillips PW 1710.

Uzorci su analizirani kao orijentisani na staklenoj pločici u intevalu 2θ ugla od 3 do 30°. Upotrebljena je bakarna antikatode CuK α = 1.54184 Å zračenja. Jačina struje je podešena na 40 mA a napon na 35 kV. Korišćen je Ni filter. Snimanje je vršeno pri koraku 2.45°/min (korak 0.02° i vremensko zadržavanje 0.5 s).

2.2.3 Ispitivanje uzoraka metodom infracrvene spektroskopije

Ispitivanje uzoraka neorganski i organski modifikovanih montmorionita, kao i montmorionita sa sorbovanim pesticidima izvršeno je metodom infracrvene spektroskopije. Prikupljanje rezultata infracrvene spektroskopije izvršeno je u Laboratoriji za infracrvenu spektroskopiju (Prirodno-matematički fakultetu, Univerzitet u Kragujevcu).

Snimanje je izvršeno na FTIR spektrofotometru marke PerkinElmer model "Spectrum One", u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 450 cm^{-1} i pri rezoluciji 4 cm^{-1} . Snimanje je izvršeno metodom KBr pastile.

Radi bolje interpretacije određenih apsorpcionih traka na FTIR spektru, urađeni su i drugi derivati za sve ispitivane uzorke.

2.2.4 Termička ispitivanje uzoraka

Termička ispitivanja uzoraka TG/DTG, DTA i DSC metodama izvode se obično istovremeno dajući komplementarne informacije o promenama u sastavu i strukturi prilikom proces zagrevanja u kontrolisanim uslovima.

Uzorci Na-montmorionita i montmorionita modifikovanih sa HDTMA i PTMA kompleksom analizirani su metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) na aparatu SETARAM Instrumentation (DSC131 Evo). Izmerena je masa uzoraka (10 mg), koja je zatim prebačena u aluminijumske posude zapremine 30 μL . Posude su hermetički zatvorene i uzorci su analizirani. Instrument je prethodno kalibrisan sa indijumom. Prazna posuda je služila kao referentan uzorak. Obe posude su stavljene u komoru. Temperatura je prvo 5 minuta držana na 25 $^{\circ}\text{C}$, a zatim je postepeno podizana od 25 do 300 $^{\circ}\text{C}$ pri konstantnom gradijentu od 20 $^{\circ}/\text{min}$. Ceo eksperimen je izveden u atmosferi azota pri brzini od 20 ml/min.

Diferencijalna termička analiza izvršena je korišćenjem peći A.D.A.M.E.L. opremljene sa Pt-PtRh termoparovima. Peć je modernizovana 16-bit USB-2523 AD konvertorom i povezana sa računarom.

Uzorci su analizirani u temperaturnom opsegu 20-1000 $^{\circ}\text{C}$ pri temperaturnom režimu 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Temperaturni režim je bio kontrolisan pomoću programatora BK PRECISION XLN15010. Kao referentni uzorak korišćen je Al_2O_3 . Merenja DTA su izvršena u Laboratoriji za mineralogiju (Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu).

I termogravimetrijska (TG) analiza i diferencijalna termogravimetrijska analiza (DTG), bilo u inetrnoj atmosferi ili u vazduhu, široko su rasprostranjene metode koje se koriste u ispitivanju neorganski i organski modifikovanih filosilikata. Tako je i u ovom radu ispitivano termičko ponašanje svih uzoraka montmorionita, neorganski ili organski

modifikovanih, uporednom TG–DTA analizom. Korišćena je aparatura: Setsys, SETARAM Instrumentation, Caluire, Francuska. Temperaturni interval je bio od 30 do 1000°C. Odmereno je 10 mg uzorka u posude od Al₂O₃ koje su zagrevane pri konstantnom gradijentu od 5°C/min u atmosferi vazduha (20 cm³/min).

2.2.5 Ispitivanje metodom skenirajuće elektronske mikroskopije

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) se u mineralogiji najčešće primenjuje za proučavanje morfologije minerala glina koji se javljaju u veoma sitnozrnim agregatima. Uloga SEM-a u samoj identifikaciji minerala glina nije velika, mada se kaolinit ako je dobro iskristalisao, kao i halozit ukoliko se javi u vidu cevastih kristala, mogu jasno identifikovati (Keller, 1976).

Morfologija uzoraka montmorionita zasićenog sa natrijumom (NaM), kao i montmorionita zasićenog sa organskim kompleksima (1H, 4H, 1P i 4P) ispitivana je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) na Departmanu za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geochemiju Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Korišćen je mikroskop model JEOL JSM-6610LV, sa volframskim izvorom elektrona, pri sledećim radnim uslovima: napon ubrzanja elektrona 20 kV, jačina struje snopa 0,1 nA, radna distanca (fokus) od 10 mm i uveličanje od 50-2000 puta. Za ove potrebe, uzorci su fino dispergovni i prekriveni slojem zlata od 15 nm radi ostvarivanja električne provodljivosti i snimani su u uslovima visokog vakuuma (150 μPa). Sa elektronskim mikroskopom povezan je energetska-disperzivni spektrometar za rendgenske zrake, model Oxford Instruments X-Max SDD. Zlato je korišćeno pošto ima visok koeficijet sekundarnih elektrona, pri čemu se poboljšava vidljivost čestica finih struktura.

2.2.6 Ispitivanje uzoraka *batch* adsorpcionom metodom

Za proučavanje raspodele pesticida u sistemu supstrat/voda je korišćen *batch* ravnotežni metod (OECD, 1997). Svaki uzorak se sastojao od smeše 200 mg supstrata i 3 mL rastvora određene koncentracije (0,5, 3, 6, 9, 12 i 15 μg/mL) S-metolahlora ili klomazona u 0,01 M CaCl₂, koja je smeštena u 50 mL polipropilenske centrifugalne

kivete za zatvaračem. Pomenuti rastvori su pravljani razblaženjem osnovni standardnih rastvora pesticida (acetonski rastvori analitičkih standarda S-metolahlora i klomazona čistoće 98,3% i 99,5% (Dr Ehrenstorfer), respektivno, u koncentraciji od 1 mg/mL) sa 0,01M rastvorom CaCl₂.

Uzorci su homogenizovani 24 h na rotacionoj mešalici na temperaturi od 20 ± 1°C, radi dostizanja ravnotežne raspodele pomenutih herbicida između dve faze sistema. Analizom blankova, koji nisu sadržali supstrat, a koji su pripremljeni na identičan način kao uzorci, utvrđeno je odsustvo adsorpcije molekula S-metolahlora i klomazona na zidove kivete, odnosno odsustvo gubitaka proučavanih herbicida tokom eksperimenta.

Nakon ravnotežnog vremena (24 h), formirana suspenzija je centrifugirana (5 min, 3000 rpm), a izdvojena vodena faza (zapremina je merena) particionirana dva puta sa po 15 mL dihlormetana u levku za odvajanje. Donji (dihlormetanski) sloj je sakupljan i uparen do suvog ostatka na temperaturi od 40°C. Suvi ostatak je rastvoren u 5 mL acetona, od čega je po 1 µL injektovan u gasni hromatograf (GC). Količina herbicida adsorbovanih za supstrat je računata iz razlike početne i ravnotežne koncentracije koncentracije ispitivanih herbicida u rastvoru. Sva merenja su izvršena u triplicatu.

Koeficijenti sorpcije (K_d) ispitivanih herbicida su, kao što je već pomenuto, izračunata kao odnos prosečne koncentracije pesticida koja je sorbovana za supstrat [C_s] i prosečne koncentracije jedinjenja koja je zaostala u vodenoj fazi [C_e] u uslovima

ravnotežne raspodele:
$$K_d = \frac{C_s}{C_e}.$$

Adsorpcione izoterme su dobijene primenom linearne forme Frojndlihove jednačine: $\log [C_s] = \log K_f + 1/n \log [C_e]$, pri čemu Frojndlihovi koeficijenti K_f i n reprezentuju adsorpcioni kapacitet i intenzitet, respektivno.

Polipropilenske centrifugalne kivete sa zatvaračem (50 mL) (Sarstedt, Germany), centrifuga (UZ 4, Slovenia), levak za odvajanje (50 mL) (Sigma-Aldrich, Germany) i rotacioni vakuum uparivač (Devarot, Slovenija) su korišćeni za homogenizaciju supstrata sa 0,01 M rastvorom CaCl₂, odvajanje vodene faze, particioniranje S-metolahlora i klomazona u dihlormetanu i uparavanje rastvora do suvog ostatka.

Sva merenja su izvršena gasnim hromatografom (GC) opremljenim sa ECD detektorom (Agilent, 7890A). Korišćena je HP-5 kapilarna kolona (30 m x 0,32 mm x 0,25 μm , Agilent). Temperature injektora i detektora su iznosile 270°C i 280°C respektivno, a temperaturski program za GC je bio sledeći: početna temperatura 200°C (izotermalno 1 min.), zagrevanje do 260°C brzinom od 15°C/min.). Kao noseći gas je korišćen azot (protok od 2 mL/min.).

3 REZULTATI ISPITIVANJA

3.1 Kapacitet katjonske izmene i hemijska analiza rovnog i Na-montmorionita

Ispitivanjem kapaciteta katjonske izmene nemodifikovanog montmorionita iz Bogovine dobijena je srednju vrednost CEC-a od 69 mmol/100g uzorka.

Hemijska analiza rovnog uzorka iz Bogovine prikazana je u Tabeli 2. Uzorci su ispitani kvantitativno metodom ICP-OES metodom, ali urađena je i semikvantitativna analiza rovnog uzorka kao i uzorka tretiranog sa NaCl u cilju određivanja stepena zasićenja montmorionita Na⁺ katjonima. Semikvantitativna merenja su urađena EDS analizama. Za svaki uzorak su analizirane tri tačke, a kao reprezentativna analiza je prikazana aritmetička sredina tri merenja. Iz tabele se može primetiti da je nakon zasićenja 1M NaCl rastvorom količina Na na površini minerala i u međuslojnom prostoru povećana približno 7,5 puta. Ostatak od oko 0,2% kod uzorka NaM je verovatno hlor, kao posledica tretmana rastvorom NaCl, što se ne može videti iz sadržaja oksida elemenata. Razlike između ICP-OES i EDS analize su i usled nemogućnosti odredbe H, a samim tim i vode.

Tabela 2. Hemijski sastav bentonita iz Bogovine određen kvantitativno ICP-OES, kao i semikvantitativno (SEM)

Hemijski sastav	Rovni uzorak (R)	Rovni uzorak (R)	NaM
	(ICP) %	(SEM-EDS) %	(SEM-EDS) %
SiO ₂	50,12	59,2	58,7
Al ₂ O ₃	21,35	20,5	20,1
Fe ₂ O ₃	4,51	8,0	7,9
CaO	2,38	7,4	6,3
MgO	3,38	2,9	2,6
Na ₂ O	0,25	0,3	2,5
K ₂ O	0,20	0,8	0,8
TiO ₂	-	0,8	0,9
G.Ž.	17,72	-	-
Suma (%)	99,9	100,0	99,8

3.2 Rezultati ispitivanja uzoraka metodom rendgenske difrakcije

3.2.1 XRD analiza Na-montmorionita

Redgenski dijagram vazdušno suvog uzorka Na-montmorionita (slika 6) pokazuje najintenzivniju d(001) refleksiju na 12.77 Å. Nakon zasićenja etilen-glikolom, pik se pomera na 17.67 Å, odnosno dolazi do povećanja međuslojnog rastojanja, a nakon žarenja na 550°C dolazi do kolapsa međuslojnog rastojanja na 9.91 Å. Ovakvo ponašanje je karakteristično za mineral montmorionit (Ramos Viana et al., 2005). Ovakvo ponašanje je moguće i kod minerala bejdelita, pa je izvršena dodatna analize zasićenjem Li⁺ jonima, kojom je dokazano da je montmorionit mineral koji je najdominantniji u uzorku. (slika 7)

3.2.2 XRD analiza HDTMA-montmorionita

Metodom rendgenske difrakcije je ustanovljeno da je nakon modifikacije Na-montmorionita organskim katjonom (HDTMA⁺) došlo je do promene baznog rastojanja što se može videti poređenjem rendgenskih dijagrama (slika 8). Kada je sorbovana količina organske supstance koja odgovara 0,25 CEC-a (1H), bazno rastojanje se povećalo sa 12.77 Å na 15.09 Å.

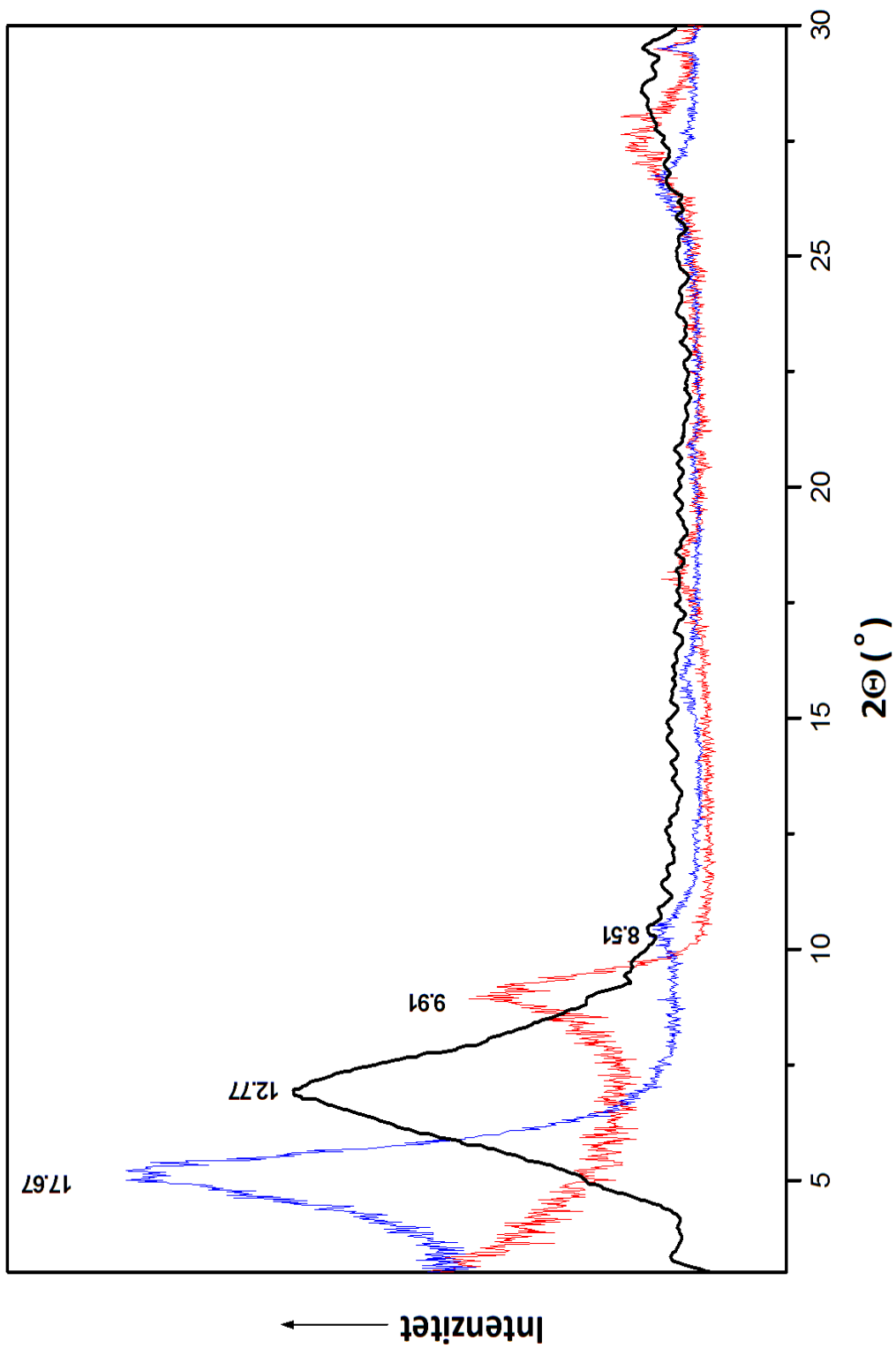
Povećanje koncentracije HDTMA kompleksa dovelo je do daljeg širenja međuslojnog prostora. Kod uzoraka 2H (0,5 CEC), 3H (0,75 CEC) i 4H (1 CEC) međuslojno rastojanje je iznosilo redom 15.21 Å, 17.74 Å, 21.82 Å.

3.2.3 XRD analiza PTMA-montmorionita

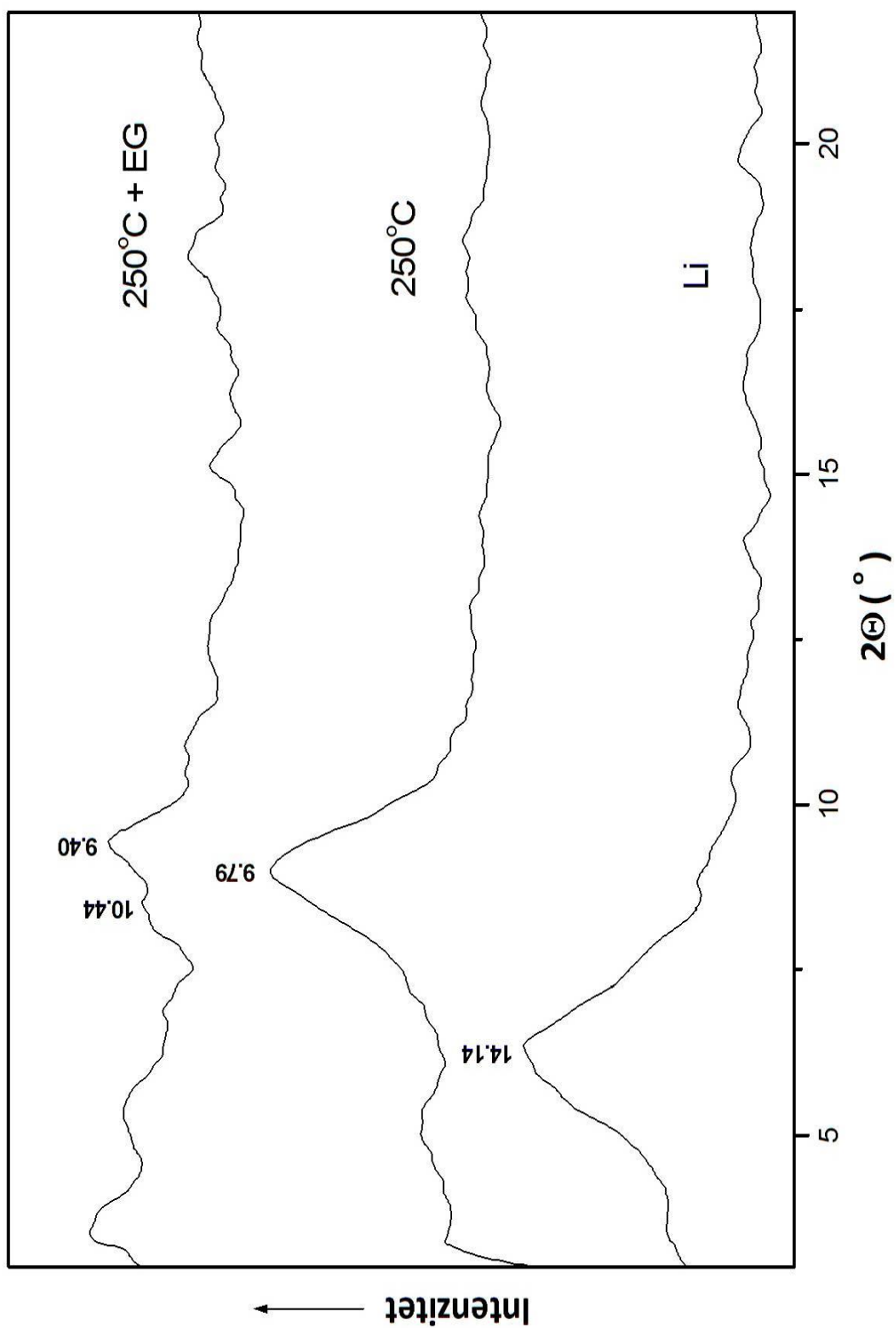
Kod cikličnog PTMA kompleksa, na osnovu ispitivanja modifikovanih montmorionita metodom rendgenske difrakcije, ustanovljeno je da ulaskom PTMA u međuslojni prostor dolazi do određene promene baznog rastojanja. Pre modifikacije bazno rastojanje vazdušno suvog uzorka montmorionita je bilo 12.77 Å. Kada je zasićenje PTMA kompleksom dostiglo vrednost od 1 CEC, bazno rastojanje se povećalo na 15.32 Å.

Dakle, nakon interakcije sa PTMA kompleksom, dolazi do povećanja međuslojnog rastojanja d_{001} (slika 9). Takvo ponašanje je dokaz vezivanja i ulaska katjona u međuslojni prostor. Povećanje d_{001} vrednosti od oko 5 Å predstavlja dokaz širenja međuslojnog prostora PTMA-montmorionita u odnosu na Na-montmorionit.

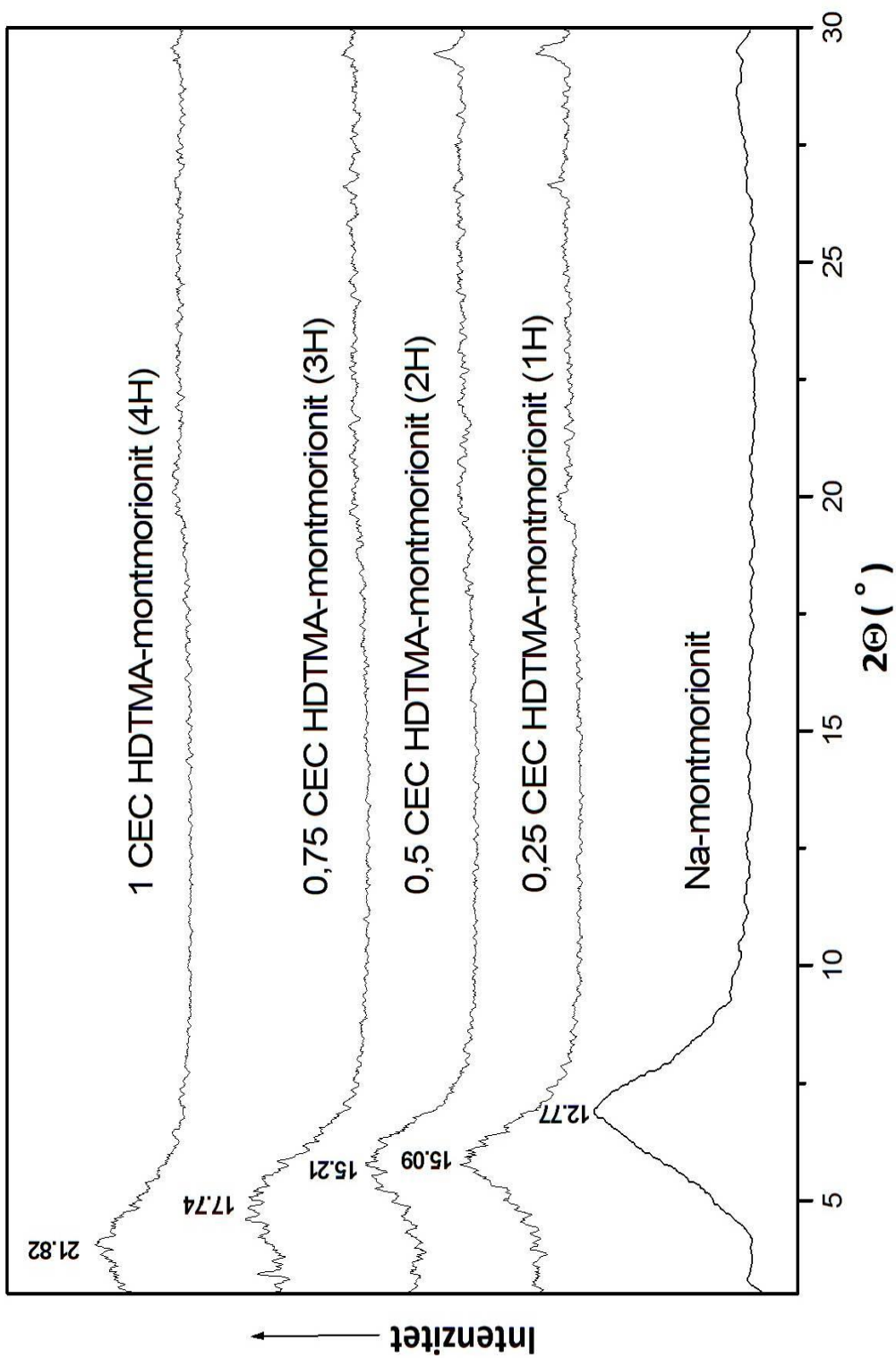
Glavna refleksija Na-montmorionita je malo šira u odnosu na istu refleksiju kod PTMA-montmorionita, pošto dolazi do smanjenja heterogenosti koje se javlja kada hidrofobni organski katjoni u međuslojnom prostoru zamene hidrofilne Na^+ katjone i uklone veći deo vode iz međuslojnog prostora montmorionita (Zhu et al., 2008).



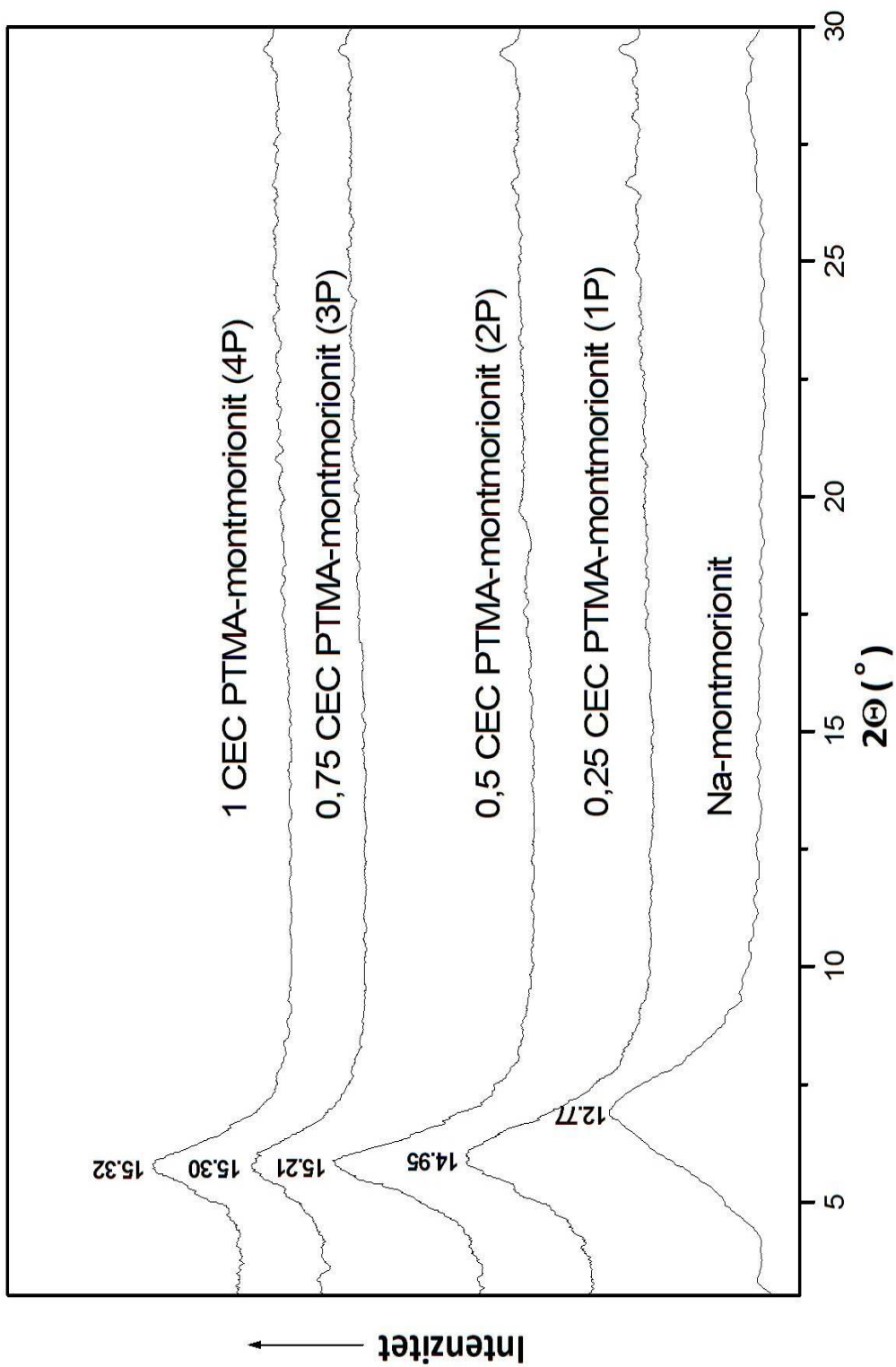
Slika 6. Rendgenski dijagram Na-montmorionita. Vazdušno suv uzorak (crna linija), uzorak zasićen etilen glikolom (plava linija), uzorak žaren na 550°C (crvena linija)



Slika 7. Rendgenski dijagrami uzorka tretiranog sa rastvorom LiCl, zagrevanog na 250°C i tretiranog etilen glikolom



Slika 8. Rendgenski dijagrami montmorionita modifikovanih sa različitim koncentracijama HDTMA kompleksa



Slika 9. Rendgenski dijagrami montmorionita modifikovanih sa različitim koncentracijama PTMA kompleksa

3.2.4 XRD analiza Na-montmorionita i organskih montmorionita sa S-metolahlorom

3.2.4.1 XRD analiza Na-montmorionita sa S-metolahlorom

Na slici 10 je prikazan Na-montmorionit koji je zasićen sa 1000 mg/L S-metolahlora. Ako se uporede vrednosti međupljusnog rastojanja Na-montmorionita sa sorbovanim S-metolahlorom sa vrednostima čistog vazdušno suvog Na-montmorionita, može se zaključiti da je interakcijom sa S-metolahlorom došlo do dodatnog širenja međuslojnog prostora. Dakle, S-metolahlor ulazi u međuslojni prostor montmorionita i kada on nije modifikovan organskim katjonom. Bazno rastojanje nakon interakcije sa S-metolahlorom iznosi 15.08 Å. Izračunata dimenzija međuslojnog prostora iznosi 5.48 Å.

3.2.4.2 XRD analiza HDTMA-montmorionita sa s-metolahlorom

Kod modifikovanih montmorionita HDTMA kompleksom takođe dolazi do sorpcije s-metolahlora u međuslojnom prostoru. Na slici 11 su prikazani rendgenski dijagrami HDTMA-montmorionita zasićenih sa 1000 mg/L pomenutog pesticida. Ako se uporede sa dijagramima čistih HDTMA-montmorionita, može se videti da interakcijom sa S-metolahlorom dolazi do povećanja baznog rastojanja. Povećanje nije veliko i reda je veličine ispod 1 Å.

Uzorak HDTMA-montmorionita bez S-metolahlora pri zasićenju od 0,25 CEC pokazuje bazno rastojanje od 15.09 Å. Interakcijom sa S-metolahlorom dolazi do malog širenja međuslojnog prostora (15.48 Å).

Međuslojno rastojanje pri zasićenju od 0,5 CEC kod uzorka bez S-metolahlora iznosi 15.21 Å, a nakon sorpcije S-metolahlora iznosi 15.75 Å.

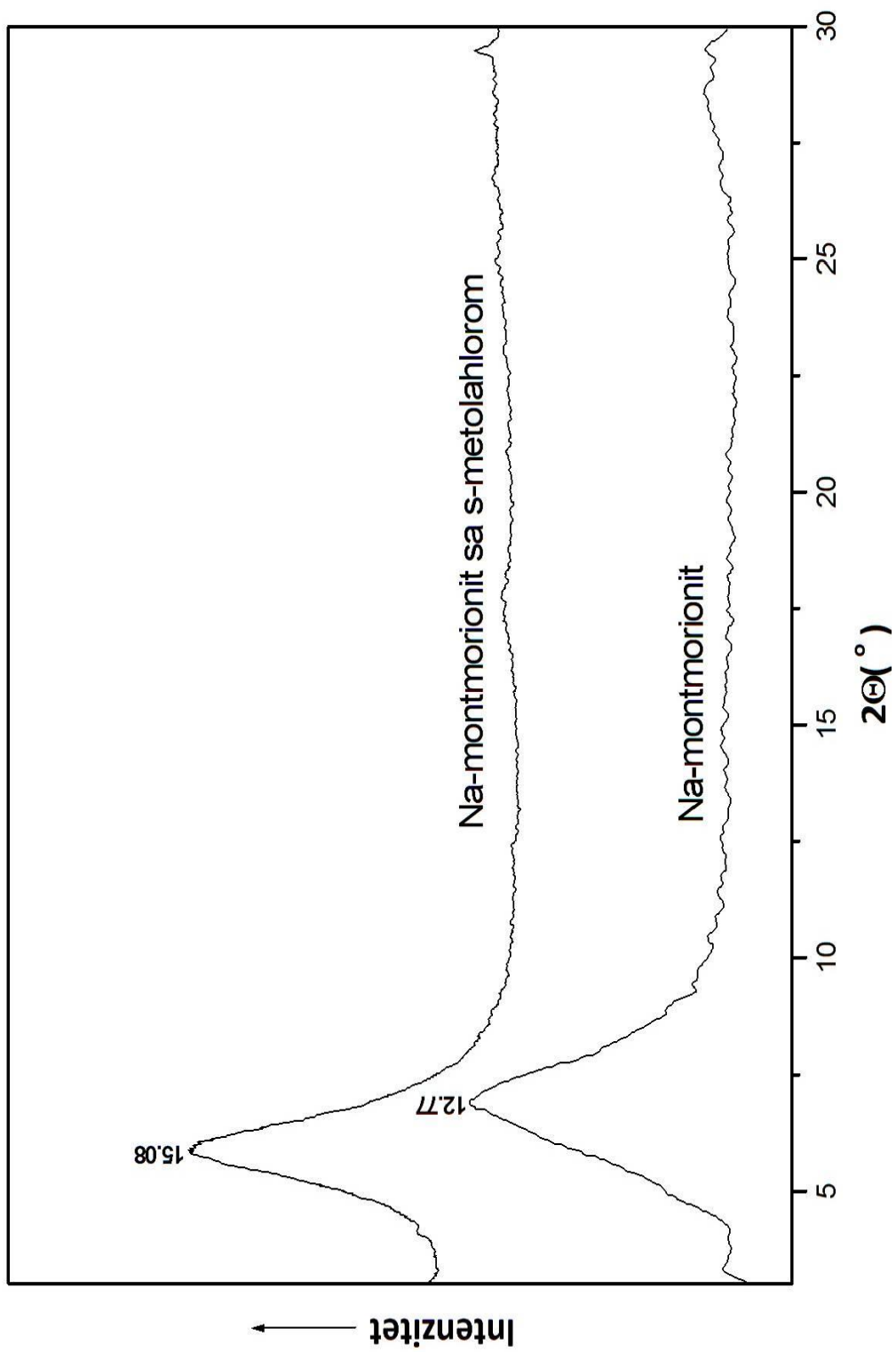
Kod uzoraka HDTMA-montmorionita pri zasićenju od 0,75 CEC bazno rastojanje iznosi 17.74 Å, a nakon sorpcije S-metolahlora 18.03 Å.

Tek pri zasićenju od 1 CEC HDTMA kompleksom, sorpcija herbicida je dovela do naglog povećanja baznog rastojanja sa 21.82 Å kod uzorka bez S-metolahlora, na 24.54 Å sa ramenom na oko 21.14 Å kod uzorka sa sorbovanim S-metolahlorom.

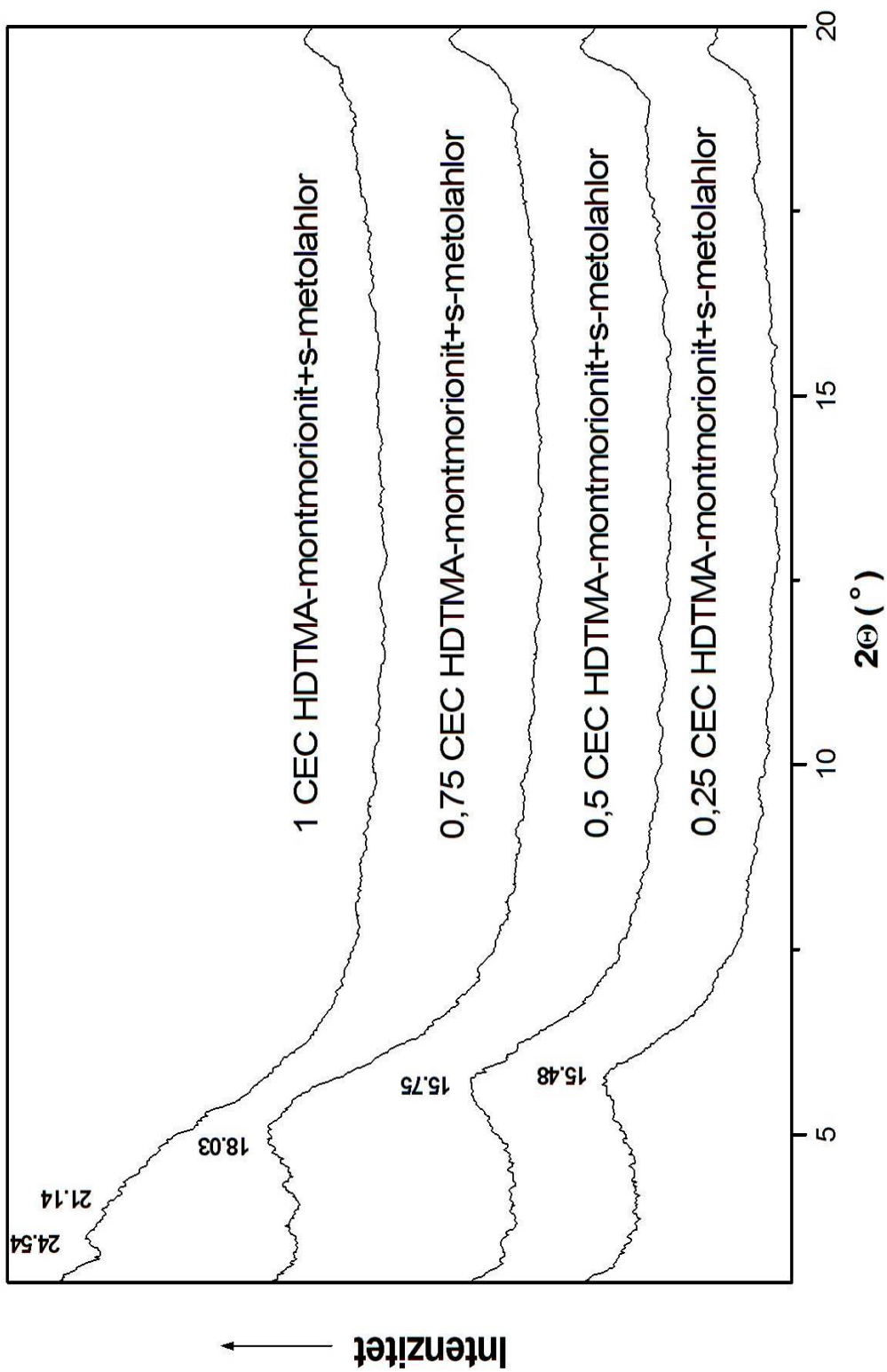
3.2.4.3 XRD analiza PTMA-montmorionita sa S-metolahlorom

Metodom rendgenske difrakcije ispitivan je uticaj sorpcije S-metolahlora na bazno rastojanje PTMA-montmorionita. Primećeno je da dolazi do neznatne promene baznog rastojanja PTMA-montmorionita (slika 12).

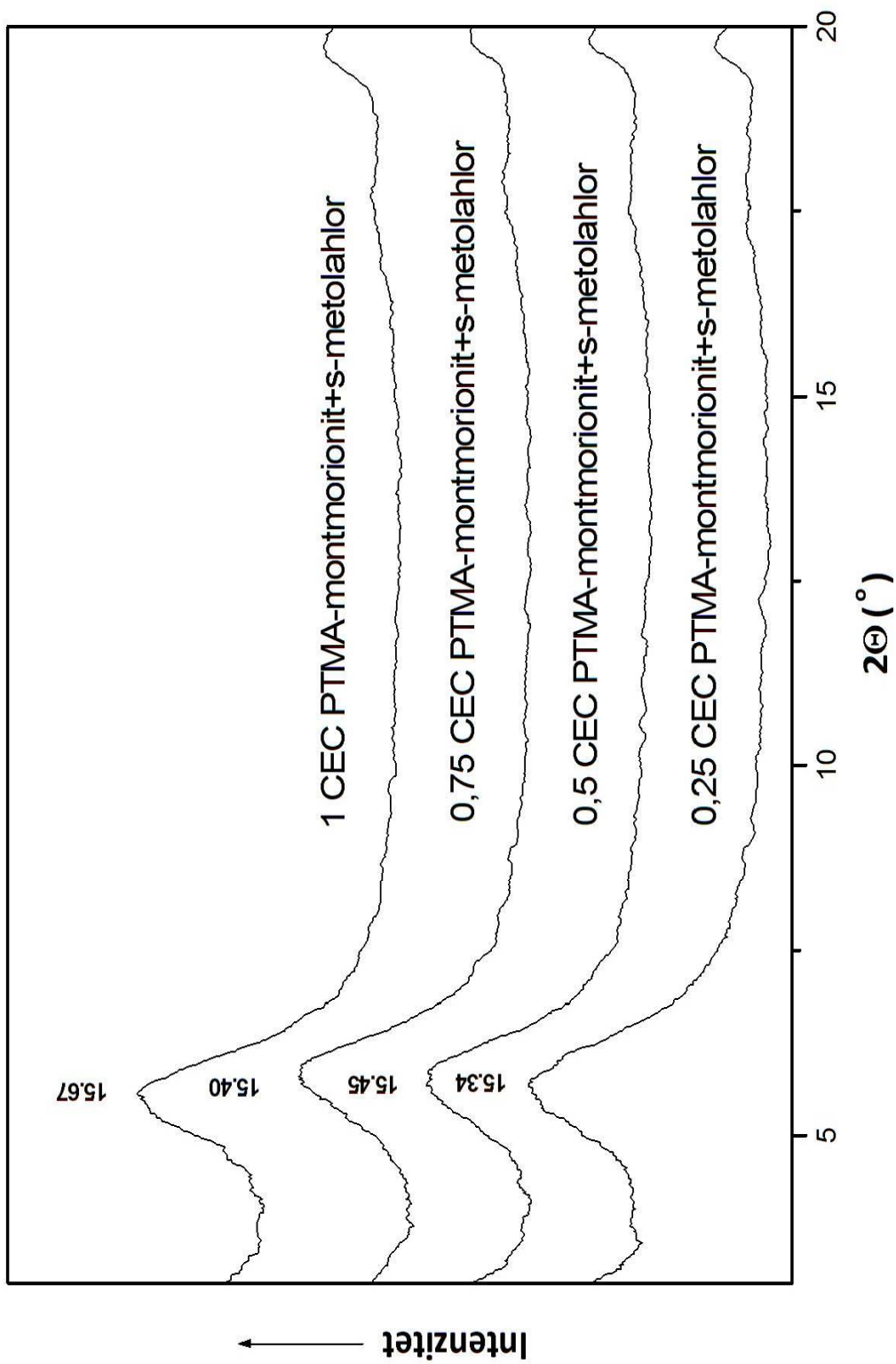
Bazno rastojanje uzoraka PTMA-montmorionita pre sorpcije S-metolahlora kreće se od 14.95 Å do 15.32 Å, dok se nakon sorpcije pesticida bazno rastojanje kreće u intervalu od 15.34 Å do 15.67 Å.



