

Ratko Ivković^{1*}, Lazar Kopanja²

¹Univerzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Departman za elektrotehničko i računarsko inženjerstvo, Kosovska Mitrovica, Srbija, ²Alfa BK Univerzitet, Fakultet informacionih tehnologija, Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.183.4(n)

doi: 10.5937/ZasMat1801021I



Zastita Materijala 59 (1)

21 - 30 (2018)

Hibridni metod za detekciju ivica na TEM slikama nanočestica

IZVOD

Opšta primena fundamentalnih delova digitalne obrade slike nalazi sve širu primenu u različitim oblastima nauke. Sa ubrzanim razvojem tehnologije mikroskopskih slikanja, potreba za robusnom segmentacijom nanočestica značajno se povećava. Zbog velike različitosti u broju i obliku nanočestica na TEM slikama većina postojećih metoda samo je sposobna da segmentira određene vrste nanočestica. Uzimajući u obzir karakteristike nanočestičnih materijala, ovaj rad daje predlog novog algoritma detekcije ivica. Kao ocena podobnosti predloženog algoritma u radu, analiza je izvršena kako kroz prostornu, tako i kroz amplitudsku rezoluciju digitalne slike. U cilju dodatne preciznosti rezultata, analiza je vršena kroz slike nanočestica različitog stepena uvećanja. Slike tog tipa daju i različit stepen šumova u digitalnoj slici, pa je krajnja analiza dala ocenu stepena otpornosti na predloženi algoritmi detekcije ivica na šumove koji se javljaju u slikama nanočestica. Svi dobijeni rezultati ukazuju na visok stepen korisnosti obrađenih TEM slika, kako u prostornom tako i u amplitudskom domenu.

Ključne reči: digitalna obrada slike, detekcija ivica, hibridni metod, TEM slike, nanočestice.

1. UVOD

Poslednjih godina brzi razvoj mikroskopskih slika donosi mnoge nove naučne i industrijske primene. Sve je veći broj studija koje se bave proučavanjem i analizom nanočestica u fizici, hemiji, medicini, farmaciji i biologiji. Istraživači se često bave pronalaženjem različitih načina za izdvajanje nanočestica sa TEM slika kako bi ih pripremili za dalju kvantifikaciju [1-4]. Otežavajući faktor u procesu segmentacije nanočestica je taj što se oblici i veličina nanočestica, kao i njihove raspodele na sivoskaliranim slikama razlikuju u velikoj meri. Osim toga, probleme prilikom segmentacije pravi i činjenica da su nanočestice često veoma blizu jedna drugoj ili se međusobno preklapaju.

Segmentacija slike zasnovana na procedurama detekcije ivica, predstavlja relativno mladu istraživačku oblast. Iako je od skoro u naučnim radovima ovakav vid obrade digitalne slike (DOS) se pozicionirao kao jedan od značajnih područja istraživanja. Algoritmi detekcije ivica su našli primenu u robotici, savremenim kompresijama u kreiranju video for

mata, industriji, uređajima za noćno osmatranje, algoritmima za prepoznavanje objekata i mnogim drugim [5-10]. Iako ne postoji univerzalno rešenje, gotovo sve idejne realizacije definisane su u okviru prostornog domena. Govoreći o algoritmima u prostornom domenu treba posebno istaći da su pretežno svi zasnovani na 2D gradijentu sa različito definisanim podmatricama, bilo da su one veličine 2x2 ili 3x3 piksela.

Iz svega navedenog se može steći utisak da se najbolji rezultati se dobijaju u prostornom domenu. Međutim, za određene potrebe medicinskih slika kvalitetniji rezultati se dobiju sa Piramidalnim algoritmom detekcije ivica zasnovanog na amplitudskoj rezoluciji, kao što je prikazano u radu [11], a ukoliko je potrebna veća brzina obrade i rad sa analognim signalima, koristi se Fuzzy algoritam baziran na frekvencijskoj obradi slike. Osim navedenih specifičnih situacija, svi algoritmi se porede sa Sobelovim operatorom za detekciju ivica kao referentnim operatorom. Sobelov operator se odlikuje podmatricom 3x3 i zbirnim gradijentom za x i y pravac. Kao takav daje kvalitetne rezultate prilikom obrade slika svih dimenzija i različitih nivoa detalja [12].

Na bazi ovakve osnove razvili su se filtri za potrebe multi-channel images, kao što je Frei-Chen algoritam za detekciju ivica sa devet konvolucionih maski 3x3 [13] ili Prewitt na bazi 5x5 [14]. Sa druge

*Autor za korespondenciju: Ratko Ivković

E-mail: ratko.ivkovic@pr.ac.rs

Rad primljen: 26.07.2017.

Rad prihvacen: 03.10.2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

strane, u koliko je potreban viši stepen osetljivosti algoritma, a često su to u pitanju slike sa niskim nivoom detalja, koristi se Robertova funkcija za detekciju ivica koja se bazira na 2x2 konvoluciskoj matrici [15]. Slično se može reći za Gauss-Laplace operator detekcije ivica, koji poseduje najmanji prag osetljivosti [16]. Kada su u pitanju slike umerenog nivoa detalja može se koristiti proširena verzija Robertove funkcije sa tri konvolucione matrice 3x3, definiše kao Robinsonov operator detekcije ivica [17]. Kirsch operator za detekciju ivica se definiše i preporučuje se za detekciju ivica na slikama visoke rezolucije [18,19]. Međutim, algoritmi koji kao osnovu koriste rezultate Sobelove detekcije - Saar i Canny operatori detekcije ivica, definišu se kao algoritmi najveće kompleksnosti [20, 21]. Canny se upravo preporučuje za detekciju kod slika niže i srednje vrednosti nivoa detalja.

Na bazi svega navedenog, može se primetiti da svi primenjeni operatori fiksirani što znači da se primenjuju u određenim uslovima obrade digitalne slike. Velika mana je što uglavnom na osnovu lične procene i radova koji opisuju specifične situacije korisnik određuje podobnost operatora za obradu, a da pri tom ne može da definiše parametre samog algoritma.