Slika 10. Rendgenski dijagram Na-montmorionita i Na-montmorionita sa S-metolahlorom



Slika 11. Rendgenski dijagrami HDTMA-montmorionita sa S-metolahlorom



Slika 12. Rendgenski dijagrami PTMA-montmorionita sa S-metolahlorom

3.2.5 XRD analiza Na-montmorionita i organskih montmorionita sa klomazonom

3.2.5.1 XRD analiza Na-montmorionita sa klomazonom

Ako se uporedi rezultat analize Na-montmorionita sa sorbovanim klomazonom sa rezultatom analize vazdušno suvog Na-montmorionita, može se zaključiti da je interakcijom sa klomazonom došlo do širenja međuslojnog prostora. Bazno rastojanje vazdušno suvog Na-montmorionita je iznosilo 12.77 Å. Nakon zasićenja sa 1000 mg/L klomazona, bazno rastojanje Na-montmorionita se povećalo na 15.03 Å (slika 13). Na osnovu dobijenih rezultata, izračunata širina međuslojnog prostora Na-montmorionita sa sorbovanim klomazonom iznosi 5.43 Å.

3.2.5.2 XRD analiza HDTMA-montmorionita sa klomazonom

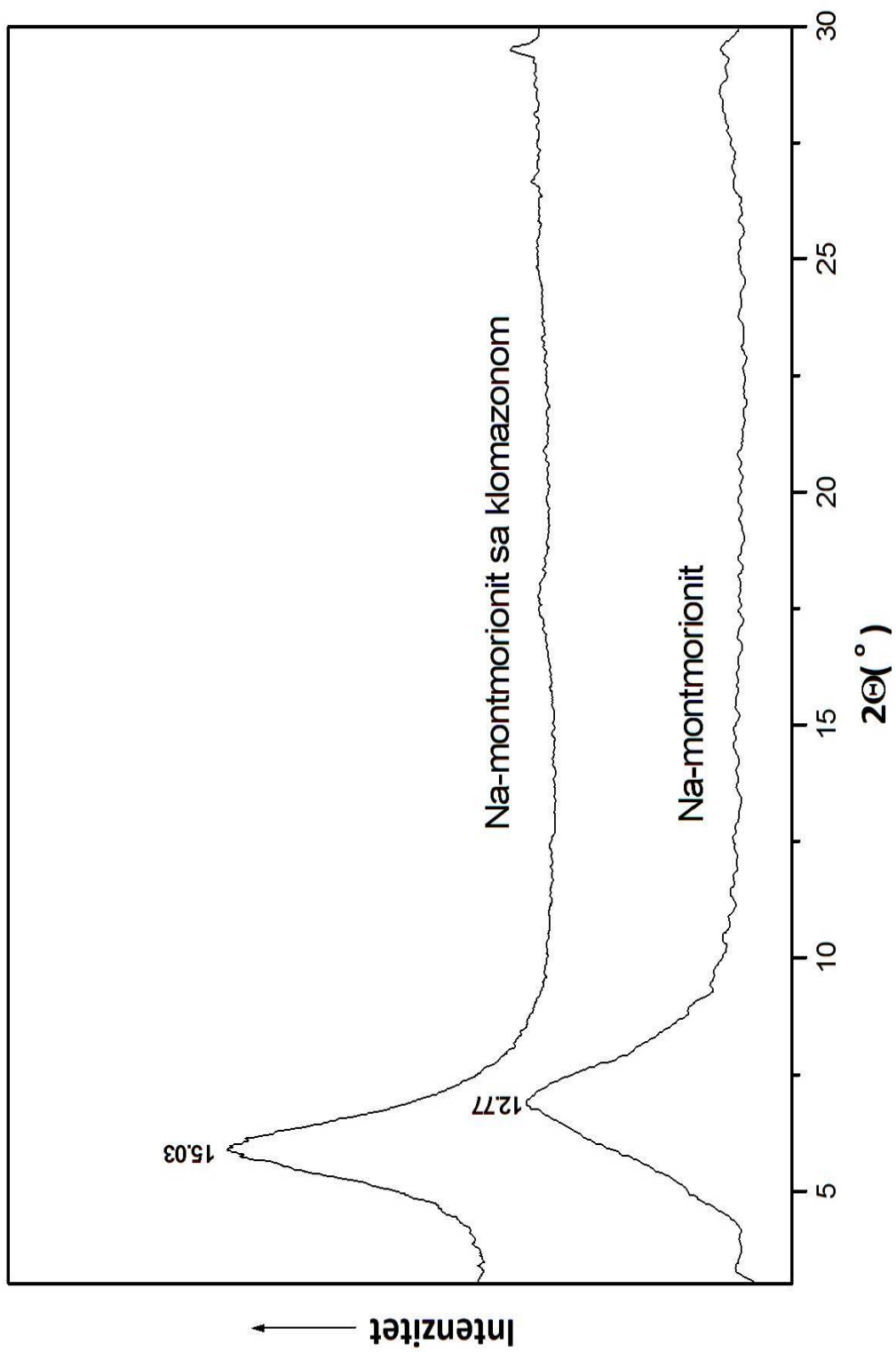
Ako se rendgenski dijagrami HDTMA-montmorionita zasićenih sa 1000 mg/L klomazona (slika 14) uporede sa dijagramima čistih HDTMA-montmorionita, može se videti da interakcijom sa klomazonom dolazi do povećanja baznog rastojanja. Bazno rastojanje se kod HDTMA-montmorionita pomera sa 15.09 Å, 15.21 Å, 17.74 Å, 21.82 Å (kod uzoraka 1H, 2H, 3H i 4H redom) na 15.18 Å, 15.59 Å, 18.03 Å, 24.34 Å (kod uzoraka 1H, 2H, 3H i 4H sa klomazonom). Ovo povećanje baznog rastojanja znači da i kod modifikovanih montmorionita sa HDTMA kompleksom takođe dolazi do interkalacije klomazona u međuslojni prostor.

Povećanje međuslojnog rastojanja je reda veličine ispod 1 Å. Jedino kod uzorka 4H, sa zasićenjem od HDTMA⁺ katjonima od 1 CEC, dolazi do malo izraženijeg pomeranja sa 21.82 na 24.34 Å.

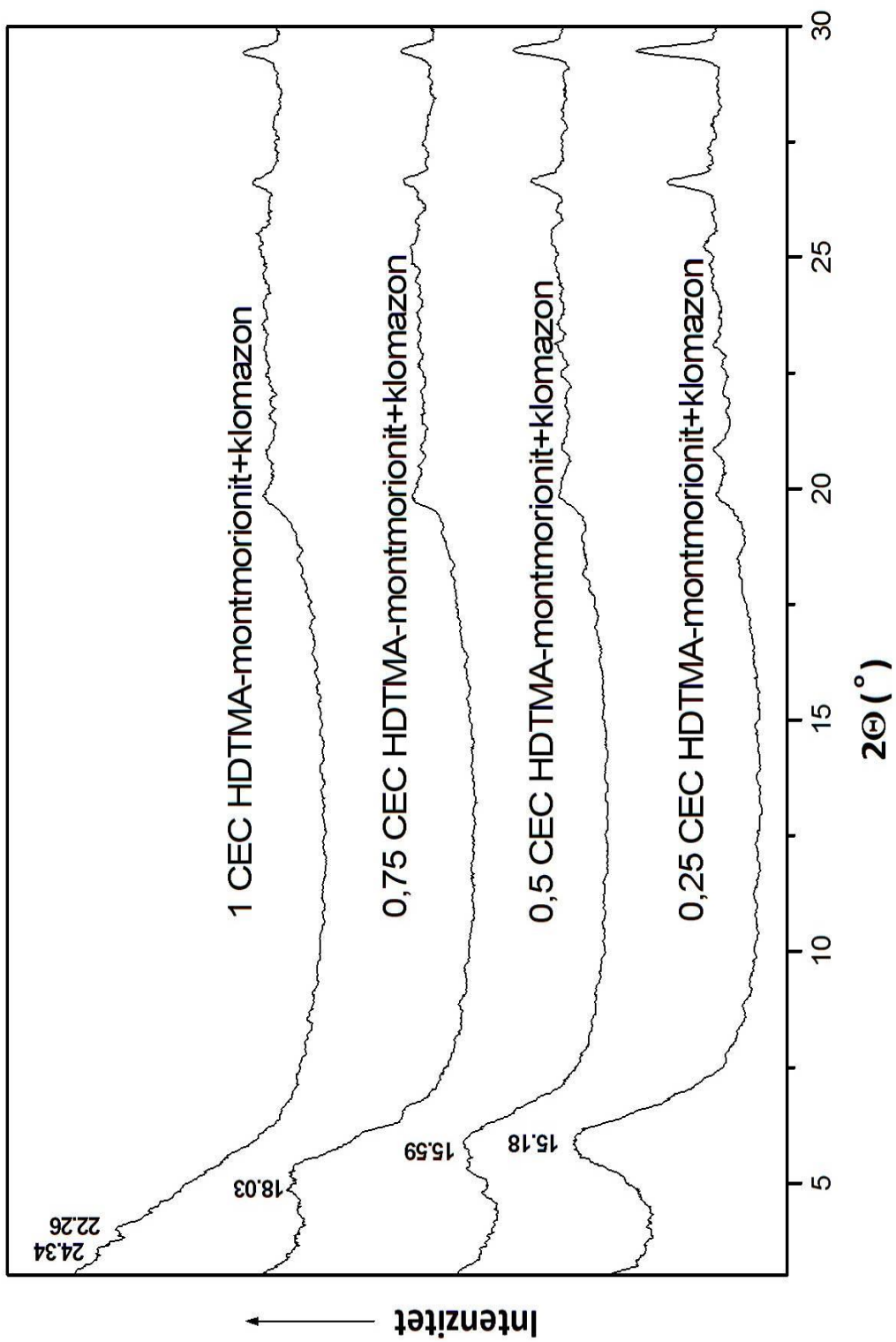
3.2.5.3 XRD analiza PTMA-montmorionita sa klomazonom

Ispitivanjem uticaja sorpcije klomazona na bazno rastojanje PTMA-montmorionita metodom rendgenske difrakcije primećemo je da dolazi do neznatne promene baznog rastojanja PTMA-montmorionita. Bazno rastojanje uzoraka PTMA-montmorionita pre sorpcije klomazona izmereno je 14.95 Å, 15.21 Å, 15.30 Å i 15.32 Å

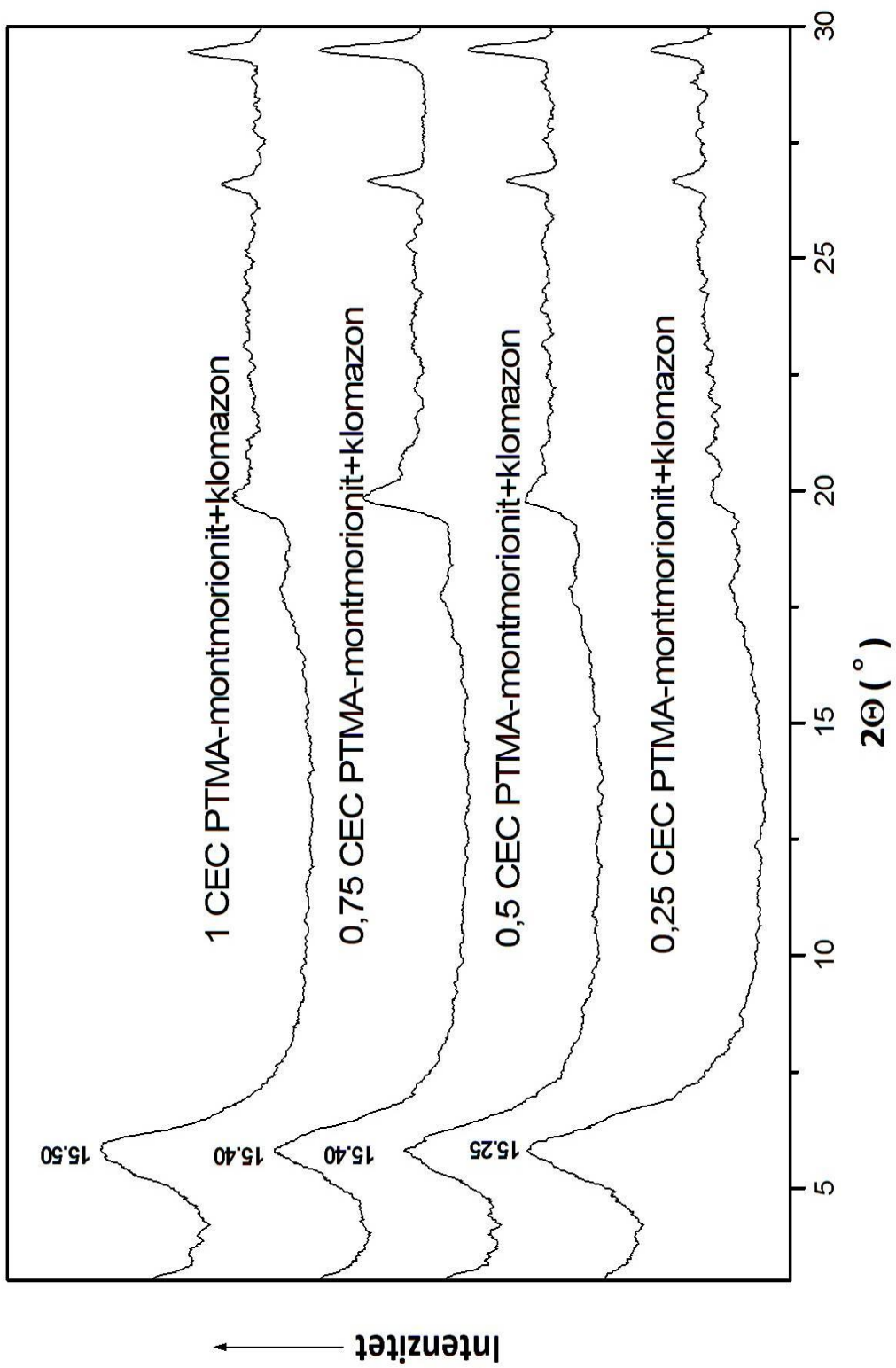
(uzorci 1P, 2P, 3P i 4P redom), dok je nakon sorpcije izmereno bazno rastojanje iznosilo 15.25 Å, 15.40 Å, 15.40 Å i 15.67 Å (uzorci 1P, 2P, 3P i 4P sa klomazonom). Kod PTMA-montmorionita, zasićenje klomazonom dovelo je do malog pomeranja vrednosti baznog rastojanja (slika 15). Slično ponašanje je uočeno na dijagramima sa S-metolahlorom.



Slika 13. Rendgenski dijagram Na-montmorionita i Na-montmorionita sa klomazonom



Slika 14. Rendgenski dijagrami HDTMA-montmorionita sa klomazonom



Slika 15. Rendgenski dijagrami PTMA-montmorionita sa klomazonom

3.3 Rezultati ispitivanja uzoraka metodom infracrvene spektroskopije (FTIR)

3.3.1 FTIR analiza Na-montmorionita

Rezultati ispitivanja Na-montmorionita metodom infracrvene spektroskopije prikazani su grafički i tabelarno. Infracrveni spektar Na-montmorionita, kao i ATR spektrar drugog derivata prikazani su na slici 16. Naročito značajni regioni za proučavanje predstavljaju spektralni region H–O–H deformacionih vibracija sorbovane vode ($1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) i region O-H valentnih vibracija ($3100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$) (He et al., 2004).

Na FTIR spektru Na-montmorionita može se videti traka na oko 3626 cm^{-1} (Tabela 3) koja se pripisuje valentnim vibracijama strukturnih OH grupa (Tomić et al., 2012). Pozicija i oblik traka u regionu OH valentnih vibracija smektita zavisi uglavnom od prirode oktaedarskih atoma. Usled razlike u radijusu katjona, valence, i energije hidratacije izmenljivih katjona, takođe nastaju razlike u ovim trakama ali u manjem obimu.

Absorbciona traka na 3626 cm^{-1} , koja se javlja u spektru montmorionita, tipična je za smektite sa visokim sadržajem Al u oktaedru. Pozicija trake se pomera na niže talasne brojeve, na oko 3567 cm^{-1} , kod nontronita u kojima Fe dominira u oktaedarskom listu. Region OH valentnih vibracija hektorita i saponita pokazuje njihov trioktaedarski karakter u kome dominiraju Mg_3OH jedinice u oktaedarskom listu, apsorbujući na višim talasnim brojevima, oko 3680 cm^{-1} .

Široka traka na 3447 cm^{-1} kao i uža traka na 1643 cm^{-1} , koje se zapažaju obično kod svih smektita, pripisuju valentnim i deformacionim H-O-H vibracijama molekula sorbovane vode (Tomić et al., 2015). Mnogo bolja preciznost položaja pika, kao i oštrija slika spektra se može dobiti u ATR spektru drugog derivata (ATR 2nd derivative spectrum). Tako se recimo može videti da se traka koja se javlja na 3447 cm^{-1} u spektru Na-montmorionita snimljenom KBr tehnikom, u ATR spektru drugog derivata sastoji od dve trake. Traka na 3425 cm^{-1} odgovara preklapanju simetričnih $\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ i asimetričnih $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ valentnih vibracija, dok traka na 3223 cm^{-1} predstavlja prizvuk, odnosno prigušene (eng. overtone) deformacione vibracije ($2\nu_2(\text{H}_2\text{O})$) (He et al., 2007).

Trake koje nastaju usled AlAlOH, AlFeOH i AlMgOH deformacionih vibracija javljaju se na oko 916, 880 i 840 cm^{-1} redom i tipične su za montmorionit (Christidis et al., 1997; Madejova, 2003; Tomić et al, 2012). Absorpcione trake na oko 797 i 779 cm^{-1} ukazuju na prisustvo kvarca ili kristobalita (Madejova, 2001). Trake na 700 i 531 cm^{-1} potiču od različitih deformacionih $\delta(\text{Al-O-Si})$ vibracija (Li et al., 2008).

Tabela 3. Vibracije različitih funkcionalnih grupa i talasni brojevi absorpcionih traka u FTIR spektru Na-montmorionita

Na-montmorionit	
Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm^{-1})
$\nu(\text{O-H})$	3626
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3447
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1643
$\nu(\text{CO}_3)$	1456
$\nu(\text{Si-O})$	1034
$\delta(\text{AlAlOH})$	916
$\delta(\text{AlFeOH})$	871
$\delta(\text{Si-O})$ kvarca ili kristobalita (dublet)	797 i 779
$\delta(\text{Al-O-Si})$	700
$\delta(\text{Al-O-Si})$	531

Najintenzivnija absorpciona traka na oko 1034 cm^{-1} kod Na-montmorionita predstavlja valentne $\nu(\text{Si-O})$ vibracije u tetraedarskom listu.

Treba pomenuti traku na 1456 cm^{-1} , koja je karakteristična za minerale iz grupe karbonata kojih ima u maloj količini u uzorku (Jović-Jovičić i dr., 2008).

3.3.2. FTIR analiza HDTMA-montmorionita

Na spektru čistog HDTMA kompleksa (Tabela 4) može se videti kompleksna traka u regionu 3050–3000 cm^{-1} sa absorpcionom trakom na 3018 cm^{-1} i ramenom na 3032 cm^{-1} (slika 17). Prema nekim autorima, dve absorpcione trake na oko 3030 cm^{-1} i 3018 cm^{-1} u spektru čistog HDTMA odgovaraju $\nu_{\text{as}}(\text{N-CH}_3)$ vibracijama (Madejova et al., 2009), dok prema drugim autorima, traka na 3018 cm^{-1} potiče od simetričnih

valentnih $\nu_s(\text{N}-\text{CH}_3)$ vibracija HDTMA⁺ katjona (Li et al., 2008). Rame na oko 2945 cm^{-1} nastaje usled preklapanja $\nu_s(\text{N}-\text{CH}_3)$ vibracija na oko 2947 cm^{-1} sa $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ valentnim vibracijama (Madejova et al., 2009).

Na spektru čistog HDTMA kompleksa vidi se takođe i manja traka na oko 2870 cm^{-1} koja predstavlja simetrične valentne vibracije $\nu_s(\text{CH}_3)$ metil grupe koja nije vezana za azot (Li et al., 2008; Madejova et al., 2009).

Absorpcione trake na 1490–1450 cm^{-1} (slika 18) odgovaraju deformacionim "makazastim" (vibracijama rezanja) metil (CH_2) grupe. Prema literaturnim podacima, deformacione $\delta_{\text{as}}(\text{N}-\text{CH}_3)$ vibracije u organski modifikovanom montmorionitu formiraju traku na 1487 cm^{-1} , dok je traka na 1463 cm^{-1} nastala deformacionim vibracijama $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ grupe (Madejova et al., 2009).

Na slici 19 prikazani su HDTMA-montmorioniti sa različitim zasićenjima HDTMA kompleksom. Absorpciona traka na oko 2926 cm^{-1} predstavlja valentne asimetrične vibracije CH_2 grupe, dok traka na oko 2853 cm^{-1} predstavlja valentne simetrične vibracije CH_2 grupe (Tomić et al., 2015). Traka koja predstavlja deformacione vibracije CH_2 grupe osetljiva je na promenu koncentracije HDTMA kompleksa. Tako se ova traka pomera sa 1448 cm^{-1} kod uzorka 1H na 1468 cm^{-1} kod uzorka 4H.

Tabela 4. Vibracije različitih funkcionalnih grupa i talasni brojevi absorpcionih traka u FTIR spektru čistog HDTMA i HDTMA-montmorionita

Čist HDTMA		HDTMA-montmorionit	
Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm^{-1})	Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm^{-1})
$\nu_s(\text{N}-\text{CH}_3)$	3018	$\nu(\text{O}-\text{H})$	3627-3626
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2945	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3433
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2918	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2927-2925
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2870	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2852-2854
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2850	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1637-1641
$\delta_{\text{as}}(\text{N}-\text{CH}_3)$	1487	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1448-1468
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1473 i 1463	$\nu(\text{Si}-\text{O})$	1035

3.3.3 FTIR analiza PTMA-montmorionita

Radi što boljeg poređenja razlika Na-montmorionita i PTMA-montmorionita modifikovanih PTMA⁺ katjonima u različitim koncentracijama, urađena je FTIR analiza uzoraka pre i posle modifikacije PTMA kompleksom (slika 21). U spektru čistog PTMA kompleksa (slika 20) u delu spektra od 1400 do 1600 cm⁻¹ mogu se videti absorpcione trake koje nastaju usled valentnih vibracija fenil prstena (Tabela 5). Kod čistog PTMA, vibracije fenil prstena predstavljene su sa nekoliko traka (1594, 1500, 1474, 1461 i 1416 cm⁻¹). Ove trake se u spektru PTMA-montmorionita spajaju u jednu traku i pomeraju na niže talasne brojeve (1447-1457 cm⁻¹).

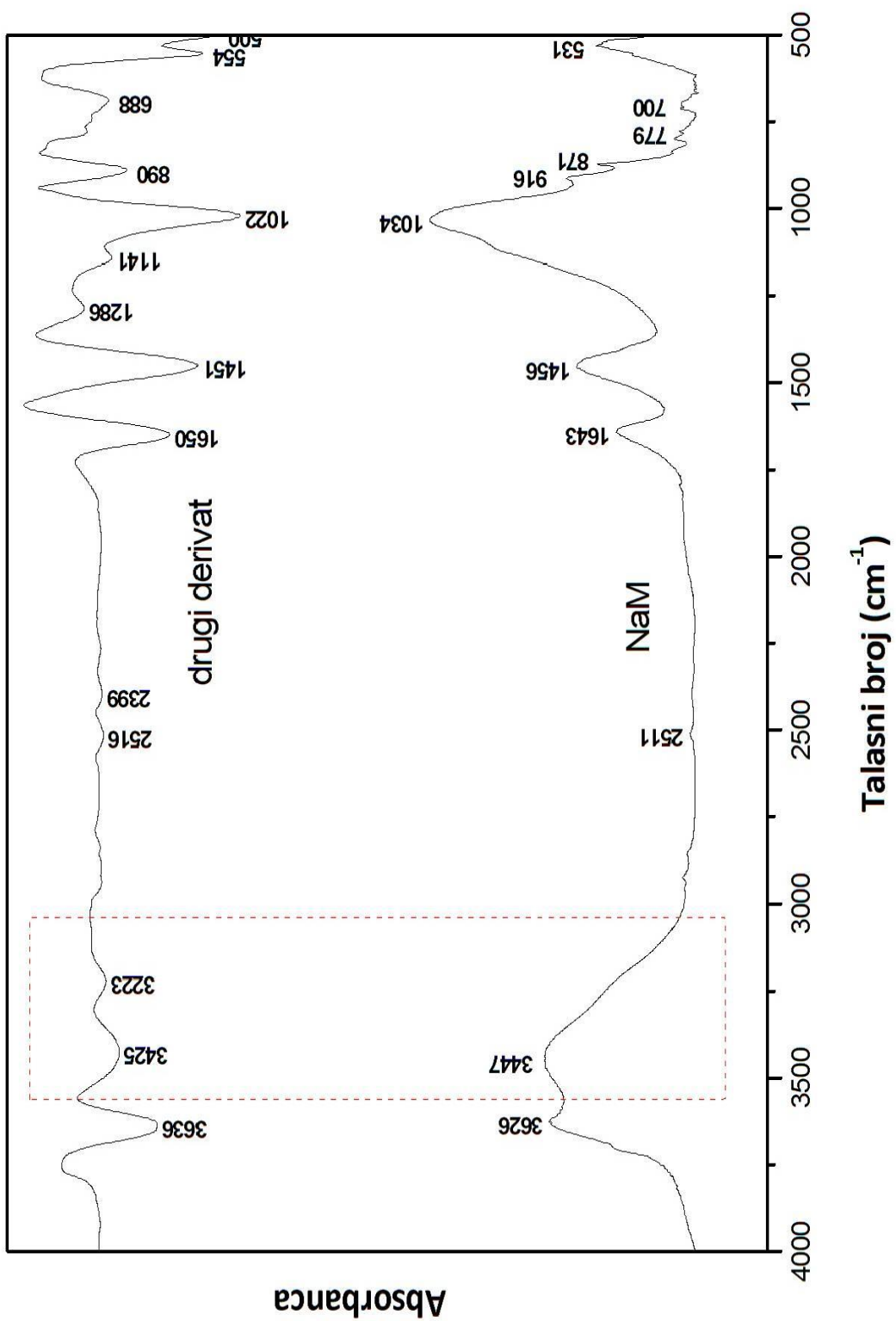
Tabela 5. Vibracije različitih funkcionalnih grupa i talasni brojevi absorpcionih traka u FTIR spektru čistog PTMA kompleksa i PTMA-montmorionita

Čist PTMA		PTMA-montmorionit	
Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm ⁻¹)	Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm ⁻¹)
v(C=C) aromatično	1594	δ(H ₂ O)	1637-1636
v(C=C) aromatično	1500	v(C=C) aromatično	1447-1457
v(C=C) aromatično	1474	v(Si-O)	1036-1034
v(C=C) aromatično	1461	δ(AlAlOH)	916-914
v(C=C) aromatično	1416	δ(AlFeOH)	873
v(N-C)	1300	δ(Si-O-Al)	531-525

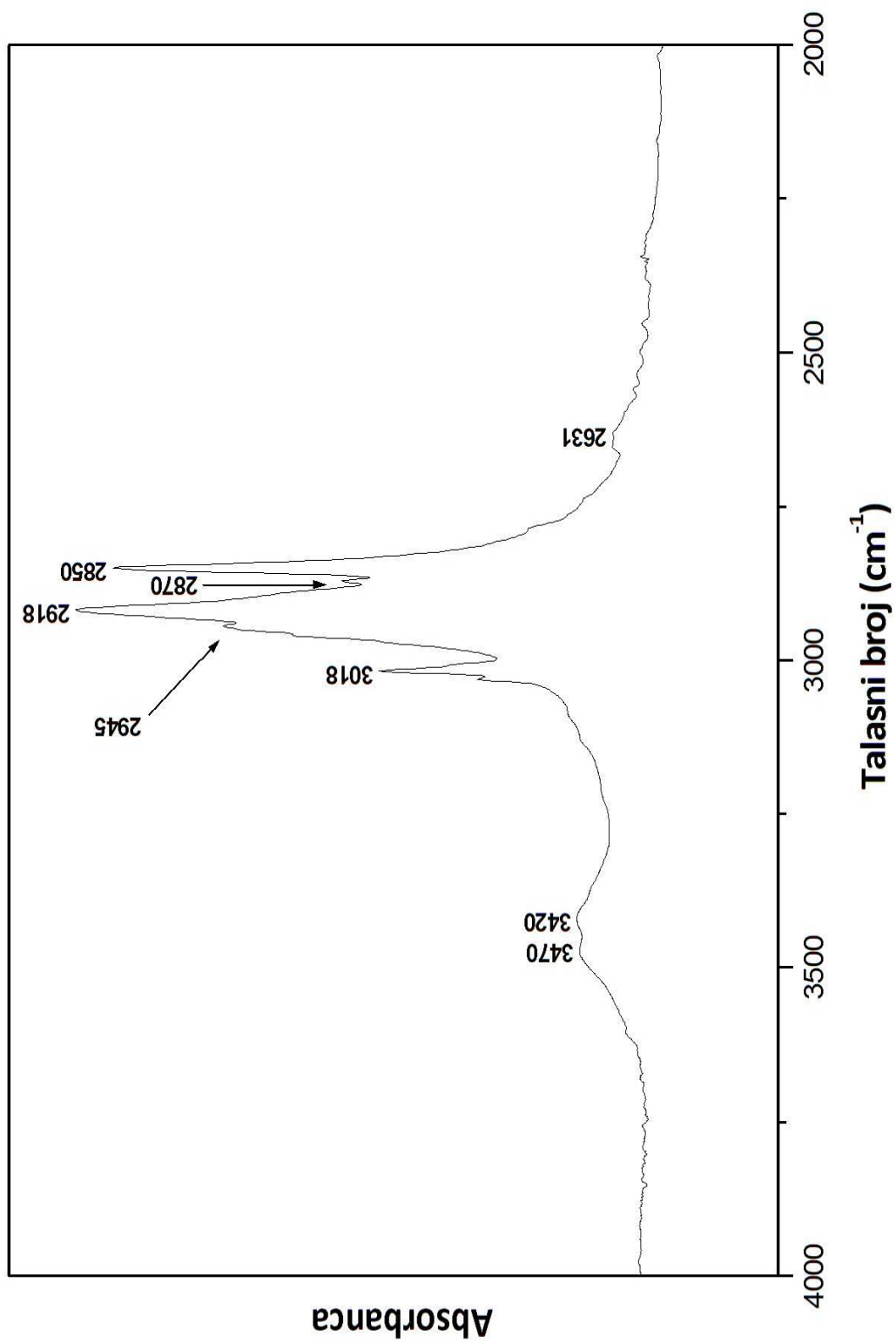
Takođe, jedna od glavnih razlika između spektara čistog PTMA i PTMA-montmorionita predstavlja nestanak trake na 1300 cm⁻¹, koja nastaje usled valentnih vibracija C-N grupe.

Sve ove promene dovode do zaključka da dolazi do interakcije PTMA⁺ katjona sa siloksanskim kiseonicima. Sa povećanjem koncentracije PTMA⁺ katjona, kako se zasićenje približava vrednosti 1 CEC, dolazi i do stvaranja ramena na traci oko 1457 cm⁻¹. Ovo rame se nalazi na oko 1491 cm⁻¹ i rezultat je početka stvaranja nove trake koja takođe potiče od vibracije fenil prstena.

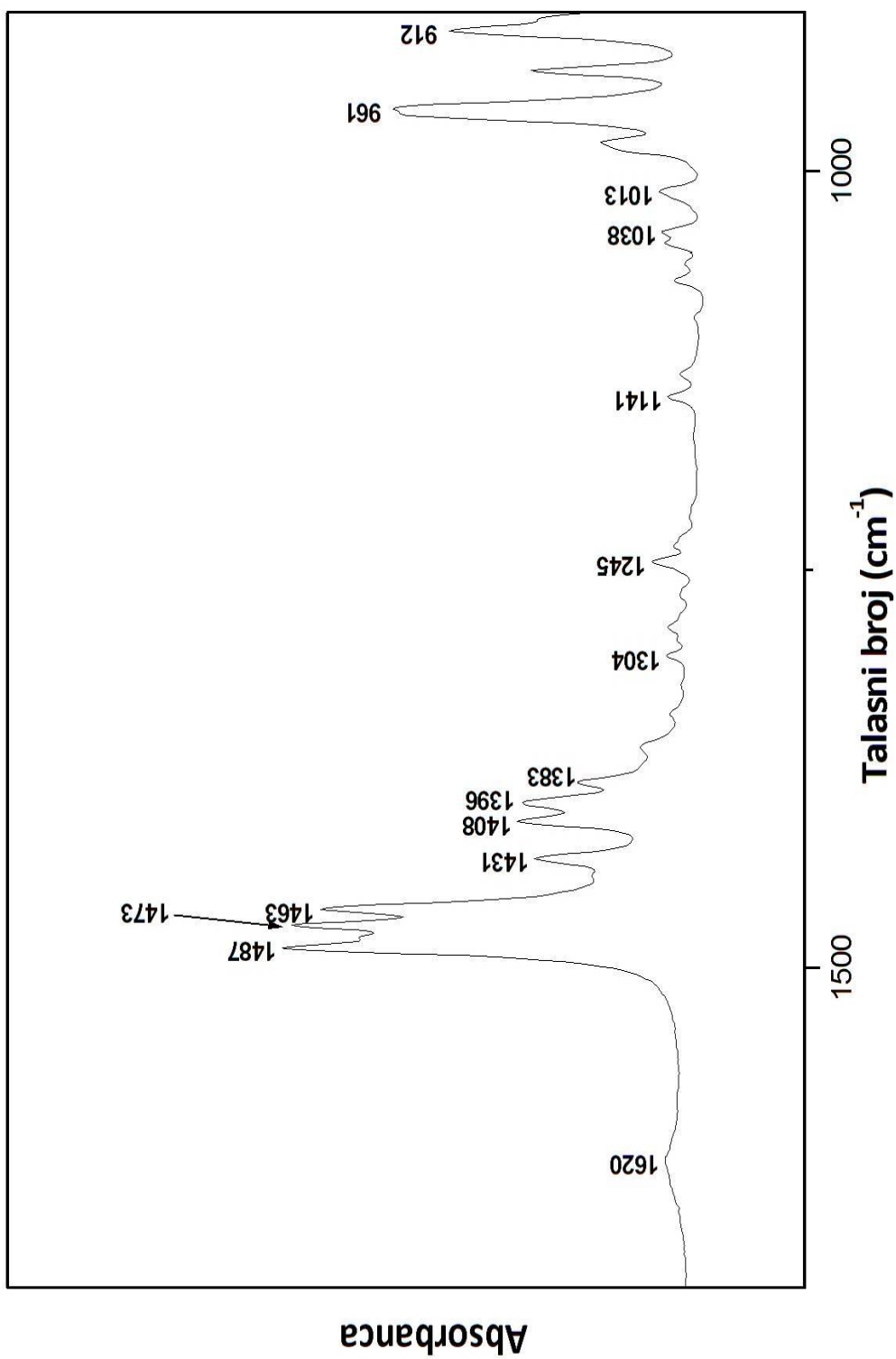
Trake na oko 916 i 873 cm^{-1} se kao i kod čistog montmorinita pripisuju defomacionim vibracijama Al-Al-OH i Al-Fe-OH redom, a traka na oko 525 cm^{-1} se pripisuje Si-O deformacionim vibracijama. Dublet na 765 i 799 cm^{-1} predstavlja indicaciju prisustva kvarca ili kristobalita u montmorionitu (Dutta and Singh, 2015).



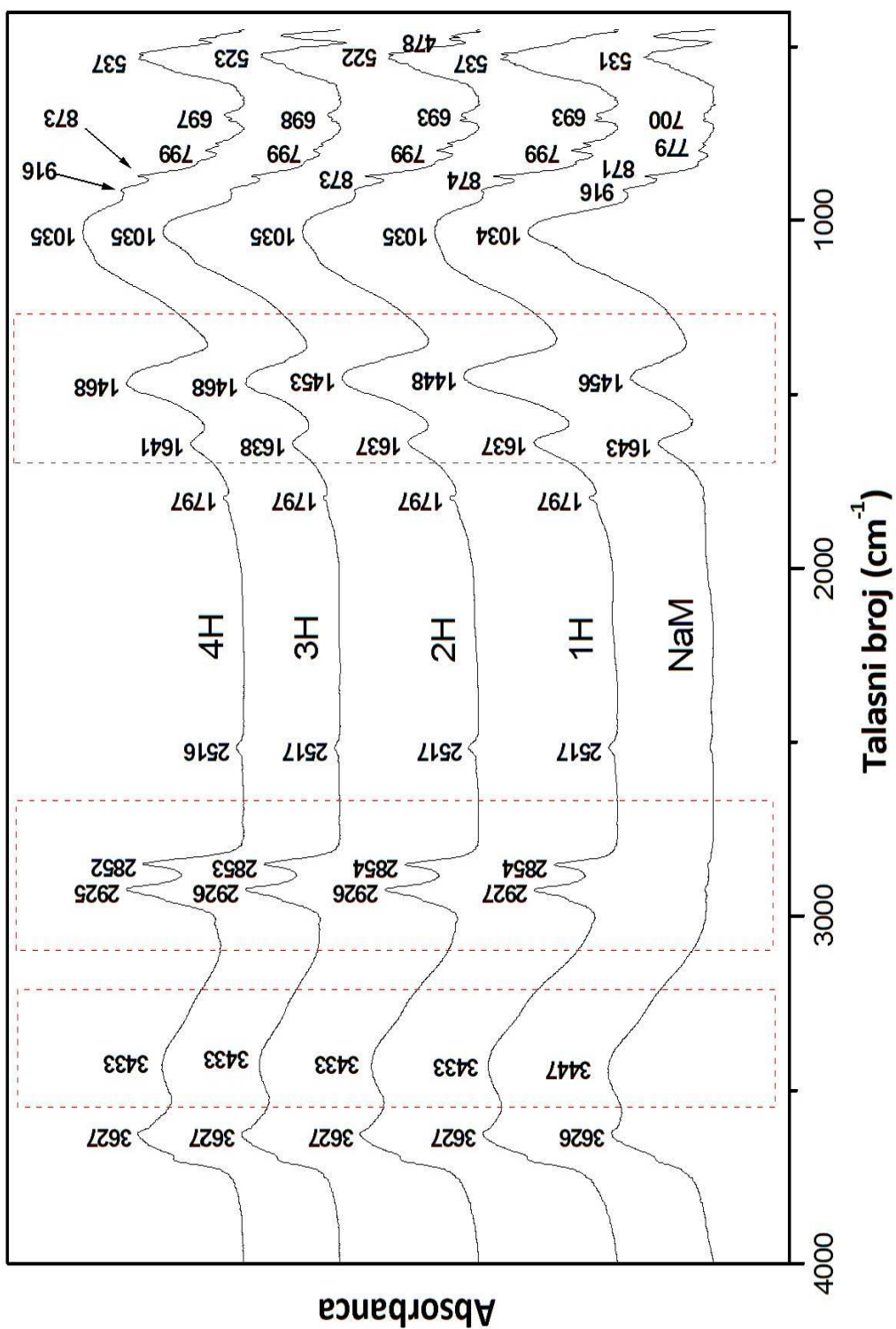
Slika 16. FTIR spektar Na-montmorionita sa drugim izvodom (derivatom)



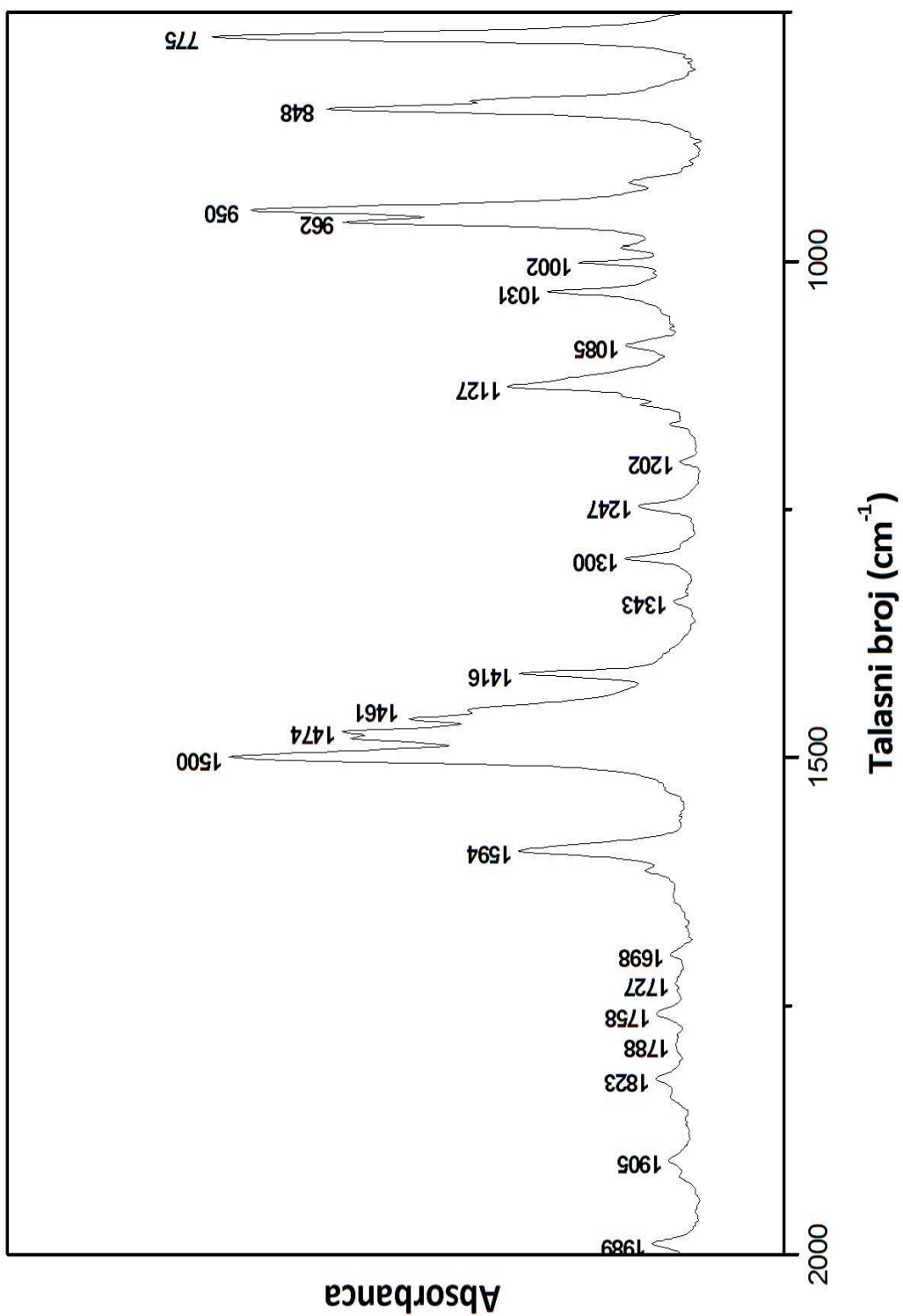
Slika 17. FTIR spektar čistog HDTMA kompleksa u regionu 4000-2000 cm⁻¹



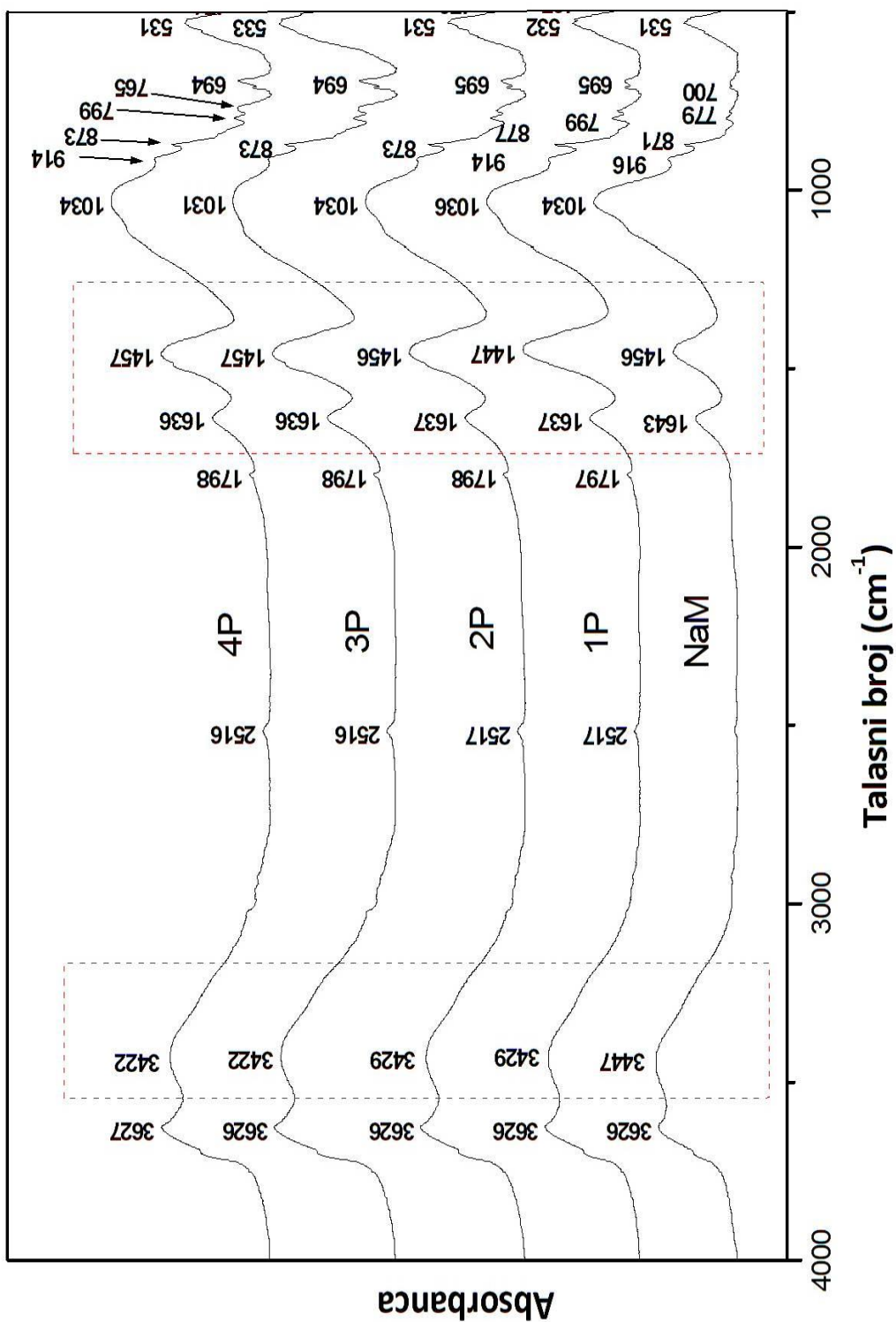
Slika 18. FTIR spektar čistog HDTMA kompleksa u regionu 1700-900 cm⁻¹



Slika 19. FTIR spektar Na-montmorionita (NaM) i montmorionita sa različitim koncentracijama HDTMA kompleksa (1H, 2H, 3H, 4H)



Slika 20. FTIR spektar čistog PTMA kompleksa u regionu 2000-700 cm^{-1}



Slika 21. FTIR spektar Na-montmorionita (NaM) i montmorionita sa različitim koncentracijama PTMA kompleksa (1P, 2P, 3P, 4P)

3.3.4 FTIR analiza Na-montmorionita i organskih montmorionita sa S-metolahlorom

3.3.4.1 FTIR analiza Na-montmorionita sa S-metolahlorom

Radi boljeg razumevanja samog mehanizma sorpcije napravljeno je poređenje FTIR spektara čistih herbicida sa FTIR spektrima herbicida sorbovanih na neorganski i organski modifikovanom montmorionitu.

Na FTIR spektru čistog S-metolahlora (slika 22) mogu se primetiti nekoliko regiona sa trakama. Region od $3500-2500\text{ cm}^{-1}$ je region u kome se mogu pratiti valentne C-H vibracije. U koliko je atom ugljenika sp^2 hibridizovan, traka se nalazi malo iznad 3000 cm^{-1} , dok kod sp^3 hibridizovanih atoma ugljenika, ova traka zauzima položaj ispod 3000 cm^{-1} . Tako traka na 3063 cm^{-1} nastaje usled valentnih sp^2 hibridizovanih C-H vibracija. Trake na 2978 cm^{-1} i 2879 cm^{-1} predstavljaju trake koje nastaju usled asimetričnih i simetričnih valentnih vibracija CH_3 grupe, dok trake na 2937 cm^{-1} i 2816 cm^{-1} predstavljaju trake koje nastaju usled asimetričnih i simetričnih valentnih vibracija CH_2 gupe (Tabela 6).

Tabela 6. Vibracije različitih funkcionalnih grupa u FTIR spektru čistog S-metolahlora i S-metolahlora sorbovanog na HDTMA-montmorionitu

Čist S-metolahlor		Na-montmorionit sa S-metolahlorom	
Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm^{-1})	Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm^{-1})
$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ aromatično	3063	$\nu(\text{O}-\text{H})$	3624
$\nu(\text{CH}_3)$	2978, 2879	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3437
$\nu(\text{CH}_2)$	2937, 2816	$\delta(\text{H}_2\text{O}),$	1638
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1674	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2), \nu(\text{C}=\text{C})$ arom.	1440
$\nu(\text{C}=\text{C})$ arom., $\delta(\text{CH}_2)$	1590, 1462, 1411	$\nu(\text{Si}-\text{O})$	1034
$\nu(\text{C}-\text{N})$ arom., $\delta(\text{CH}_3)$	1363	$\delta(\text{AlAlOH})$	912
$\nu(\text{C}-\text{N})$ aromatično	1330	$\delta(\text{AlMgOH})$	873
$\nu(\text{C}-\text{N})$ alifatično	1241	$\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Al})$	523

Jedna od najistaknutijih traka se javlja na 1674 cm^{-1} i ona predstavlja valentne vibracije C=O grupe.

Vibracije aromatičnog prstena se prema literaturi mogu očekivati u regionu od 1600 cm^{-1} do 1400 cm^{-1} i to u vidu nekoliko traka. U ovom slučaju to su trake na 1590 , 1462 , 1411 (Nasser et al., 1997). Ipak, treba imati na umu da se se u ovom regionu nalaze i trake deformacionih vibracija CH_2 grupe, tako da dolazi do delimičnog preklapanja ovih traka. Trake na iznad 1300 cm^{-1} se pripisuju valentnim vibracijama aromatičnog ugljenika i atoma azota, dok položaj ispod 1300 cm^{-1} označava da je vibracija između alifatičnog ugljenika i azota (Nasser et al., 1997). Traka na 1363 cm^{-1} predstavlja vibracije anilidne grupe (El-Nahhal et al., 2000).

Kod FTIR dijagrama uzorka Na-montmorionita sa sorbovanim S-metolahlorom nema velikih promena u odnosu na dijagram čistog Na-montmorionita (slika 23). Traka koja nastaje usled valentnih vibracija strukturnih OH grupa ne menja bitno položaj i intenzitet. Promene se mogu primetiti kod valentnih vibracija međuslojne vode u vidu pomeranje trake valentnih H-O-H vibracija sa 3447 cm^{-1} na 3437 cm^{-1} .

Ova promena je rezultat interkalacije određene količine herbicida u međuslojni prostor. Takođe, traka koja se kod Na-montmorionita javlja na 1456 cm^{-1} usled vibracija karbonata pomera se na 1440 cm^{-1} i povećava intenzitet kao posledica vibracija deformacionih vibracija CH_2 grupe i valentnih vibracija aromatičnog prstena.

3.3.4.2 FTIR analiza HDTMA-montmorionita sa S-metolahlorom

Usled potrebe da se ustanovi mehanizam sorpcije S-metolahlora na HDTMA-montmorionitu, upoređeni su infracrveni spektri čistog S-metolahlora (slika 22) i S-metolahlora sorbovanog na HDTMA-montmorionitu sa različitim zasićenjem HDTMA kompleksom (slika 24). Posmatrane su promene pozicija i intenziteta absorpcionih traka nakon sorpcije S-metolahlora na HDTMA-montmorionitima.

Trake koje se javljaju kod čistog S-metolahlora objašnjene su prethodnom poglavljju i prikazane su u Tabeli 6, dok su trake koje se pojavljuju usled vibracija funkcionalnih grupa HDTMA-montmorionita sa S-metolahlorom prikazane u Tabeli 7.

Interakcija HDTMA-montmorionita sa S-metolahlorom dovodi do neznatnih promena u FTIR spektru u poređenju sa Na-montmorionitom sa sorbovanim S-

metolahlorom. Sama interakcija se najbolje može videti promenom položaja traka čistog S-metolahlora. Absorpciona traka C=O valentnih vibracija kod čistog S-metolahlora nalazi se na 1674 cm^{-1} , a nakon interakcije se pomera na $1638\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ u uzorcima HDTMA-montmorionita sa 1000 mg/L S-metolahlora.

Tabela 7. Vibracije različitih funkcionalnih grupa i talasni brojevi absorpcionih traka u FTIR spektru S-metolahlora sorbovanog na HDTMA-montmorionitu

HDTMA-montmorionit sa S-metolahlorom	
Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm^{-1})
$\nu(\text{O-H})$	3622-3626
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3427
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2925-2926
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2853-2852
$\delta(\text{H}_2\text{O}), \nu(\text{C=O})$	1638-1640
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2), \nu(\text{C=C})$ aromatično	1448-1469
$\nu(\text{Si-O})$	1035

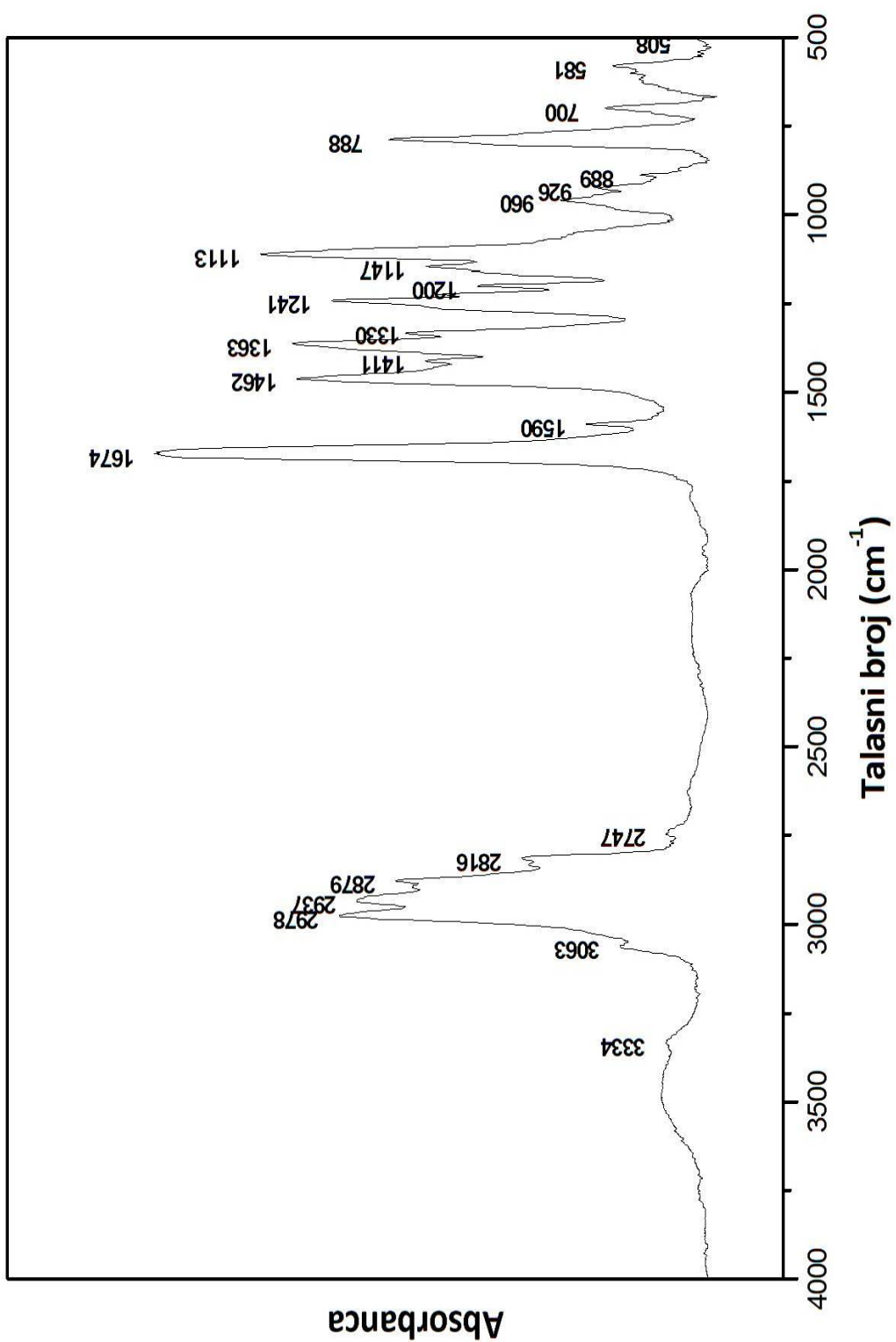
3.3.4.3 FTIR analiza PTMA-montmorionita sa S-metolahlorom

Infracrveni spektri S-metolahlora sorbovanog na PTMA-montmorionitima prikazani su na slici 25 i slici 26. Trake koje se javljaju kod čistog S-metolahlora objašnjene su u prethodnim poglavljima.

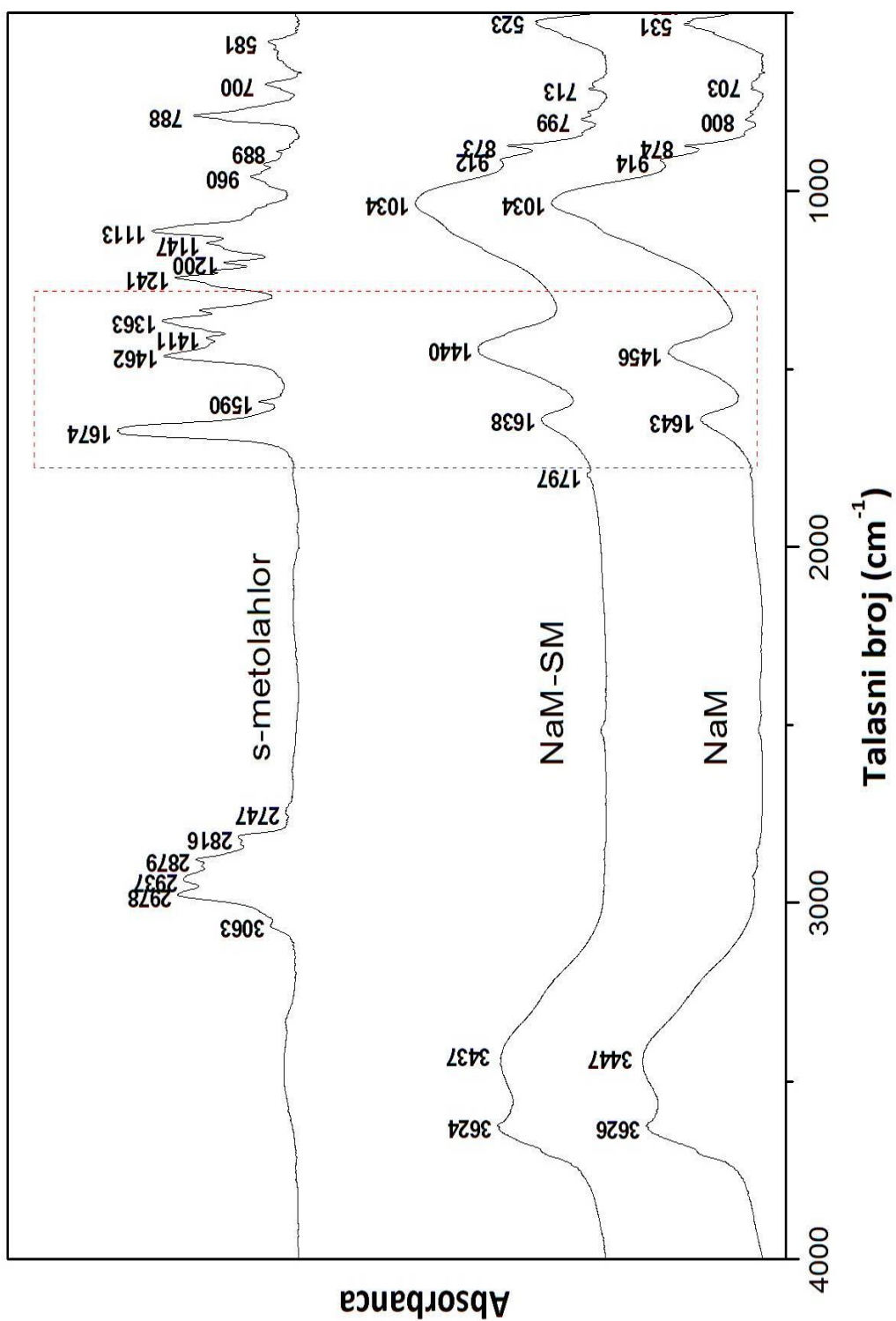
Tabela 8. Vibracije različitih funkcionalnih grupa i talasni brojevi absorpcionih traka u FTIR spektru S-metolahlora sorbovanog na PTMA-montmorionitu

PTMA-montmorionit sa S-metolahlorom	
Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm^{-1})
$\nu(\text{O-H})$	3623-3627
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3427
$\delta(\text{H}_2\text{O}), \nu(\text{C=O})$	1638-1639
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2), \nu(\text{C=C})$ aromatično	1448-1461
$\nu(\text{C=C-N})$	1396
$\nu(\text{Si-O})$	1028-1031

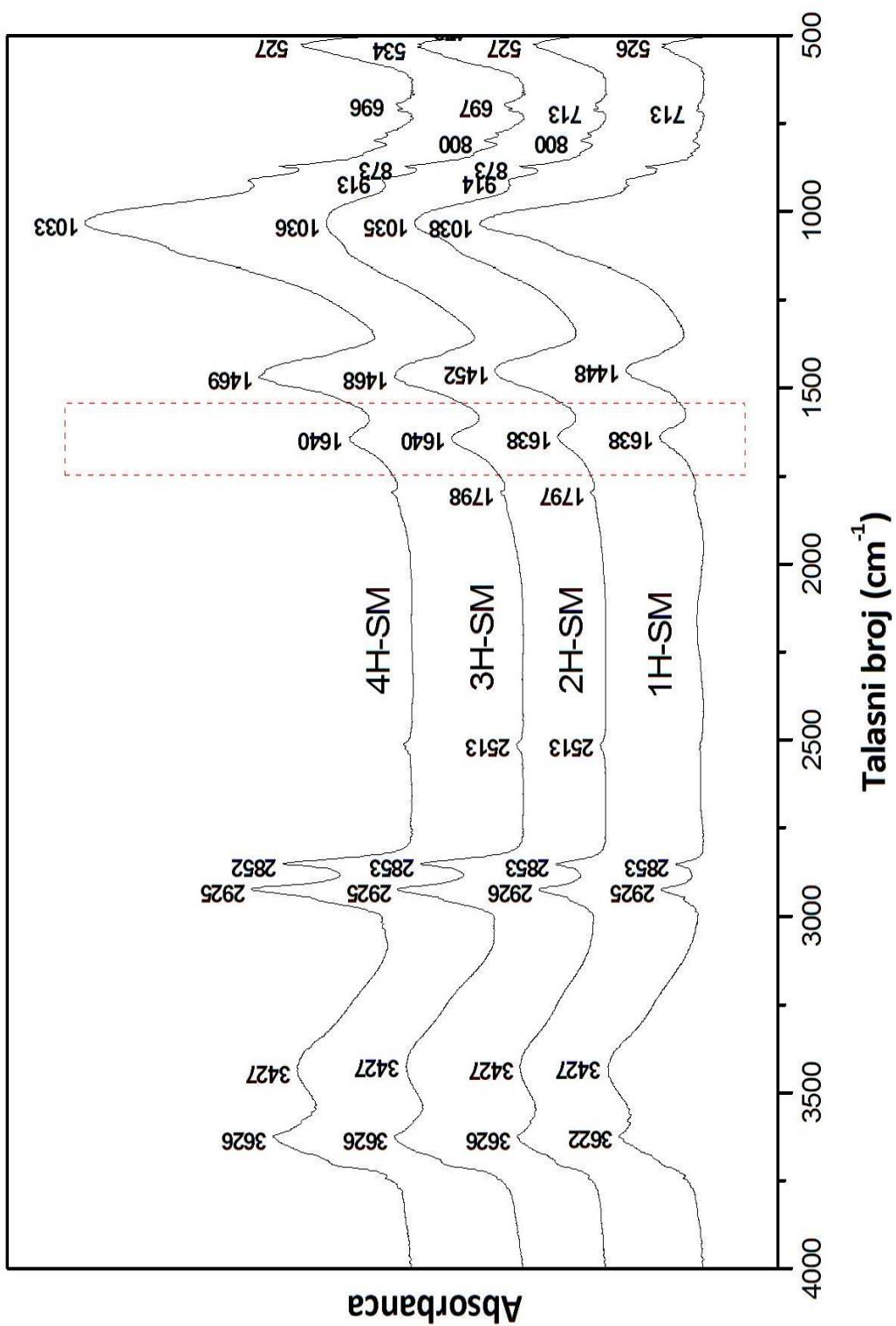
Glavne razlika između spektara čistog S-metolahlora i S-metolahlora sorbovanog na PTMA-montmorionitu (Tabela 8) predstavljaju: (1) pomeranja trake sa 1674 cm^{-1} (C=O vibracije) kod čistog S-metolahlora na niže talasne brojeve (1639 cm^{-1}) nakon sorpcije na PTMA-montmorionitu, (2) malo pomeranje trake (C=C vibracije fenil prstena) sa 1462 cm^{-1} na niže talasne brojeve ($1461\text{-}1448\text{ cm}^{-1}$) i (3) Pomeranje trake sa 1363 cm^{-1} (C=C-N vibracije) kod čistog S-metolahlora na više talasne brojeve (1396 cm^{-1}) nakon sorpcije na PTMA-montmorionitu.



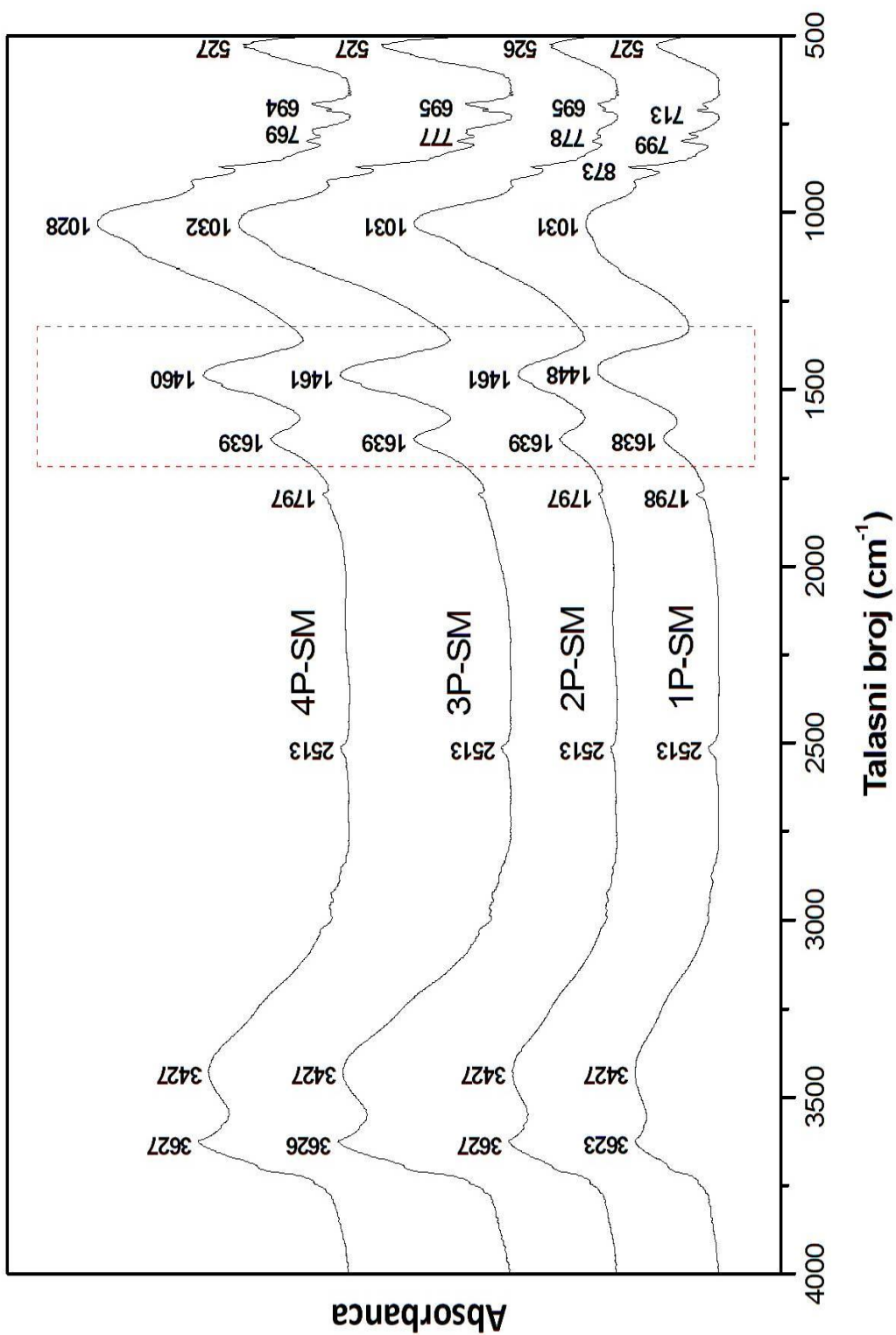
Slika 22. FTIR spektar čistog S-metolahlora u predelu 4000-500 cm⁻¹



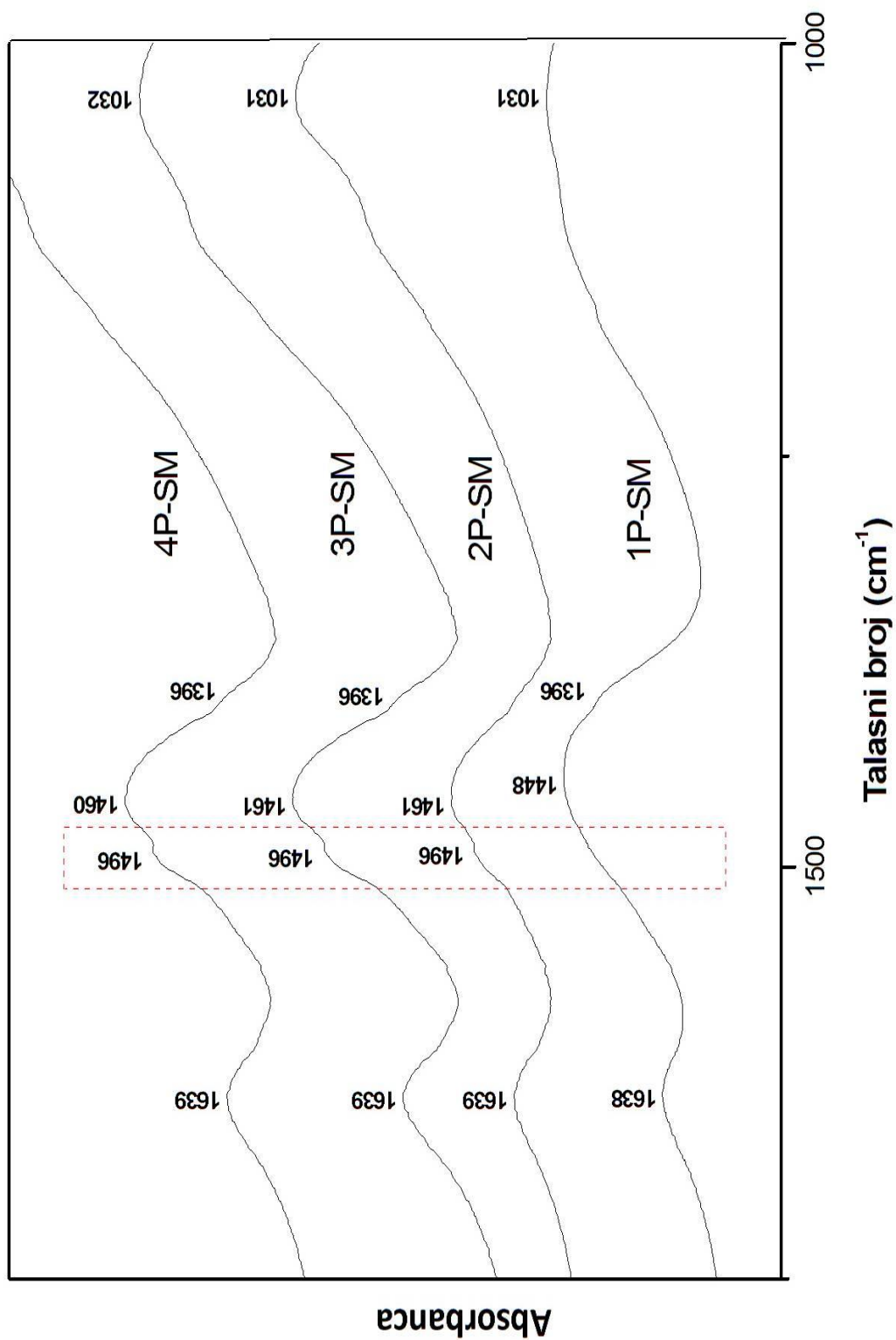
Slika 23. FTIR spektri čistog Na-montmorionita i Na-montmorionita sa S-metolahlorom



Slika 24. FTIR spektri HDTMA-montmorionita zasićenih sa S-metolahlorom



Slika 25. FTIR spektri PTMA-montmorionita zasićenih sa S-metolahlorom



Slika 26. FTIR spektri PTMA-montmorionita zasićenih sa S-metolahlorom u regionu od $1750\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$

3.3.5 FTIR analiza uzoraka Na-montmorionita i organskih montmorionita sa klomazonom

3.3.5.1 FTIR analiza Na-montmorionita sa klomazonom

Radi boljeg razumevanja samog mehanizma sorpcije poređeni su FTIR spektri čistog klomazona (slika 27) sa FTIR spektrima Na-montmorionita pre i posle sorpcije klomazona (slika 28).

Na FTIR spektru klomazona mogu se primetiti nekoliko regiona sa trakama. Kao i kod S-metolahlora, region od 3500-2500 cm^{-1} je region u kome se mogu pratiti valentne C-H vibracije. U koliko je atom ugljenika sp^2 hibridizovan, traka se nalazi malo iznad 3000 cm^{-1} , dok kod sp^3 hibridizovanih atoma ugljenika, ova traka zauzima položaj ispod 3000 cm^{-1} . Tako traka na 3067 cm^{-1} nastaje usled valentnih C-H vibracija na fenil prstenu, pri čemu je atom ugljenika sp^2 hibridizovan (Tabela 9). Traka na 2970 cm^{-1} nastaje kao rezultat asimetričnih CH_3 grupe, dok traka na 2932 cm^{-1} nastaje usled asimetričnih valentnih vibracija CH_2 grupe. Traka na 2873 cm^{-1} nastaje kao posledica valentnih simetričnih vibracija CH_3 grupe.

Tabela 9. Vibracije različitih funkcionalnih grupa čistog klomazona i klomazona sorbovanog na Na-montmorionit

Čist klomazon		Na-montmorionit sa klomazonom	
Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm^{-1})	Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm^{-1})
$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ aromatično	3067	$\nu(\text{O}-\text{H})$	3624
$\nu(\text{CH}_3)$	2970, 2873	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3435
$\nu(\text{CH}_2)$	2932	$\delta(\text{H}_2\text{O}),$	1637
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1705	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2), \nu(\text{C}=\text{C})$ arom.	1448
$\nu(\text{C}=\text{C})$ arom., $\delta(\text{CH}_2)$	1460, 1446	$\nu(\text{Si}-\text{O})$	1036
$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatično	1428	$\delta(\text{AlAlOH})$	912
$\delta(\text{CH}_3), \nu(\text{Csp}^2-\text{N})$	1365	$\delta(\text{AlMgOH})$	873
$\delta(\text{CH}_3), \nu(\text{Csp}^2-\text{N})$	1356	$\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Al})$	528

Region od 2000 cm^{-1} do 1000 cm^{-1} je pogodan za praćenje valentnih vibracija karbonilne grupe i fenil prstena, kao i deformacionih vibracija metil grupe (slika 27).

Najdominantnija traka u ovom regionu, na oko 1705 cm^{-1} , predstavlja valentne vibracije C=O grupe. Vibracije fenil prstena se nalaze u regionu od $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. To su trake na 1596 , 1575 , 1460 , 1446 i 1428 . Trake CH_2 deformacionih vibracija takođe ulaze u ovaj region. Absorpcione trake CH_2 deformacionih vibracija se nalaze oko $1470\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$.

Trake na 1365 i 1356 cm^{-1} na dijagramu čistog klomazona predstavljaju takođe jednu vrstu deformacionih vibracija C-H grupe. Ovde se mogu očekivati i vibracije $\text{Csp}^2\text{-N}$ grupe koje se obično nalaze iznad 1300 cm^{-1} .

Nakon sorpcije klomazona na Na-montmorionitu dolazi do pomeranja trake valentnih vibracija C=O grupe sa 1705 cm^{-1} na 1637 cm^{-1} i spajanja sa trakom koja predstavlja deformacione vibracije vode. Takođe, jasno se može uočiti pomeranje trake sa 1456 cm^{-1} koja kod Na-montmorionita predstavlja vibraciju karbonata prisutnih u uzorku, na 1448 cm^{-1} kod Na-montmorionita sa sorbovanim klomazonom. Ova traka takođe ima značajno veći intenzitet. Kod Na-montmorionita sa klomazonom, vibracije aromatičnog prstena doprinose ovom pomeranju trake i povećanju intenziteta.

3.3.5.2 FTIR analiza HDTMA-montmorionita sa klomazonom

Mehanizam sorpcije klomazona na HDTMA-montmorionitu može se pratiti poređenjem infracrvenih spektara čistog klomazona (slika 27) i klomazona sorbovanog na HDTMA-montmorionitu (slika 30). Poređeni su i FTIR spektri HDTMA-montmorionita sa zasićenjem 1 CEC pre i posle sorpcije klomazona (slika 31). Trake koje se pojavljuju usled vibracija funkcionalnih grupa HDTMA-montmorionita sa sorbovanim klomazonom prikazane u Tabeli 10.

Absorpciona traka C=O valentnih vibracija se pomera sa 1705 na oko 1640 cm^{-1} u uzorcima HDTMA-montmorionita sa 1000 mg/L klomazona, gde se preklapa sa trakom koja je posledica deformacionih vibracija vode.

Traka koja se kod HDTMA-montmorionita nalazi na $1448\text{--}1468\text{ cm}^{-1}$ ostaje nepromenjena. Trake koje kod čistog klomazona predstavljaju vibracije aromatičnog

prstena, poklapaju se sa deformacionim CH₂ vibracijama, tako da se ne mogu jasno pratiti na dijagramima.

Tabela 10. Vibracije različitih funkcionalnih grupa i talasni brojevi absorpcionih traka u FTIR spektru klomazona sorbovanog na HDTMA-montmorionitu

HDTMA-montmorionit sa klomazonom	
Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm ⁻¹)
v(O-H)	3627
v(H ₂ O)	3425
v _{as} (CH ₂)	2924-2927
v _s (CH ₂)	2852-2854
δ(H ₂ O), v(C=O)	1639-1641
δ _{as} (CH ₂), v(C=C) aromatično	1448-1468
v(Si-O)	1032-1037

Ostale trake koje postoje kod čistog klomazona suviše su kompleksne za određivanje usled preklapanja sa intenzivnim CH₂ trakama HDTMA⁺ katjona kao i sa Si-O vibracijama montmorionita.

3.3.5.3 FTIR analiza PTMA-montmorionita sa klomazonom

Mehanizam sorpcije klomazona na PTMA-montmorionitu može se pratiti poređenjem infracrvenih spektara čistog klomazona (slika 27) i klomazona sorbovanog na PTMA-montmorionitu (slika 32 i slika 33). Vibracije koje se javljaju kod čistog klomazona objašnjene su u Tabeli 9, dok su vibracije funkcionalnih grupa PTMA-montmorionita prikazane u Tabeli 11.

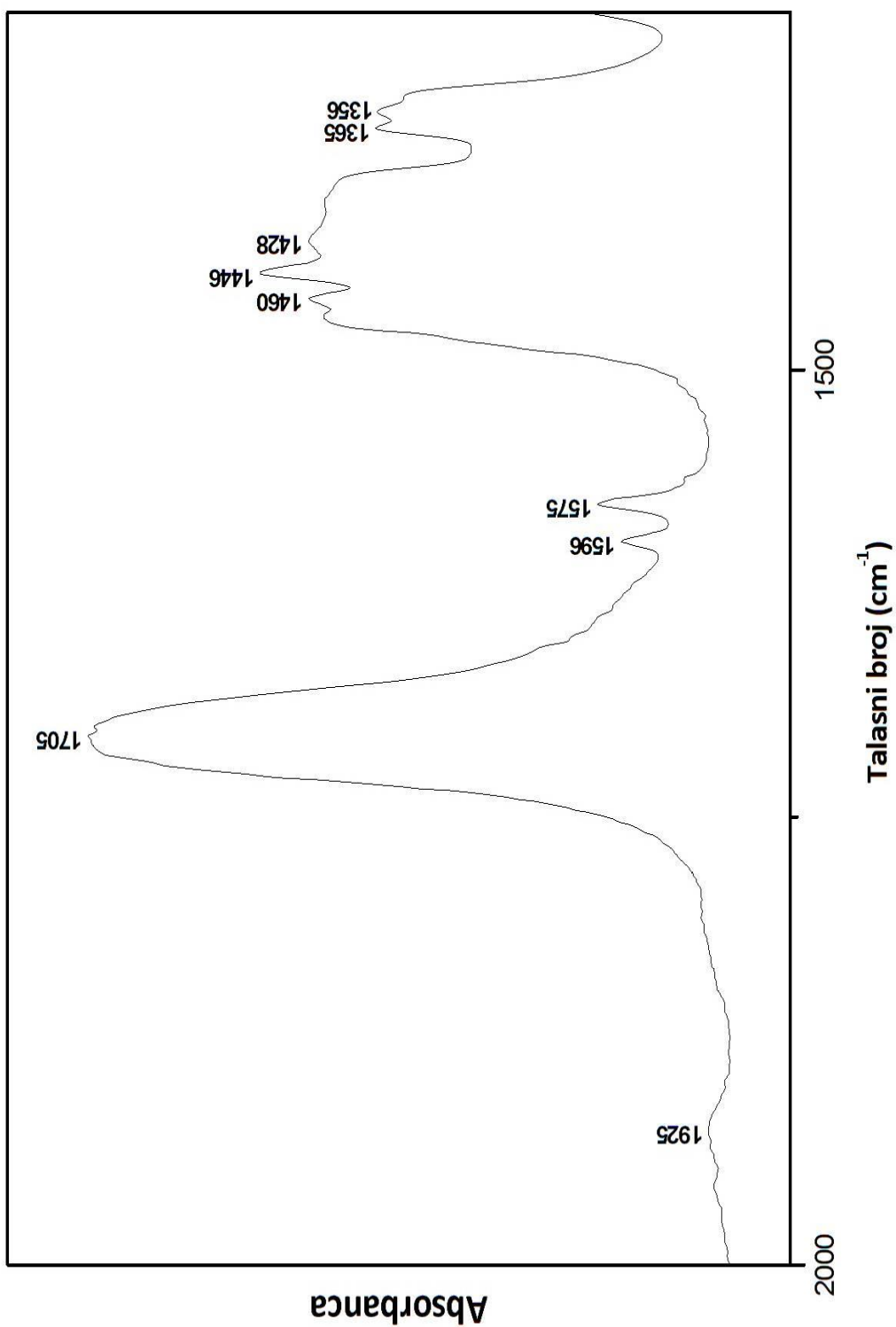
Glavne razlika između spektara čistog klomazona i klomazona sorbovanog na PTMA-montmorionitu predstavljaju: (1) pomeranja trake C=O vibracija klomazona na oko 1640 cm⁻¹ nakon sorpcije na PTMA-montmorionitu, (2) malo pomeranje traka C=C vibracija sa 1460 cm⁻¹ i 1446 cm⁻¹ na oko 1457 (3) nestanak traka sa 1249 i 1205 cm⁻¹ (C-N vibracije) nakon sorpcije na PTMA-montmorionitu.

Ukoliko se uporede FTIR dijagrami PTMA-montmorionita i PTMA-montmorionita sa sorbovanim klomazonom, jedine razlike se mogu videti kod trake na oko 1640 cm^{-1} i kod trake na oko 1030 cm^{-1} .

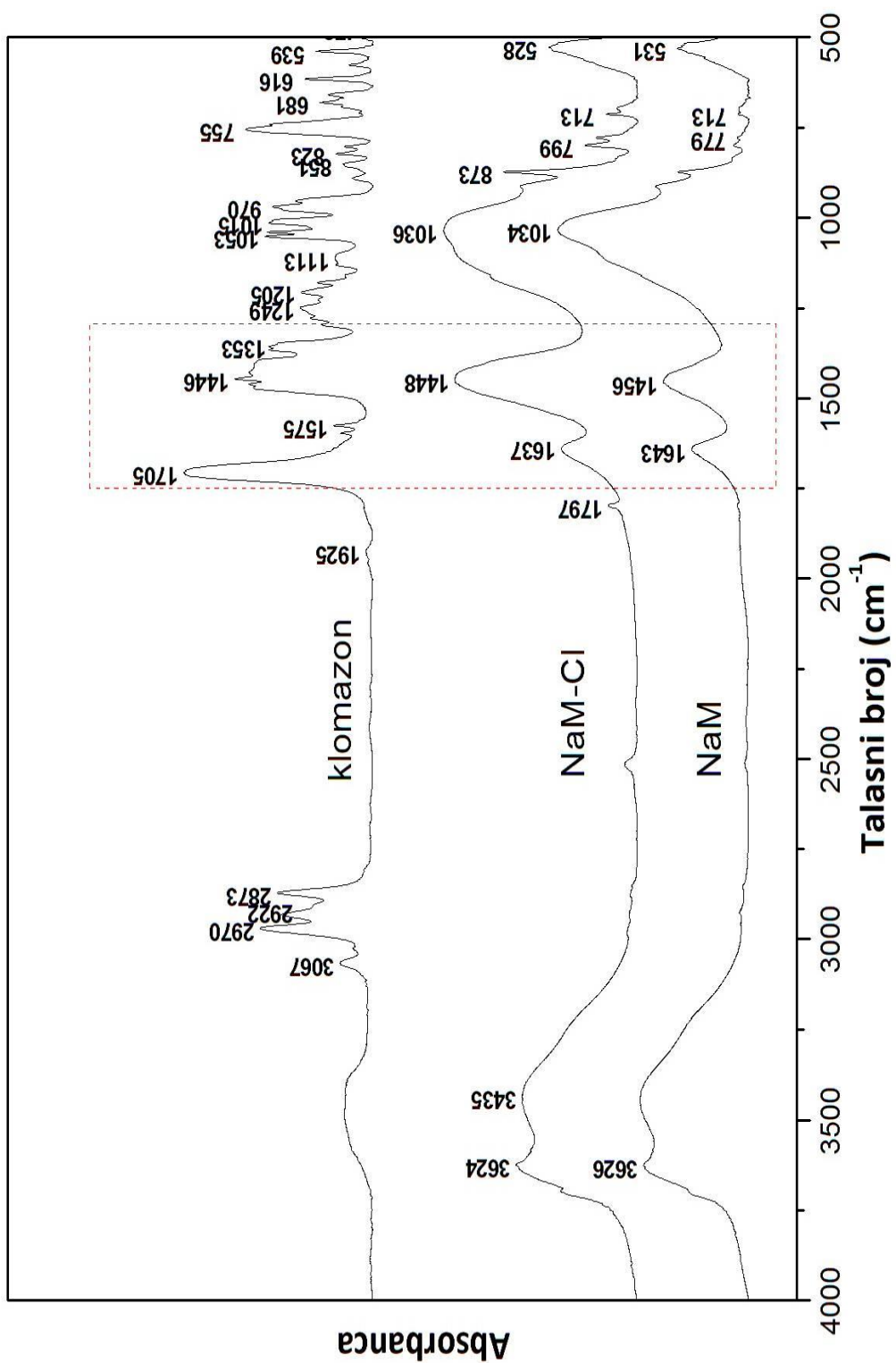
Traka na 1636 cm^{-1} se pomera na više talasne brojeve i povećava intenzitet. To je najverovatnije posledica pomeranja C=O trake čistog klomazona sa 1705 cm^{-1} na niže talasne brojeve i spajanje sa trakom koja je posledica deformacionih vibracija vode, usled interakcije klomazona sa PTMA-montmorionitom. Traka na oko 1030 cm^{-1} postaje znatno šira nakon sorpcije klomazona.