Druga mana svih algoritama se sastoji u tome da ne uzimaju u obzir šumove koji nastaju u slici, a u zavisnosti od tipa optičkog senzora oni mogu biti do 12% u odnosu na količinu piksela definisanih konverzijom svetlosti u digitalni signal [22, 23].

Treći nedostatak se može smatrati osvetljenje, odnosno slike koje nastaju u uslovima nižeg ili većeg stepena osvetljenja, pa je tada nivo detalja jako nizak [24], a samim tim i potencijali algoritama za detekciju ivica ne mogu da dođu do izražaja [25]. U ovom delu se možemo pozvati na radove koji opisuju ovu problematiku koji govore da čovečije oko detektuje i do 11 puta manje detalja pri uslovima povećanog/smanjenog osvetljenja. Ove tri mane su bile osnov za realizaciju algoritamsko /programskog rešenja detekcije ivica koja će sadržati:

1. Definisanje praga osetljivosti detekcije u zavisnosti od potreba korisnika.
2. Priprema digitalne slike za detekciju kroz filtriranje, pri čemu ta „priprema“ je redukovanje stepena šuma koji postoji u originalnoj slici.
3. Razmatranje stepena osvetljenja u datoj slici, da bi se na osnovu toga definisala detekcija ivica.

2. TEORIJSKI OKVIR

2.1. Weighted filter

Postoje različite modifikacije median filtra [26] zasnovane na matričnom ujednačavanju piksela [27]. Najpopularniji među njima su filter srednje

vrednosti i filter opterećenja, a zasnivaju se na modifikaciji marica koje uz pomoć već definisane funkcije daju propisane vrednosti za matricu [28]. Razlika između pomenutih filtera se sastoji u različitoj definisanoj podmatrici, kao i predmnožaču podmatrice.

Za filter srednje vrednosti važi maska:

$$avg = \frac{1}{8} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

a za filter opterećenja:

$$wt = \frac{1}{16} \begin{bmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 4 & 2 \\ 1 & 2 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Za ovaj rad veoma važna karakteristika ovog filtra je da se koristi za šumove u slici do 5%, kao što je prikazano u publikaciji [29].

2.2. Ujednačavanje histograma

Ideja o ovom načinu zapisa nastala je iz ideje o kumulativnom histogramu. Jedna od najviše korišćenih modifikacija je izjednačavanje broja piksela po nijansi sive boje. Ovo znači da u paleti od 0 do 255 (ako je u pitanju 8-bitni zapis slike), svaka nijansa sive mora imati jednak broj ili približno jednak broj piksela [30]. Ideja realizacije izjednačavanja broja piksela po nijansi sive, zasniva se na nekoliko koraka. Prvo se izračunava histogram slike, zatim se određuje funkcija kumulativne distribucije (*fk*), pa prema osnovnoj formuli za izračunavanje histograma se dobijaju nove vrednosti [31]. Funkcija kumulativne distribucije (*fk*) za svaki ton sive boje se računa po sledećoj formuli:

$$fk(x) = \sum_{j=1}^x h(j) \quad (3)$$

Osnovna formula za izračunavanje histograma je data sledećim izrazom:

$$ih(i) = round \left(\frac{fk(1) - kdf_{min}}{MxN - kdf_{min}} (L - 1) \right) \quad (4)$$

gde je kdf_{min} minimalna vrednost funkcije kumulativne distribucije, MxN broj kolona i redova u slici, a L broj sivih nivoa (u najčešćem slučaju je to 256) [32].

2.3. Negativ

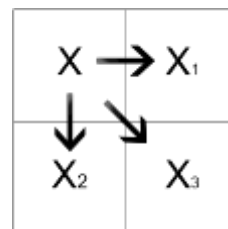
Implementacija filtera i ujednačavanje histograma slike jasno ukazuje da je cilj redukcija šuma u slici na čitavom 8-bitnom opsegu u kom se predstavlja slika. Međutim, kada je u pitanju viši stepen

tačnosti detekcije potrebno je uvrstiti analizu 8-bitnog opsega u suprotnom smeru [30]. U digitalnom smislu negativ predstavlja inverznu vrednost boje piksela u posmatranoj paleti boja. Negativ, termin koji je bio veoma popularan kod starih foto aparata, međutim danas ovaj pojam u digitalnoj obradi slike nema toliko značenje.

3. METODOLOGIJA RADA HIBRIDNOG METODA DETEKCIJE IVICA

U procesu kreiranja digitalne slike najpre treba uzeti u razmatranje optički senzor i konvertovanje vidnog spektra u električni signal. Taj, za sada još uvek nesavršeni proces početka kreiranja digitalne slike stvara određene vrste šumova, koji se različito definišu u zavisnosti od tipa primenjenog optičkog senzora. Dobro su poznate razlike CCD (Charge Coupled Device) i CMOS (Complementary Metal–Oxide–Semiconductor) senzora, kao i primena algoritama za detekciju ivica pri samom kreiranju slike, kao što je opisano u radu [33]. Samim tim i prilikom primene bilo kog algoritma u proces detekcije ulaze i šumovi, pa algoritmi sa niskim pragom detekcije i šumove predstavljaju kao ivice. Upravo svi pomenuti razlozi su bili osnov za upotrebu filtera koji će imati ulogu „pripreme“ slike za detekciju. Drugim rečima, taj filter ima „zadatak“ da eliminiše do 5% šuma u digitalnoj slici, a da pri tom ima visok stepen sličnosti sa originalnom slikom po metodi merenja strukturalne sličnosti SSIM (The Structural SIMilarity) [34–37]. Na osnovu rada [29], koji je sublimirao različite metode eliminacije šumova iz slike može se zaključiti da metod rada Weighted algoritma najviše odgovara pretpostavljenim početnim uslovima „pripreme“ slike za detekciju ivica.