Tabela 11. Vibracije različitih funkcionalnih grupa i talasni brojevi absorpcionih traka u FTIR spektru klomazona sorbovanog na PTMA-montmorionitu

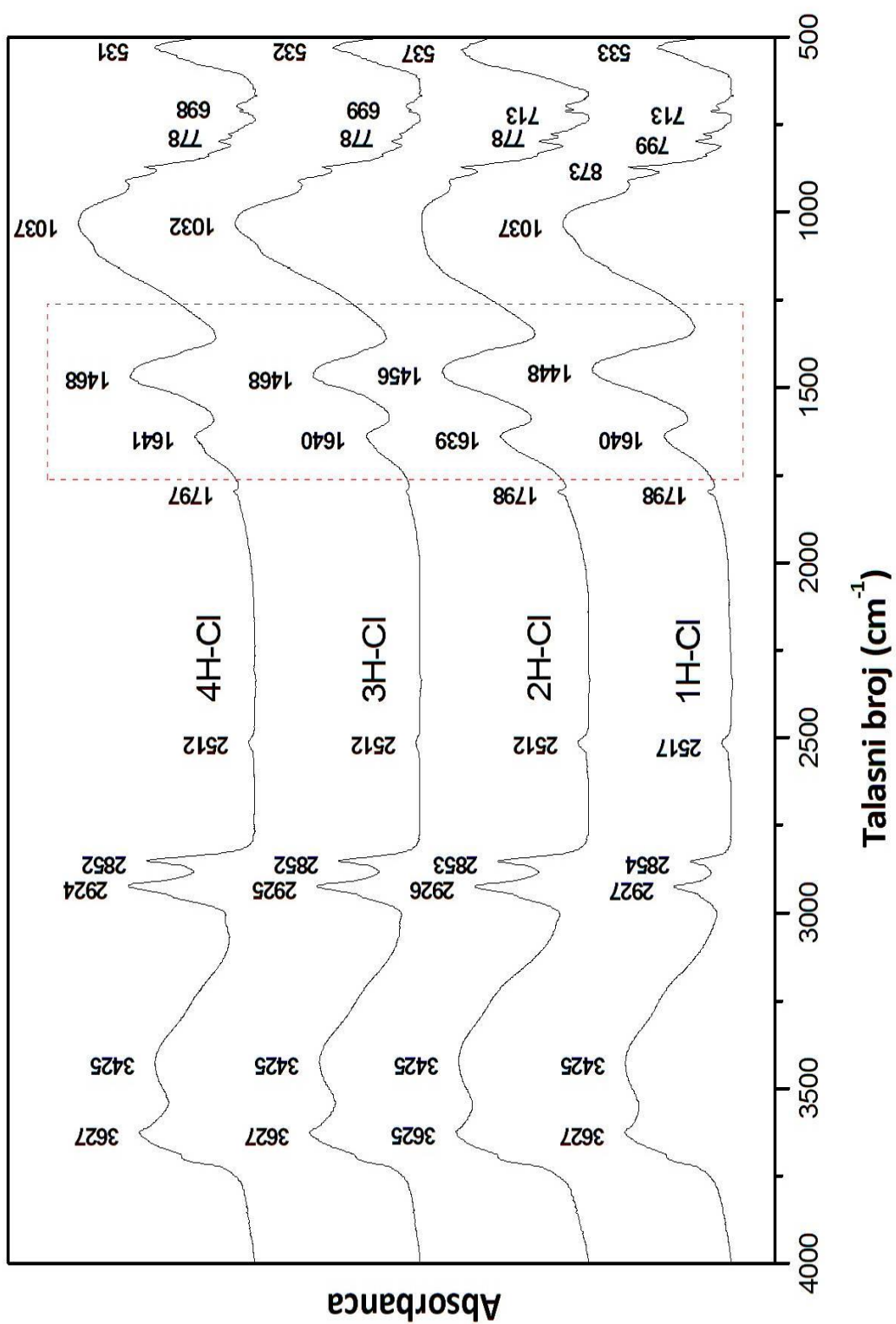
PTMA-montmorionit sa klomazonom	
Funkcionalna grupa	Talasni broj (cm^{-1})
v(O-H)	3626
v(H ₂ O)	3426-3427
δ (H ₂ O), v(C=O)	1640-1645
δ_{as} (CH ₂), v(C=C) aromatično	1456-1457
v(Si-O)	1031-1035



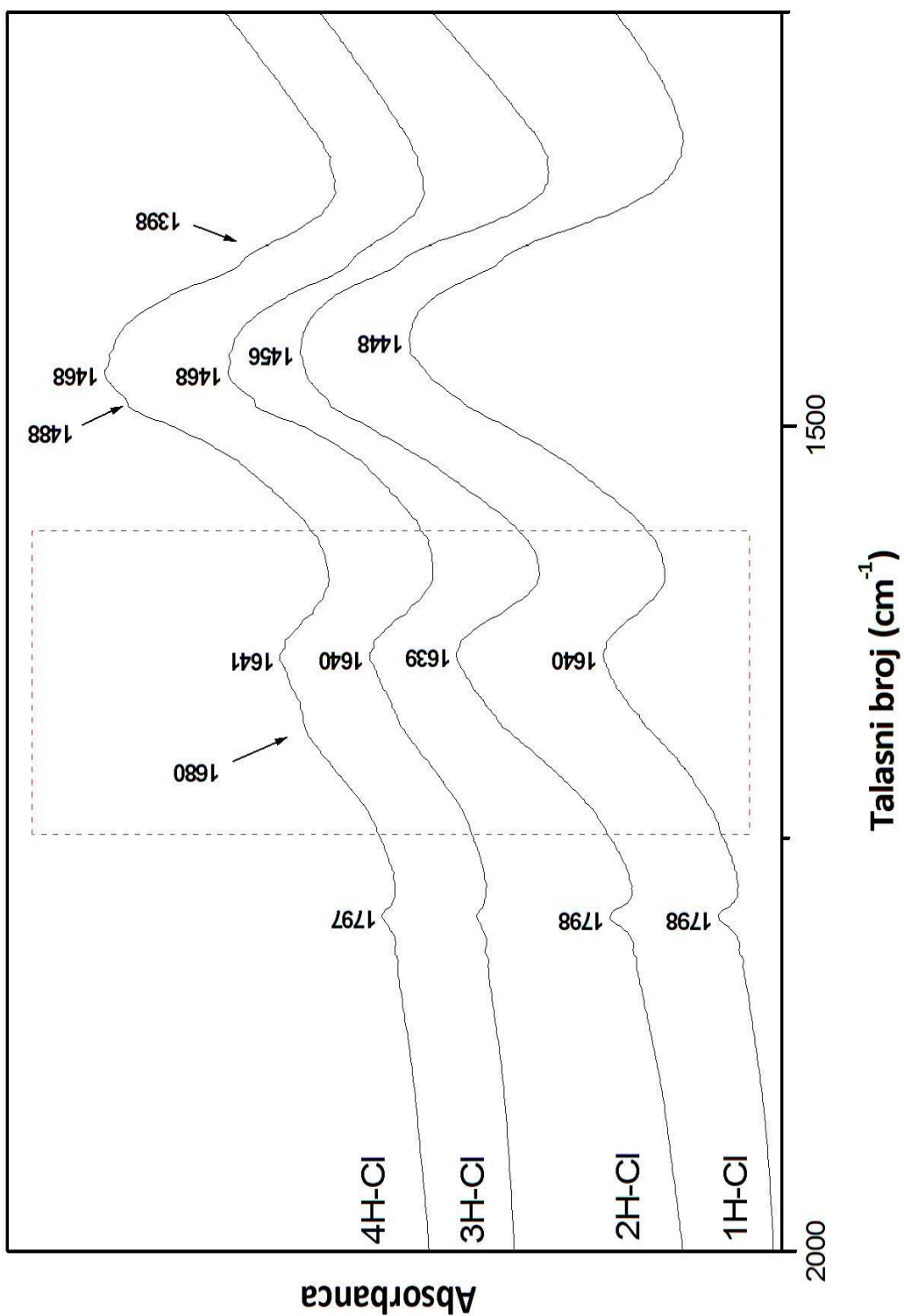
Slika 27. FTIR spektar čistog klomazona u regionu od 2000-1300 cm^{-1}



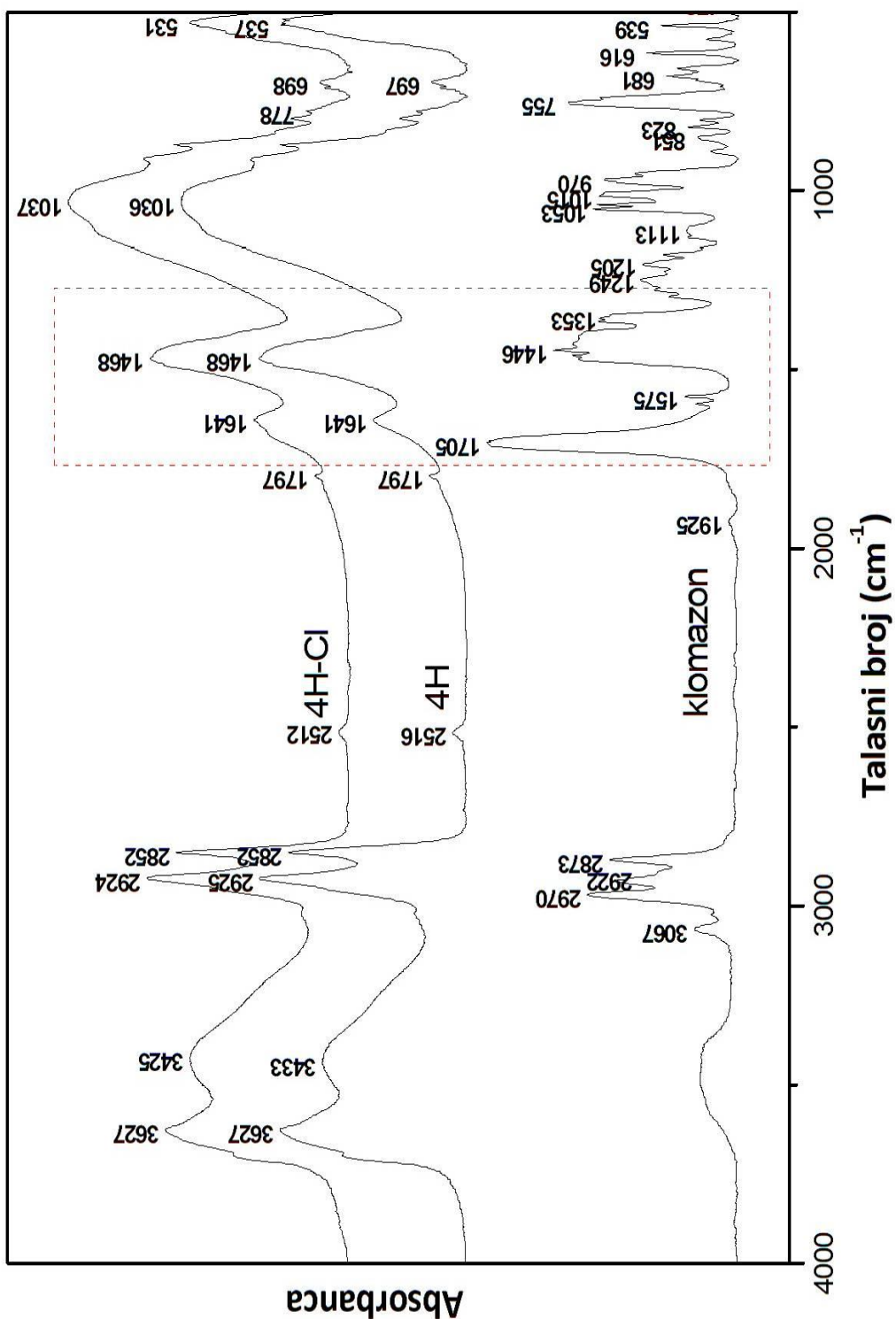
Slika 28. FTIR spektri čistog kolamzona, Na-montmorionita i Na-montmorionita sa klomazonom



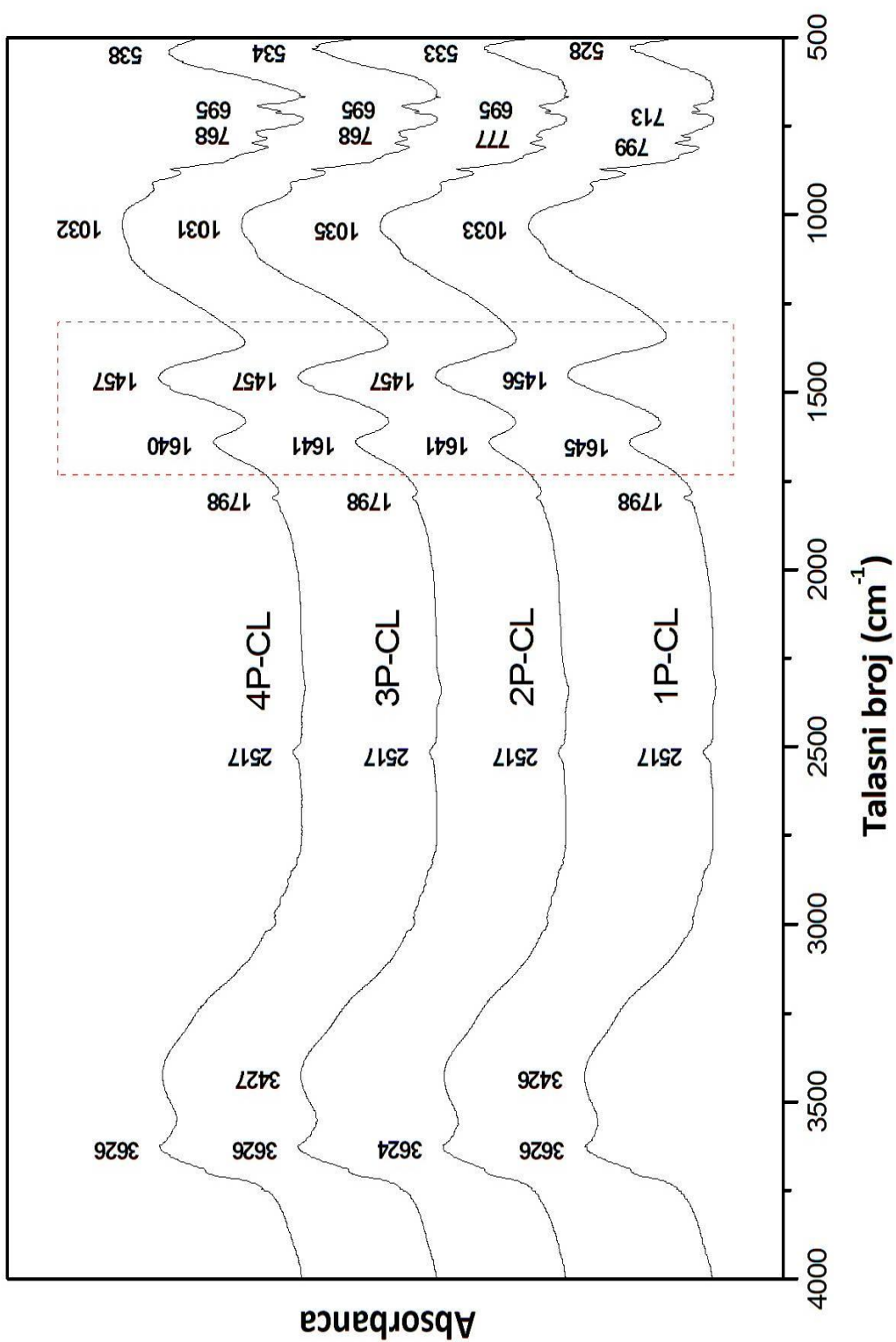
Slika 29. FTIR spektri HDTMA-montmorionita zasićenih sa klomazonom



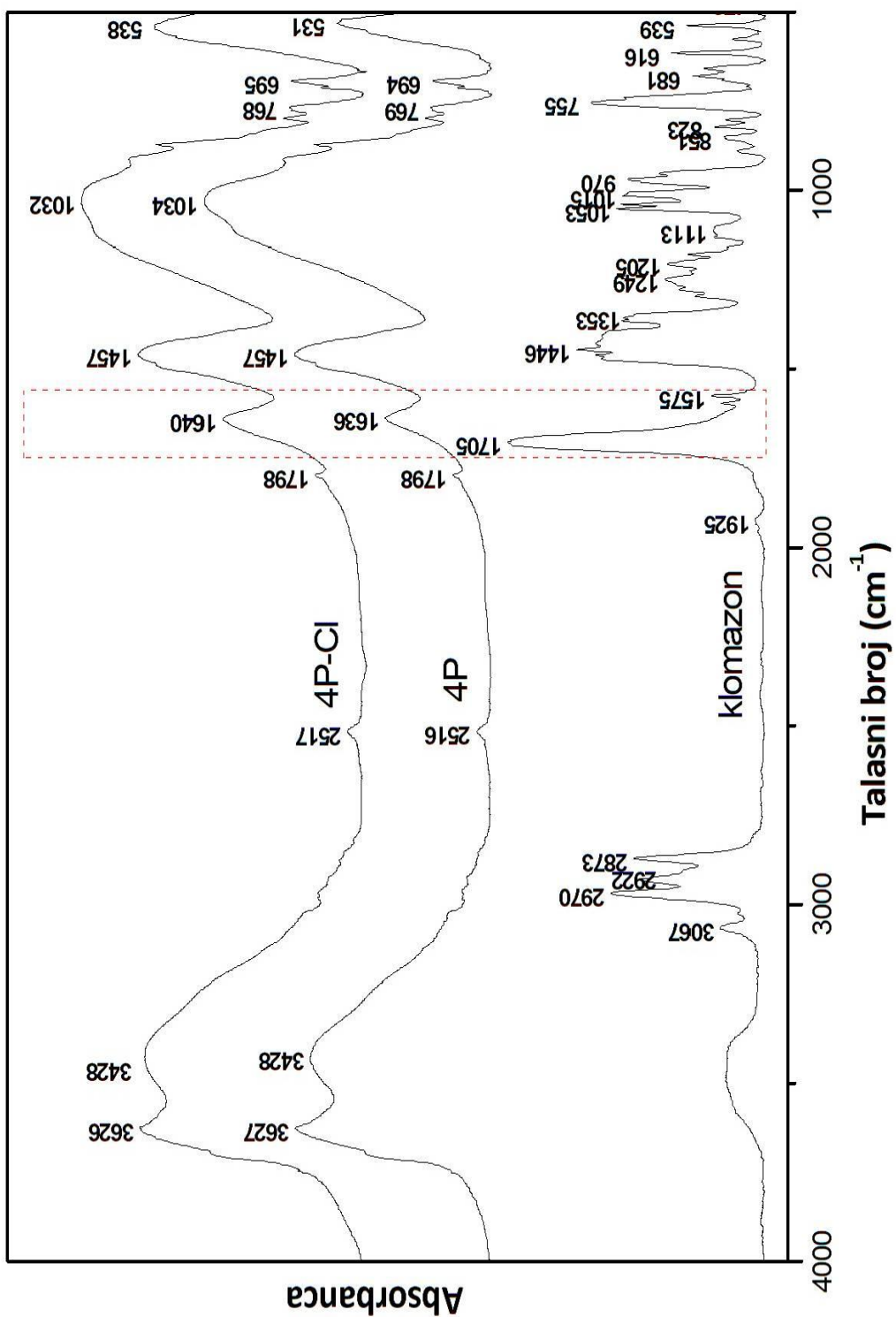
Slika 30. FTIR spektri HDTMA-montmorionita zasićenih sa klomazonom u regionu od 2000 do 1250 cm^{-1}



Slika 31. Poređenje FTIR dijagrama čistog klomazona (Cl), HDTMA-montmorionita sa zasićenjem od 1 CEC (4H) i klomazona sorbovanog na HDTMA-montmorionitu (4H-Cl)



Slika 32. FTIR spektri PTMA-montmorionita zasićenih sa kломazonom



Slika 33. Poređenje FTIR dijagrama čistog klomazona (Cl), PTMA-montmorionita sa zasićenjem od 1 CEC (4P) i klomazona sorbovanog na PTMA-montmorionitu (4P-Cl)

3.4 Rezultati termičih ispitivanja uzoraka

3.4.1 Rezultati DSC i DTA analiza Na-montmorionita i organskih montmorionita

Uzorci Na-montmorionita i montmorionita modifikovanih sa HDTMA i PTMA kompleksom analizirani su metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC).

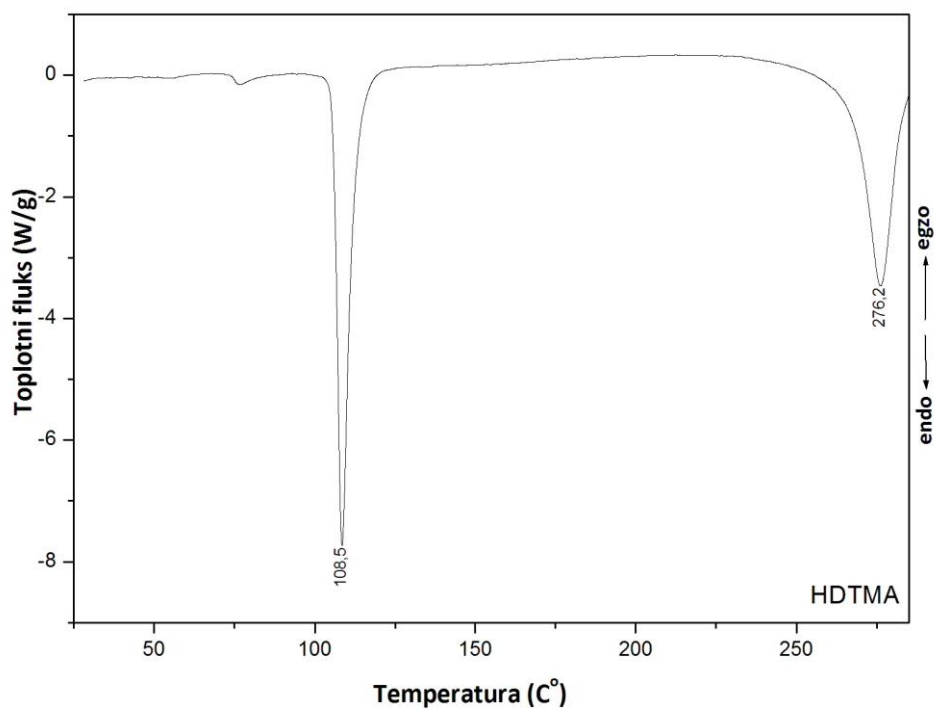
Čist HDTMA kompleks pokazuje dva endotermna pika čiji se maksimumi nalaze na temperaturama oko 109°C i 276°C (slika 34). Ova dva maksimuma predstavljaju razgradnju HDTMA kompleksa. Prvi maksimum predstavlja faznu transformaciju HDTMA kompleksa, dok drugi predstavlja dekompoziciju HDTMA kompleksa.

Sa druge strane, čist PTMA kompleks pokazuje jedan endotermni pik sa dva maksimuma na oko 228 i 242°C (slika 35).

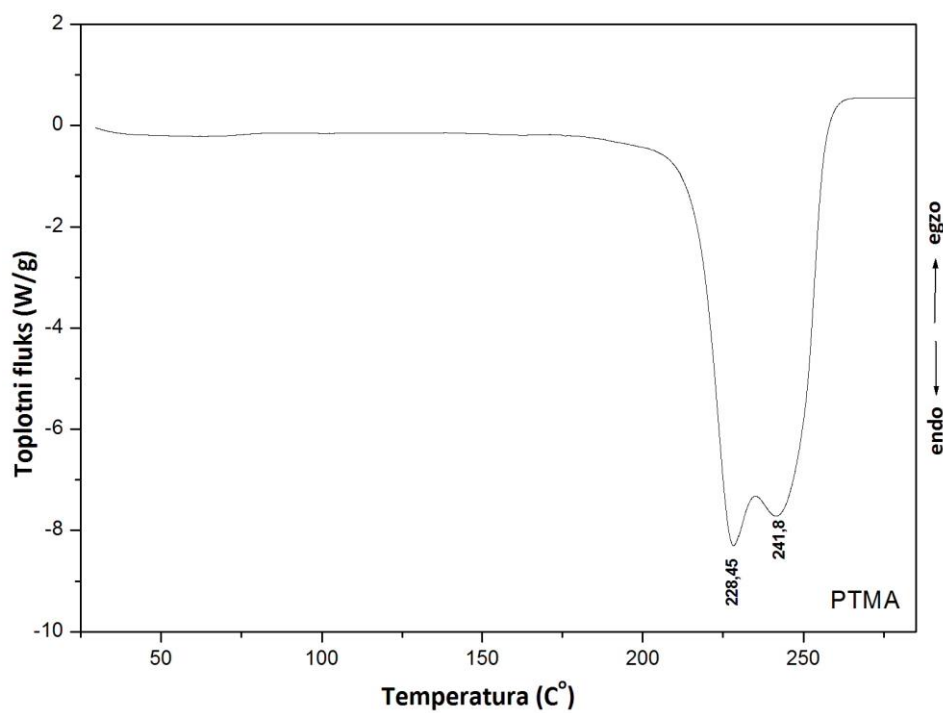
Uzorak čistog Na-montmorionita DSC analizom pokazuje širok pik sa maksimumom na oko 145°C. Ovaj proces predstavlja proces dehidracije površinske i međuslojne vode. Temperatura početka reakcije dehidracije je na 87°C a završetka je na 177°C.

Nakon modifikacije uzorka HDTMA kompleksom evidentno je smanjenje pika koji predstavlja dehidraciju vode (slika 36). Maksimumi se takođe pomeraju ka nižim temperaturama, odnosno sa temperature od oko 143°C kod čistog Na-montmorionita prvo na temperaturu od oko 116°C kod uzorka 1H, a zatim na temperaturu od oko 124°C kod uzorka 4H. Temperatura početka procesa dehidracije kod uzorka 1H je na temperaturi 73°C a kraj je na temperaturi 172°C. Kod uzorka 4H temperatura početka procesa dehidracije je na temperaturi 73°C a kraj je na temperaturi 176°C.

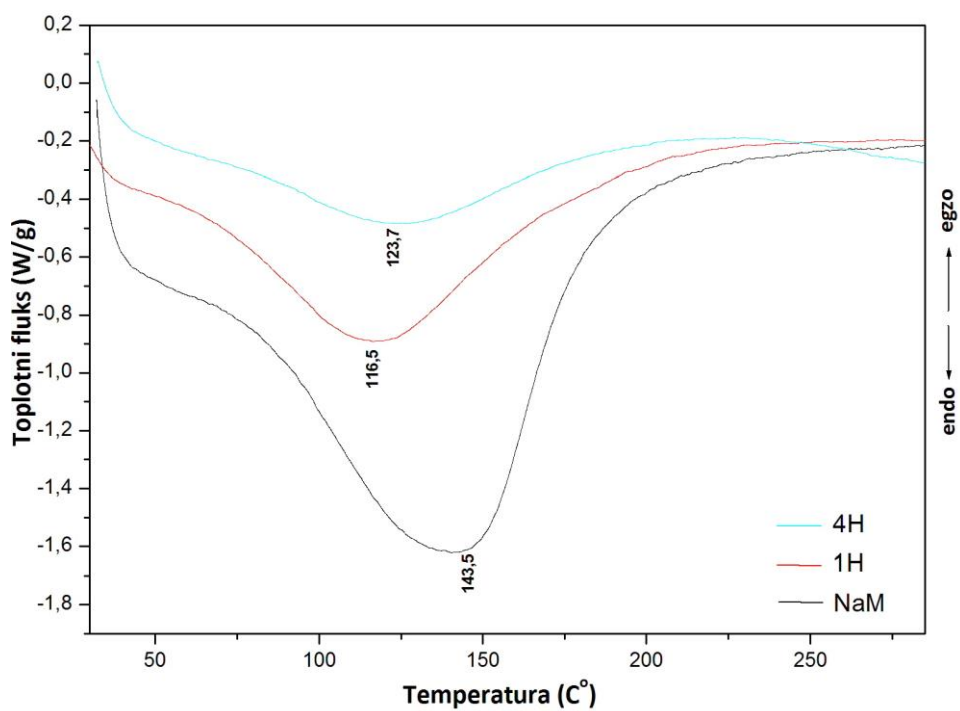
Nakon modifikacije uzorka PTMA kompleksom takođe dolazi do smanjenja pika koji predstavlja dehidraciju vode (slika 37). Maksimumi se takođe pomeraju ka nižim temperaturama, sa temperature od oko 143°C kod Na-montmorionita na temperaturu od oko 130°C kod uzorka 1P i 4P. Temperatura početka procesa dehidracije kod uzorka 1P je na temperaturi 84°C a kraj je na temperaturi 178°C, dok je kod uzorka 4P temperatura početka procesa dehidracije je na temperaturi 90°C a kraj na temperaturi 185°C.



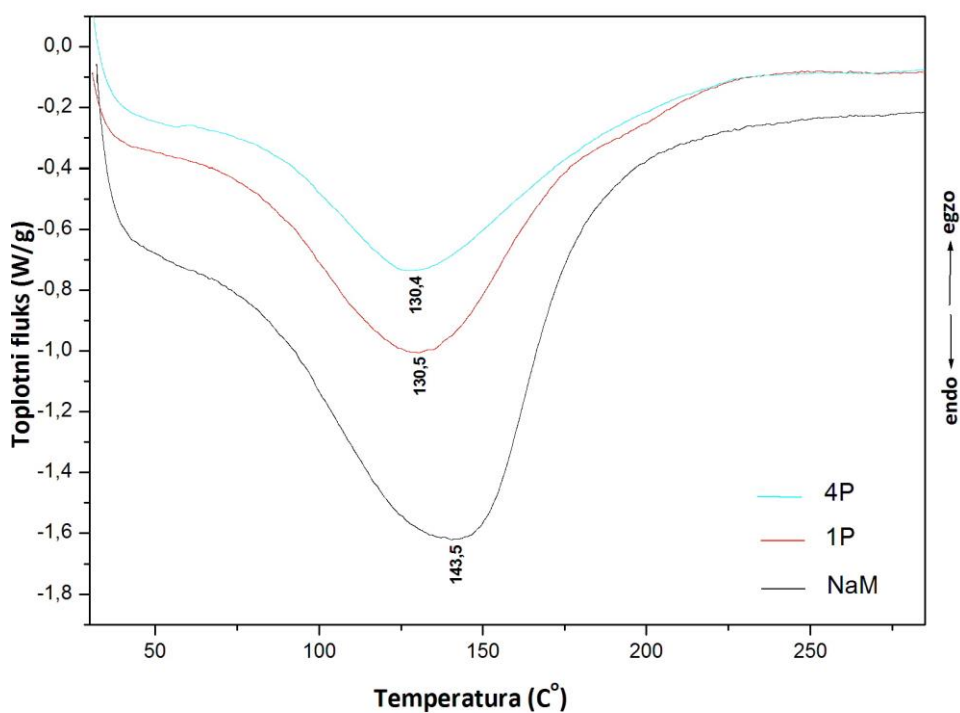
Slika 34. DSC dijagrami čistog HDTMA



Slika 35. DSC dijagrami čistog PTMA



Slika 36. DSC dijagrami Na-montmorionita i montmorionita modifikovanih sa HDTMA pri zasićenjima 0,25 i 1 CEC



Slika 37. DSC dijagrami Na-montmorionita i montmorionita modifikovanih sa PTMA pri zasićenjima 0,25 i 1 CEC

Na DTA dijagramima ispitivanih uzoraka Na-montmorionita mogu se zapaziti odgovarajuće endotermne i egzotermne reakcije (slika 38). Uzorak Na-montmorionita pokazuje tipičnu DTA krivu karakterističnu za minerale grupe smektita. Prvi endotermni pik na 145°C je karakterističan za desorpciju fizički vezane vode i dehidrataciju međuslojnih katjona. Drugi endotermni pik na 522°C je vezan za proces dehidroksilacije i raspadanje strukture montmorionita (Nasser et al., 1997; He et al., 2005; Chen et al., 2008; Li and Jiang, 2009; Tomić et al., 2016; Abbas et al., 2016). Dehidroksilacija počinje na oko 400°C i završava se do 900°C. Najuočljiviji pik u tom intervalu nalazi se na 522°C. Nakon 650°C javljaju se još dva manja endotermna pika. Oni se pripisuju završnoj fazi dehidroksilacije i razgradnji karbonata u uzorku koji su prisutni u maloj količini.

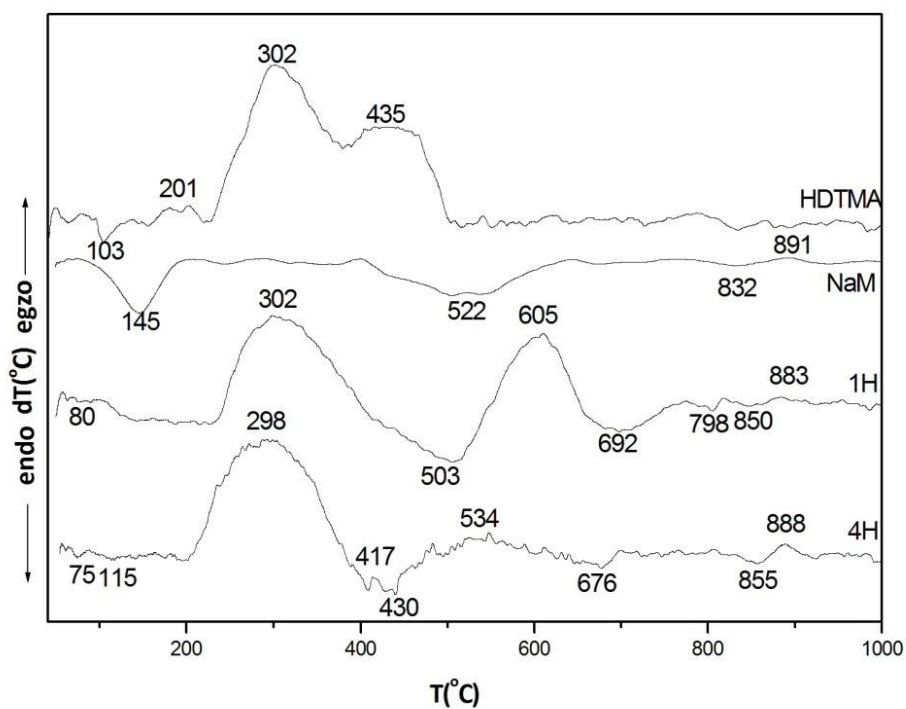
Čist HDTMA pokazuje nekoliko egzotermnih maksimuma prilikom zagrevanja u vazduhu. Endotermna reakcija na 103°C predstavlja faznu transformaciju HDTMA kompleksa. Prvi mali egzotermni maksimum se može primetiti na temperaturi od oko 200°C. Drugi, najveći pik se zapaža na oko 300°C i praćen je trećim pikom koji se nalazi na 435°C (slika 38).

Na DTA dijagramu HDTMA-montmorionita mogu se videti takođe dva karakteristična egzotermna maksimuma. Kod uzorka 1H ova dva maksimuma se javljaju na temperaturama 302°C i 605°C, a kod uzorka 4H ova dva maksimuma se nalaze na 298°C i 534°C.

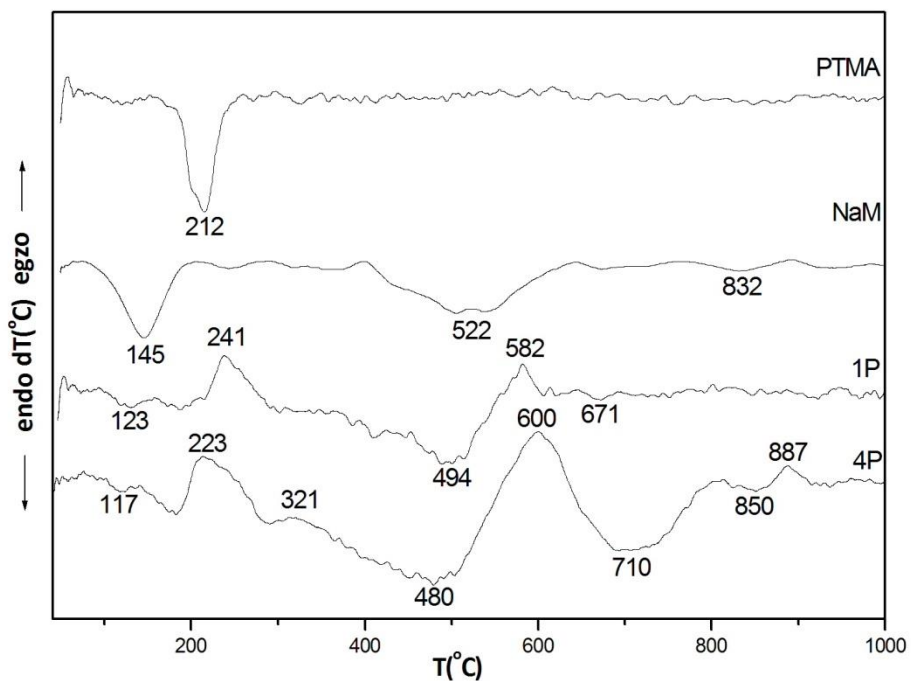
Čist PTMA prilikom zagrevanja do 1000°C pokazuje jednu endotermnu reakciju na 212°C (slika 39). Ova reakcija je posledica sublimacije molekula PTMA.

Nakon zasićenja Na-montmorionita PTMA kompleksom, dolazi do pomeranja ovog maksimuma na nešto više temperature. Pri zasićenju od 0,25 CEC dolazi do pomeranja maksimuma na 241°C a pri zasićenju od 1 CEC na 223°C. Pri zasićenju od 1 CEC PTMA kompleksom, došlo je i do stvaranja novog pika na 321°C. Ovaj pik je posledica dekompozicije (oksidacije) PTMA kompleksa u međuslojnom prostoru (Yariv et al., 2012).

Ponašanje supstance da u čistom stanju pokazuje endotermnu reakciju dok vezana za montmorionit pokazuje egzotermnu već je ranije ustanovljena (Ishii et al., 2006).



Slika 38. DTA dijagrami čistog HDTMA, Na-montmorionita i HDTMA-montmorionita sa zasićenjima 1 i 0,25 CEC



Slika 39. DTA dijagrami čistog PTMA, Na-montmorionita i PTMA-montmorionita sa zasićenjima 1 i 0,25 CEC

Takođe, endotermni pik koji se kod čistog Na-montmorionit analazi na 522°C sa povećanjem zasićenja organskim katjonom se pomera na niže temperature, prvo na 494°C kod uzorka 1P, a onda na 480°C kod uzorka 4P.

Treći egzotermni pik se javlja na nešto višim temperaturama, oko 600°C. On predstavlja poslednju fazu oksidacije organske komponente. Već je ustanovljeno da se oksidacija drvenog uglja stabilnog na visokim temperaturama (HTSC) kod montmorionita modifikovanim sa TEA i BTMA preklapa se sa procesom dehidroksilacije montmorionita (Yariv et al., 2012).

3.4.2 Rezultati TG/DTG analize uzoraka

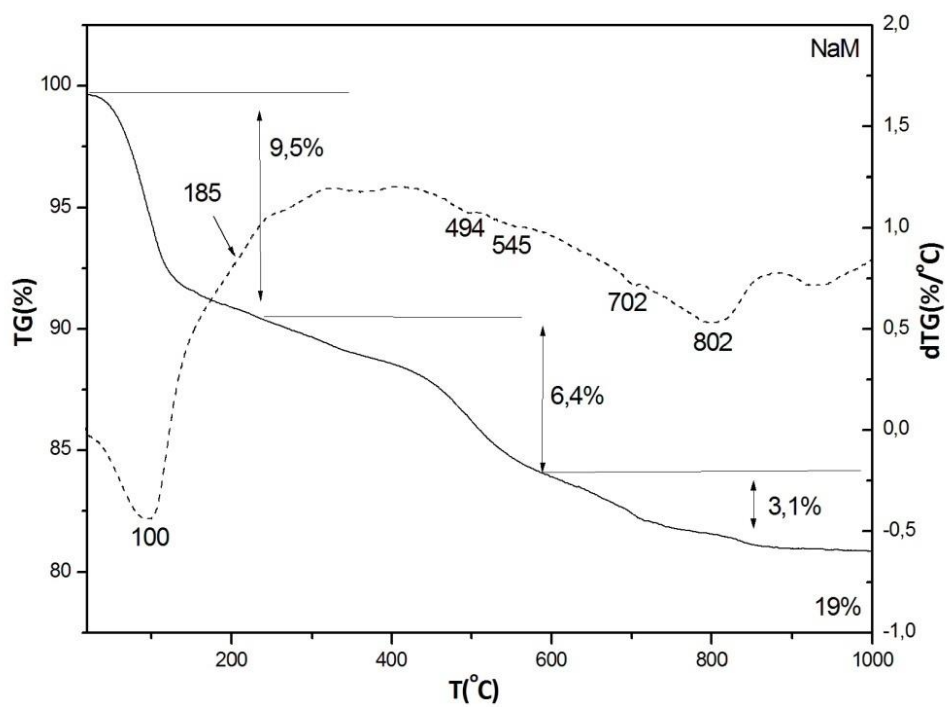
3.4.2.1 TG/DTG analiza Na-montmorionita i Na-montmorionita sa sorbovanim herbicidima

Rezultati TG analize Na-montmorionita pokazuju tri koraka gubitka mase (slika 40). Prvi korak od 9,5% zabeležen je u intervalu od 20 do 240°C i sastoji se od DTG maksimuma na 100°C i ramena na 185°C.

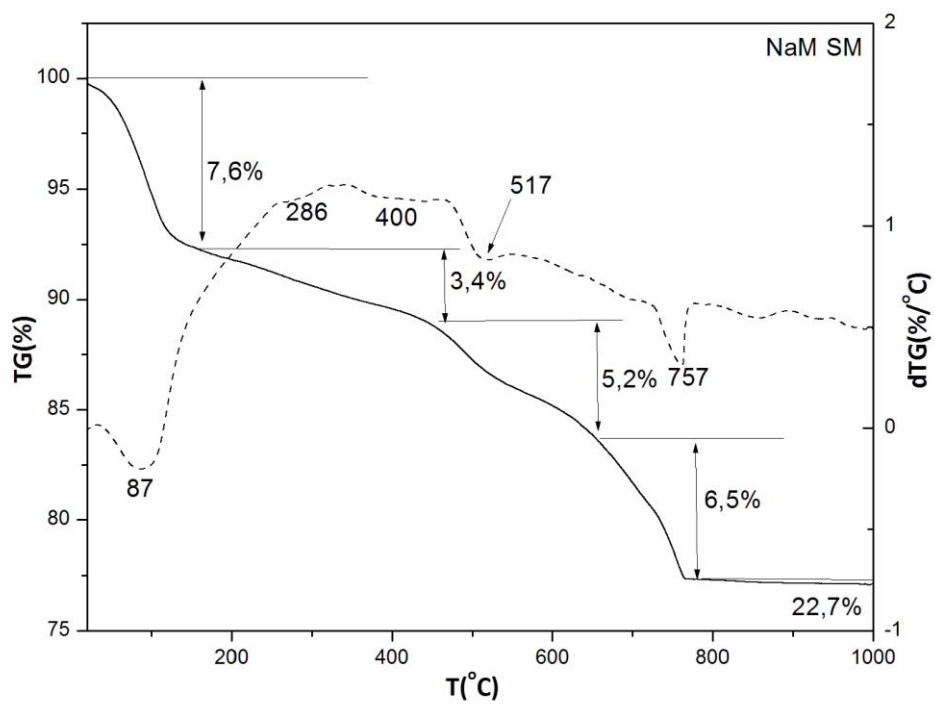
Drugi korak gubitka mase od 6,4% zabeležen je u intervalu od 250 do 600°C sa dva mala maksimuma na 494 i 545°C. Ovi maksimumi predstavljaju gubitak OH grupa na ivicama slojeva (Zhou et al., 2007a).