Sledeći korak treba da predstavlja definisanje praga detekcije, koje će zadati korisnik. Samim tim korisnik će imati na raspolaganju kompletnu 8-bitnu skalu. Ovakav postupak daje veoma širok opseg detekcije, odnosno definiše osetljivost detekcije pa pruža izuzetno velike mogućnosti. Prag detekcije se definiše kao razlika u vrednosti između dva susedna piksela, a tako nešto u slučaju Hibridnog modela detekcije ivica se izvodi kroz poređenje u tri pravca vrednosti susednih piksela kao što je prikazano na slici 1.

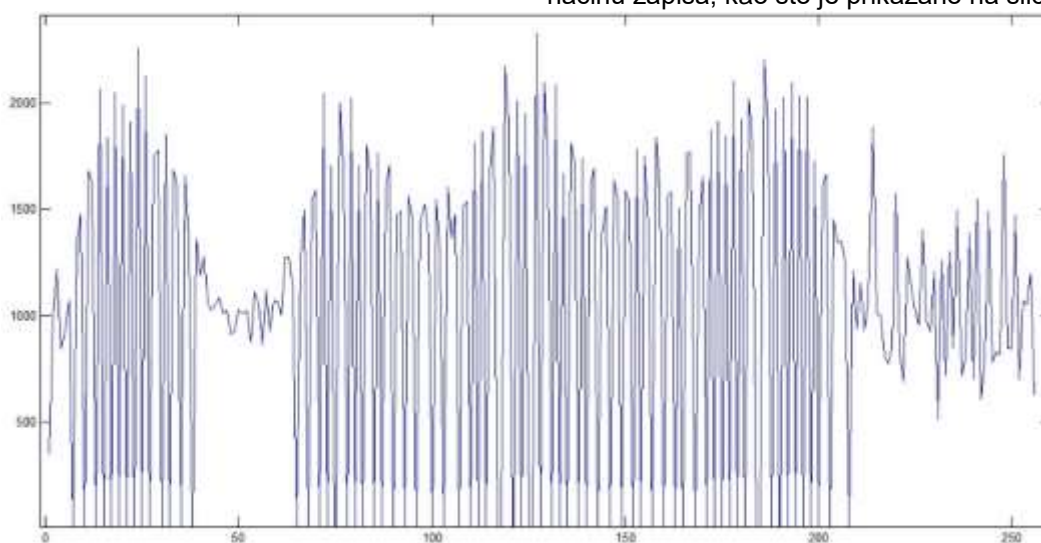


Slika 1. Sistem poređenja vrednosti piksela u odnosu na definisani prag detekcije

Figure 1. Comparison of pixel value

Poređenje ovog tipa je bitno odraditi i za negativ i sabrati sa dobijenim vrednostima iz prvog algoritma. Ovim postupkom se eliminišu greške koje nastaju pri graničnim uslovim detekcije, a isto tako i vrši detekciju u suprotnom smeru, odnosno sada se detekcija vrši u smeru od 180° u odnosu na početnu detekciju.

Treći uslov je da se umanje uticaji različitog stepena osvetljenja. U ostvarivanju tog cilja kao suplementarni algoritam će se koristiti ujednačavanje histograma. Nakon primene suplementarnog algoritma dobiće se slika čije vrednosti luminace će biti skoro izjednačeni u 8-bitnom načinu zapisa, kao što je prikazano na slici 2.



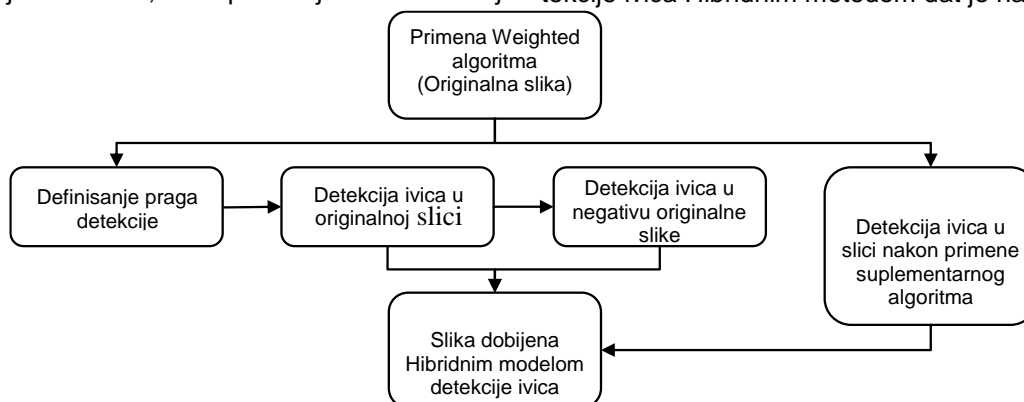
Slika 2. Histogram slike nakon primene suplementarnog algoritma

Figure 2. Histogram of the image after the application of the supplementary algorithm

Digitalna slika u ovom obliku pravi još veću razliku u vrednosti između susednih piksela, i zbog toga je pogodna za dodatnu obradu. Primena kumulativnog histograma u ovom slučaju daje najkorisnije rezultate, što potvrđuje i veliki broj

radova zasnovan na izvlačenju korisne informacije iz slika kojima je gotovo kompletan spektar u jednom uzanom delu skale osvetljenja [38].

Blok dijagram rada kompletnog algoritma detekcije ivica Hibridnim metodom dat je na slici 3.



Slika 3. Blok dijagram algoritma Hibridne metode detekcije ivica

Figure 3. Block diagram algorithm of hybrid edge detection method

Nakon primene Weighted algoritma u kome se eliminiše nepotrebnii šum, dobija se slika koja se koristi kao osnova za detekciju (originalna slika). Sledeći korak je definisanje praga detekcije koje vrši korisnik i predstavlja osnov za detekciju. Detekcija se vrši u tri potpuno odvojena koraka:

1. nad originalnom slikom,
2. nad negativom originalne slike i
3. nad originalnom slikom nakon primene suplementarnog algoritma.

Sva tri dobijena signala se čuvaju kao među-rezultati, a konačni rezultat je slika predstavljena kumulativnim zbirom rezultata nakon tri definisane detekcije. Primenom algoritama iz oblasti digitalne slike koji za osnovu ima filtriranje, zatim algoritma koji manipuliše sa spektrom osvetljenja u slici, i uzevši u obzir da se konačni rezultat predstavlja kao zbir tri signala, sa pravom kompletan postupak se može nazvati Hibridnom metodom za detekciju ivica.

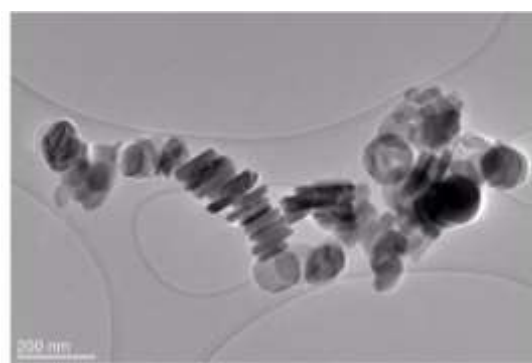
4. REZULTATI

Pošto se radi o novodefinisanom metodu detekcije, dobijeni rezultati će se meriti sa rezultatima dobijenim nakon primene ostalih metoda detekcije, a naročito će se uzeti u obzir poređenje sa Sobelovim operatorom kao referentnim u ovoj oblasti. Ovako merenje rezultata daće detaljan uvid u pozicioniranje nove metode detekcije u odnosu na postojeće. Takođe, merenje treba uspostaviti i na tri različita nivoa:

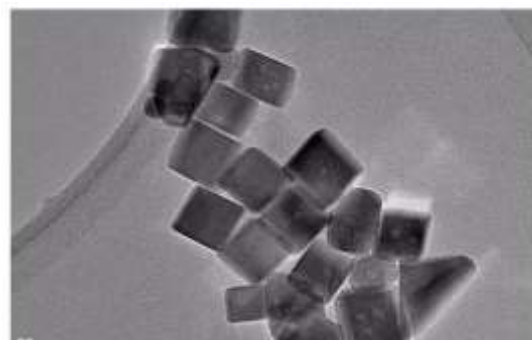
1. Kroz prostornu rezoluciju sa posebnim osvrtom na slike niskim, srednjim i visokim nivoom detalja,
2. Kroz amplitudsku rezoluciju i

3. Kroz DSSIM model kao razliku dodatog signala i originala.

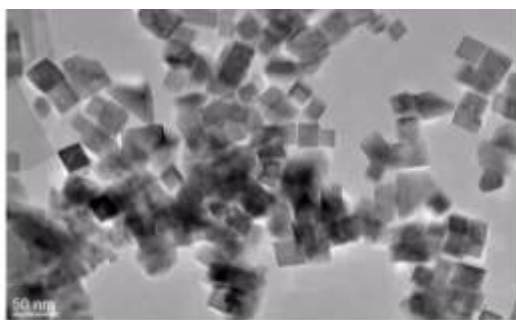
Istraživanje je sprovedeno nad digitalnim slikama nanočestice različitih rezolucija, različitog stepena uvećanja, različitih nivoa detalja, pravougaonih rezolucija, u TIFF formatu slike. Rad sa TIFF formatom je upravo iz razloga da bi se eliminisao uticaj kompresije na konačne rezultate. Odbrane digitalne slike su klasifikovane po karakteristikama nivoa detalja definisanih u radu [39], i obrađene kroz 10 različitih algoritama za detekciju ivica, što predstavlja kvantitativnu analizu rezultata.



4a)



4b)

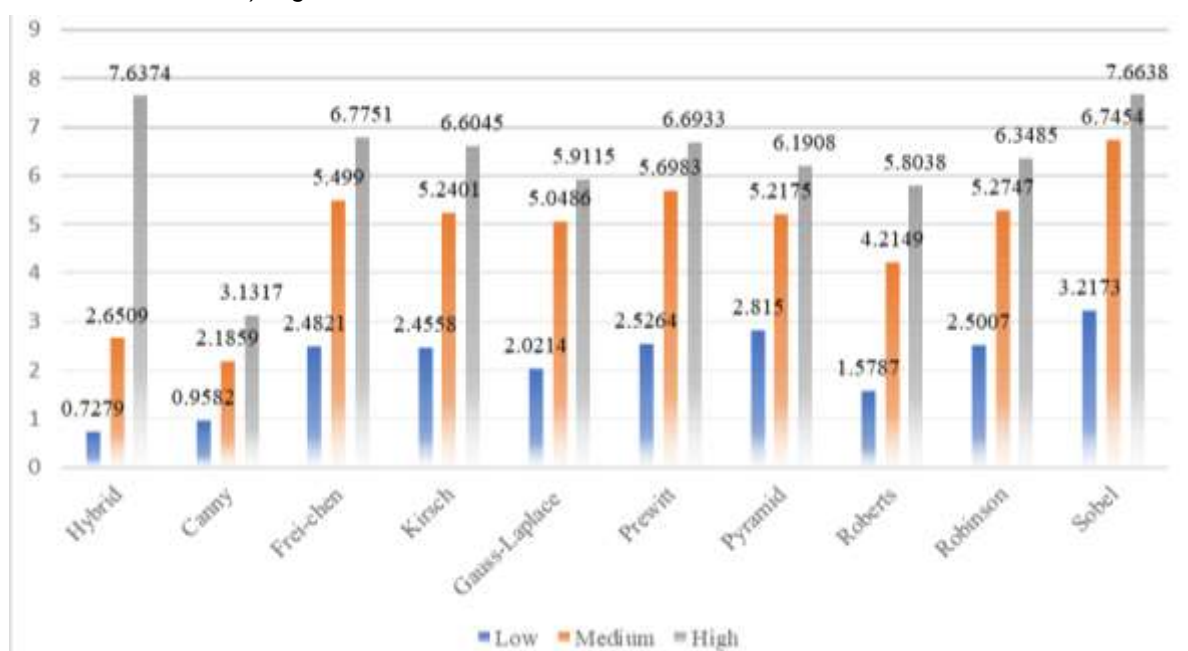


4c)

Slika 4. TEM slike nanočestica a) Nizak nivo detalja, b) Srednji nivo detalja, c) Visok nivo detalja
Figure 4. Nanoparticles a)Low level, b)Intermediate level c) High level

Na slici 4 su prikazani tipični predstavnici slika niskog, srednjeg i visokog nivoa detalja karakterističnih za oblast digitalne obrade slike.