Treći gubitak mase od 3,1% u intervalu od 545 do 900°C predstavlja gubitak OH grupa iz oktaedarskog lista i raspadanje strukture montmorionita. Upotrebom TG analize izmeren je ukupan gubitak mase neorganskog montmorionita od 19% u intervalu od 20 do 1000°C.

Kod Na-montmorionita sa sorbovanim S-metolahlorom mogu se videti četiri gubitka mase (slika 41). Prvi gubitak mase od 7,6%, javlja se u temperaturnom intervalu do 150°C sa DTG maksimumom na 87°C vezan je za dehidrataciju adsorbovane vode. U intervalu od 150°C do 450°C postoji gubitak mase od 3,4% koji predstavlja razgradnju molekula S-metolahlora.



Slika 40. TG i DTG krive Na-montmorionita

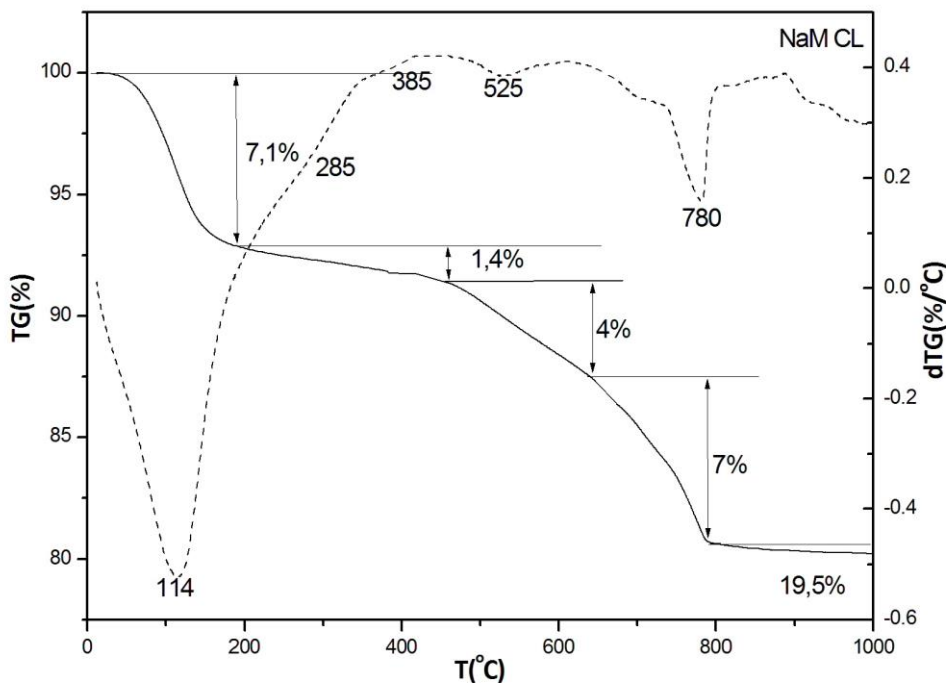


Slika 41. TG i DTG krive Na-montmorionita sa S-metolahlrom

U temperaturnom intervalu od 450 do 650°C postoji gubitak mase od 5,2% i predstavlja gubitak OH grupa na ivicama slojeva (Zhou et al., 2007b). Proces dehidoksilacije se završava gubitkom mase od 6,5% na temperaturama do 780°C.

Poređenjem rezultata Na-montmorionita sa i bez sorbovanog S-metolahlora, može se primetiti da sorpcijom S-metolahlora dolazi do smanjenja DTG maksimuma na 100°C i pomeranja na niže temperature, kao i smanjenja ramena na 185°C i povećanja maksimuma na 286 i 400°C. To je posledica zamene određene količine molekula vode sa molekulima S-metolahlora, kako na površini tako i u međuslojnom prostoru Na-montmorionita (Nasser et al., 1997). Tačka ključanja S-metolahlora pri atmosferskom pritisku iznosi 334°C (Tomlin, 2000), tj. 100°C pri 0.001 mm Hg (Worthing, 1983). Osim toga, sorpcijom S-metolahlora dolazi do pomeranja temperature dehidroksilacije na niže temperature što se može videti pomeranjem DTG maksimuma sa 802°C na 757°C nakon sorpcije molekula S-metolahlora.

Kod Na-montmorionita sa sorbovanim klomazonom TG/DTG analizom je izmeren gubitak mase usled dehidracije od 7,1% sa maksimumom na 114°C (slika 42).



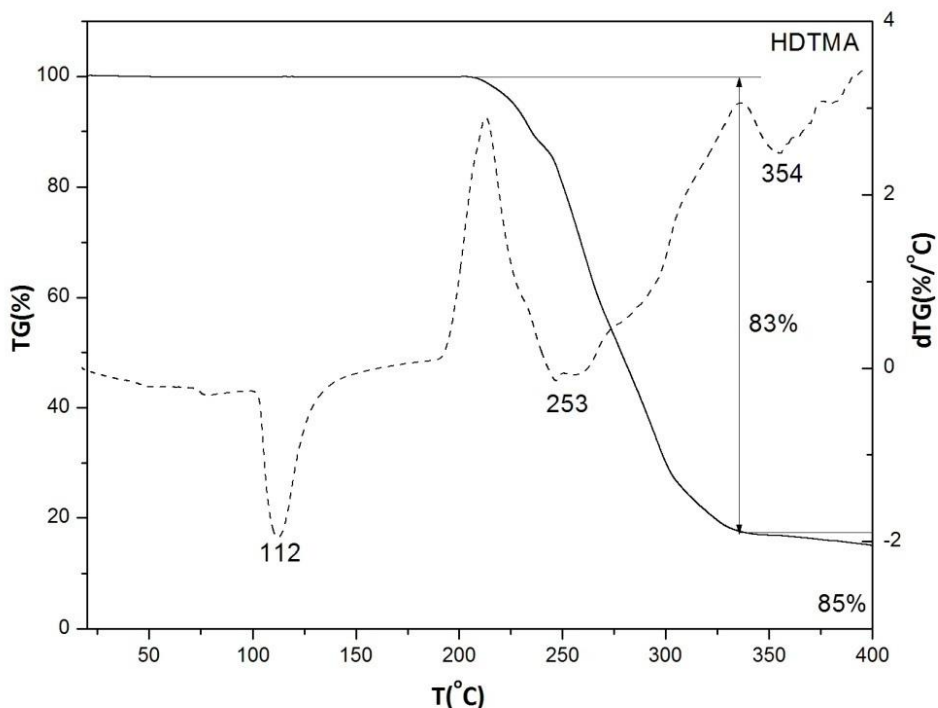
Slika 42. TG i DTG krive Na-montmorionita sa klomazonom

Ovaj maksimum je pomeren na malo višu temperaturu u odnosu na Na-montmorionit. Mali gubitak mase od 1,4% koji je nastao zagrevanjem u intervalu od 200°C do 450°C predstavlja razgradnju molekula klomazona.

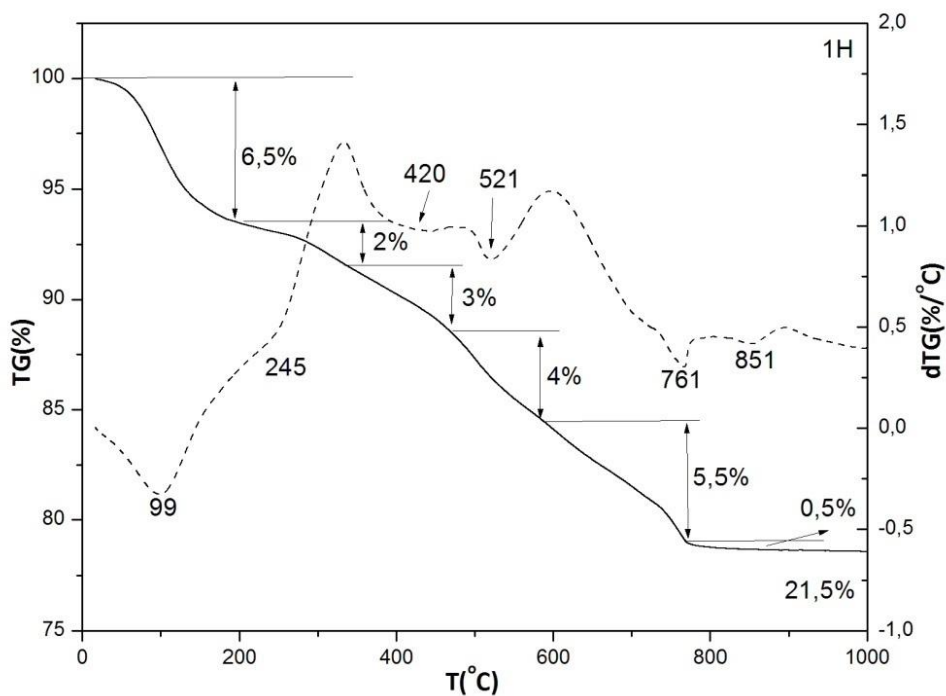
Nakon 450°C počinje dehidroksilacija, prvo na ivicama sloja (4%), a potom i u samom sloju (7%).

3.4.2.2 TG/DTG analiza HDTMA-montmorionta i HDTMA-montmorionita sa sorbovanim herbicidima

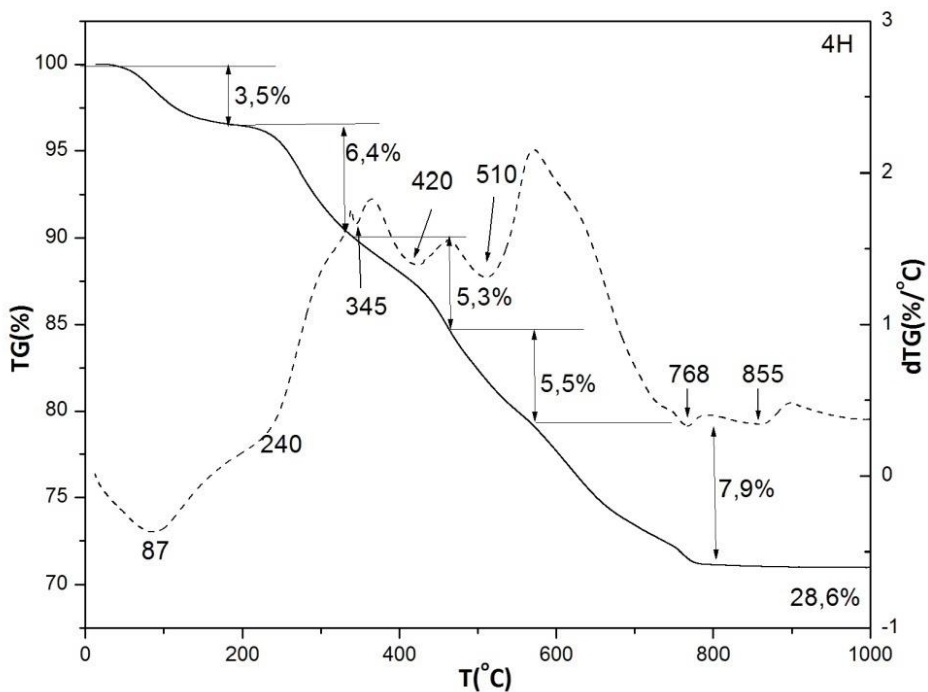
Termogravimetrijska analiza čistog HDTMA pokazuje prvi DTG maksimum na 112°C, koji nije praćen gubitkom mase na TG krivoj (slika 43). Ovaj maksimum predstavlja faznu transformaciju HDTMA kompleksa (He et al., 2005). Dekompozicija HDTMA počinje na oko 200°C i najveći deo se završava do oko 340°C sa maksimumom na 253°C. Ovaj maksimum je praćen gubitkom mase od 83%. Nakon toga javlja se manji maksimum na 354°C.



Slika 43. TG i DTG krive čistog HDTMA kompleksa



Slika 44. TG i DTG krive montmorionita modifikovanog sa HDTMA pri zasićenju 0,25 CEC



Slika 45. TG i DTG krive montmorionita modifikovanog sa HDTMA pri zasićenju 1 CEC

Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da organski modifikovni HDTMA-montmorioniti sa zasićenjem 0,25 CEC i 1 CEC pokazuju pet koraka gubitka mase (slika 44 i slika 45).

Prvi korak, na temperaturama od 20 do 200°C, pokazuje gubitke mase od 6,5% kod uzorka 1H odnosno 3,5% kod uzorka 4H. U ovom temperaturnom intervalu dolazi do dehidracije slobodne i međuslojne vode (He et al., 2005; Chen et al., 2008; Li and Jiang, 2009; Lapidés et al., 2011). Gubitak mase usled dehidracije kod Na-montmorionita iznosi 9,5%. Dobijeni rezultati potvrđuju prethodna ispitivanja, prema kojima se količina međuslojne vode smanjuje sa povećanjem zasićenja organskim katjonima (Ovadyahu et al., 2007).

Drugi korak gubitka mase zapaža se između 200 i 340°C i iznosi 2% odnosno 6,4% kod uzoraka 1H i 4H redom. Ovaj korak gubitka mase se na DTG dijagramu vidi kao rame na oko 240°C. U ovom temperaturnom intervalu dolazi do završne faze dehidracije zaostale vode vezane za izmenljive katjone, a u nastavku, nakon 200°C počinje razgradnja organskog kompleksa.

Treći gubitak mase se javlja u temperaturnom intervalu od 340 do 470°C i iznosi 3% kod uzorka 1H odnosno 5,3% kod uzoraka 4H. Ovaj gubitak mase predstavlja oksidaciju drvenog uglja stabilnog na niskim temperaturama (LTSC) pri čemu se stvara drveni ugalj stabilan na višim temperaturama (HTSC) (Lapidés et al., 2011). Povećanjem sadržaja organskog kompleksa dolazi do pojave novog DTG maksimuma na 345°C.

Četvrti gubitak mase od 4% sa DTG maksimumom na 521° kod uzorka 1H, odnosno 5,5% sa DTG maksimumom na 510°C na kod uzorka 4H se odvija u temperaturnom intervalu od 470 do 575°C. Ovaj gubitak mase predstavlja gubitak OH grupa na krajevima slojeva. Kao što je već dokazano, organski modifikovan montmorionit počinje sa dehidroksilacijom na nižim temperaturama od neorganskog montmorionita (Yariv, 2003; Zhou et al., 2007b; Ovadyahu et al., 2007). Neki autori smatraju da u ovom temperaturnom intervalu dolazi do poslednje faze oksidacije organskog kompleksa (Abbas et al., 2016).

Peti gubitak mase od 5,5% uzorka 1H i 7,9% kod uzorka 4H se može videti u intervalu od 575 do 900 °C sa maksimumima na 761°C i 851°C kod uzorka 1H i 768°C i 855°C kod uzorka 4H. Prvi maksimum predstavlja eliminaciju strukturnih OH grupa, a

drugi reakciju oksidacije zaostalog organskog ugljenika u međuslojnom prostoru (Xie et al., 2001).

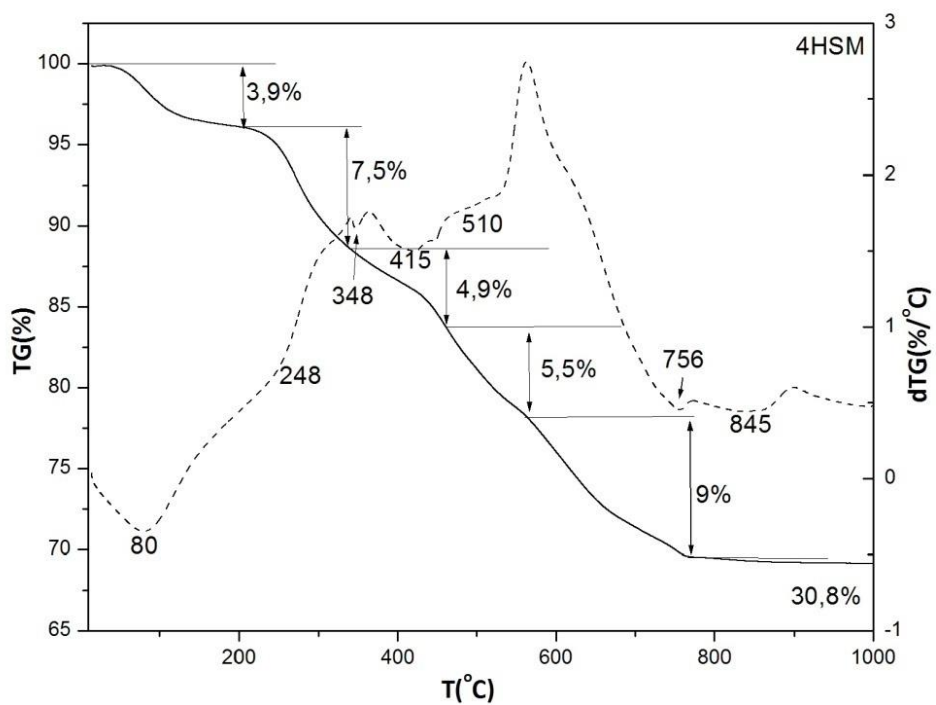
Termogravimetrijska analiza HDTMA-montmorionita sa sorbovanim S-metolahlorom pokazuje nekoliko koraka gubitka mase koji se mogu jasno videti kao DTG maksimumi na 80, 248, 348, 410, 510, 756 i 845°C (slika 46).

Gubitak mase pri procesu dehidratacije iznosi 3,9% što je gotovo isto kao kod HDTMA-montmorionita bez herbicida. Takođe, u intervalu od 200 do 500°C veoma se slični rezultati dobijaju kao kod HDTMA-montmorionita bez herbicida.

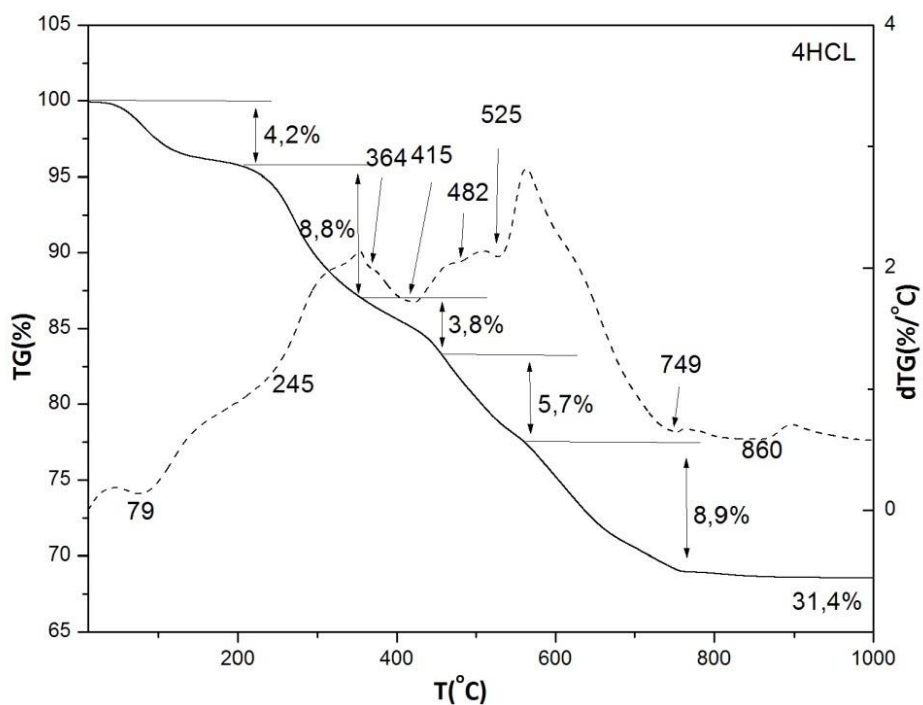
Kao što je već pomenuto, tačka ključanje S-metolahlora pri atmosferskom pritisku iznosi 334°C (Tomlin, 2000), odnosno 100°C pri 0.001 mm Hg (Worthing, 1983). Ukupan gubitak mase od 12,4% u intervalu od 200 do 465°C kod HDTMA-montmorionita sa S-metolahlorom je veći nego kod HDTMA-montmorionita bez S-metolahlora (11,7%). To je posledica dekompozicije herbicida zajedno sa raspadanjem HDTMA kompleksa u tom temperaturnom intervalu. Temperaturni interval razgradnje organske materije obuhvata temperature od 200 do 500°C sa DTG maksimumima koji odgovaraju ovim gubicima na 248, 348 i 420°C. U intervalu od 465°C do 800°C, postoji gubitak mase od 9% što je vezano za proces dehidroksilacije.

Termogravimetrijska analiza HDTMA-montmorionita sa sorbovanim klomazonom pokazuje nekoliko koraka gubitka mase koji se mogu jasno videti kao DTG maksimumi na 79, 245, 364, 415, 482, 525, 749 i 860°C (slika 47). Gubitak mase pri prvom koraku u intervalu od 20 do 200°C je 4,2% što je veoma blisko vrednosti koja je dobijena sa uzorkom HDTMA-montmorionita sa sorbovanim S-metolahlorom.

U temperaturnim intervalima od 200 do 350°C i od 350 do 460°C se mogu videti promene u odnosu na uzorak HDTMA-montmorionita bez herbicida. Gubitak mase u intervalu 200 do 350°C je 8,8% kod HDTMA-montmorionita sa klomazonom, dok je kod uzorka HDTMA-montmorionita bez klomazona gubitak mase u tom intervalu 6,4%. Takođe, ukupan gubitak mase kod HDTMA-montmorionita sa klomazonom je 31,4% što je više u odnosu na 28,6% kod HDTMA-montmorionita bez klomazona.



Slika 46. TG i DTG krive montmorionita modifikovanog sa HDTMA pri zasićenju 1 CEC i sorbovanim S-metolahlorom



Slika 47. TG i DTG krive montmorionita modifikovanog sa HDTMA pri zasićenju 1 CEC i sorbovanim klomazonom

3.4.2.3 TG/DTG analiza PTMA-montmorionta i PTMA-montmorionita sa sorbovanim herbicidima

Termogravimetrijska analiza čistog PTMA kompleksa pokazuje jedan gubitak mase u intervalu od 160 do 255°C (slika 48). Ovaj gubitak mase sa DTG maksimumom na 231°C predstavlja dekompoziciju organskog kompleksa. Nakon 255°C ceo organski kompleks je uklonjen iz sistema. Kao što je već objašnjeno, DTA kriva čistog PTMA kompleksa takođe pokazuje samo jedan endotermni maksimum koji se nalazi na 212°C.

Ukoliko se uporede DTG dijagrami PTMA-montmorionita sa zasićenjem od 0,25 CEC (uzorak 1P) (slika 49) i 1 CEC (uzorak 4P) (slika 50) može se primetiti da je najveća razlika u intervalu 200-450°C.

Kod uzorka 1P javlja se jedan širok maksimum na 367°C. Povećanjem sadržaja PTMA na 1 CEC dolazi do razdvajanja dva maksimuma na temperaturama 300 i 343°C. Pošto je temperatura razgradnje čistog PTMA u intervalu od 160 do 255°C sa maksimumom na 231°C, može se zaključiti da na temperaturi od 367°C dolazi do razgradnje PTMA kompleksa vezanog jakim elektrostatičkim silama u međuslojnom prostoru. Povećanjem koncentracije PTMA kompleksa dolazi do razdvajanja maksimuma na 367°C na dva maksimuma na 300 i 343°C.

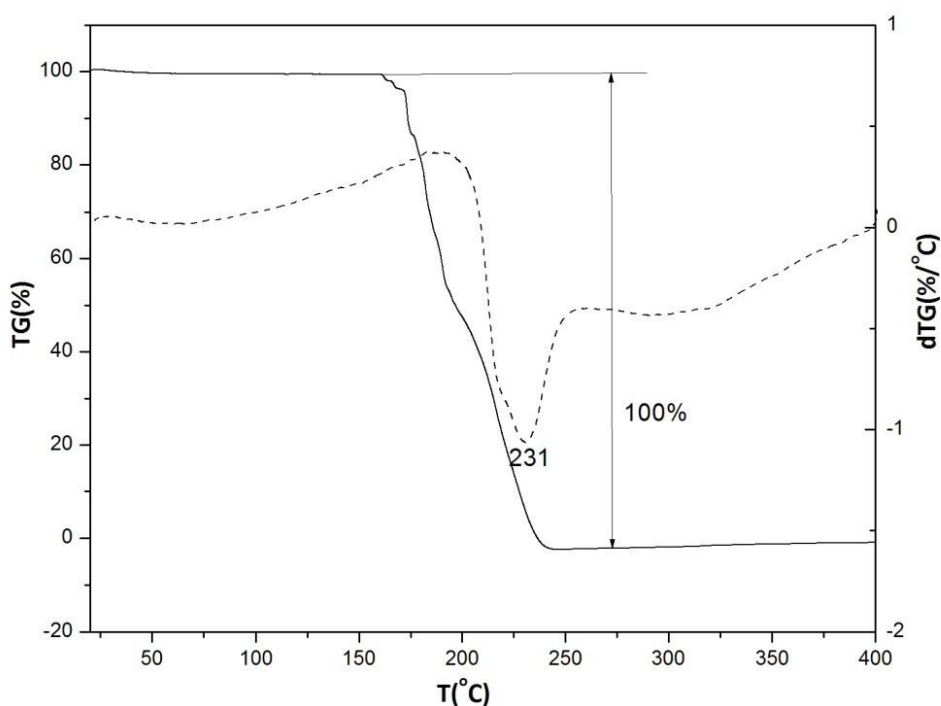
Gubitak mase koji se na DTG dijagramu javlja kao rame na 215°C, nastaje usled desorpcije organskog kompleksa koji se nalazi na površini montmorionita a vezan je slabim Van der Valsovim silama (Chen et al., 2008; Park et al., 2012).

Gubitak mase koji je posledica dehidroksilacije prate dva DGT maksimuma. Prvi maksimum se javlja na 510°C kod uzorka 1P odnosno na 508°C kod uzorka 4P i predstavlja dehidroksilaciju OH grupa na ivicama sloja, dok drugi DTG maksimum na oko 730°C predstavlja totalni raspad strukture montmorionita.

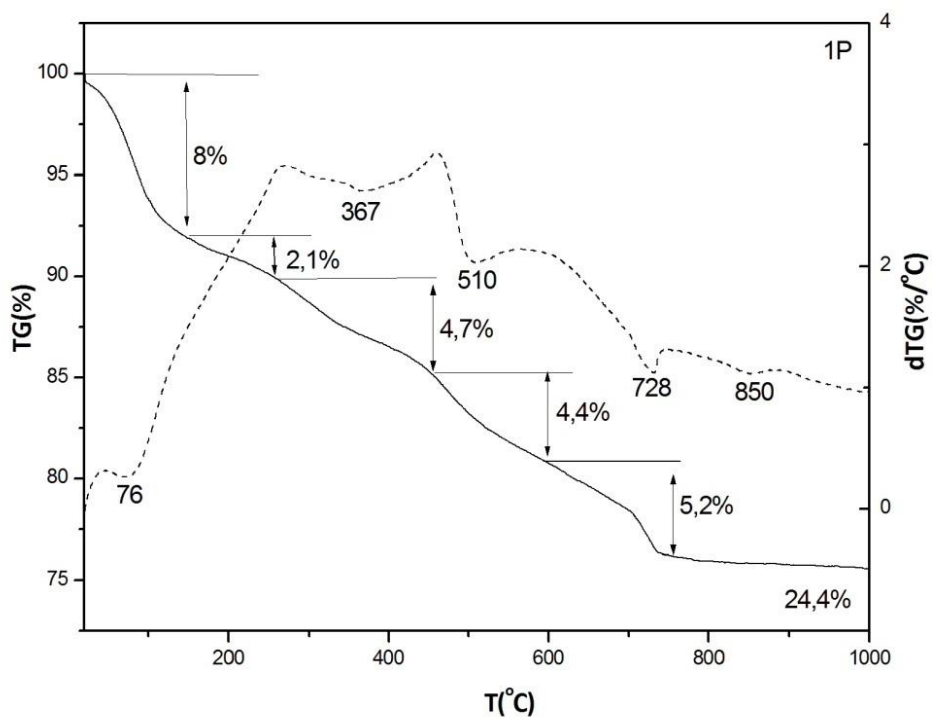
Na slici 51 je prikazan TG-DTG dijagram uzorka PTMA-montmorionita sa sorbovanim S-metolahlorom. Gubici mase prilikom zagrevanja PTMA-montmorionita sa S-metolahlorom javljaju se u sledećim intervalima: (1) 0-150°C dehidratacija adsorbovane vode, (2) 150-250°C početak razgradnje slabo vezanog PTMA kompleksa na površini montmorionita, (3) 250-450°C dekompozicija PTMA kompleksa u međuslojnom prostoru, (3) 450-600°C početak dehidroksilacije, gubitak OH grupa na

ivicama slojeva i (4) 600-900°C dehidroksilacija i reakcija oksidacije organskog ugljenika u međuslojnom prostoru.

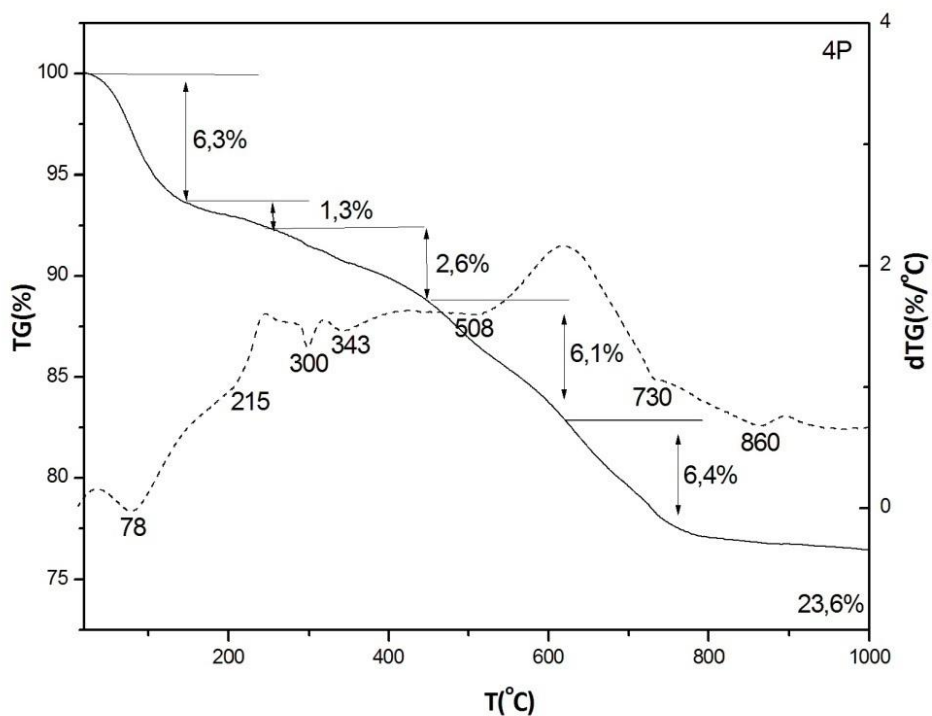
Gubici mase prilikom zagrevanja PTMA-montmorionita sa sorbovanim klomazonom (slika 52) javljaju se u sličnim temperaturnim intervalima kao i kod uzorka sa S-metolahlorom: (1) 0-150°C dehidratacija adsorbovane vode, (2) 150-250°C početak razgradnje slabo vezanog PTMA kompleksa na površini montmorionita i razgradnja klomazna, (3) 250-450°C dekompozicija PTMA kompleksa u međuslojnom prostoru, (3) 450-600°C početak dehidroksilacije, gubitak OH grupa na ivicama slojeva i (4) 600-900°C dehidroksilacija i reakcije oksidacije organskog ugljenika u međuslojnom prostoru. DTG maksimumi mogu se videti na: 100, 215, 312, 492, 743 i 855°C.



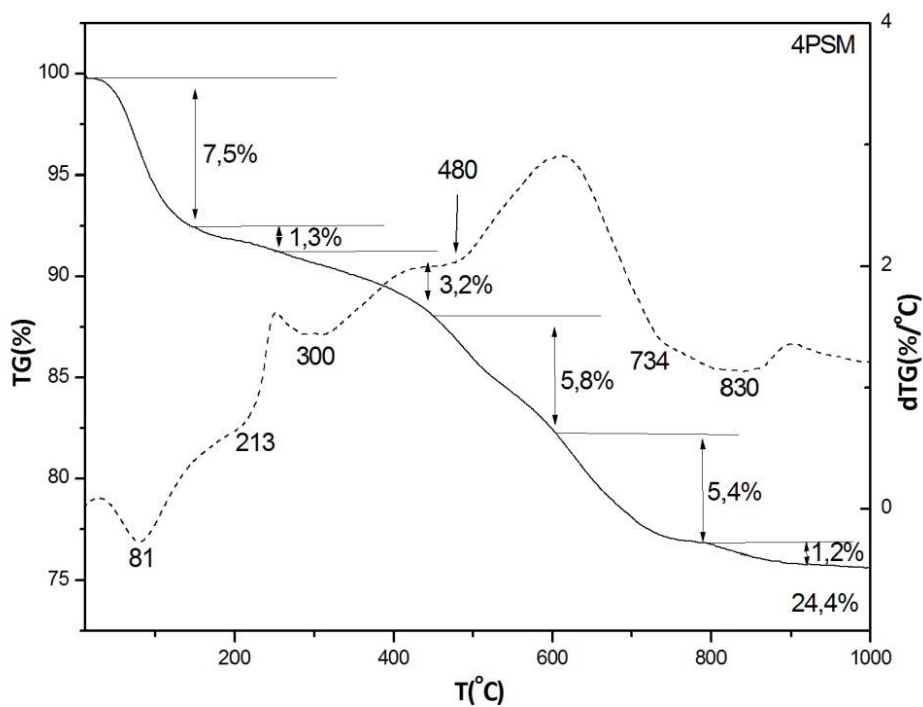
Slika 48. TG i DTG krive čistog PTMA kompleksa



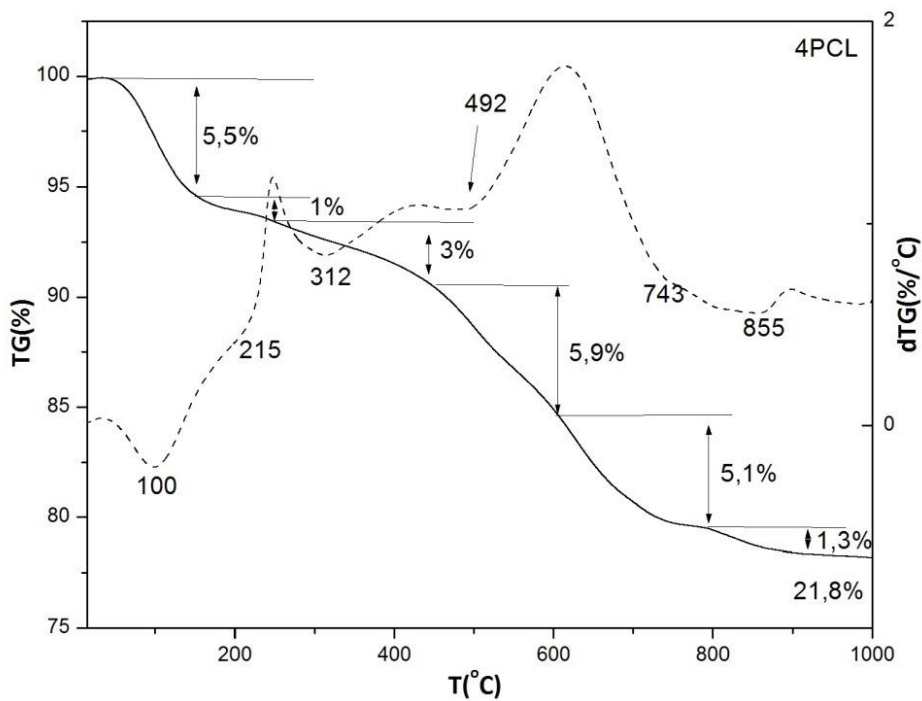
Slika 49. TG i DTG krive montmorionita modifikovanog sa PTMA pri zasićenju 0,25 CEC



Slika 50. TG i DTG krive montmorionita modifikovanog sa PTMA pri zasićenju 1 CEC



Slika 51. TG i DTG krive montmorionita modifikovanog sa PTMA pri zasićenju 1 CEC sa sorbovanim S-metolahlorom

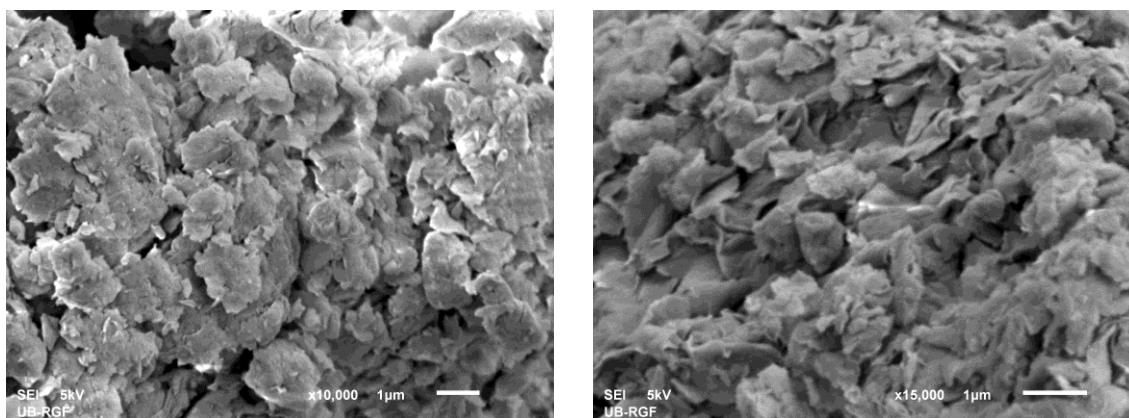


Slika 52. TG i DTG krive montmorionita modifikovanog sa PTMA pri zasićenju 1 CEC sa sorbovanim klomazonom

3.5 Rezultati ispitivanja uzoraka metodom skenirajuće elektronske mikroskopije

Morfologija površine montmorionita, kao i promene koje su se desile na površini pre i posle modifikacije organskim kompleksima mogu se videti na slikama dobijenim upotrebom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM).

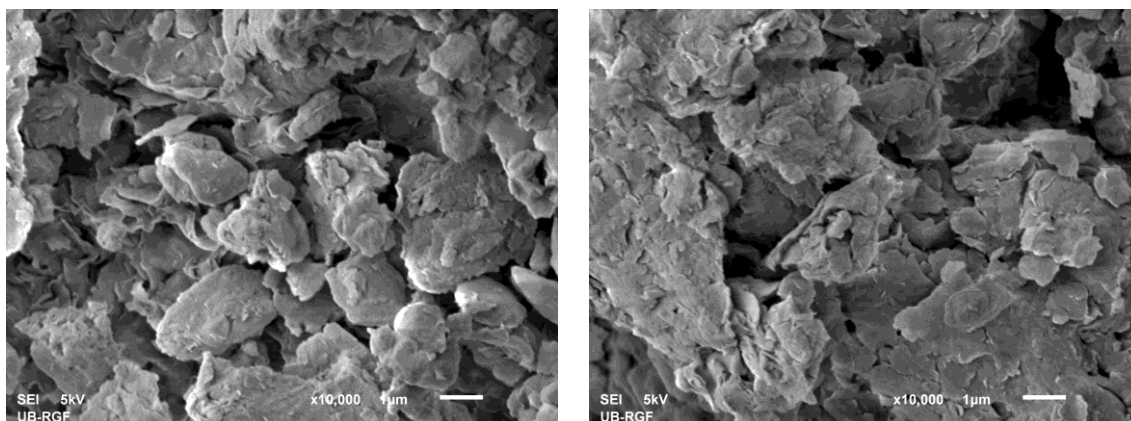
Neorganski modifikovan montmorionit pokazuje pločaste i blago zaobljene forme mineralnih zrna veličine od 1 do 3 μm . Posmatranjem uzoraka skenirajućim elektronskim mikroskopom (slika 53) takođe se može primetiti postojanje kako postojanje agregata tako i masivne forme Na-montmorionita, što je u skladu sa literaturnim podacima (Lee and Kim, 2002).



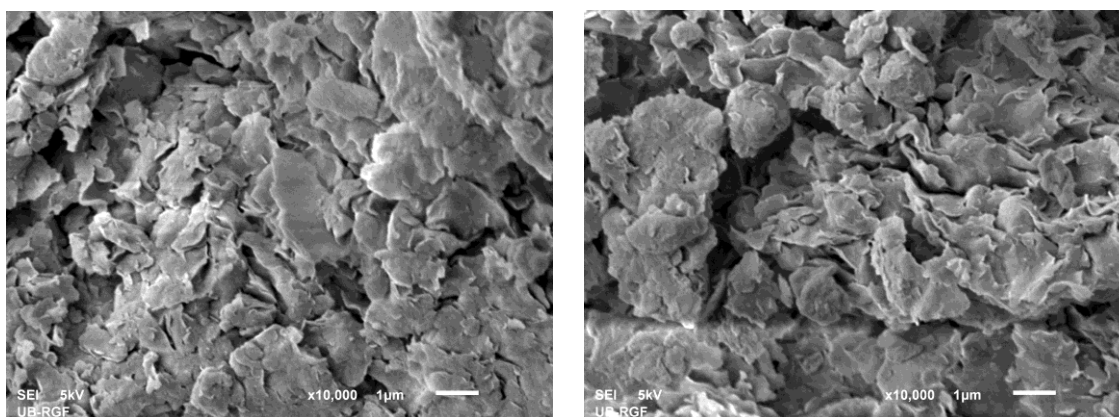
Slika 53. SEM Na-montmorionita

Sa druge strane, organski modifikovani montmorioniti pokazuju određene promene u morfologiji. Kod montmorioniti tretiranih sa HDTMA kompleksom u količini koja odgovara 0,25 CEC zrna su i dalje grupisana u agregate, ali pokazuju uvijene rubove zrna (slika 54). Ova zakrivljenost zrna se povećava sa povećanjem koncentracije organskog katjona u međuslojnom prostoru. Tako pri zasićenju HDTMA⁺ katjonima u količini koja odgovara 1 CEC montmorionita dolazi do širenja međuslojnog prostora što dovodi do razlistavanja agregata i zakrivljenja na ivicama zrna (slika 55). Sa povećanjem koncentracije HDTMA⁺ katjona, heterogen raspored naelektrisanja može da dovede do lokalizovane agregacije HDTMA⁺ katjona u međuslojnom prostoru ili na ivicama zrna. To utiče na odražavanje slojevite strukture (Lee and Kim, 2002; Marras et al., 2007).

Povećanjem gustine pakovanja HDTMA⁺ katjona u međuslojnom prostoru zakrivljena zrna mogu da se transformišu u ravna pločasta zrna. Dakle, gustina pakovanja organskog kompleksa u međuslojnom prostoru utiče ne samo na bazno rastojanje, nego i na morfologiju organski modifikovanog montmorionita (He et al., 2006). Međutim u ovom slučaju do toga nije došlo.