Analiza dobijenih rezultata nije mogla da se meri u odnosu na originalne slike, iz razloga što su dobijene slike na kojima su detektovane ivice strukturalno različite. Shodno tome, parametri kao što su PSNR, SNR, MSE, SSIM nisu mogli biti uvršteni, već se analiza sprovedla kroz LoD, entropiju i DSSIM, tako da je pored kvantitativne u radu je korišćena i kvalitativna metoda obrade rezultata. Slika 5 daje uvid u srednje vrednosti entropije dobijenih rezultata nakon primene posmatranih algoritama.



Slika 5. Vrednosti entropije nakon obrade sa različitim operatorima detekcije ivica pri različitim stepenima nivoa detalja

Figure 5. Entropy values after treatment with various operators for edge detections in different stages of the level of detail

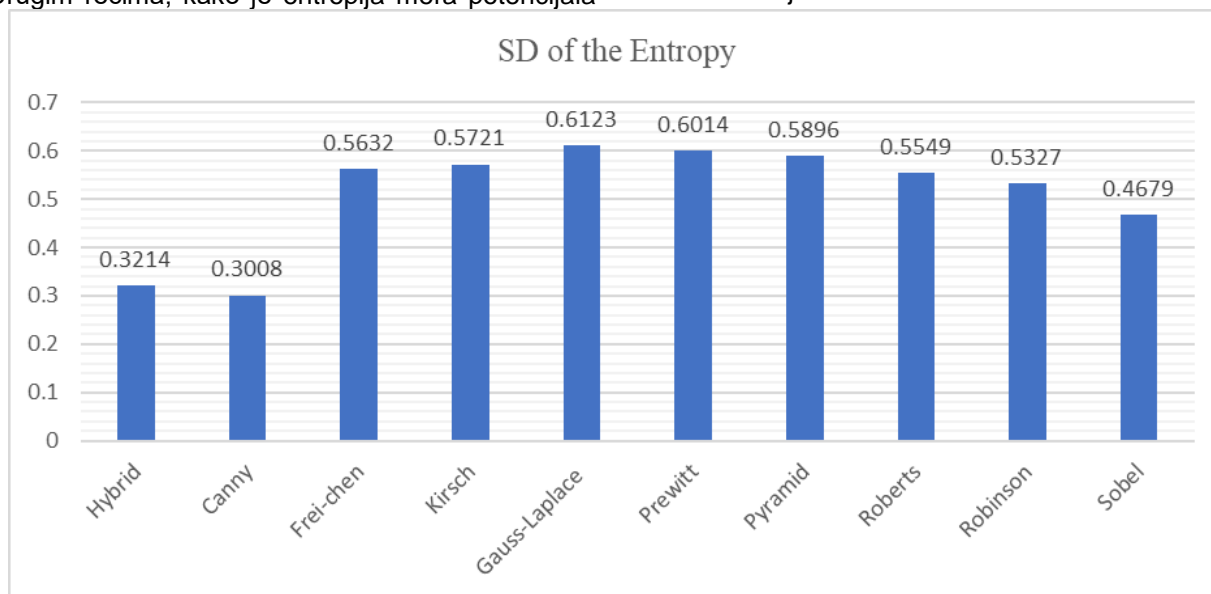
Slike koje poseduju male vrednosti entropije praktično nemaju veliki potencijal kod nekih eventualnih budućih obrada, dok se slike kao što su one na kojima se izdvajaju ivice definišu na drugačiji način [40,41]. Slike ove vrste treba da imaju kao rezultat samo ono zbog čega se i procesiraju kroz različite algoritme, a to su ivice. Tako da na nižim vrednostima nivoa detalja detektovane ivice nemaju veliki udeo na posmatranoj slici, kao što se to definisalo u određenim slučajevima od 5-7% [42]. Zbog toga se sa pravom može reći da slike sa nižom i srednjom vrednošću nivoa detalja ne trebaju da poseduju visok stepen entropije. Kada su u pitanju slike sa visokim nivoom detalja,

tu se govori o stepenu detalja koji je 5 i više puta veći od prethodne dve kategorije slike. Shodno tome, logično bi bilo da se na taj način posmatraju i rezultati. Kao što se može videti sa slike 5, pri niskom i srednjem nivou detalja Hibridni model pri definisanom pragu detekcije od 13 (što iznosi 5% od 8-bitne skale) se ponaša kao Canny operator detekcije ivica. Canny operator se upravo preporučuje za detekciju ivica u tim slučajevima jer Sobelova detekcija daje izrazito veliku vrednost za nizak nivo detalja. Hibridni model detekcije ivica je upravo ispunio opisana očekivanja, tj. pri nižim i srednjim vrednostima nivoa detalja dao je rezultate u rangu sa trenutno najkompleksnijim operatorom detekcije ivica kakav je Canny, a na visokim

nivoima detalja dao je rezultate kao referentni Sobelov model.

Slika 6 prikazuje vrednost standardne devijacije u odnosu na merene slike za svaki algoritam ponaosob. Ovakav odnos daje uvid u stabilnost algoritma pri sličnim vrednostima nivoa entropije. Drugim rečima, kako je entropija mera potencijala

digitalne slike, najmanja vrednost standardne devijacije će govoriti koji algoritam daje najveću pouzdanost u radu. Kao što se može uočiti, najveću stabilnost pokazuje Canny operator, zatim slede Hybrid operator i Sobelov algoritam detekcije ivica, kao i Sobelov algoritam. Prikaz dobijenih rezultata dat je na slici 7.



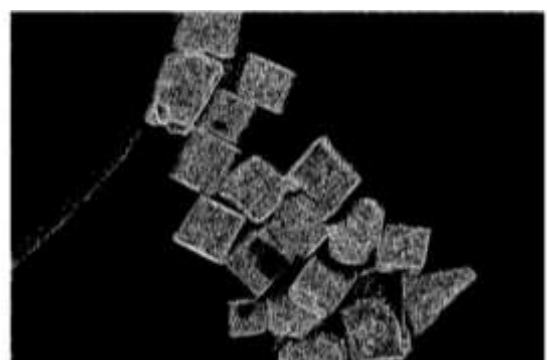
Slika 6. Vrednosti standardne devijacije za vrednosti entropije za posmatrane slike

Fig. 6. Values of standard deviation

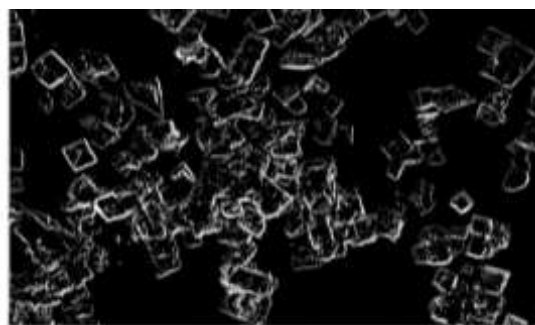
Po pitanju amplitudske rezolucije za ocenjivanje kvaliteta Hibridnog modela korišćen je 16-bitni zapis.



7a)



7b)



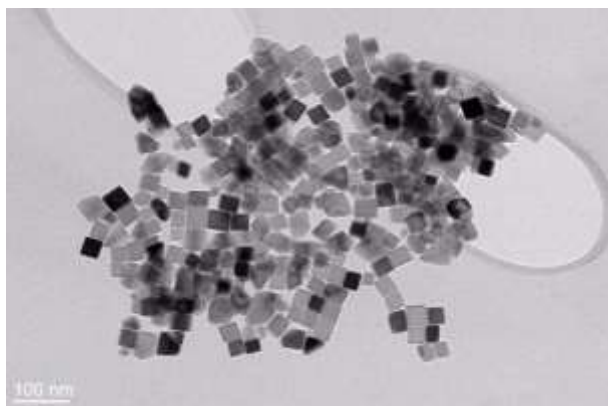
7c)

Slika 7. Slike dobijene nakon obrade a) Hibridnom metodom, b) Canny operatorom c) Gauss-Laplacian operatorom, d) Sobelovim operatorom

Figure 7. Images obtained after processing a) Hybrid method, b) Canny operator c) Gauss-Laplacian operator, d) Sobelov operator

Slika 8 predstavlja TEM sliku nanočestica zapisanu amplitudskom rezolucijom prema bitnim ravnilima. Posmatranje slike kroz bitske ravni, u 16-bitnom zapisu, daje drugačiji prikaz slike za razliku od npr. RGB načina zapisa slike, pa tumačenje parametra ocene kvaliteta slike treba posmatrati drugačije u odnosu na prostornu rezoluciju. Osetljivost optičkog senzora pri kreiranju digitalne

slike kod ovog načina zapisa govori da svaka bitska ravan se vezuje za određeni deo osetljivosti senzora (njih 16), pa i maksimalna vrednost entropije u ovom slučaju 16 bita.

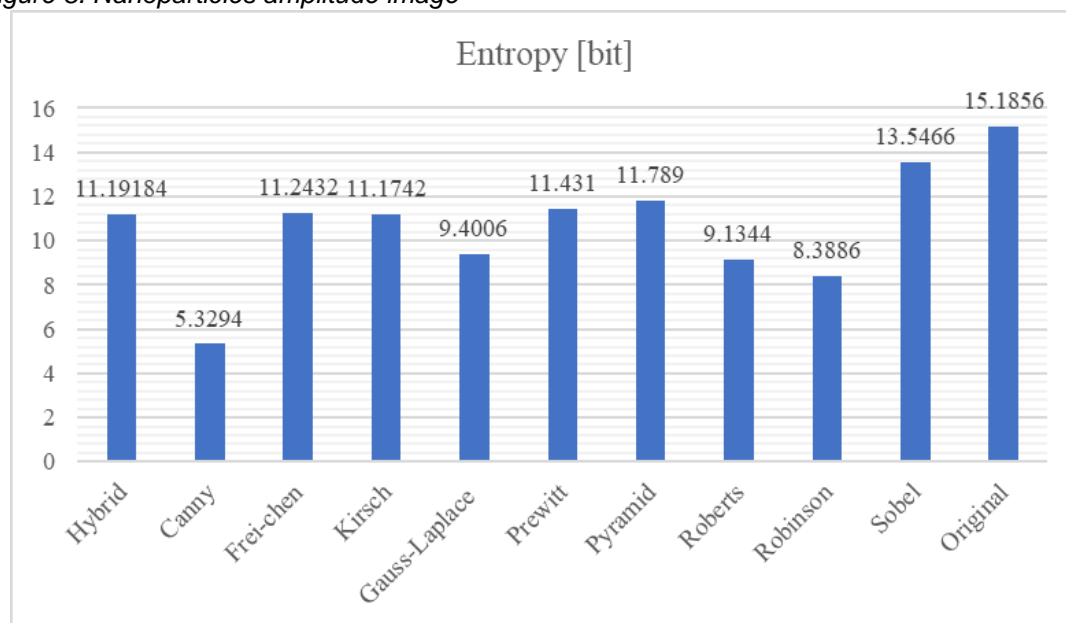


Slika 8. Slika nanočestica zapisana amplitudskom rezolucijom

Figure 8. Nanoparticles amplitude image

Ukratko, poželjno je da svaka od originalnih slika ima vrednost entropije preko 7 bita. Odnosno u slučaju amplitudske rezolucije preko 15 bita, što praktično znači, da svaka bitska ravan sadrži gotovo maksimum potencijala u okviru te bitske ravni. Primenom algoritma za detekciju ivica se određuje koliko će svaka ravan sadržati ivica u sebi, a konačni rezultat će biti kumulativni prikaz svih detektovanih ivica iz svake ravni. Samim tim, kroz ovaj parametar se može oceniti sposobnost algoritma da detektuje ivice. U ovim slučajevima veći stepen entropije pokazuje sposobnost algoritma da detektuje više ivica po svakoj bitskoj ravni.