Slika 54. SEM HDTMA-montmorionita sa zasićenjem 0,25 CEC (uzorak 1H)

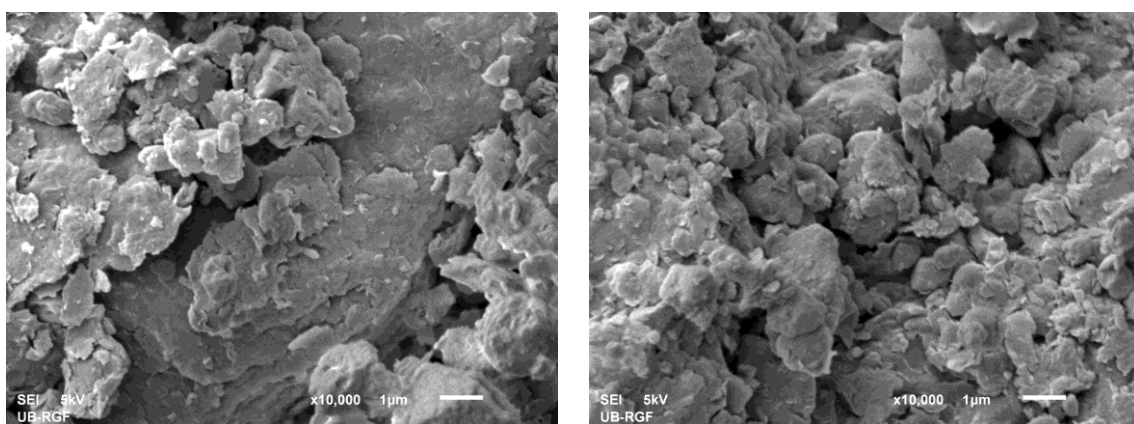


Slika 55. SEM HDTMA-montmorionita sa zasićenjem 1 CEC (uzorak 4H)

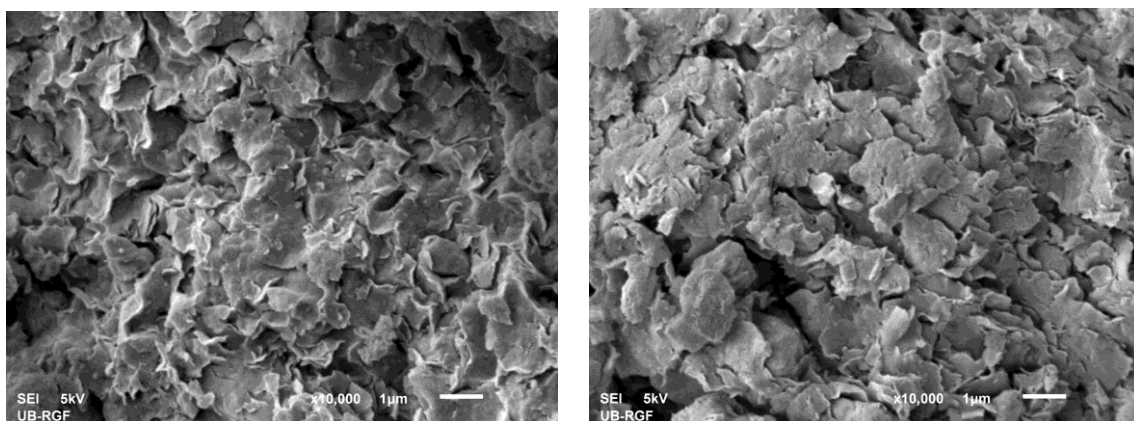
Faktori kao što su gustina naelektrisanja na površini sloja i distribucija naelektrisanja u samom sloju utiču na raspored adsorbovanih organskih kompleksa. Tako je ranijim istraživanjima smektita sa manjim naelektrisanjem na površini kao što je SWy montmorionit, ustanovljeno da se forma progresivno menja sa povećanjem zasićenja HDTMA⁺ katjona i da dolazi do zakrivljenja na ivicama listova. Sa druge strane, SAz montmorionit (sa većim naelektrisanjem na površini) je nakon zasićenja

pokazivao zrnastu formu u početnoj fazi, uz pojavu agregacije sa povećanjem zasićenja HDTMA⁺ katjona (Lee et al., 2005).

Zasićenje PTMA⁺ katjonima je takođe dovelo do određenih promena u morfologiji, ali su promene značajno manje u odnosu na HDTMA-montmorionite. Montmorionit zasićen sa nižim koncentracijama PTMA⁺ katjona nisu pokazala promenu morfologije (slika 56), što je u saglasnosti sa literaturom (Dutta and Singh, 2015). Ipak, zasićenje od 100% CEC vrednosti je dovelo do razlistavanja zrna i blagog zakrivljenja ivica (slika 57).



Slika 56. SEM PTMA-montmorionita sa zasićenjem 0,25 CEC (uzorak 1P)

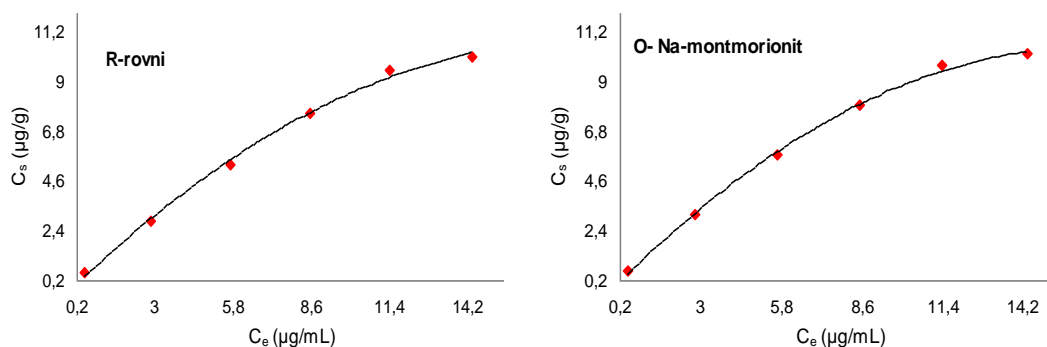


Slika 57. SEM PTMA-montmorionita sa zasićenjem 1 CEC (uzorak 4P)

3.6. Rezultati *batch* adsorpcije

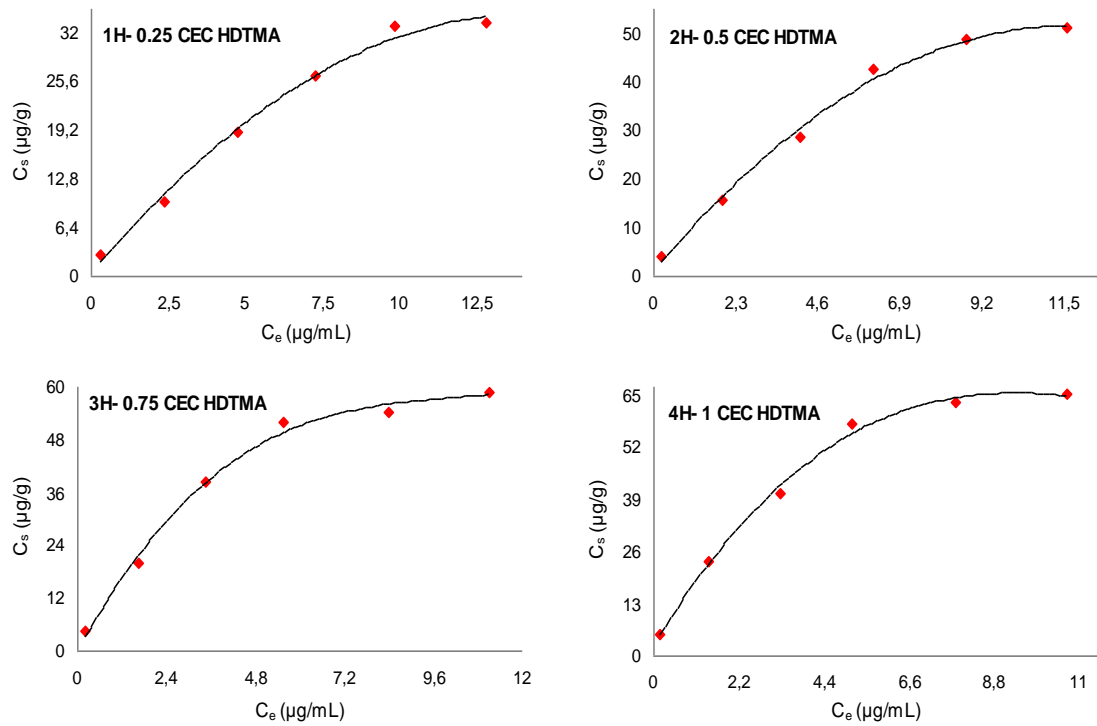
3.6.1 Rezultati *batch* adsorpcije S-metolahlora na Na-montmorionitu i organskim montmorionitima

Adsorpcione izoterme dobijene praćenjem sorpcije S-metolahlora na proučavanim uzorcima (R, NaM, 1H-4H i 1P-4P) prikazane su na slikama 58-60, dok su u Tabeli 12 prikazane vrednosti Frojndlihovih parametara dobijene primenom linearne forme Frojndlihove jednačine na rezultate "*batch*" ogleđa. Da se za sve ispitivane uzorke dobijeni rezultati mogu na adekvatan način fitovati linearnom formom Frojndlihove jednačine ($\log [C_s] = \log K_f + 1/n \log [C_e]$) ukazuju koeficijenti korelacije (R) čije se vrednosti kreću u rasponu od 0,989 do 0,999 (Tabela 13).

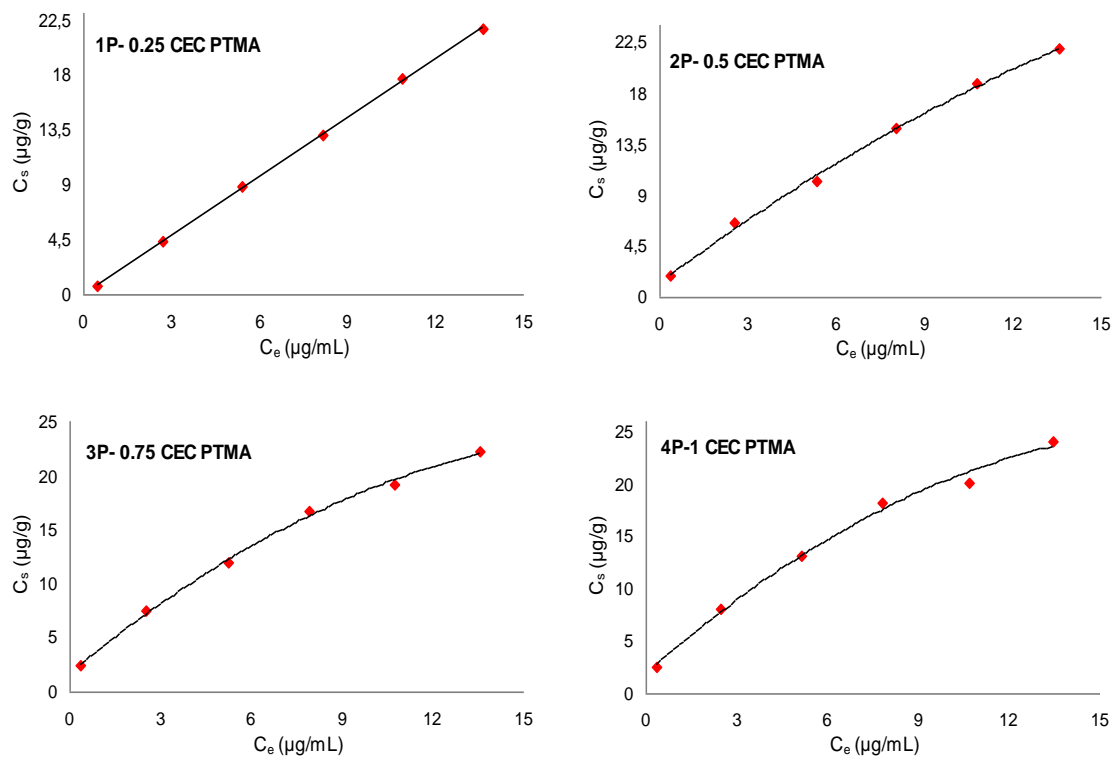


Slika 58. Adsorpcione izoterme S-metolahlora na rovnom i NaM uzorku

Kao što se sa slika može videti, osim u slučaju uzorka 1P (slika 60) sve izoterme su nelinearnog tipa, na šta ukazuju i vrednosti Frojndlihovih koeficijenata $1/n$, koji se u pomenutim slučajevima razlikuju od jedinične vrednosti (Tabela 12). Uopšteno posmatrano, vrednosti koeficijenata $1/n < 1$, ukazuju na L-tip izotermi (Giles et al., 1960), što se jasno može videti i na osnovu oblika izotermi predstavljenih na slikama 58-60 (uzorci R, NaM, 1H, 2H, 3H, 4H, 2P, 3P i 4P). Ovaj tip izotermi karakteriše snažna sorpcija molekula S-metolahlora za sorpcione centre ovih uzoraka pri nižim koncentracijama ovog pesticida u sistemu, odnosno smanjeni afinitet molekula S-metolahlora ka sorpciji za pomenute uzorke kako koncentracija ovog jedinjenja u sistemu raste. Ovakvo ponašanje je verovatno posledica saturacije sorpcionih centara montmorionita ka sorpciji S-metolahlora pri njegovim većim koncentracijama.



Slika 59. Adsorpcione izoterme S-metolahlora za uzorke 1H-4H



Slika 60. Adsorpcione izoterme S-metolahlora za supstrate 1P-4P

Obzirom da je u ranijim istraživanjima vezanim za proučavanja adsorpcije S-metolahlora za zemljišta različitih fizičkih i hemijskih osobina dobijen L-tip izotermi (Pena et al., 2013; Bedmar et al., 2011), dobijeni rezultati nisu iznenađujući.

Adsorpcija pomenutog pesticida za uzorak 1P je C-tipa (Giles et al., 1960), na šta ukazuje i vrednost Frojndlihovog koeficijenta $1/n \approx 1$ (0,998) (Tabela 12). Ovaj tip izoterme karakteriše linearna zavisnost između adsorbane količine S-metolahlora i količine ovog pesticida preostale u rastvoru u sistemu uzorak/voda, pri čemu dobijena linearnost važi za čitav opseg ispitivanih koncentracija pesticida. Inače, C-tip izotermi u proučavanju adsorpcije ovog pesticida za zemljišta različitih fizičko-hemijskih karakteristika je i ranije utvrđen od strane drugih autora (Pena et al., 2013; Pinna et al., 2014; Canero et al., 2015).

Tabela 12. Frojndlihovi koeficijenti i koeficijenti korelacije dobijeni primenom linearne forme Frojndlihove jednačine na rezultate "batch" ogleda sorpcije S-metolahlora

Uzorak	K_f^a	$1/n^b$	R^c
R	1,109 ± 0,092	0,874 ± 0,072	0,998
NaM	1,253 ± 0,108	0,838 ± 0,071	0,997
1H	6,109 ± 0,424	0,698 ± 0,057	0,995
2H	10,990 ± 0,819	0,670 ± 0,055	0,996
3H	13,836 ± 1,012	0,680 ± 0,059	0,989
4H	18,030 ± 1,144	0,620 ± 0,049	0,992
1P	1,618 ± 0,059	0,998 ± 0,075	0,999
2P	3,516 ± 0,203	0,689 ± 0,056	0,998
3P	4,487 ± 0,221	0,611 ± 0,049	0,998
4P	4,943 ± 0,192	0,605 ± 0,046	0,999

^a K_f – Frojndlihov koeficijent koji reprezentuje sorpcioni kapacitet.

^b n – Frojndlihov koeficijent koji reprezentuje sorpcioni intenzitet;

^c R – korelacioni koeficijent

Ukoliko se pogledaju vrednosti Frojndlihovih koeficijenata K_f (Tabela 12), može se zapaziti da su one najveće za HDTMA-montmorionite, nešto niže za PTMA-montmorionite, a najniže su kod Na-montmorionita (uzorak NaM) i rovnog uzorka (R). Dakle, na osnovu vrednosti Frojndlihovih koeficijenata K_f može se izvesti opšti trend povećanja sorpcije u sledećem nizu: Rovni uzorak < Na-montmorionit < PTMA-montmorioniti < HDTMA-montmorioniti.

U Tabeli 13 su prikazane vrednosti sorpcionih konstanti (K_d) S-metolahlora, izračunate za sve primenjene koncentracije pesticida (0,5, 3, 6, 9, 12 i 15 $\mu\text{g/mL}$) dobijene na osnovu linearne zavisnosti adsorbovane koncentracije pesticida i koncentracije pesticida zaostale u rastvoru u uslovima ravnotežne raspodele (*batch* analiza). Kao što se može videti, za sve primenjene koncentracije S-metolahlora, vrednosti K_d konstanti su najveće za uzorak 4H (1 CEC HDTMA-montmorionit), što nedvosmisleno ukazuje na najveću sorpciju pesticida za ovaj uzorak. Primetno je takođe i da za sve primenjene koncentracije S-metolahlora i za montmorionite modifikovane sa HDTMA i PTMA kompleksima, važi opšti trend povećanja sorpcije (povećanja K_d vrednosti) u sledećem nizu: R < NaM < 1P < 2P < 3P < 4P < 1H < 2H < 3H < 4H, što je u saglasnosti sa zaključkom koji se može izvesti na osnovu poređenja vrednosti Frojndlihovih koeficijenata K_f (Tabela 12). Dobijeni trend sorpcije kod montmorionita sa HDTMA (1H-4H) odnosno PTMA kompleksom (1P-4P) može se povezati sa sadržajem organskog kompleksa u tim navedenim uzorcima (povećanje sadržaja organskog kompleksa karakteriše povećanje sorpcije tj. porast K_d vrednosti).

U slučaju ispitivanih uzoraka, ovakav trend postoji u uzorcima montmorionita modifikovanih sa HDTMA i PTMA kompleksom.

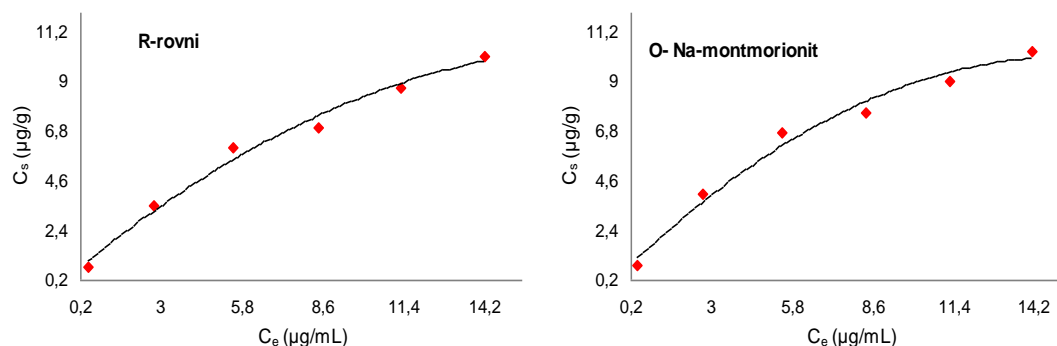
Tabela 13. Distribucione konstante (K_d) S-metolahlora, za šest primenjenih koncentracija pesticida i testirane uzorke R, O, 1H-4H i 1P-4P

C_0 ($\mu\text{g/mL}$)	Uzorak R				Uzorak O					
	Uzorak R	Uzorak 1H	Uzorak 2H	Uzorak 3H	Uzorak 4H	Uzorak 1O	Uzorak 2O	Uzorak 3O	Uzorak 4O	
0,5	1,17 \pm 0,09	8,99 \pm 0,55	18,11 \pm 1,05	20,97 \pm 1,14	34,33 \pm 2,06	1,35 \pm 0,09	1,62 \pm 0,09	4,87 \pm 0,22	6,95 \pm 0,37	7,82 \pm 0,55
3	1,01 \pm 0,08	4,11 \pm 0,09	8,11 \pm 0,12	12,08 \pm 0,10	16,70 \pm 0,12	1,11 \pm 0,07	1,62 \pm 0,05	2,60 \pm 0,20	3,01 \pm 0,23	3,30 \pm 0,29
6	0,94 \pm 0,05	3,99 \pm 0,13	6,99 \pm 0,54	11,15 \pm 0,99	12,31 \pm 0,58	1,03 \pm 0,04	1,63 \pm 0,09	1,92 \pm 0,15	2,28 \pm 0,20	2,55 \pm 0,09
9	0,90 \pm 0,04	3,61 \pm 0,11	6,91 \pm 0,20	9,35 \pm 0,59	11,34 \pm 0,31	0,94 \pm 0,04	1,61 \pm 0,11	1,86 \pm 0,14	2,11 \pm 0,68	2,34 \pm 0,10
12	0,84 \pm 0,04	3,32 \pm 0,09	5,55 \pm 0,13	6,50 \pm 0,36	8,10 \pm 0,47	0,85 \pm 0,03	1,63 \pm 0,06	1,75 \pm 0,10	1,79 \pm 0,10	1,89 \pm 0,10
15	0,70 \pm 0,04	2,60 \pm 0,11	4,41 \pm 0,23	5,30 \pm 0,44	6,12 \pm 0,51	0,71 \pm 0,04	1,60 \pm 0,10	1,61 \pm 0,09	1,64 \pm 0,10	1,80 \pm 0,11

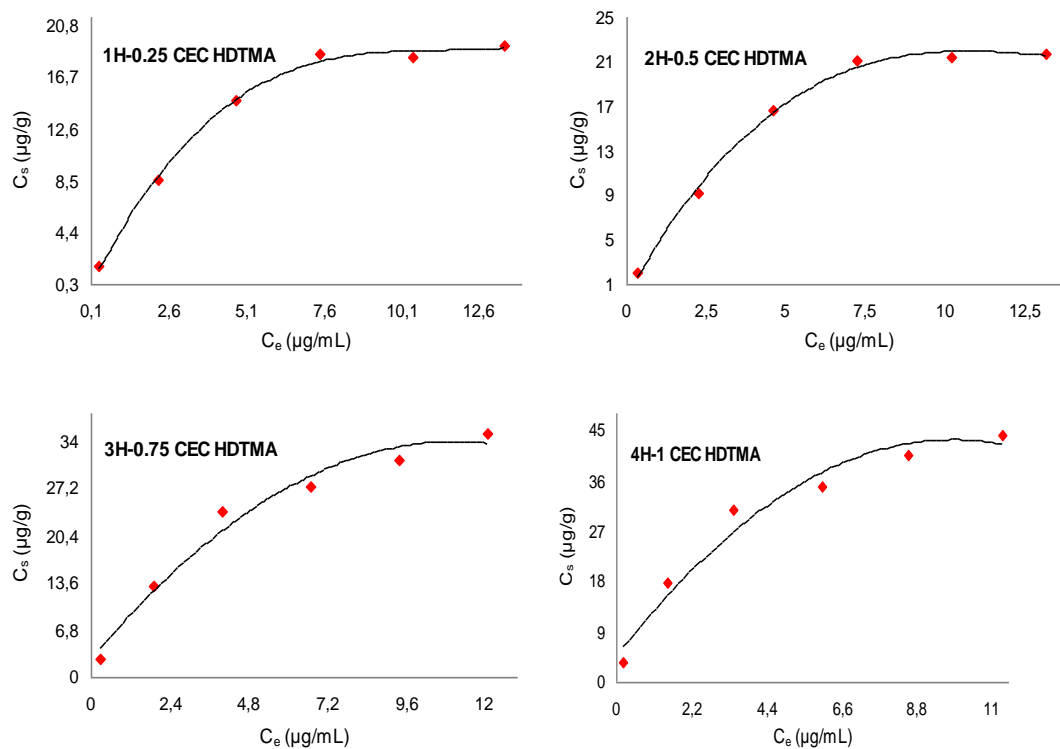
3.6.2 Rezultati *batch* adsorpcije klomazona na Na-montmorionitu i organskim montmorionitima

Adsorpcione izoterme klomazona i modifikovanih uzoraka (R, NaM, 1H-4H i 1P-4P) su prikazane na slikama 61-63, dok su vrednosti Frojndlihovih parametara dobijeni primenom linearne forme Frojndlihove jednačine na rezultate *batch* ogleda i prikazani u Tabeli 14. Kao i u slučaju S-metolahlora, za sve ispitivane uzorke dobijeni rezultati se mogu na adekvatan način fitovati linearnom formom Frojndlihove jednačine ($\log [C_s] = \log K_f + 1/n \log [C_e]$) na šta ukazuju dobijeni koeficijenti korelacije (R) čije se vrednosti kreću u rasponu od 0,970 do 0,999 (Tabela 14).

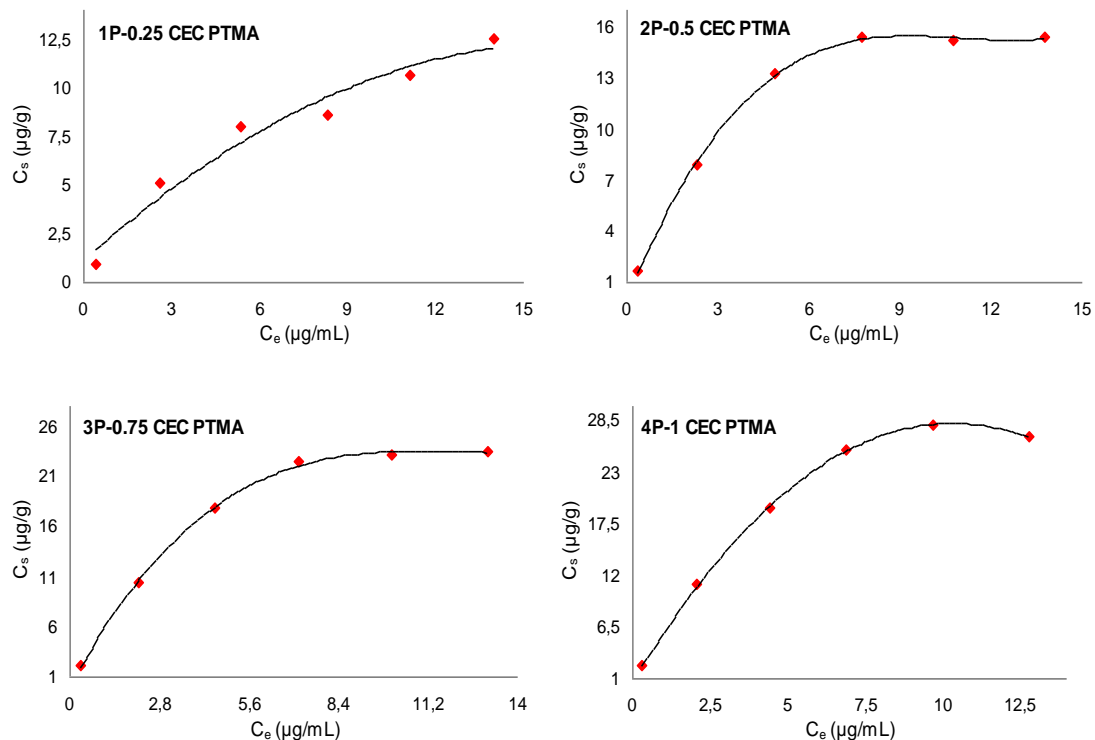
Kao što se sa slika 61-63 može videti, za sve ispitivane uzorke sorpcione izoterme su nelinearnog tipa, na šta ukazuju i vrednosti Frojndlihovih koeficijenata $1/n$, (Tabela 14), koji se u svim slučajevima razlikuju od jedinične vrednosti. Uopšteno posmatrano, vrednosti koeficijenata $1/n < 1$, ukazuju na L-tip izotermi (Giles et al., 1960), što se jasno može videti i na osnovu izotermi predstavljenih za sve ispitivane supstrate. Ovaj tip izotermi karakteriše snažna sorpcija molekula klomazona za sorpcione centre ovih uzoraka pri nižim koncentracijama navedenog pesticida u sistemu, odnosno smanjeni afinitet klomazona ka sorpciji za pomenute uzorake kako koncentracija ovog jedinjenja u sistemu raste. Ovakvo ponašanje je verovatno posledica saturacije sorpcionih centara uzoraka ka sorpciji klomazona pri njegovim većim koncentracijama. S obzirom da je u ranijim istraživanjima vezanim za proučavanja adsorpcije klomazona za različite tipove zemljišta dobijen L-tip izotermi (Li et al., 2004; Xu et al., 2008; Pena et al., 2015), dobijeni rezultati nisu iznenađujući.



Slika 61. Adsorpcione izoterme klomazona za rovni uzorak i uzorak Na-montmorionita



Slika 62. Adsorpcione izoterme klotmazona za uzorke 1H-4H



Slika 63. Adsorpcione izoterme klotmazona za uzorke 1P-4P

Ukoliko se pogledaju vrednosti Frojndliovih koeficijenata K_f (Tabela 14), može se zapaziti da one rastu u sledećem nizu: uzorak R < uzorak NaM < uzorak 1P < uzorak 2P < uzorak 1H < uzorak 2H < uzorak 3P < uzorak 4P < uzorak 3H < uzorak 4H, što ujedno označava i porast stepena sorpcije za ispitivane supstrate u istom nizu.

Ukoliko se uporede vrednosti K_f koeficijenata dobijenih u okviru uzoraka modifikovanih sa HDTMA⁺ i PTMA⁺ katjonima, lako se zapaža porast njihovih vrednosti sa povećanjem sadržaja organskog kompleksa. Ovakav trend sorpcije se kod uzoraka modifikovanih sa HDTMA i PTMA kompleksima može objasniti učešćem organskog kompleksa tih uzoraka u sorpciji molekula klomazona.

Tabela 14. Frojndlihoivi koeficijenti i koeficijenti korelacije dobijeni primenom linearne forme Frojndlihove jednačine na rezultate "batch" ogleđa

Uzorak	K_f^a	$1/n^b$	R^c
R	1,493 ± 0,095	0,745 ± 0.059	0,995
NaM	1,687 ± 0,128	0,723 ± 0.065	0,991
1H	4,140 ± 0,311	0,683 ± 0.058	0,978
2H	4,898 ± 0,423	0,668 ± 0.062	0,983
3H	7,499 ± 0,502	0,679 ± 0.052	0,987
4H	11,066 ± 0,979	0,645 ± 0.055	0,981
1P	2,065 ± 0,164	0,715 ± 0.062	0,986
2P	3,828 ± 0,201	0,630 ± 0.056	0,970
3P	5,333 ± 0,344	0,671 ± 0.060	0,981
4P	5,916 ± 0,192	0,691 ± 0.062	0,986

^a K_f – Frojndlihov koeficijent koji reprezentuje sorpcioni kapacitet;

^b n – Frojndlihov koeficijent koji reprezentuje sorpcioni intenzitet;

^c R – korelacioni koeficijent

U Tabeli 15 su prikazane vrednosti sorpcionih konstanti (K_d) klomazona, izračunate za sve primenjene koncentracije pesticida (0.5, 3, 6, 9, 12 i 15 µg/mL) i sve testirane uzorke (R, NaM, 1H-4H i 1P-4P). Kao što se može videti, za sve primenjene koncentracije klomazona, vrednosti K_d konstanti su najveće za uzorak 4H, što nedvosmisleno ukazuje na najveću sorpciju pesticida za ovaj supstrat.

Za sve primenjene koncentracije klomazona važi opšti trend porasta sorpcije (povećanje K_d vrednosti) u sledećem nizu: uzorak R < uzorak NaM < uzorak < 1P < uzorak 2P < uzorak 1H < uzorak 2H < uzorak 3P < uzorak 4P < uzorak 3H < uzorak 4H, što je u saglasnosti sa zaključkom izvedenim na osnovu poređenja vrednosti Frojndliovih koeficijenata K_f .

Tabela 15. Distribucione konstante (Kd) klorazona, za šest primenjenih koncentracija pesticida i testirane uzorke R, NaM, 1H-4H i 1P-4P

C_0 ($\mu\text{g/mL}$)	Uzorak R				
	Uzorak R	Uzorak 1H	Uzorak 2H	Uzorak 3H	Uzorak 4H
0,5	$1,70 \pm 0,11$	$4,90 \pm 0,26$	$6,30 \pm 0,45$	$10,03 \pm 0,84$	$16,04 \pm 1,11$
3	$1,30 \pm 0,10$	$3,80 \pm 0,17$	$4,12 \pm 0,26$	$6,99 \pm 0,41$	$12,01 \pm 0,09$
6	$1,10 \pm 0,09$	$3,13 \pm 0,16$	$3,61 \pm 0,22$	$6,01 \pm 0,44$	$8,99 \pm 0,62$
9	$0,83 \pm 0,07$	$2,50 \pm 0,18$	$2,91 \pm 0,21$	$4,13 \pm 0,24$	$5,80 \pm 0,39$
12	$0,77 \pm 0,06$	$1,76 \pm 0,10$	$2,10 \pm 0,12$	$3,35 \pm 0,15$	$4,75 \pm 0,30$
15	$0,71 \pm 0,05$	$1,43 \pm 0,10$	$1,65 \pm 0,12$	$2,90 \pm 0,16$	$3,91 \pm 0,15$
C_0 ($\mu\text{g/mL}$)	Uzorak MaM				
	Uzorak MaM	Uzorak 1P	Uzorak 2P	Uzorak 3P	Uzorak 4P
0,5	$1,91 \pm 0,12$	$2,30 \pm 0,10$	$4,70 \pm 0,27$	$6,67 \pm 0,41$	$7,61 \pm 0,39$
3	$1,50 \pm 0,10$	$2,01 \pm 0,12$	$3,41 \pm 0,26$	$4,91 \pm 0,32$	$5,27 \pm 0,33$
6	$1,24 \pm 0,10$	$1,50 \pm 0,11$	$2,73 \pm 0,21$	$3,95 \pm 0,31$	$4,35 \pm 0,26$
9	$0,91 \pm 0,06$	$1,04 \pm 0,08$	$2,00 \pm 0,12$	$3,15 \pm 0,26$	$3,70 \pm 0,20$
12	$0,80 \pm 0,05$	$0,96 \pm 0,06$	$1,41 \pm 0,10$	$2,31 \pm 0,14$	$2,90 \pm 0,15$
15	$0,73 \pm 0,05$	$0,90 \pm 0,06$	$1,12 \pm 0,09$	$1,80 \pm 0,11$	$2,10 \pm 0,12$

4 DISKUSIJA

Ekološki problemi vezani za korišćenje herbicida, stvaraju zabrinutost zbog sve veće prisutnosti istih u zemljištu, podzemnim i površinskim vodama. Samo deo primenjene količine pesticida i herbicida je aktivan dok se ostatak distribuira u okolinu. Suzbijanje korovskih biljaka u pšenici, kukuruzu, suncokretu, soji, uljanoj repici, dovodi do sve veće upotrebe herbicida. Poslednjih godina posebna pažnja se posvećuje proučavanju koja istražuju mogućnost imobilizacije pesticida i herbicida kao polazne tačke izvora kontaminacije (Bakhtiary et al., 2013; Tomić i dr., 2013). Kako su proizvodnja i korišćenje herbicida u porastu, ova jedinjenja predstavljaju ozbiljan zdravstveni i ekološki problem i moraju biti uklonjena ili kontrolisana da minimiziraju štetne posledice (El-Nahhal et al., 2001).

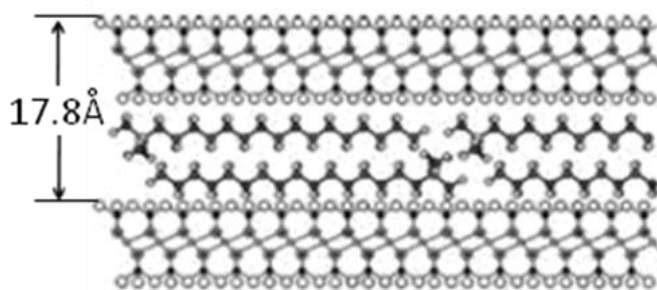
Rezultati prikazani u ovom radu pokazuju uticaj različitih koncentracija organskog kompleksa (HDTMA i PTMA) na sorpciju herbicida (S-metolahlora i klomazona) prirodnim i modifikovanim montmorilonitima iz Bogovine (opština Boljevac, Srbija). Hemijski i mineralni sastav uzoraka, kao i sve promene nastale modifikacijom i sorpcijom, određene su primenom metoda hemijske analize, rendgenske difrakcije, infracrvene spektroskopije, termičkih ispitivanja, skenirajuće elektronske mikroskopije i *batch* adsorpcionom metodom.

Karakterizacijom uzorka zasićenih natrijumom upotrebom rendgenske difrakcije orijentisanih vazdušno suvih uzoraka, uzoraka zasićenih sa etilen glikolom i uzoraka žarenih na 550°C ustanovljeno je na osnovu vrednosti d_{001} refleksije da je uzorak gotovo monomineralan, sa montmorionitom kao mineralom koji izgrađuje glinovitu frakciju. Dodatna analiza zasićenjem litijumom, potvrdila je ovaj rezultat.

Upotrebom metode rendgenske difrakcije, na osnovu radijusa i uglova kovalentnih veza, odnosno prostorne konfiguracije, izračunata je veličina, oblik i orijentacija organskih molekula ili katjona.

Prema literaturnim podacima, katjon HDTMA⁺ ima lančanu strukturu, pri čemu se lanac završava sa tri metil grupe koje su vezane za azot. Dužina lanca je približno 25 Å. Od toga takozvana "glava" ima dužinu oko 4.5 Å, a "rep" oko 21 Å. Sa druge strane, širina HDTMA⁺ katjona varira u zavisnosti od konformacije, pri čemu dimenzije "glave" variraju od 5.1 Å do 6.7 Å a "repa" od 4.1 Å do 4.6 Å (He et al., 2006).

U slučaju ispitivanih uzoraka 1H i 2H, ukupno bazno rastojanje iznosi redom 15.09 Å i 15.21 Å. Ako se uzme da debljina 2:1 sloja sa praznim međuslojnim prostorom iznosi 9.6 Å, izračunate su debljine međuslojnog prostora redom 5.49 Å i 5.61 Å, odnosno može se pretpostaviti da katjoni zauzimaju formu lateralnog monosloja u međuslojnom prostoru. Uzorak 3H ima bazno rastojanje od 17.74 Å, odnosno dimenzije međuslojnog prostora 8.14 Å, što znači da se katjoni nalaze u formi lateralnog dvosloja tako da apikalne metil grupe HDTMA⁺ katjona zauzimaju položaj ili između dva organska katjona (slika 64) ili u heksagonalnoj šupljini tetraedarskog lista (Zhu et al., 2003). Na taj način visina lateralnog dvosloja zavisi više od širine acikličnog lanca nego od širine “glave“ HDTMA⁺ katjona.



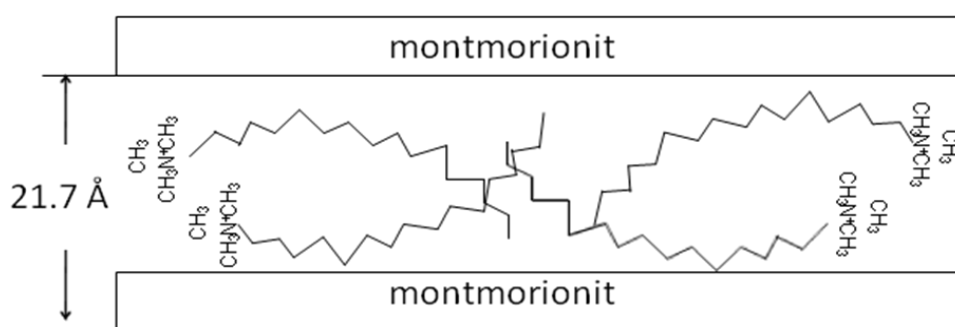
Slika 64. Model slaganja HDTMA⁺ katjona u vidu lateralnog dvosloja (Zhu et al., 2003)

Kod uzorka 4H debljina međuslojnog prostora iznosi 12.22 Å, a ukupno bazno rastojanje iznosi 21.82 Å. Prema literaturnim podacima dobijene vrednosti baznog rastojanja predstavljaju indicaciju formiranja pseudotroslojnog rasporeda HDTMA⁺ katjona u međuslojnom prostoru (Hedley et al., 2007; Liu and Xiao, 2012). Dobijeni rezultati za uzorak 4H su u saglasnosti i sa rezultatima drugih autora (Zhu et al., 2003; He et al., 2006; Nuntiya et al., 2008; Sompech et al., 2008; Liu and Xiao, 2012; Dutta and Singh, 2015). Prema njima se pri zasićenju sa HDTMA⁺ katjonima od 1 CEC bazno rastojanje pomera na oko 22 Å, što predstavlja indicaciju presudotroslojne konfiguracije alkil lanaca u međuslojnom prostoru. Kao što je već pomenuto, kada bazno rastojanje postane veće od 22 Å, tada katjoni HDTMA⁺ počinju da zauzimaju parafisku konfiguraciju.

Pseudotroslojni raspored HDTMA⁺ katjona se sastoji od tri alkilna lanca kod kojih su nepolarni delovi lanca "isprepletani" u međuslojnom prostoru (slika 65). Nakon zamene Na⁺ katjona sa HDTMA⁺ katjonima relativni intenzitet pika opada, ali širina

pika na poluvisini postaje veća. Postojanje širokog pika je posledica nehomogenih slojeva sa različitim dimenzijama i može predstavljati prosečnu dimenziju baznog rastojanja (Lee i Kimm, 2002).

Ukoliko postoji očigledno širok pik pri koncentracijama većim od 0.7 CEC to može da znači da postoje više konfiguracija u međuslojnom prostoru. Recimo pri zasićenju od 0.7 CEC moguće je postojanje lateralnog dvosloja kao i parafinskog monosloja, dok pri zasićenju od 2.0 CEC mogu da postoje parafinski monosloj i pseudotrosloj (Zhu et al., 2003).



Slika 65. Model slaganja HDTMA⁺ katjona u vidu pseudo trosloja

Kod cikličnog PTMA kompleksa, na osnovu ispitivanja modifikovanih montmorionita metodom rendgenske difrakcije, ustanovljeno je da ulaskom PTMA u međuslojni prostor dolazi do određene promene baznog rastojanja.

Ako se uzme u obzir da je razlika između PTMA⁺ i BTMA⁺ katjona prvenstveno u dužini, usled prisustva dodatne metil grupe kod BTMA⁺ katjona, može se pretpostaviti da su ovi katjoni gotovo iste širine. Širina BTMA kompleksa iznosi po nekim autorima od oko 5.1 Å do 6.7 Å, u zavisnosti od orijentacije (Zhu et al., 2008), dok je po drugima oko 4.6 Å (Polubesova et al., 1997). Sa druge strane sa dijagrama se vidi da je minimalno međuslojno rastojanje oko 5.35 Å, a maksimalno oko 5.72 Å. Dakle, može se sa sigurnošću tvrditi da fenil prsten zauzima pri manjim koncentracijama gotovo paralelan položaj u odnosu na sloj montmorionita. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa rezultatima koji je objavio El-Nahhal za montmorionit zasićen sa PTMA⁺ i BTMA⁺ kompleksima (El-Nahhal, 2003).

Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima prema kojima PTMA-montmorioniti poseduju bazno rastojanje d_{001} oko 15.2 Å. Dimenzije baznog

rastojanja, uključujući i dimenzije alumosilikatnog lista (9.6 Å), indiciraju međuslojno rastojanje od između 5.1 to 5.7 Å za PTMA-montmorionit.

Nasuprot tome, HDTMA-montmorioniti pokazuju veće bazno rastojanje (18 Å i 22 Å) u zavisnosti od stepena zasićenja minerala. Ova rastojanja odgovaraju formiranju monoslojeva, dvosloja i pseudotrosloja u kojima su HDTMA⁺ katjoni u međusobnom kontaktu i na taj način formiraju fazu na kojoj može doći do sorpcije (Jaynes and Boyd, 1990). Dimenzije PTMA⁺ katojna su manje od HDTMA⁺ pa je ovakvo ponašanje i bilo očekivano.

Ispitivanjem intrakcije S-metolahlora sa Na-montmorionitom metodom rendgenske difrakcije ustanovljeno je da S-metolahlor ulazi u međuslojni prostor montmorionita i kada on nije modifikovan organskim katjonom. Bazno rastojanje nakon interakcije sa S-metolahlorom iznosi 15.08 Å, a izračunata dimenzija međuslojnog prostora iznosi 5.48 Å, što odgovara planarnom položaju S-metlahlora u međuslojnom prostoru. U kojoj količini je S-metolahlor adsorbovan određeno je *batch* adsorpcionim eksperimentima preko adsorpcionih izoterma. Ovi rezultati su u saglasnosti i sa literaturnim podacima. Sorpcijom metolahlora dolazi do ekspanzije međuslojnog prostora neorganskih montmorionita. U uzorcima Na-montmorionita sa S-metolahlorom izmereno je bazno rastojanje od 15.35 Å, odnosno međupljosno rastojanje je bilo širine 5.75 Å. (Sanchez-Camazano and Sanchez-Martin, 1996).

Sorpcijom S-metolahlora na HDTMA-montmorionitu dolazi do prelaska konfiguracije alkil lanaca iz pseudotroslojne (približno 21.7 Å) u parafinsku (24.4 Å) (Sanchez-Camazano and Sanchez-Martin, 1996).

Ispitivanjem uticaja sorpcije S-metolahlorana bazno rastojanje PTMA-montmorionita ustanovljeno je da je rastojanje međuslojnog prostora određeno dimenzijama molekula herbicida koji zauzimaju slobodna mesta u međuslojnom prostoru montmorionita i orijentišu se paralelno u odnosu na površinu minerala. Tretman sa S-metolahlorom je doveo do neznatnog povećanja bazanog rastojanja. Slobodna površina je bila dovoljno velika da se molekuli herbicida smeste u planarnom položaju. Slični rezultati su dobijeni i kod drugih autora koji su zaključili da je bazno rastojanje određeno veličinom molekula S-metolahlora (Sanchez-Camazano and Sanchez-Martin, 1996).