Slika 9 daje uvid u srednje vrednosti posmatranih slika procesiranih sa različitim operatorima detekcije ivica. Kao što se može uočiti Sobelov operator daje izuzetno visoku vrednost nakon rekonstrukcije originalne slike. Nakon njega za potrebe TEM slika u amplitudskoj rezoluciji u 16-bitnom načinu zapisa daju Piramidalni i Prewitt operator detekcije ivica.

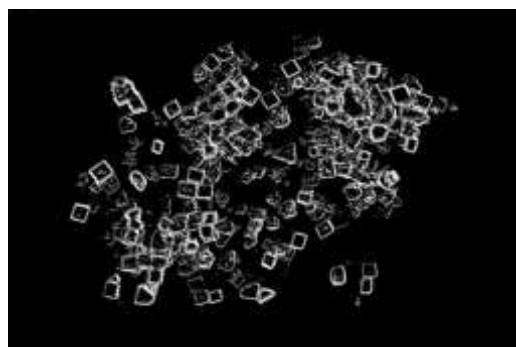


Slika 9. Vrednost entropije za posmatrane slike pri obradi u amplitudskoj rezoluciji

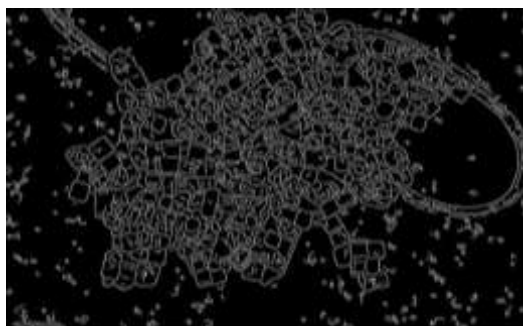
Figure 9. The value of Entropy for the observed images in processing in amplitude resolution

Odmah iza Sobelovog, Piramidalnog i Prewitt algoritma se nalazi Hibridni model, sa malim procentom gubitaka u odnosu na prva tri algoritma. Primeri obrade u amplitudskoj rezoluciji su prikazani na slici 10. Kao što se može uočiti sa priloženih slika, poredeći sa ostalim algoritmima detekcije ivica, najviši stepen otpornosti na „šumove“ daje upravo predložena Hibridna metoda, kao i najviši stepen preciznosti detekcije željenih objekata (nanočestica). Termin „šum“ koji je inicijalno vezan za oblast obrade signala (iz koje je proistekla

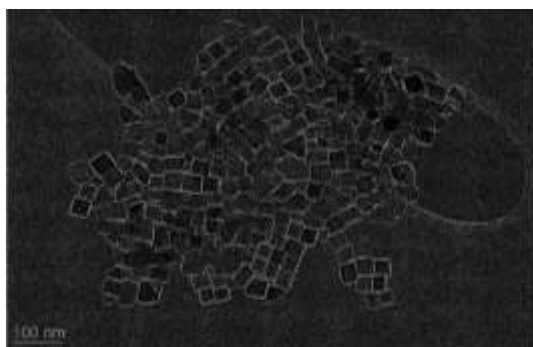
digitalna obrada slike), je veoma teško definisati kada se radi o obradi slike u prostornom domenu. U slučaju opisanom u ovom radu, „šum“ možemo definisati kao neželjene elemente u slici. Najviši stepen otpornosti na „šumove“, direktno implicira da ti neželjeni elementi se ne tretiraju kao delovi slike koji figuriraju u daljoj analizi. Samim tim, Hibridni metod sa najvišim stepenom otpornosti na „šumove“ (pri poređenju sa ostalim metodama) daje najpreciznije detekcije nanočestica jer „šum“ minimalno učestvuje u detekciji.



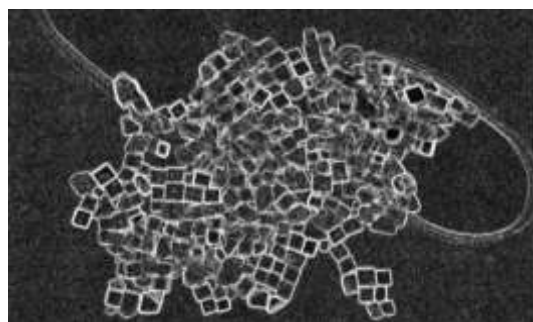
10a)



10b)



10c)

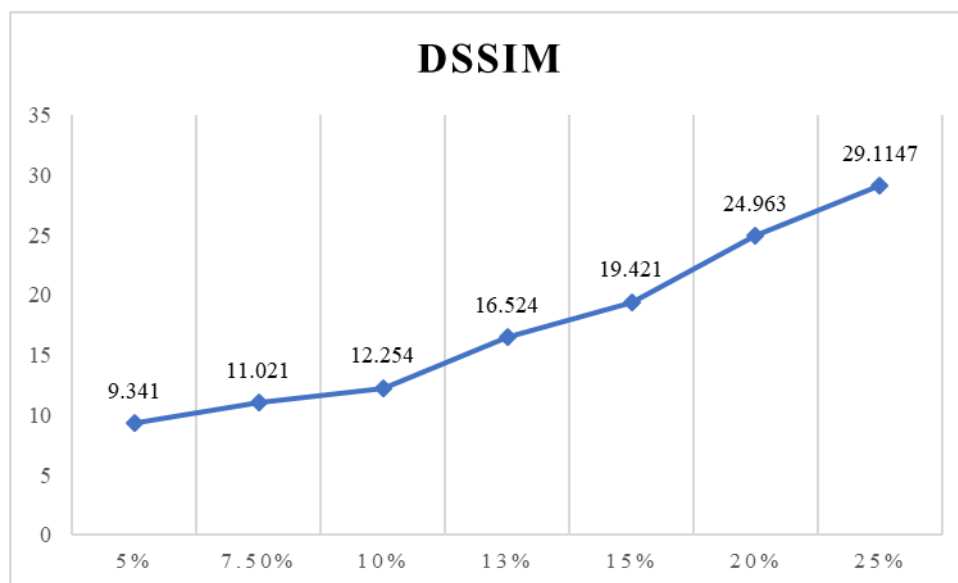


10d)