Rezultati XRD analize Na-montmorionita pre i nakon sorpcije klomazona dovode do zaključka da je došlo do širenja međuslojnog prostora pri čemu je herbicid zauzeo planaran položaj u međuslojnom prostoru.

Kod uzoraka HDTMA-montmorionita, nakon sorpcije klomazona dolazi do povećanja baznog rastojanja. Povećanje je reda veličine ispod 1 Å. Jedino kod uzorka 4H, sa zasićenjem od 1 CEC HDTMA kompleksom, dolazi do malo izraženijeg povećanja baznog rastojanja sa 21.82 na 24.34 Å. Ovo naglo povećanje je posledica promene rasporeda HDTMA kompleksa u međuslojnom prostoru i raspoređivanja u vidu parafinskog sloja. Na taj način dugački lančani katjoni zauzimaju položaj pod određenim uglom u odnosu na površinu sloja montmorionita.

Kod PTMA-montmorionita, zasićenje klomazonom dovodi do malog pomeranja vrednosti baznog rastojanja. Slično ponašanje je uočeno na dijagramima sa S-metolahlorom. Kao i kod S-metolahlora, klomazon se sorbuje na površini minerala i u međuslojnom prostoru između organskih katjona, a pošto širina klomazona nije mnogo veća od širine organskih katjona, ne dolazi do značajnijeg širenja međuslojnog prostora. Širina međuslojnog prostora je određena dimenzijama molekula klomazona.

Navedene promene su potvrđene i FTIR spektroskopijom. Analizom uzorka Na-montmorionita ustanovljeno je da su trake koje se javljaju tipične je za smektite sa visokim sadržajem Al u oktaedru (Tomić et al, 2011). Uzorak nije čist i poseduje određenu količinu kvarca i kristobalita, kao i karbonate koji pokazuju absorpcionu traku na 1456 cm^{-1} .

Ispitivanje uzoraka modifikovanih HDTMA kompleksom FTIR metodom veoma je značajno. Tri regiona u spektru HDTMA-montmorionita: 3500–3100, 1700–1600 i 1500–400 cm^{-1} su posebno značajna prilikom praćenja modifikacije montmorionita iz hidrofilnog u hidrofobni.

Interkalacija HDTMA⁺ katjona u međuslojnom prostoru ima značajan uticaj na vodu koja je sorbovana u međuslojnom prostoru. Široka traka u regionu 3560–3200 cm^{-1} , koja potiče od sorbovane vode trpi određene promene sa povećanjem sadržaja organskog kompleksa. Poređenjem FTIR spektara Na-montmorionita sa HDTMA-montmorionitima može se primetiti da absorpciona traka vezana za valentne (H-O-H) vibracije molekula vode prelazi sa 3447 cm^{-1} kod Na-montmorionita na manje talasne brojeve (3433 cm^{-1}) nakon modifikacije HDTMA kompleksom. To je posledica

smanjenja jačine vodonične veze kod organski modifikovanog montmorionita usled smanjenja sadržaja H₂O (He et al, 2004; Tomić et al, 2012). Takođe, intenzitet trake se značano smanjuje sa povećanjem koncentracije HDTMA⁺ katjona.

Absorpciona traka vezana za deformacione (H-O-H) vibracije molekula vode takođe trpi određene promene nakon interakcije sa HDTMA⁺ katjonom. Traka na oko 1643 cm⁻¹ kod Na-montmorionita takođe smanjuje svoj intenzitet sa povećanjem sadržaja HDTMA⁺ katjona i pomera se na niže talasne brojeve. Interakcijom Na-montmorionita sa HDTMA⁺ katjonom, dolazi do redukcije sadržaja vode usled zamene hidratiranih Na⁺ katjona sa HDTMA⁺ katjonima i promene karaktera površine montmorionita sa hidrofilnog u hidrofobni.

Zamena Na⁺ katjona sa HDTMA⁺ katjonima kod montmorionita značajno modifikuje oblik infracrvenog spektra. Javljaju se nove trake koje odgovaraju valentnim i deformacionim vibracijama X-H grupe (X = C, N). Prema literaturnim podacima, na infracrvenom spektru čistog HDTMA kompleksa kao i spektru HDTMA-montmorionita zasićenog sa različitim koncentracijama HDTMA⁺ katjona mogu se primetiti asimetrične (ν_{as}) i simetrične (ν_s) valentne vibracije u regionu 3050–2800 cm⁻¹, kao i asimetrične (δ_{as}) i simetrične (δ_s) deformacione vibracije u regionu 1500–1300 cm⁻¹ (Madejova et al., 2009). U slučaju ispitivanih montmorionita, interakcijom Na-montmorionita sa HDTMA⁺ katjonima, došlo je do formiranja HDTMA-montmorionita, što se može videti formiranjem novih traka (slika 19). Trake na 2927-2925 cm⁻¹ i 2854-2852 cm⁻¹ se pripisuju $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ i $\nu_s(\text{CH}_2)$ vibracijama.

Valentne vibracije CH₂ grupe su generalno najzapaženije trake. Talasni broj, intenzitet i širina ovih traka osetljivi su na konformaciju kod ugljovodoničnih lanaca. Prelaz sa nižih talasnih brojeva, koji su karakteristični za "all-trans" konformaciju visokog stepena uređenosti, ka višim talasnim brojevima i sa povećanjem širine trake, predstavlja prelaz ka konformacijama sa neuređenom strukturom lanca (He et al., 2004; Ma et al., 2010). Ranijim istraživanjima je utvrđeno da prilikom zasićenja HDTMA⁺ katjona koje odgovara 0.25 CEC, ove trake su locirane na 2930 i 2856 cm⁻¹, što indicira postojanje velikog broja "gauche" konformera. Pri zasićenju 0.75 CEC, ove trake se pomeraju na 2928 i 2850 cm⁻¹, što znači da dolazi do smanjenja broja "gauche" konformera, odnosno do uređenja lanca HDTMA⁺ katjona. Dalje povećanje zasićenja preko 1.75 CEC dovodi do minimalnog pomeranja traka u odnosu na čist HDTMA

kompleks, na 2918cm^{-1} i 2850cm^{-1} , što indicira na postojanje "all-trans" konformacije (Li et al., 2008, Ma et al., 2010).

Ukoliko uporedimo pozicije ovih traka sa trakama kod čistog HDTMA, vidi se da se ove trake nalaze ne nešto višim pozicijama, što ukazuje na izvestan nivo neuređenosti, odnosno do postojanja određenog broja "gauche" konformera. Ovakav rezultat je u saglasnosti sa literaturnim podacima obzirom da su eksperimenti izvođeni sa zasićenjima do zasićenja od 1 CEC (Li et al., 2008; Ma et al., 2010).

Takođe, kod HDTMA-montmorionita takođe se javljaju i absorpcione trake na oko $1448\text{-}1468\text{cm}^{-1}$ i oko 697cm^{-1} koje potiču redom od deformacionih vibracija "rezanja" i "ljuljanja" CH_2 grupe. Prema literaturi, ove absorpcione trake kod HDTMA-montmorionita takođe osetljive na uređenje alkil lanaca. Traka ostaje ili kao jedna ili se deli na dve u zavisnosti od uređenja metilenskog lanca u međuslojnom prostoru. Kod čistog HDTMA, dublet na 1463 i 1473cm^{-1} indicira postojanje rombične subćelije. Ovo razdvajanje od 10cm^{-1} kod deformacionih vibracija CH_2 "rezanja" i "ljuljanja" nastaje usled međumolekulskih interakcija između susednih lanaca u rombičnoj subćeliji kada su oni u "all-trans" konformaciji (He et al., 2004; Li et al., 2008; Ma et al., 2010). Prema literaturi, zasićenjem od 0.25 CEC trebalo bi da nastane jedne trake na 1472cm^{-1} , što indicira da je došlo do promene u uređenju prema trikliničnoj subćeliji, a zatim do smanjenje na 1470cm^{-1} pri zasićenju od 1.25 CEC, što indicira promenu ka heksagonalnom uređenju (Li et al., 2008). Međutim, u ispitivanim uzorcima na ovim frekvencijama postoje i vibracije karbonatne grupe, koje ne dozvoljavaju detaljnije ispitivanje uređenja HDTMA^+ katjona u međuslojnom prostoru na osnovu ovih traka. Očigledno je, međutim, da dolazi do povećanja intenziteta absorpcionih traka ovih deformacionih vibracija pri prelasku Na-montmorionita u HDTMA-montmorionit, što indicira postojanje deformacionih vibracija CH_2 grupe.

Nakon sorpcije PTMA kompleksa, u delu infracrvenog spektra od 1400 do 1600cm^{-1} mogu se videti absorpcione trake koje nastaju usled valentnih vibracija fenil prstena. Kod čistog PTMA, vibracije fenil prstena predstavljene su sa nekoliko traka. Ove trake se u spektru PTMA-montmorionita spajaju u jednu traku i pomeraju na niže talasne brojeve, što je indikacija interakcije π elektrona fenil prstena PTMA^+ katjona sa π elektronima kiseonika iz tetraedarskog lista montmorionita. Prema Majdanu, valentnim vibracijama ($\text{C}=\text{C}$) u aromatičnom fenil prstenu odgovaraju trake na 1416 ,

1453, 1462, 1473, 1498, 1595 cm^{-1} . Traka na 1481 cm^{-1} odgovara deformacionim asimetričnim vibracijama CH_3 grupe. Nakon interakcije PTMA^+ sa montmorionitom dolazi do smanjivanja intenziteta traka valentnih vibracija fenil prstena i spajanja u jednu traku na oko 1450 cm^{-1} . Traka na oko 1594 cm^{-1} nestaje. Sve ovo je indicacija interakcije π elektrona fenil prstena PTMA kompleksa sa π elektronima kiseonika iz tetraedarskog lista montmorionita (Majdan et al., 2009) ili indicacija interakcije π elektrona fenil prstena PTMA^+ katjona sa zaostalim Na katjonom u međuslojnom prostoru. Sorpcija doniranjem π elektrona u ovom slučaju se javlja zbog toga što organski kompleks poseduje aromatično jezgro bogato elektronima, a montmorionit poseduje pozitivno naelektrisanje. Nezasićeni organski molekuli mogu se vezati za izmenljive katjone, preko π elektrona (Kowalska et al., 1994).

Takođe, jedna od glavnih razlika između spektara čistog PTMA kompleksa i PTMA -montmorionita predstavlja nestanak valentnih vibracija C-N grupe. Traka nestaje kao posledica snažne interakcije između azota koji je pozitivno naelektrisan i negativno naelektrisane površine montmorionita. Na ovaj način je potvrđeno vezivanje katjona za površinu montmorionita (El Nahhal et al., 2000).

Ukoliko uporedimo traka na 1456 cm^{-1} kod Na-montmorionita koja predstavlja vibracije karbonata prisutnih u uzorku, sa trakom na 1457 cm^{-1} kod uzorka 4P, primećuje se da dolazi do znatnog povećanja trake nakon modifikacije, kao rezultat prisustva valentnih vibracija aromatičnog prstena na istim talasnim brojevima.

Takođe se može primetiti da se trake koje odgovaraju valentnim vibracijama molekula vode pomeraju na niže talasne brojeve (sa 3447 na 3433 cm^{-1}), ali ne smanjuju intenzitet u istoj meri kao kod HDTMA -montmorionita. Razlog leži u razlici u veličini katjona HDTMA^+ i PTMA^+ . Ista količina HDTMA^+ katjona zauzima veći prostor u međuslojnom prostoru, a samim tim izbacije veću količinu vode.

Poređenjem FTIR spektara herbicida pre i posle sorpcije S-metolahlora može se zaključiti da dolazi do učestvovanja karbonilne grupe u vezivanju S-metolahlora za montmorionit. Naime, nakon sorpcije herbicida dolazi do promene položaja absorpcione trake C=O sa 1674 cm^{-1} kod čistog S-metolahlora na 1638 cm^{-1} kod sorbovanog herbicida. Ova traka je široka usled preklapanja sa deformacionim vibracijama molekula vode (1643 cm^{-1}).

Sličan rezultat je dobijen sa Na-montmorionitom iz Petrovca prilikom sorpcije acetohloro. Traka C=O valentnih vibracija (1681 cm^{-1}) čistog acetohloro pomerena je na niže talasne brojeve (od 1642 do 1648 cm^{-1}) (Tomić et al., 2015).

Pomeranje na niže talasne brojeve ukazuje da je priroda dvostruke veze C=O grupe oslabljena nakon sorpcije usled učestvovanja u stvaranju veze sa montmorionitom. Sorpcija hloroacetanilida uzrokuje pomeranje vibracija C=O grupe na niže talasne brojeve u odnosu na spektre čistih herbicida. To ukazuje na interakciju između C=O grupe i međuslojnih katjona, što kao posledicu ima uticaj na C–N vezu koja se nalazi pored C=O grupe u strukturi molekula. Kod čistog acetohloro valentne N–C vibracije se nalaze na oko 1363 cm^{-1} , ali posle reakcije sa Na–montmorionitom nestaju, što znači da i N učestvuje u procesu vezivanja (Tomić et al., 2015).

Kao što je već pomenuto, traka 1643 cm^{-1} kod čistog Na-montmorionita predstavlja deformacione vibracije vode. Smatra se da dolazi do formiranja koordinacione veze između kiseonika karbonilne grupe herbicida i hidratisanog katjona u međuslojnom prostoru gline i/ili do stvaranja vodonične veze između C=O i hidratacione vode, pošto su C=O i C–N u konjugaciji usled rasporeda dvostrukih veza i slobodnih elektronskih parova (Liu et al., 2000).

Vodonična veza je jedan od mehanizama koji se javlja između Na-montmorionita i S-metolahlora i to najčešće na površini minerala. Mehanizam stvaranja vodonične veze je moguć vezivanjem polarnog organskog molekula za izmenljivi katjon preko molekula vode u primarnoj hidratacionoj ljusci. Moguće je stvaranje kompleksa u kome jedan ili oba protona molekula vode učestvuju u stvaranju vodonične veze (Kowalska et al., 1994).

Interakcija S-metolahlora i Na-montmorionita može se partiti preko C-N grupe, odnosno preko absorpcione trake na 1363 cm^{-1} kod čistog S-metolahlora. Ova traka posle sorpcije nestaje. Funkcionalne grupe koje su vezane za azot imaju uticaj na samu interakciju azota sa akceptorima elektrona na površini montmorionita, kao i na sposobnost kiseonika da učestvuje u vodoničnoj vezi sa hidroksilnom grupom montmorionita. Sposobnost azota da učestvuje u vezi zavisi od njegove sposobnosti da donira elektrone. Zato okolne funkcionalne grupe koje dovode do povećanja elektronegativnosti azota ujedno dovode do njegovog lakšeg vezivanja. Metoksi i etoksi

grupe jače odbijaju elektrone od alkil grupa, pa se zbog toga metolahlor lakše vezuje za površinu montmorionita od acetohlor a i alahlor a (Liu et al., 2001).

Praćenjem sorpcije S-metolahlora na HDTMA-montmorionitima metodom FTIR spektroskopije ustanovljeno je da se absorpciona traka C=O valentnih vibracija se pomera sa 1681 kod čistog S-metolahlora na 1638-1640 cm^{-1} u uzorcima HDTMA-montmorionita sa 1000 mg/L S-metolahlora. Pomeranje na niže talasne brojeve i spajanje sa trakom deformacionih vibracija vode ukazuje da je C=O grupa učestvovala u stvaranju veze sa montmorionitom. Traka koja se kod HDTMA-montmorionita nalazi na 1448-1468 cm^{-1} ostaje nepromenjena. Ostale trake koje postoje kod čistog S-metolahlora suviše su kompleksne za određivanje usled preklapanja sa intenzivnim CH_2 trakama HDTMA^+ katjona. Spektri dobijeni metodom FTIR spektroskopije PTMA-montmorionita sa 1000 mg/L S-metolahlora ukazuju da traka na oko 1460 cm^{-1} nastaje preklapanjem nekoliko traka (1496 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} i 1396 cm^{-1}). Sa povećanjem koncentracije PTMA^+ katjona dolazi do povećanje intenziteta ovih traka. Sorpcija aromatičnih molekula na PTMA-montmorionitu se odvija preko interakcije između aromatičnog benzenovog prstena S-metolahlora i aromatičnog benzenovog prstena organskiog kompleksa (π - π veza). Takođe, kod organski modifikovanih PTMA-montmorionita vezivanje preko vodonične veze je jedan od mehanizama koji je predložen prilikom sorpcije S-metolahlora na organskim supstancama. Do stvaranja vodonične veze dolazi između molekula S-metolahlora i molekula vode koji se nalaze u međuslojnom prostoru ili kiseonika na površini tetraedarskog lista montmorionita. Dimerizacija PTMA^+ katjona može negativno da utiče na sorpciju aromatičnih molekula (Senesi, 1992; El-Nahhal et al., 2000; El-Nahhal, 2003; Majdan et al., 2009). Stvaranje vodonične veze je moguće i između dve organske komponente (Kowalska et al., 1994).

Svi ovi rezultati idu u prilog tvrdnji da modifikacija montmorionita PTMA^+ katjonima stvara pogodnu sredinu za sorpciju aromatičnih herbicida interakcijom preko fenil prstena, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (El-Nahhal et al., 2000).

Poređenjem FTIR spektara čistog klomazona, kao i posle interakcije sa Na-montmorionitom može se zaključiti da dolazi do učestvovanja karbonilne grupe u vezivanju klomazona za montmorionit. Naime, nakon sorpcije herbicida dolazi do promene položaja absorpcione trake C=O sa 1705 cm^{-1} kod čistog klomazona na 1637 cm^{-1} kod klomazona sorbovanog na Na-montmorionitu. Traka na 1643 cm^{-1} postoji i kod

čistog Na-montmorionita i predstavlja deformacione vibracije vode. Međutim nakon sorpcije herbicida dolazi do širenja trake što znači da je došlo do preklapanja. Slično kao i kod S-metolahlora, i kod klomazona postoji mogućnost formiranja koordinacione veze između kiseonika karbonilne grupe herbicida i hidratisanog katjona u međuslojnom prostoru gline i/ili do stvaranja vodonične veze između C=O i hidratacione vode, pošto su C=O i O–N u konjugaciji usled rasporeda dvostrukih veza i slobodnih elektronskih parova (Liu et al., 2000).

Takođe, traka koja je kod Na-montmorionita posledica vibracija usled prisutnih karbonata na 1456 cm^{-1} , nakon sorpcije klomazona povećava svoj intenzitet i pomera se na niže talasne brojeve (1448 cm^{-1}) kao posledica vibracija fenil grupe klomazona, što predstavlja indicaciju sorpcije klomazona na površini Na-montmorionita.

Prilikom sorpcije klomazona na HDTMA-montmorionitima dolazi do pomeranja trake koja je posledica vibracija karbonilne grupe na niže talasne brojeve. Pomeranje na niže talasne brojeve ukazuje da je C=O grupa učestvovala u stvaranju veze sa montmorionitom (Tomić et al., 2015). Pri interakciji sa klomazonom, kod HDTMA-montmorionita sa zasićenjem od 1 CEC dolazi do širenja trake deformacionih vibracije vode i stvaranja ramena na oko 1680 cm^{-1} . Ovo rame predstavlja pomeranje trake sa 1705 cm^{-1} na niže talasne brojeve i ne postoji kod uzorka bez klomazona.

Poređenjem spektara čistog klomazona i klomazona sorbovanog na PTMA-montmorionitima, može se primetiti da u oba slučaja dolazi do pomeranja trake C=O grupe čistog klomazona na niže talasne brojeve i spajanja sa trakom deformacionih vibracija vode.

Rezultati DSC analize pokazali su da nakon modifikacije uzorka Na-montmorionita HDTMA i PTMA kompleksom evidentno dovodi do smanjenje pika koji predstavlja dehidraciju vode. Maksimumi se takođe pomeraju ka nižim temperaturama, odnosno sa temperature od oko 143°C kod čistog Na-montmorionita prvo na temperaturu od oko 116°C kod uzoraka 1H, a zatim na temperaturu od oko 124°C kod uzorka 4H, odnosno na oko 130°C kod uzoraka 1P i 4P.

DSC kriva čistog HDTMA kompleksa pokazuje dva endotermna pika koji predstavljaju razgradnju HDTMA kompleksa. Prvi maksimum predstavlja faznu transformaciju HDTMA kompleksa, dok drugi predstavlja dekompoziciju HDTMA kompleksa. Sa druge strane, čist PTMA kompleks pokazuje jedan endotermni pik sa dva

maksimuma. Prilikom poređenja rezultata DSC analize sa ostalim termičkim analizama treba uzeti u obzir brzinu zagrevanja uzorka, kao i to da je DSC analiza izvršena u atmosferi azota, dok su DTA i TG/DTG analize izvešene u atmosferi vazduha.

Ispitivanjem Na-montmorionita DTA analizom ustanovljeno je postojanje dva endotermna pika. Prvi endotermni pik na 145°C je karakterističan za desorpciju fizički vezane vode i dehidraciju međuslojnih katjona. Drugi endotermni pik na 522°C je vezan za proces dehidroksilacije i raspadanje strukture montmorionita (Tomić et al., 2015).

Egzotermne reakcije koje se javljaju na DTA dijagramima čistog HDTMA kompleksa na opisane su i ranije u literaturi kao oksidacija organskog kompleksa prvo u drveni ugalj koji je stabilan na nižim temperaturama (LTSC) a posle u drveni ugalj stabilan na višim temperaturama (HTSC) (He et al., 2005). Ako se uporede ove literaturne vrednosti sa dobijenim rezultatima može se zaključiti da su ove promena u literaturi zabeležene na nešto višim temperaturama, što se može pripisati bržem režimu zagrevanja uzorka (He et al., 2005).

Modifikacija montmorionita HDTMA kompleksom prouzrokovala je transformaciju površine iz hidrofilne u hidrofobnu, što se manifestovalo smanjenjem termičke stabilnosti (522°C kod Na-montmorionita na 503 i 430°C kod uzoraka 1H i 4H). Pošto deo međuslojne vode biva zamenjen organskim kompleksom, veličina dehidracionog pika je manja kod DTA krivih organski modifikovanih nego kod ne modifikovanih montmorionita (Jordan, 1949).

Prema literaturi, oksidacija većine organskih kompleksa sa azotom adsorbovanih na montmorionitu odvija se najčešće u tri koraka (Ovadyahu et al., 2007; Yariv et al., 2011). Prvi korak oksidacije se javlja između 235 i 380°C. Drugi temperaturni interval je između 300 i 560°C, a treći iznad 500°C. Svaki korak se može videti kao egzotermni DTA pik i gubitak mase na TG-DTG krivoj. Ukoliko je količina organskog kompleksa pri modifikaciji montmorionita mala i uzorak se analizira u atmosferi kiseonika, dolazi do oksidacije H, C, i N i nastanka H₂O, CO₂ i NO₂. Reakcije se završavaju na niskim temperaturama i ne dolazi do formiranja drvenog uglja, a samim tim ne dolazi ni do reakcije oksidacije u poslednjem temperaturnom intervalu. Ukoliko je količina organskog kompleksa visoka i uzorak se analizira u atmosferi vazduha, u prvom intervalu nema dovoljno kiseonika za potpuno sagorevanje organske materije (Yariv et al., 2011). U

tom slučaju u prvoj fazi oksidacije se izdvaja H₂O usled oksidacije vodonika iz organskog kompleksa (Yariv et al., 1989). U ovom intervalu nastaje mala količina CO₂ i NO₂. Ostatak ugljenikovih i azotovih atoma koji ne ispare u ovoj fazi formiraju crni interkalisan ostatak koji se naziva "drveni ugalj" (Allaway, 1949). Ovaj organski ostatak u međuslojnom prostoru satoji se od jednoslojnih i dvoslojnih ugljenikovih atoma paralelnih alumosilikatnim slojevima (Yariv et al., 2011). Sagorevanje počinje na temperaturi koja je nezavisna od količine prisutnog kompleksa, već zavisi od aktivacione energije same reakcije sagorevanja. To je početna temperatura oksidacije. Površina montmorionita služi kao pozitivan ili negativan katalizator pri reakciji sagorevanja. Ako je količina organske komponente mala, oksidacija će se završiti na nižim temperaturama. Ukoliko je količina veća, kiseonika neće biti dovoljno da se oksidacija završi.

Reakcija u temperaturnom intervalu iznad 500°C javlja se u vidu endoternog DTA pika i predstavlja dehidroksilaciju minerala (Yariv et al., 2011). Dehidroksilacijom dolazi do oslobađanja H₂O koja se stvara od strukturnih OH grupa oktaedarskih listova. Gubitak mase pri reakciji dehidroksilacije se može pratiti na TG dijagramu a pik na DTG krivoj. Kao rezultat dehidroksilacije nastaje amorfna faza. Pik koji nastaje usled procesa dehidroksilacije zavisi od stepena zasićenja organskim kompleksom. Nakon modifikacije DTA maksimum se pomera na niže temperature (Yariv et al., 2011). Ovaj pad u temperaturi je vezan za reakciju između molekula vode nastalih dehidroksilacijom i drvenog uglja koji je nastao oksidacijom organskog kompleksa u međuslojnom prostoru u drugom temperaturnom intervalu. Neki autori pripisuju ovu reakciju oksidaciji ugljenika (Chi Chou and McAtee, 1969), dok je drugi pripisuju termalnoj hidrolizi (Shuali et al., 1990). Mali endotermno-egzotermni pik se javlja na DTA dijagramu montmorionita na 850–980°C. Tada ne dolazi do gubitka mase i smatra se da dolazi do transformacije jedne faze u novu fazu (Yariv et al., 2011). Minerali koji imaju sposobnost bubrenja adsorbuju veće količine organskog kompleksa i poslednji korak oksidacije se javlja na visokim temperaturama (preko 600°C) (Yariv, 2003).

Modifikacija montmorionira PTMA kompleksom takođe je prouzrokovala je transformaciju površine iz hidrofilne u hidrofobnu, što se manifestovalo smanjenjem kemijske stabilnosti (522°C kod Na-montmorionita na 494 i 480°C kod uzoraka 1P i 4P).

Ponašanje supstance da u čistom stanju pokazuje endotermnu reakciju dok vezana za montmorionit pokazuje egzotermnu već je ranije ustanovljena (Ishii et al., 2006). Endotermna reakcija čistog PTMA kompleksa je posledica sublimacije molekula PTMA.

Rezultati TG/DTG analize Na-montmorionita pokazuju tri koraka gubitka mase. Prvi gubitak mase se pripisuje desorpciji vode sa površine zrna kao i dehidracije hidratizanih katjona Na^+ i Ca^{2+} u međuslojnom prostoru (Tomić et al., 2016). Prema drugim autorima, na temperaturama do 90°C dolazi do dehidracije adsorbovane vode, a na temperaturama do 150°C dolazi do dehidracije vode vezane za međuslojne katjone (Xi et al., 2004). Iako se veći deo procesa dehidracije završava do 185°C , mala količina vode zaostaje i iznad ove temperature, pa se gubitak mase u intervalu između 185 i 575°C pripisuje poslednjoj fazi dehidracije i početku dehidroksilacije (Lapides et al., 2011). U nekim montmorionitima, usled zamene silicijuma aluminijumom u tetraedarskom listu dolazi do povećanja baznosti na površini tetraedarskog lista (Yariv, 1992), što za posledicu ima da se određena količina vode može zadržati i do 400°C (Ovadyahu et al., 2007).

Dva tipa međuslojne vode su prisutna kod neorganskih montmorionita. Prvi tip učestvuje u stvaranju hidratacione opne oko izmenljivih katjona, odnosno predstavlja vodu koja je direktno koordinisana sa izmenljivim katjonom i pokazuje absorpcione trake na infracrvenom spektru na 3600 i 1630 cm^{-1} . Drugi tip indirektno je vezan za katjon, poseduje veću mobilnost i u infracrvenom spektru pokazuje širu traku OH valentnih vibracija na 3400 cm^{-1} i slabiju H–O–H deformacionu traku na 1630 cm^{-1} . Montmorionit je zbog svoje velike spoljašnje površine visoko hidratisan i slobodnu vodu (vodu između zrna i vodu sorbovanu na spoljašnjoj površini minerala) oslobađa na temperaturama do 100°C . Voda u međuslojnom prostoru se potpuno oslobađa tek se dostigne temperatura do 300°C (Xie et al, 2001).

Ukoliko se uporede dijagrami Na-montmorionita sa i bez sorbovanog S-metolahlora, može se primetiti da sa sorpcijom S-metolahlora dolazi do smanjenja količine vode usled zamene sa određenom količinom molekula S-metolahlora kako na površini tako i u međuslojnom prostoru Na-montmorionita. Osim toga, sorpcijom S-metolahlora dolazi do pomeranja pomeranja temperature dehidroksilacije na niže temperature. Takođe, na temperaturama iznad 700°C dolazi do oksidacije aromatičnih

ugljenika drvenog uglja, što takođe doprinosi povećanju intenziteta ovog maksimuma. Slično ponašanje je uočeno kod alahlora (Nasser et al., 1997).

Poređenjem TG/DTG krivih uzoraka Na-montmorionita sa i bez sobovanog klomazona može se videti da je došlo do smanjenja gubitka mase u intervalu od 0-200°C sa 9,5% na 7,1% i pojave ramena na DTG krivoj na 285°C kao i maksimuma na 385°C. To predstavlja indikaciju da je određena količina klomazona izbacila deo vode sa površine i međuslojnog prostora Na-montmorionita. Tačka ključanje klomazona na atmosferskom pritisku iznosi 275,4°C (PMEP, 1993). Nakon 450°C sa maksimumima na 525°C i 780°C počinje dehidroksilacija, prvo na ivicama sloja (4%), a potom i u samom sloju (7%). Poslednji korak gubitka mase, u intervalu od 600 do 800°C dosta se razlikuje od Na-montmorionita bez klomazona. Naime, kod uzorka sa sobovanim klomazonom ovaj gubitak je bio 7% u odnosu na 3,1% kod čistog Na-montmorionita. Na temperaturama preko 700°C dolazi do oksidacije aromatičnih ugljenika drvenog uglja, što doprinosi povećanju intenziteta DTG maksimuma na 780°C. Ukupan gubitak mase je bio nešto veći kod Na-montmorionita sa sorbovanim S-metolahlorom (22,7%) u odnosu na uzorak sa klomazonom (19,5%). Kao što je već pomenuto, uzorak bez pesticida je pokazao gubitak mase od 19% pri zagrevanju do 1000°C. Može se zaključiti da Na-montmorionit sa S-metolahrom pokazuje veći ukupni gubitak mase, što znači da je više S-metolahlora sorbovano na Na-montmorionitu u odnosu na klomazon.

Na TG/DTG krivim čistog HDTMA kolpleksa mogu se uočiti dva maksima nastala na 253°C i na 354°C prilikom zagrevanja uzorka u atmosferi vazduha posledica su formiraja dve vrste drvenog uglja pri čemu jedna oksidiše na nižim temperaturama (LTSC), a druga na višim temperaturama (HTSC) (Lapides et al., 2011). Činjenica da je na 400°C ostalo 15% mase uzorka dovodi do zaključka da se ostatak organskog kompleksa oksidiše na višim temperaturama, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima (He et al., 2005).

Prema literaturi HDTMA-montmorioniti se razlažu u četiri faze. Desorpcija vode je proces koji se odvija temperaturama ispod 200°C. Razlaganje HDTMA kompleksa je dominantan proces u intervalu od 200 do 520°C. Gubitak mase između 200 i 280°C vezan je za HDTMA koji je sorbovan sa spoljašnjom površini montmorionita, dok je gubitak mase u intervalu od 280 do 520°C vezan za razgradnju HDTMA koji se nalazi u međuslojnom prostoru montmorionita. Dehidroksilacija

alumosilikata se odvija između 520 i 800°C (Xie et al., 2001; Zaghouane-Boudiaf and Boutahala, 2011). U ovom poslednjem temperaturnom intervalu odvija se i poslednja faza oksidacije ugljeničnog ostatka u međuslojnom prostoru.

Oksidacija većine organskih kompleksa adsorbovanih na montmorionitu odvija se najčešće u tri koraka (Ovadyahu et al., 2007; Yariv et al., 2011). Tri gubitka mase u intervalu od 200 do 470°C predstavljaju razlaganje HDTMA kompleksa oksidacijom i ne mogu se videti na DTG krivoj Na-montmorionita. U temperaturnom intervalu između 200 i 340°C dolazi do isparavanja H₂O, CO₂ i NO₂ i formiranja ne isparljivog interkalisanog ugljeničnog ostatka (drvenog uglja). Ovaj DTG maksimum se javlja kod uzorka 1H na nešto višoj temperaturi nego kod uzorka 4H, što je u saglasnosti sa ranijim ispitivanjima, prema kojima se prvi egzotermni DTA maksimum pomera na niže temperature sa povećanjem zasićenja organskog katjona (He et al., 2005). Treba pomenuti da različita brzina zagrevanja uzoraka može dovesti do malih razlika u temperaturi između ispitivanih uzoraka i literaturnih podataka.

Drugi i treći gubitak mase HDTMA-montmorionita su vezani za oksidaciju organskog kompleksa kako na površini tako i u međuslojnom prostoru. Može se uočiti da povećanjem sadržaja organskog kompleksa dolazi do pojave novog DTG maksimuma na 345°C. To znači da povećanjem sadržaja organskog kompleksa dolazi do zasićenja slobodne površine u međuslojnom prostoru. Daljim zasićenjem dolazi do vezivanja HDTMA slabim Van der Valsovim silama na površini montmorionita. Ovako vezan HDTMA se razgrađuje na nižim temperaturama od HDTMA koji je vezan elektrostatičkim privlačenjem. Daljim zasićenjem, preko 1 CEC, ova temperatura bi se sve više pomerala na niže vrednosti, koje odgovaraju temperaturi razgradnje čistog HDTMA kompleksa (Tomić et al., 2016). Maksimumi na 345 i 420°C kod HDTMA-montmorionita pripisuju se dekompoziciji organskih katjona koji zamenjuju Na⁺ katjone u međuslojnom prostoru i koji se vezuju elektrostatičkim silama za površinu montmorionita (Dweck, 2008). Sa druge strane, gubitak mase koji se javlja na DTG dijagramu vidi kao rame na 240°C, javlja se usled desorpcije organskog kompleksa koji se nalazi na površini montmorionita a vezan je Van der Valsovim silama (Chen et al., 2008; Park et al., 2012).

Reakcije koje se odvijaju u temperaturnom intervalu od 200 do 500°C na TG dijagramima zavise od atmosfere u kojoj se zagrevanje odvija. U oksidacionoj atmosferi

dolazi do sagorevanja organske materije na temperaturi koja zavisi od aktivacione energije oksidacije. Kao isparljivi produkti oksidacije nastaju H₂O, CO₂, i NO₂ a u manjoj meri NO i CO. Gubitak mase koji nastaje prilikom ovih reakcija vidi se kako na TG tako i na DTG dijagramima (Ovadyahu et al., 2007). U zavisnosti od prirode organskog kompleksa, stepena zasićenja, i količine kiseonika u sistemu, oksidacija može da traje čak do temperature od 850°C. Supstrat služi kao katalizator u procesu oksidacije i početne temperature pri procesu oksidacija razlikuju se od temperatura čistih organskih kompleksa.

Temperatura procesa dehidroksilacije se takođe razlikuje kod neorganski i organski modifikovanog montmorionita. Kod Na-montmorionita ova temperatura je u intervalu od 500 do 850°C sa maksimumima na 545 i 802°C dok je kod HDTMA-montmorionita sa zasićenjem 1 CEC (uzorak 4H) pomerena na nešto niže vrednosti sa maksimumima na 510°C i 768°C. Dakle, modifikacija montmorionita HDTMA kompleksom dovela je do smanjenja temperature razgradnje montmorionita što je u saglasnosti sa literaturom (Tomić et al., 2016). Smanjenje temperature dehidroksilacije montmorionita se pripisuje vezivanju metil grupa organskog kompleksa za Si-O (siloksansku) površinu tetraedarskog lista montmorionita (Zhou et al., 2007b; Bakhtiary et al., 2013). Ova promena se jasno može ispratiti upotrebom FTIR metode na osnovu širenje trake na Si-O vibracija na 1034 cm⁻¹ ulaskom organskog kompleksa.

Uzorak HDTMA-montmorionita sa sorbovanim S-metolahlorom pokazuje veći ukupan gubitak mase u odnosu na uzorak bez S-metolahlora, kao i veći gubitak mase u intervalu od 200 do 500°C, što dovodi do zaključka da je došlo do sorpcije određene količine herbicida što je još jedna potvrda rezultata dobijenih bach metodom.

Uzorak HDTMA-montmorionita sa sorbovanim klomazonom pokazuje gubitak mase u intervalu 200 do 350°C od 8,8%, što predstavlja povećanje u odnosu na 6,4% kod uzorka bez klomazona pa se može zaključiti da ta razlika potiče od dekompozicije pesticida. Tačka ključanje klomazona na atmosferskom pritisku je 275,4°C (PMEP, 1993). Takođe, ukupan gubitak mase kod HDTMA-montmorionita sa klomazonom je 31,4% što je više u odnosu na 28,6% kod HDTMA-montmorionita bez klomazona. To takođe predstavlja indikaciju prisustva klomazona u uzorku.

Tačke topljenja i ključanja adsorbovanih organskih komponenti ponekad mogu da se jave i u temperaturnom intervalu reakcije dehidratacije. U tom slučaju se radi o

organskoj materiji koja nije adsorbovana (Ovadyahu et al., 1998). U slučaju da adsorbovana organska materija ima nizak napon pare odnosno nisku tačku ključanja ili sublimacije, dešava se da je početak razlaganja pomeren u prvi temperaturni interval i preklapa se sa dehidratacijom vode. Ta transformacija organske materije ne može da se vidi na DTA ili TG dijagramu ali se može detektovati hemijskom analizom gasova oslobođenih u toj reakciji (Yariv et al., 2011).

Termogravimetrijska analiza čistog PTMA kompleksa pokazuje jedan gubitak mase sa DTG maksimumom na 231°C, što je u saglasnosti sa DTA dijagramom gde se na 212°C javila jaka endotermna reakcija. Pretpostavka je da je sublimacija proces koji dovodi do razgradnje PTMA kompleksa prilikom zagrevanja. Nakon 255°C ceo organski kompleks je uklonjen iz sistema. Pošto su DTA analizom dobijene endotermne reakcije, pretpostavka je da ceo proces predstavlja sublimaciju PTMA kompleksa prilikom zagrevanja.

Analizirni uzorci PTMA-montmorionita i PTMA-montmorionitsa sa sorbovanim herbicidima upotrebom TG/DGT analize pokazali su 4 gubitaka mase. Gubici mase prilikom zagrevanja PTMA-montmorionita javljaju se u intervalima: (1) 0-150°C usled dehidratacije adsorbovane vode, (2) 150-250°C početak razgradnje slabo vezanog PTMA kompleksa na površini montmorionita, (3) 250-450°C dekompozicija PTMA kompleksa u međuslojnom prostoru, (3) 450-600°C početak dehidroksilacije, gubitak OH grupa na ivicama slojeva i (4) 600-900°C dehidroksilacija i reakcije oksidacije organskog ugljenika u međuslojnom prostoru. U regionu od 250-450°C kod izorka 1P vidi se maksimum na 367°C koji predstavlja dekompoziciji organskih katjona koji zamenjuju Na⁺ katjone u međuslojnom prostoru i koji se vezuju elektrostatičkim silama za površinu montmorionita (Dweck, 2008). Na DTG dijagramu uzorka 4P ovaj maksimum se razdvaja na dva maksimuma na 300 i 343°C. Maksimum na 300°C predstavlja temperaturu razgradnje PTMA kompleksa vezanog slabim Van der Valsovim silama za spoljašnju površinu montmorionita, dok maksimum na 343°C predstavlja temperaturu oksidacije LTSC i nastanka drvenog uglja stabilnog na višim temperaturama (HTSC) u međuslojnom prostoru montmorionita (drugi korak oksidacije organskog kompleksa) PTMA kompleksa u međuslojnom prostoru. Poređenjem rezultata utvrđeno je da PTMA⁺ katjoni prvo ulaze u međuslojni prostor a povećanjem njihove količine dolazi do vezivanja za spoljašnju površinu montmorionita. Dalje

povećanje sadržaja PTMA kompleksa dovelo bi do pomeranja maksimuma sa 300°C na niže temperature, koje se poklapaju sa temperaturom razgradnje čistog organskog kompleksa (He et al., 2005).

Gubitak mase koji je posledica dehidroksilacije prate dva DGT maksimuma. Prvi maksimum se javlja na oko 510°C i predstavlja dehidroksilaciju OH grupa na ivicama sloja a drugi DTG maksimum na oko 730°C predstavlja totalni raspad strukture montmorionita. Kao što je već ustanovljeno, organski modifikovan montmorionit počinje dehidroksilaciju na nižim temperaturama od neorganskog Na-montmorionita (He et al., 2005; Xi et al., 2007). Poslednji DTG maksimum na 850°C predstavlja poslednji korak oksidacije ugljeničnog ostatka u međuslojnom prostoru (Yariv et al., 2012). Ako se temperature dehidroksilacije uzoraka 1P (728°C) i 4P (730°C) uporede sa temperaturom dehidroksilacije Na-montmorionita (802°C), može se zaključiti da modifikovan montmorionit počinje dehidroksilaciju na nižim temperaturama od neorganskog Na-montmorionita, što je u saglaskosti sa literaturnim podacima (He et al., 2005; Xi et al., 2007). Osim toga poređenjem TG dijagrama u regionu 0-150°C može se konstatovati smanjenje sadržaja vode sa povećanjem sadržaja organskog kompleksa.

Ukoliko se uporede dijagrami PTMA-montmorionita sa i bez herbicida može se primetiti nekoliko razlika. U prvom koraku gubitak mase je nešto veći kod uzorka sa S-metolahlorom (7,5%) nego kod uzorka bez S-metolahlora (6,3%) i sa DTG maksimumom pomerenim na nešto više vrednosti (81°C). Ovakvo ponašanje je posledica preklapanja procesa dehidratacije adsorbovane vode i razgradnje S-metolahlora. Druga razlika je u trećem koraku gubitka mase u temperaturnom intervalu od 250 do 450°C. U ovom regionu kod uzorka sa S-metolahlorom postoji nešto veći gubitak mase (3,2%) u odnosu na uzorak bez S-metolahlora (2,6%). Takođe kod uzorka sa S-metolahlorom se u tom intervalu javlja jedan širok DTG maksimum na 300°C. To je najverovatnije posledica postojanja molekula S-metolahlora u međuslojnom prostoru, koji se razgrađuje na sličnim temperaturama kao i PTMA kompleks. Ukoliko se uporede ukupni gubici mase, može se videti da uzorak sa S-metolahlorom pokazuje veći gubitak mase od uzorka bez S-metolahlora (24,4% u odnosu na 23,6%), što je posledica većih gubitaka mase u prvom i trećem temperaturnom intervalu. Sve ovo znači da je došlo do sorpcije određene količine ovog herbicida kako na površini tako i u međuslojnom prostoru PTMA-montmorionita.

Poređenjem dijagrama PTMA-montmorionita sa i bez klomazona mogu se takođe primetiti nekoliko razlika. U prvom koraku gubitak mase nastao usled procesa dehidratacije je manji kod uzorka sa klomazonom (5,5%) nego kod uzorka bez klomazona (6,3%) i DTG maksimum je pomeren na više vrednosti (100°C), što je posledica zamene molekula vode klomazonom. Druga razlika je u trećem koraku gubitka mase u temperaturnom intervalu od 250 do 450°C. U ovom regionu kod uzorka sa klomazonom postoji nešto veći gubitak mase (3%) u odnosu na uzorak bez S-metolahlora (2,6%). Takođe kod uzorka sa klomazonom se u tom intervalu javlja jedan širok DTG maksimum na 312°C. To je najverovatnije posledica postojanja klomazona u međuslojnom prostoru, koji se razgrađuje na sličnim temperaturama kao i PTMA kompleks. Tačka ključanja klomazona na atmosferskom pritisku je 275,4°C (PMEP, 1993).

Rezultati ispitivanja sorpcije S-metolahlora *batch* adsorpcionom metodom pokazali su da u slučaju montmorionita modifikovanih sa HDTMA kompleksom kao i kod montmorionita modifikovanih sa PTMA kompleksom postoji trend povećanja sorpcije S-metolahlora sa povećanjem stepena zasićenja uzoraka, odnosno povećanjem količine organskog kompleksa koji je korišćen pri modifikaciji montmorionita.

S obzirom da su ranija istraživanja vezana za ispitivanje sorpcije S-metolahlora za zemljišta različitih fizičko-hemijskih karakteristika pokazala da sklonost zemljišta ka vezivanju molekula ovog pesticida raste sa povećanjem sadržaja organske materije u ovom supstratu, dobijeni rezultati nisu iznenađujući (Bedmar et al., 2011; Gannon et al., 2013; Alletto et al., 2013; Pena et al., 2013; Canero et al., 2015; Westra et al., 2015).

Ranija ispitivanja sorpcije aromatičnih organskih molekula koji su rastvorni u vodi (benzen, toluen, etilbenzen, *p*-ksilen, butilbenzen i naftalen) iz vode na TMA i PTMA-smektitima pokazala da se svi aromatični ugljovodonici efikasno uklanjaju iz vode od strane PTMA-smektita. Sorpcija benzena i toluena na PTMA-smektitu visokog naelektrisanja veoma se redukuje u poređenju sa PTMA-smektitom niskog naboja (Jaynes and Boyd, 1990).

Na osnovu dobijenih Frojndliovih koeficijenata, može se zaključiti veća adsorpcija S-metolahlora za montmorionite sa HDTMA⁺ katjonima u odnosu na montmorionite sa PTMA⁺ katjonima. Ovakvi rezultati nisu dobijeni ranijim ispitivanjem Na-montmorionita. Naime, prema literaturnim podacima, zamenom neorganskih katjona

u međuslojnom prostoru aromatičnim katjonim (PTMA⁺ ili BTMA⁺) došlo je do povećanja sorpcije acetohloru u poređenju sa montmorionitom koji je modifikovan alifatičnim katjonim (HDTMA⁺) (El-Nahhal et al., 2000, El Nahhal and Safi, 2004). Međutim, treba imati u vidu da su ti rezultati dobijeni na čistom Na-montmorionitu sa oznakom SWy koji se može nabaviti preko Društva za proučavanje glina (eng. The Clay Minerals Society) koji je po hemijskom sastavu natrijski montmorionit (http://www.clays.org/sourceclays_available_source_clays.html). Sa druge strane, u ovom radu, prirodni montmorionit iz Bogovine (R) bio je tretiran rastvorom NaCl sa ciljem pripreme za modifikaciju organskim kompleksima. Hemijska analiza je pokazala da je i nakon tretmana sa rastvorom NaCl tokom 24h zaostala velika količina kalcijuma. Kalcijanski montmorioniti modifikovani sa HDTMA⁺ katjonima pokazuju bolju sorpciju metolahlora u odnosu na PTMA⁺ modifikovane kalcijanske montmorionite (Cruz-Guzman et al., 2005). Reakcija jonske izmene PTMA⁺ katjonima kod natrijskih montmorionita bi trebalo da se lakše odigra nego kod kalcijanskih montmorionita usled lakše izmenljivosti jednovalentnih katjona (Jaynes and Boyd, 1990). Prirodni bentonit iz Bogovine u svom sastavu sadrži najviše Ca-montmorionita. Prilikom pripreme za modifikaciju rovní uzorak je tretiran sa 1M NaCl da bi se dobilo povećanje sadržaja Na koji je pogodan za jonsku izmenu. Nakon tretmana za 24h došlo je do povećanja sadržaja Na⁺ ali je i dalje zaostao i veliki procenat Ca²⁺ u međuslojnom prostoru. Zbog toga, ispitivani uzorak pokazuje ponašanje koje je sličnije Ca-montmorionitu.

Modifikacija HDTMA i PTMA kompleksima dovela je do poboljšanja sorpcije S-metolahlora. Organski katjoni dugačkog lanca (HDTMA⁺), funkcionišu kao sredina koja vrši izdvajanje nejonskih hidrofobnih komponenti, i može biti veoma efikasan za uklanjanje aromatičnih jedinjenja (Lee et al., 2004).

Činjenica da je Frojndlihov parametar $1/n$ manji od 1 implicira da dolazi do smanjenja sorpcije pesticida sa povećanjem njegove početne koncentracije, odnosno da se mobilnost pesticida povećava. Ovo je potvrđeno i poređenjem dobijenih K_d (g/mL) vrednosti. Na primer, K_d vrednost alahlora u glinovitoj ilovači je bila 1,77 g/mL pri koncentraciji pesticida od 120 $\mu\text{mol/L}$, što je bilo značajno manje od vrednosti 2,78 g/mL koja je dobijena pri koncentraciji pesticida od 12 $\mu\text{mol/L}$ (Liu et al., 2000).

Ukoliko se posmatra zavisnost sorpcionih konstanti K_d od primenjene koncentracije S-metolahlora (Tabela 13) za svaki uzorak posebno, izuzev za uzorak 1P,

može se konstatovati koncentraciona zavisnost sorpcije ovog jedinjenja na ispitivanim uzorcima. Obzirom da je već ranije utvrđeno da je adsorpciona izoterma S-metolahlora za uzorak 1P C-tipa, konstantnost K_d konstanti (1.61-1.63 mL/g, Tabela 14) tj. njihova nezavisnost od primenjene koncentracije pesticida je očekivana. Primetno je takođe da vrednosti K_d konstanti S-metolahlora u slučaju svih uzoraka koje karakteriše tzv. L-tip izoterme (R, NaM, 1H, 2H, 3H, 4H, 2P, 3P i 4P) opadaju sa povećanjem koncentracije pesticida, što je verovatno posledica adsorpcije molekula pesticida za visoko-energetske sorpcione centre ovih supstrata pri nižim koncentracijama pesticida (specifična adsorpcija), odnosno za nisko-energetske sorpcione centre supstrata pri većim koncentracijama ovog jedinjenja (nespecifična adsorpcija). S obzirom da je u *batch* ogledu desorpcija sa centara niže energije znatno olakšana, i ne iznenađuju nešto niže K_d vrednosti koje su dobijene pri većim koncentracijama pesticida. Slično ponašanje je uočeno kod montmorionita modifikovanih sa HDTMA⁺ katjonima pri sorpciji acetohlora. Naime, K_d vrednosti kod organski modifikovanog montmorionita se smanjuju sa povećanjem koncentracije acetohlora. Poboljšanje adsorptivnih osobina organski modifikovanog HDTMA-montmorionita je evidentno na osnovu većih K_d vrednosti. Opadajući trend K_d vrednosti je u saglasnosti sa ranijim ispitivanjima sorpcije acetohlora (El-Nahhal et al., 2001; Tomić et al., 2014).

Treba pomenuti da su prilikom ispitivanja sorpcionih izotermi karbamazepina (nepolarna organska supstanca) iz vodenog rastvora dobijene izoterme linearnog karaktera (C-tip) kod K- i Ca-smektita. Nasuprot njima, sorpcija na PTMA-smektitima i HDTMA-smektitima pokazivala je L-tip izotermi sa nelinearnim zakrivljenjem konkavnim u odnosu na apscisu (Zhang et al., 2010). Sa druge strane, organski katjoni kao što je PTMA⁺ se ponašaju kao stubovi koji šire međuslojni prostor smektita i na taj način otkrivaju siloksansku površinu za adsorpciju karbamazepina. Povećana sorpcija od strane PTMA-smektita pripisuje se interakciji aromatične grupe karbamazepina sa aromatičnim prstenom PTMA preko π - π interakcija. Ovakva interakcija izaziva povećanu sorpciju aromatičnih komponenti od strane organske materije u zemljištu (Zhu et al., 2004; Zhang et al., 2010).

Rezultati ispitivanja sorpcije klomazona *batch* adsorpcionom metodom pokazuju da kod uzoraka modifikovanih sa HDTMA i PTMA kompleksom dolazi do opadanja

sorpcije sa opadanjem sadržaja organskog katjona. Ovakav trend sorpcije se može objasniti dominantnim učešćem organskog kompleksa pri sorpciji molekula klomazona.

Još su ranija istraživanja vezana za ispitivanje sorpcije klomazona za zemljišta različitih fizičko-hemijskih karakteristika pokazala da dolazi do povećanja sorpcije molekula ovog pesticida u zemljištima sa povećanjem sadržaja organske materije u ovom supstratu (Kirskey et al., 1996; Gunasekara et al., 2009; Pena et al., 2015). Ukoliko se pak pogleda zavisnost sorpcionih konstanti K_d od primenjene koncentracije klomazona za svaki uzorak posebno (Tabela 15), može se konstatovati koncentraciona zavisnost sorpcije klomazona od primenjene koncentracije HDTMA i PTMA kompleksa na ispitivanim uzorcima.

Primetno je takođe da vrednosti K_d konstanti klomazona u slučaju svih ispitivanih uzoraka opadaju sa povećanjem koncentracije pesticida, što je verovatno posledica adsorpcije molekula pesticida za visoko-energetske sorpcione centre ovih supstrata pri nižim koncentracijama pesticida (specifična adsorpcija), odnosno za nisko-energetske sorpcione centre supstrata pri većim koncentracijama ovog jedinjenja (nespecifična adsorpcija). Sa druge strane, kako se broj molekula klomazona povećava broj raspoloživih aktivnih sorpcionih centara se smanjuje što se i manifestuje smanjenom sorpcijom. Dodatno, s obzirom da je u "batch" ogledu desorpcija sa centara niže energije znatno olakšana, i ne iznenađuju nešto niže K_d vrednosti koje su dobijene pri većim koncentracijama pesticida. Smanjenje adsorpcije je verovatno i delimično posledica kompeticije molekula klomazona i molekula vode da se sorbuju za dostupne sorpcione centre modifikovanog montmorionita. Opadanje sorpcionih konstanti klomazona za zemljišta različitih fizičko-hemijskih karakteristika sa povećanjem koncentracije ovog jedinjenja je i ranije utvrđeno (Gunasekara et al., 2009; Mervosh et al., 1995).

Povećana sorpcija S-metolahlora i klomazona od strane HDTMA-montmorionita može da se objasni na osnovu hidrofobičnosti i particionog koeficijenta ovih pesticida. Particioni koeficijent S-metolahlora je $\log P_{ow}=2,9$, a klomazona je $\log P_{ow}=2,55$ na sobnoj temperaturi i po prirodi poseduju visok afinitet prema hidrofobnim grupama kao što su grupe koje postoje u HDTMA-montmorionitima. Viši sadržaj HDTMA⁺ katjona u organski modifikovanim montmorionitima se pokazao kao delotvoran prilikom sorpcije S-metolahlora i klomazona, što je u saglasnosti i sa literaturnim podacima za druge

pesticide, gde se sorpcija herbicida smanjivala sa smanjenjem sadržaja HDTMA⁺ katjona u strukturi (Li et al., 2009b). Tako je ustanovljeno da hidrofobna interakcija dominira prilikom sorpcije acetohlor, što dovodi do pozitivne veze između parametra K_f i sadržaja organskog ugljenika na površini i u međuslojnom prostoru montmorionita (Li et al., 2007; Tomić et al. 2015).

5 ZAKLJUČAK

Efikasnost sorpcije S-metolahlora i klomazona od strane montmorionita zavisi od veličine međuslojnog prostora, tipa izmenljivog katjona, ali i karakteristika same površine montmorionita. Promena karakteristika površine montmorionita iz hidrofilne u hidrofobnu od presudnog je značaja sa sorpciju ovih pesticida. Ova promena karakteristika površine montmorionita ostvaruje se procesom modifikacije organskim kompleksima i može se pratiti upotrebom različitih metoda.

Rendgenskom difrakcijom je ustanovljeno da nakon zasićenja HDTMA kompleksom dolazi do povećanja baznog rastojanja. U zavisnosti od stepena zasićenja, HDTMA⁺ katjoni mogu da zauzimaju različite položaje u međuslojnom prostoru.

Međuslojno rastojanje d_{001} se povećava nakon interakcije montmorionita i sa PTMA kompleksom. Razlika je međutim u tome da povećanjem zasićenja ne dolazi do značajnog povećanja baznog rastojanja, što znači da se PTMA⁺ katjoni ponašaju kao stubovi koji šire međuslojni prostor, ali samo do dimenzija koje odgovaraju njihovim dimenzijama.

Interkalacija HDTMA⁺ katjona u međuslojni prostor ima značajan uticaj na vodu koja je sorbovana u međuslojnom prostoru. Trake na FTIR spektru koje potiču od vibracija adsorbovane vode trpe određene promene sa povećanjem sadržaja HDTMA⁺ katjona. Ove trake usled smanjenja sadržaja vode prelazi na manje talasne brojeve, kao posledica smanjenja jačine vodonične veze kod HDTMA-montmorionita. Takođe, intenzitet trake se značano smanjuje sa povećanjem koncentracije HDTMA⁺ katjona.

Termičke analize montmorionita tretiranog sa organskim kompleksima u vazduhu pokazuju tri vrste reakcija: (1) reakcije dehidratacije montmorionita, (2) reakcije oksidacije adsorbovane organske materije i (3) reakcije dehidroksilacije montmorionita pri čemu dolazi do nastanka amorfne neorganske faze. Reakcije oksidacije organske materije se mogu nastaviti i u temperaturnom intervalu u kojem dominira proces dehidroksilacije. Prilikom modifikacije Na-montmorionita organskim kompleksima došlo je do smanjenja termičke stabilnosti uzoraka odnosno do smanjenja temperature dehidroksilacije.

Batch adsorpcioni eksperimenti S-metolahlora i klomazona na neorganskim i organski modifikovanim montmorionitima pokazali su da se na osnovu Frojndlihovih

koeficijenta može izvesti opšti trend rasta sorpcije u sledećem nizu: Rovni uzorak < Na-montmorionit < PTMA-montmorioniti < HDTMA-montmorioniti.

U slučaju HDTMA-montmorionita i PTMA-montmorionita, dobijeni trend povećanja sorpcije S-metolahlora i klomazona se može objasniti povećanjem koncentracije organskog kompleksa koji je korišćen pri modifikaciji montmorionita.

Sorpcija oba herbicida, S-metolahlora i klomazona, bila je najveća kod HDTMA-montmorionita sa zasićenjem 1CEC (uzorak 4H).

Povećana sorpcija S-metolahlora i klomazona od strane HDTMA-montmorionita može da se objasni na osnovu hidrofobičnosti i particionog koeficijenta ovih pesticida. Particioni koeficijent S-metolahlora je $\log P_{ow}=2,9$, a klomazona je $\log P_{ow}=2,55$. Oba herbicida na sobnoj temperaturi po prirodi poseduju visok afinitet prema hidrofobnim grupama kao što su grupe koje postoje u HDTMA-montmorionitima. Viši sadržaj HDTMA⁺ katjona u organski modifikovanim montmorionitima se pokazao kao delotvoran prilikom sorpcije S-metolahlora i klomazona. Utvrđeno je postojanje pozitivne veze između parametra K_f i sadržaja organskog ugljenika na površini i u međuslojnom prostoru montmorionita.

Na osnovu prikazanih rezultata, može se zaključiti da modifikovani montmorionit iz Bogovine predstavlja efikasni adosorbent za S-metolahlor i klomazon.

6 LITERATURA

- Abbas A., Sallam A. S., Usman A. R. A., Al-Wabel M. I. 2016. Organoclay-based nanoparticles from montmorillonite and natural clay deposits: Synthesis, characteristics, and application for MTBE removal. *Applied Clay Science*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.028>
- Alletto L., Benoit P., Bolognesi B., Couffignal M., Bergheaud V., Dumény V., Longueval, C., Barriuso, E. 2013. Sorption and mineralisation of S-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage systems. *Soil and Tillage Research*, 128: 97–103.
- Allaway W. H. 1949. Differential thermal analysis of clays treated with organic cations as an aid in the study of soil colloids. *Soil Science Society of America, Proceedings*, 13: 183–188.
- Anderson S. J., Sposito G. 1991. Cesium adsorption method for measuring accessible structural surface charge. *Soil Science Society of America Journal*, 55: 1569–1576.
- Andrić Lj., Milošević S. 1998. Kvalitet i tehnički uslovi primene nemetaličnih sirovina. U: Pavlović M. Lj., Nikolić V. M., Milić A. D., Gajić A. M., Djuričić A. M., Branković T. B., Martinović R. P., Tomašević R. M., Dumić B. M., Živanović D. V., Skendžić M. Đ., Opačić D. M., Andrić D. Lj., Krstović S. P., Matejević A. B., Domaće nemetalične mineralne Sirovine za primenu u privredi. Poglavlje u Monografiji, ITNMS, Beograd, 50–58.
- Atterberg A. 1905. Die rationale Klassifikation der Sande und Kiese. *Chemiker Zeitung* 29: 195–198.
- Babić D 2003. Mineralogija, Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet, pp.386.

- Bakhtiary S., Shirvani M., Shariatmadari H. 2013. Adsorption–desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations. *Chemosphere*, 90: 699–705.
- Bedmar F., Daniel P., Costa J., Gimenez D. 2011. Sorption of acetochlor, S-metolachlor and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(9): 1990–1996.
- Boyd S. A. Jaynes W. F., Ross B. S. 1991. Immobilization of organic contaminants by organo-clays: Application to soil restoration and hazardous waste containment. *Organic Substances and Sediments in Water*, 11(1): 181–200.
- Brindley G. W., Souza Santos P., Souza Santos H. 1963. Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays: Part I, Identification problems. *American Mineralogist*, 48: 897–910.
- Bujdak J., Slosiarikova H., Nováková L., Čičel B. 1991. Fixation of lithium cations in montmorillonite. *Chemical Papers*, 45(4): 499–507.
- Canero A., Cox L., Cabrera A., Cornejo J. 2015. Different effects of a by-product from olive oil extraction on S-metolachlor and bentazone soil fate. *Clean – Soil, Air, Water*, 43(6): 948–957.
- Chen D., Zhu J. X., Yuan P., Yang S. J., Chen T. H., He H. P. 2008. Preparation and characterization of anion-cation surfactants modified montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94: 841–848.
- Chesters G., Simsiman G. V., Levy J., Alhajjar B. J., Fathulla R. N., Harkin J. M. 1989. Environmental fate of alachlor and metolachlor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 110: 1–74.
- Chi Chou C., McAtee J. L. 1969. Thermal decomposition of organoammonium compounds exchanged onto montmorillonite and hectorite. *Clays and Clay Minerals*, 17: 339–346.

- Chorover J., Sposito G. 1995. Surface charge characteristics of kaolinite tropical soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 875–884.
- Christidis G. E., Scott P. W., Dunham A. C. 1997. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied Clay Science*, 12: 329–347.
- Cohen S. Z., Eiden C., Lorben N. M. 1986. Monitoring ground water or pesticides. In: Garnar, R. C., Honeycure, R. C., Higg, H. N., (Eds.), *Evaluation of Pesticides in Ground Water*. ACS Symposium Series 315, American Chemical Society, Washington, DC, 170–196.
- Cruz-Guzman M., Celis R., Hermosin C., Koskinen C. W., Cornejo J. 2005. Adsorption of pesticides from water by functionalized organobentonites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 7502–7511.
- Cvetičanin R., Novković M. 1975. Bogovinski basen. U: Petković, K. U., *Geologija Srbije, Knjiga VII–Kaustobioliti*, Zavod za regionalnu geologiju i paleontologiju, Beograd, 80–85.
- Dousset S., Mouvet C., Schiavon M. 1994. Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere*, 28 (3): 467–476.
- Dutta A., Singh N. 2015. Surfactant-modified bentonite clays: preparation, characterization, and atrazine removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 22: 3876–3885.
- Dweck J. 2008. Qualitative and quantitative characterization of Brazilian natural and organophilic clays by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92: 129–135.
- El-Nahhal Y., Nir S., Polubesova T., Margulies L., Rubin B. 1999. Movement of metolachlor in soil: effect of new organoclay formulations. *Pesticide Science*, 55: 857–864.

- El-Nahhal Y., Nir S., Serban C., Rabinovitz O., Rubin B. 2000. Montmorillonite-phenyltrimethylammonium yields environmentally improved formulations of hydrophobic herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 4791–4801.
- El-Nahhal Y., Nir S., Serban C., Rabinovitz O., Rubin B. 2001. Organo-Clay Formulation of Acetochlor for Reduced Movement in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 5364–5371.
- El-Nahhal Y. 2003. Adsorption mechanism of chloroacetanilide herbicides to modified montmorillonite. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 38(5): 591–604.
- El-Nahhal Y., Safi J.M., 2004. Adsorption of phenanthrene on organoclays from distilled and saline water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269: 265–273.
- Foth H. D. 1990. *Fundamentals of Soil Science*. 8th Edition, Canada, John Wiley & Sons. pp. 23.
- Fusova L. 2009. Modification of the structure of Ca-montmorillonite. *GeoScience Engineering, Volume 55(1)*: 27–32.
- Gannon T., Hixson, A., Weber J., Shi W., Yelverton F., Rufty T. 2013. Sorption of simazine and S-metolachlor to soils from a chronosequence of turfgrass systems. *Weed Science*, 61(3): 508–514.
- Gevao B., Semple K. T., Jones K. C. 2000. Bound pesticide residues in soils: A review. *Environmental Pollution*, 108 (1): 3–14.
- Gieseking J. E. 1939. The mechanism of cation exchange in the montmorillonite–beidellite–nontronite type of clay minerals. *Soil Science*, 47: 1–14.
- Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. 1960. *Studies in adsorption: Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in*

diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 0: 3973–3993.

Gojković S. 2014. Površinske pojave. Predavanja iz fizičke hemije 2. Autorizovana skripta za studente tehnološko-metalurškog fakulteta. Beograd.

Guggenheim S., Martin R. T. 1995. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43(2): 255–256.

Gunasekara A. S, de la Cruz I. D. P., Curtis M. J., Claassen V. P., Tjeerdema R. S. 2009. The behavior of clomazone in the soil environment. *Pest Management Science*, 65: 711–716.

He H. P., Ray F. L., Zhu J. X., 2004. Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A- Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(12): 2853–2859.

He H., Ding Z., Yuan P., Xi Y., Yang D., Frost, R. L. 2005. Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*. 53: 287–293.

He H., Frost R. L., Bostrom T., Yuan P., Duong L., Yang D., Xi Y., Klopogge J. T. 2006. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Applied Clay Science*. 31: 262–271.

He H., Zhou Q., Frost R. L., Wood B. J., Duong L. V., Klopogge J. T. 2007. A X-ray photoelectron spectroscopy study of HDTMAB distribution within organoclays. *Spectrochimica Acta Part A*, 66: 1180–1188.

Hedley C. B., Yuan G. and Theng B. K. G. 2007. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. *Applied Clay Science*. 35: 180–188.

Hladik M. L., Roberts A. L., Bouwer E. J. 2006. Chloroacetamide herbicides and their transformation products in drinking water. American Water Works Association.

- Iler R. K. 1979. *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley-Interscience, New York, pp. 622.
- Inam D. 2005. *Organoclay preparation for anionic contaminant removal from water*. Master of Science Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- Ishii R., Imai Y., Wada M., Ebina T., Hanaoka T., Mizukami F. 2006. Adsorption and desorption behaviors of flavor molecules into a microporous pillared clay mineral and the application to flavor capsule composites. *Applied Clay Science*, 33: 99–108.
- Jaynes W. F., Boyd S. A. 1990. Trimethylphenylammonium- smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 40: 1649–1653.
- Jaynes W. F. and Boyd, S. A. 1991. Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays and Clay Minerals*, 39: 428–436.
- Johnston C. T. 1996. Sorption of Organic Compounds on Clay Minerals. A Surface Functional Group Approach. In: Sawhney, B. L. (Eds.), *Organic Pollutants in the Environment, CMS Workshop Lectures, Volume 8*, Clay Minerals Society Boulder, Colorado, 2–44.
- Jordan J. W. 1949. Organophilic bentonites I. Swelling in organic liquids. *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53: 294–306.
- Jović-Jovičić N., Milutinović-Nikolić A., Gržetić I., Banković P., Marković B., Jovanović, D. 2008. Uticaj modifikacije na strukturna, teksturalna i adsorpciona svojstva bentonita. *Hemijska industrija*, 62(3): 131–137.
- Kačinskij N. A. 1965. *Fizika počvi. I deo*. Izdatelstvo, Visšaja škola, Moskva.

- Keller W. D. 1976. Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin-Part II. *Clays and Clay Minerals*, 24: 114–117
- Kirksey K., Hayes R., Krueger W., Mullins C., Mueller T. 1996. Clomazone dissipation in two Tennessee soils. *Weed Science*, 44: 959–963.
- Konda L. N. 2002. Investigation of sorption behavior of organic pesticides on soil. Ph.D. Dissertation. Szent István University Doctoral Program in Environmental Science Gödöllő.
- Kowalska M., Güler H., Cocke D. L. 1994. Interactions of clay minerals with organic pollutants. *The Science of the Total Environment*, 141: 223–240.
- Kozak J., Valla M., Prokopec O., Vacek O. 1992. Prediction of the role of soil organic matter and some other soil characteristics in herbicide adsorption. In: Kubat, J. (Eds.), *Humus, Its Structure and Role in Agriculture and Environment*. Elsevier, Amsterdam, 165–169.
- Kozak J., Valla M., Vacek O. 1994. Evaluation of the influence of soil characteristics on the herbicide sorption by means of the correspondence analysis. In: Senesi, N., Miano, T. H. (Eds.), *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health*. Elsevier, Amsterdam, 1141–1148.
- Lapides I., Borisover M., Yariv S. 2011. Thermal analysis of hexadecyltrimethylammonium–montmorillonites. Part 1. Thermogravimetry, carbon and hydrogen analysis and thermo-IR spectroscopy analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105: 921–929.
- Lee J. F., Mortland M. M., Chiou C.T., Boyd S. A. 1989a. Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1(85): 2953–2962.
- Lee J. F., Crum J. R., Boyd S. A. 1989b. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations. *Environmental Science and Technology*, 23: 1365–1372.

- Lee S. Y., Kim S. J. 2002. Expansion of smectite by hexadecyltrimethylammonium. *Clays and Clay Minerals*, 50: 435–445.
- Lee S. Y., Kim S. J., Chung S. Y., Jeong C. H. 2004. Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays. *Chemosphere*, 55: 781–785.
- Lee S. Y., Cho W. J., Hahn P. S., Lee M., Lee Y. B., Kim K. J. 2005. Microstructural changes of reference montmorillonites by cationic surfactants. *Applied Clay Science*, 30(3-4): 174–180.
- Li J., Li Y., Dong H., 2007. Adsorption and controlled release of acetochlor by organically modified bentonites. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 9: 390–394.
- Li L. F., Li G. X., Yang R. B., Guo Z. Y., Liao, X. Y. 2004. Clomazone dissipation, adsorption and translocation in four paddy topsoils. *Journal of Environmental Sciences*, 61(4): 678–682.
- Li Z., Jiang W. T., Hong H. 2008. An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. *Spectrochimica Acta Part A*, 71: 1525–1534.
- Li Z, Jiang W. T. 2009a. A thermogravimetric investigation of alkylammonium intercalation into rectorite. *Thermochimica Acta*, 483: 58–65.
- Li J., Li Y., Lu J. 2009b. Adsorption of herbicides 2,4-D and acetochlor on inorganic–organic bentonites. *Applied Clay Science*, 46: 314–318.
- Liu W., Gan J., Papiernik S. K., Yates S. R. 2000. Structural Influences in Relative Sorptivity of Chloroacetanilide Herbicides on Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 4320–4325.
- Liu W., Liu H., Zheng W., Lu J. 2001. Adsorption of chloroacetanilide 435 herbicides on soil (I). Structural influence of chloroacetanilide herbicide for their adsorption on soils and its components. *Journal of Environmental Sciences*, 13: 37–45.

- Liu, H. B., Xiao H. N. 2012. Investigation on Intercalation Modification of Sodium-montmorillonite by Cationic Surfactant. *Journal of Inorganic Materials*, 27(7): 780–784.
- Logar M. 1996. *Sistematika silikata*. Autorizovana skripta, Univerzitet u Beogradu. Rudarsko-geološki fakultet, pp 141.
- Lončarević Č., Simić Đ. 1998. Prognozna karta ugljunosnosti tercijara Srbije. Beograd. Godišnji izveštaj, Fond Geozavod-GEMINI.
- Ma Y., Zhu, J., He H., Yuan P., Shen W., Duong L. 2010. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochim. Acta Part A*, 76: 122–129.
- MacEwan D. M. C. 1944. Identification of the montmorillonite group of minerals by X rays. *Nature*, 154: 577–578.
- MacEwan D. M. C. 1947. The nomenclature of halloysite minerals. *Mineralogical Magazine*, 28: 36-44.
- Madejova J., Komadel P. 2001. Baseline studies of clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, 49(5): 410–432.
- Madejova J. 2003. FTIR techniques. Review in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31: 1–10.
- Madejova J. Palkova H. Pentrak M. Komadel P. 2009. Near-infrared spectroscopic analysis of acid-treated organo-clays. *Clays and Clay Minerals*, 57: 392–403.
- Majdan M., Bujacka M., Sabah E., Gladysz-Plaska A., Pikus S., Sternik D., Komosa Z., Padewski A. 2009. Unexpected difference in phenol sorption on PTMA- and BTMA- bentonite. *Journal of Environmental Management*, 91: 195–205.
- Markarian J. 2005. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. *Plastics, Additives and Compounding*, 7(6): 18–25.

- Marras S. I., Tsimpliaraki A., Zuburtikudis I., Panayiotou C. 2007. Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 315: 520–527.
- Meier L. P. and Kahr G. 1999. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 47(3): 386–388.
- Mervosh T., Sims G., Stoller E., Ellsworth T. 1995. Clomazone Sorption in Soil: Incubation Time, Temperature, and Soil Moisture Effects. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 43: 2295–2300.
- Milenković J., Đukanović D., Ivković M., 2005. Bentonitske gline jame "Istočno polje" RMU "Bogovina"-Bogovina, Baka broj 2/2005, RTB-Bor, Institut za bakar-Bor, Bor, 31–38.
- Milenković J., Ramović I. 2005. Elaborat o rezervama uglja Rudnika Bogovina. Resavica. Fond JP PEU Resavica
- Mingelgrin U., Prost R. 1989. Surface interactions of toxic organic chemicals with minerals. In: Gerstl Z., Chen U., Mingelgrin U and Yaron B. (Eds.), *Toxic Organic Chemicals in Porous Media*, Springer-Verlag, Berlin, 91–135.
- Mortland M.M., Shaobai S., Boyd S.A. 1986. Clayorganic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and Clay Minerals*, 34: 581–586.
- Nasser A., Gal M., Gerstl Z., Mingelgrin U., Yariv S. 1997. Adsorption of alachlor by montmorillonites. *Journal of Thermal Analysis*, (50): 257–268.
- Nuntiya A., Sompech S, Aukkaravittayapun S, Pumchusak J. 2008. The Effect of Surfactant Concentration on the Interlayer Structure of Organoclay. *Chiang Mai Journal of Science*, 35(1): 199–205.
- OECD 1997. OECD guidelines for testing of chemicals, proposal for updating guideline 106: adsorption-desorption using a batch equilibrium method, Paris.

- Ovadyahu D., Yariv S., Lapidés I. 1998. Mechanochemical adsorption of phenol by TOT swelling clay minerals: I. Thermo-IR-spectroscopy and X-ray study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 51: 415–430.
- Ovadyahu D., Lapidés I., Yariv S. 2007. Thermal analysis of tributylammonium montmorillonite and Laponite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87: 125–134.
- Park Y., Ayoko G. A., Kristof J., Horváth E., Frost R. L. 2012. A thermo-analytical assessment of an organoclay. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107: 1137–1142.
- Peigneur P., Maes A., Cremers A. 1975. Heterogeneity of charge density distribution in montmorillonite as inferred from cobalt adsorption. *Clays and Clay Minerals*, 23: 71–75.
- Pena D., Albarran A., Lopez-Pineiro A., Rato-Nunes J., Sanchez-Lerena J., Becerra D. 2013. Impact of oiled and de-oiled olive mill waste amendments on the sorption, leaching, and persistence of S-metolachlor in a calcareous clay soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 48: 767–775.
- Pena D., Lopez-Pineiro A., Albarran A., Sanchez-Lerena J., Cox L., Rato-Nunes J., Rozas M., Gaytan S. 2015. Behavior of clomazone in paddy soil under different management and irrigation techniques: preliminary results. *International Journal of Energy and Environment*, 9: 237–241.
- Permien T., Lagaly G. 1994. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds III. The effect of alcohol on the coagulation of sodium montmorillonite. *Colloid and Polymer Science*, 272: 1306–1312.
- Pesticide Management Education Program (PMEP) 1993. Pesticide Information Profile - Clomazone. Cornell University Cooperative Extension.

- Pinna M., Roggero P., Seddaiu G., Pusino A. 2014. Soil sorption and leaching of active ingredients of Lumax® under mineral or organic fertilization. *Chemosphere*, 111: 372–378.
- Poharc-Logar V. 1991. Proučavanje sastava, strukturnog stanja i produkata alteracije feldspata metodom IC spektroskopije. *Glasnik prirodnjačkog muzeja u Beogradu*, A 46.
- Poharc-Logar V. 1999. Metode ispitivanja minerala. Autorizovana skripta, Beograd.
- Polubesova T., Rytwo G., Nir S., Serban C., Margulies L. 1997. Adsorption of benzyltrimethylammonium and benzyltriethylammonium on montmorillonite: Experimental studies and model calculations. *Clay and Clay Minerals*. 45(6): 834–841.
- Ramos L., Sojo L. E., Brinkman U. A. Th. 2000. Study of the fast competitive adsorption of pesticides in soils by simultaneous filtration and solid-phase extraction with subsequent GC-MS. *Environmental Science and Technology*, 34 (6): 1049–1055.
- Ramos Vianna M., Dweck J., Kozievitch V., Valenzuela-Diaz F., Büchler P. 2005. Characterization and study of sorptive properties of differently prepared organoclays from a Brazilian natural bentonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82: 595–602.
- Ross D. 1995. Recommended soil tests for determining exchange capacity. In Sims J. T. and Wolf A. (Eds.), *Recommended soil testing procedures for the northeastern United States*. Northeastern Regional Bulletin 493, Agricultural Experiment Station, University of Delaware, Newark, DE., 62–69.
- Sanchez-Camazano M., Sanchez-Martin M. J., 1996. Interaction of metamitron and metolachlor with organic and inorganic smectites. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 56: 11–21.

- Sanchez-Camazano M., Sanchez-Martin M. J., Delgado-Pascal R. 2000. Adsorption and mobility of linuron in soils as influenced by soil properties, organic amendments, and surfactants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (7): 3018–3026.
- Senesi N., Miano T. M., Testini C. 1987a. Incorporation of water dissolved chlorophenoxyalkanoic herbicides by humic acids of various origin and nature. In: Giovannozzi-Sermanni G. and Nannipieri P. (Eds.), *Current Perspectives in Environmental Biogeochemistry*, CNR-IPRA, Rome, 295–308.
- Senesi N., Testini C., Miano T. M. 1987b. Interaction mechanisms between humic acids of different origin and nature and electron donor herbicides: a comparative IR and ESR study. *Organic Geochemistry*, 11: 25–30.
- Senesi N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of the Total Environment*, 123/124: 63–76.
- Shuali U., Steinberg M., Yariv S., Mueller Vonmoos M., Kahr G., Rub A. 1990. Thermal analysis of sepiolite and palygorskite treated with butylamine. *Clay Minerals*, 25: 107–119.
- Sompech S., Nuntiya A., Aukkaravittayapun S., Pumphusak J. 2008. Interlayer Expansion of Organoclay by Cationic Surfactant. *Chiang Mai University Journal of Natural Sciences, Special Issue on Nanotechnology*, 7(1): 89–93.
- Thomas F., Micho L. J., Vantelon D., Monterges E., Prelot B., Cruchaudet M., Delon J. F. 1999. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces A*, 159: 351–358.
- Tomić P. Z., Poharc-Logar V., Babić M. B., Rogan R. J., Makreski P. 2011. Comparison of structural, textural and thermal characteristics of pure and acid treated bentonites from Aleksinac and Petrovac (Serbia). *Spectrochimica Acta Part A* 82: 389–395.

- Tomić Z., Ašanin D., Antić-Mladenović S., Poharc-Logar V., Makreski P. 2012. NIR and MIR spectroscopic characteristics of hydrophilic and hydrophobic bentonite treated with sulphuric acid. *Vibrational Spectroscopy*, 58: 95–103.
- Tomić Z., Dugalić G., Gajić B., Kaluđerović L., Đurović R. 2013. Adsorpcija herbicida u neorganskom i organski izmenjenom montmorionitu. XVIII Savetovanje o biotehnologiji sa međunarodnim učešćem, Zbornik radova, Čačak, 15-16 mart, 18(20): 185–193.
- Tomić P. Z., Ašanin P. D., Đurović-Pejčev R., Đorđević A., Makreski P. 2015. Adsorption of Acetochlor Herbicide on Inorganic- and Organic-Modified Bentonite Monitored by Mid-Infrared Spectroscopy and Batch Adsorption. *Spectroscopy Letters*, 0: 1–6.
- Tomić P. Z., Kaluđerović L., Nikolić N., Marković S., Makreski P. 2016. Thermal investigation of acetochlor adsorption on inorganic and organic-modified montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123: 2313–2319.
- Tomlin C. D. S. 2000. *The Pesticide Manual*. 12th edition. British Crop Protection Council.
- USDA 1999. *Soil Taxonomy - A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys*. Second Edition, United States Department of Agriculture, Agriculture Handbook, Number 436, pp. 32.
- Veselinović M., Antonijević I., Krstić B., Mičić I., Milošaković R., Rakić B., Banković V. 1970. Osnovna geološka karta SFRJ 1:100000, list Boljevac, K34-8. Savezni geološki zavod, Beograd.
- Westra E., Shaner D., Barbarick K., Khosla R. 2015. Evaluation of sorption coefficients for pyroxasulfone, S-metolachlor, and dimethenamid-p. *Air, Soil and Water Research*, 8: 9–15.
- Worthing C. R. 1983. Metolachlor. *The Pesticide Manual*, 7th edition, British Crop Protection Council, pp. 377.

- Xi Y, Ding Z., He H., Frost R. L. 2004. Structure of organoclays - an X ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277: 116–120.
- Xi Y, Frost R. L., He, H. 2007. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkylmethyl ammonium bromides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305: 150–158.
- Xie W., Gao Z., Liu K., Pan W. P., Vaia R., Hunter D., Singh A. 2001. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica Acta*, 367/368: 339–350
- Xu C., Liu W., Sheng G. 2008. Burned rice straw reduces the availability of clomazone to barnyardgrass. *Science of the Total Environment*, 392: 284–289.
- Yariv S., Mueller-Vonmoos M., Kahr G., Rub A. 1989. Thermal analytical study of the adsorption of crystal violet by montmorillonite. *Thermochimica Acta*, 148: 457–466.
- Yariv S. 1992. The effect of tetrahedral substitution of Si by Al on the surface acidity of the oxygen plane of clay minerals. *International Reviews in Physical Chemistry*, 11: 345–375.
- Yariv S. 2003. Differential thermal analysis (DTA) in the study of thermal reactions of organo-clay complexes. In: Ikan, R. (Eds.), *Natural and Laboratory-Simulated Thermal Geochemical Processes*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 253–296.
- Yariv S., Borisover M., Lapidis I. 2011. Few introducing comments on the thermal analysis of organoclays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105: 897–906

- Yariv S., Lapidés I., Borisover M 2012. Thermal analysis of tetraethylammonium and benzyltrimethylammonium montmorillonites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110: 385–394.
- Zaghouane-Boudiaf H., Boutahala M. 2011. Preparation and Characterization of Organo-Montmorillonites. Application in Adsorption of the 2,4,5-Trichlorophenol from Aqueous Solution. *Advanced Powder Technology*, 22: 735–740.
- Zanella R., Primel E. G., Goncalves F. F., Kurz M. H. S., Mistura C.M. 2003. Development and validation of a high-performance liquid chromatographic procedure for the determination of herbicide residues in surface and agriculture waters. *Journal of Separation Science*, 26: 935–938.
- Zhang W., Ding, Y., Boyd S. A., Teppen B. J., Li H. 2010. Sorption and desorption of carbamazepine from water by smectite clays. *Chemosphere*, 81(7): 954–960.
- Zhang Y., Jiang T., Chen L., Li G. 2011. Study on sodium modification of inferior Ca-based bentonite by suspension method. *International Scholarly Research Network, ISRN Materials Science*, Volume 2011, Article ID 953132, 6 pages
- Zhou Q., Frost R. L., He H., Xi Y., 2007a. Changes in the surfaces of adsorbed paranitrophenol on HDTMA organoclays—the XRD and TG study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307: 50–55.
- Zhou Q., He H., Frost R. L., Xi Y. 2007b. Adsorption of p-Nitrophenol on Mono-, Di-, and Trialkyl Surfactant-Intercalated Organoclays: A Comparative Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111: 7487–7493.
- Zhu J., He H., Guo J., Yang D., Xie X. 2003. Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites. *Chinese Science Bulletin*, 48(4): 368–372.
- Zhu D., Hyun S., Pignatello J. J., Lee L. S., 2004. Evidence for π - π electron donor–acceptor interactions between π -donor aromatic compounds and π -acceptor sites in

soil organic matter through pH effects on sorption. *Environmental Science and Technology*, 38: 4361–4368.

Zhu L. Z., Ruan X., Chen B. L., Zhu R. 2008. Efficient removal and mechanisms of water soluble aromatic contaminants by a reduced-charge bentonite modified with benzyltrimethylammonium cation. *Chemosphere*, 70: 987–1994.

Životić D., Jovančićević B., Schwarzbauer J., Cvetković O., Gržetić I., Ercegovac M., Stojanović K., Šajnović A., 2010. The petrographical and organic geochemical composition of coal from the East field, Bogovina Basin (Serbia). *International Journal of Coal Geology*, 81: 227-241.

http://www.clays.org/sourceclays_available_source_clays.html

Biografija

Lazar Kaluđerović je rođen 23. aprila 1983. godine u Beogradu gde je završio osnovnu školu i gimnaziju. Osnovne akademske studije na Rudarsko – geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisao je 2002. godine, a diplomirao je 2009. godine, sa prosečnom ocenom 8,77 pri čemu je stekao akademsko zvanje diplomirani inženjer geologije.

Tokom osnovnih studija učestvovao je u projektima razmene studeneta između Rudarsko – geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i Univerziteta Eötvös-Lorand u Budimpešti koji su se odvijali su sklopu ERASMUS –a (European Union (EU) student exchange programme).

Doktorske studije je upisao 2010. godine na studijskom programu Geologija, Rudarsko–geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Od marta 2010. godine zaposlen je kao saradnik u nastavi, a od marta 2012. kao asistent na Katedri za pedologiju i geologiju, Instituta za melioracije zemljišta Poljoprivrednog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Od oktobra 2012 zaposlen je na projektu osnovnih istraživanja Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije - OII76010 pod nazivom "Minerali Srbije: sastav, struktura, geneza, primena i doprinos održanju životne sredine". Takođe je od oktobra 2012 zaposlen je na projektu Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije – TRIII43007 pod nazivom "Istraživanje klimatskih promena i njihovog uticaja na životnu sredinu- praćenje uticaja, adaptacija i ublažavanje".

Kandidat je za vreme doktorskih studija položio sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija studijskog programa Geologija (ukupno 14 predmeta) sa prosečnom ocenom 10 i time ostvario 160 ESPB poena.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Лазар Калуђеровић

број уписа Г813/10

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Сорпција хербицида на неоргански и органски модификованом природном

монтмориониту из Боговине

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

Потпис докторанда

У Београду, 16.06.2017.

Lazarević Lazar

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Лазар Калуђеровић

Број индекса Г813/10

Студијски програм Геологија

Наслов рада "Сорпција хербицида на неоргански и органски модификованом природном монтмориониту из Боговине"

Ментор др Сузана Ерић и др Зорица Томић

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 16.06.2017



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Сорпција хербицида на неоргански и органски модификованом природном

монтмориониту из Боговине

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 16.06.2017.



1. **Ауторство.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

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

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