Slika 10. Slike dobijene nakon filtriranja a) Hibridnom metodom, b) Canny operatorom, c) Laplasijan operatorom, i d) Sobelovim operatorom

Figure 10. Images obtained after processing a) Hybrid method, b) Canny operator, c) Pyramid operator, and d) Sobel operator

Metod utvrđivanja različitosti dve slike najkvalitetnije je utvrditi metodom razlike strukture digitalne slike (DSSIM). Ukoliko sliku u kojoj su definisane ivice saberemo sa originalnom slikom, a taj rezultat prikazemo kao što je opisano u radu [25], i oduzmemo od originalne slike, dobijena vrednost predstavljena kroz DSSIM parametar predstavlja razliku između dve slike. Rezultat prikazan na slici 11 se odnosi na povećanje stepena detekcije Hibridnog filtera. Dok je kod svih ostalih algoritama i metoda fiksiran, korisnik u ovom slučaju može da definiše stepen detekcije, koji za 25% skale dostiže vrednost od skoro 30 prema modelu DSSIM. Tako se može uzeti za primer i slika 7 na kojoj su prikazane slike dobijene nakon primene, a) Hibridnog modela detekcije, b) Canny operatora, c) Gauss-Laplacian operatora i d) Sobelovog operatora za detekciju ivica.



Slika 11. DSSIM za povećanje stepena praga detekcije

Figure 11. DSSIM for increasing the detection threshold

Pri stepenu detekcije 7% od 8-bitne skale, Hibridni filter se skoro po svim parametrima ponaša kao i Sobelov operator. Samim tim, jedna od glavnih prednosti predloženog algoritma detekcije ivica nad TEM slikama je njegova osobina da se ponaša isto ili slično kao ostali algoritmi u zavisnosti od praga detekcije koje zadaje korisnik.

5. ZAKLJUČAK

Ovaj rad je kroz analizu u prostornoj i amplitudskoj rezoluciji pri različito definisanim uslovima dao opis nove metode u detekciji ivica kroz za to relevantne parametre za ocenu kvaliteta slike. Opisani algoritam je primenjen na TEM slikama nanočestica hematita. Veoma bitna razlika u odnosu na ostale algoritme je što se Hibridni metod ne bazira na 2D gradijentu kao osnovi svih ostalih algoritama. U prostornoj rezoluciji Hibridni model detekcije je dao najbolje rezultate, gotovo odmah iza Canny i Sobelovog operatora. Posebno je bitno istaći da Hibridni operator zajedno sa Canny operatorom daje najveću pouzdanost u radu, što se pokazuje kroz standardnu devijaciju entropije za različite vrednosti nivoa detalja. Sa druge strane, govoreći o amplitudskoj rezoluciji, Hibridni metod detekcije ivica se može svrstati u gornju srednju klasu u odnosu na ostale algoritme. Takođe, algoritam je pokazao zavidne rezultate u definisanju ivica prilikom procesiranja slika sa različitim stepenom osvetljenja, što je još jedna bitna razlika u odnosu na ostale algoritme. Sve opisane karakteristike upućuju na smer da Hibridni metod treba koristiti u situacijama kada je potrebno dobiti stabilnost detekcije ivica kod slika koje nastaju u različitim uslovima. Mogućnosti da se definiše prag detekcije daje priliku korisniku da u zavisnosti od potreba poveća prag detekcije duž kompletne skale zapisa. Dakle, predloženi pristup je potvrđen eksperimentalnim rezultatima i ima potencijal da se koristi u mnogim primenama TEM slika.

6. LITERATURA

- [1] L.Kopanja, S.Kralj, D.Zunic, B.Loncar, M.Tadic (2016) Core-shell superparamagnetic iron oxide nanoparticle (SPION) clusters: TEM micrograph analysis, particle design and shape analysis, *Ceramics International*, 42(9), 10976-10984.
- [2] C.Park, J.Z.Huang, J.X.Ji, Y.Ding (2013) Segmentation, inference and classification of partially overlapping nanoparticles, *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, 35(3), 1-1.
- [3] T.Roelandts, K.J.Batenburg, E.Biermans, C.Kübel, S.Bals, J.Sijbers (2012) Accurate segmentation of dense nanoparticles by partially discrete electron tomography, *Ultramicroscopy*, 114, 96-105.
- [4] L.Kopanja, D.Žunić, B.Lončar, S.Gyergyek, M.Tadić (2016) Quantifying shapes of nanoparticles using modified circularity and ellipticity measures, *Measurement*, 92, 252-263.
- [5] N.Cai, P.Xiao, Q.Ye, H.Wang, Xi.Chen, B.W.K.Ling (2017) Improving the measurement accuracy of an absolute imaging position encoder via a new edge detection method, *IET Science, Measurement & Technology*, 11(4), 406-413.
- [6] D.Katsoulas, C.C.Bastidas, D.Kosmopoulos (2008) Superquadric Segmentation in Range Images via Fusion of Region and Boundary Information, *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 30(5), 781-795.
- [7] W.Fu, M.Johnston, M.Zhang (2013) Low-Level Feature Extraction for Edge Detection Using Genetic Programming, *IEEE Transactions on Cybernetics*, 44(8), 1459-1472.
- [8] Z.Li, G.Zhao, S.Li, H.Sun, R.Tao, X.Huang, Y.J.Guo (2016) Rotation Feature Extraction for Moving Targets Based on Temporal Differencing and Image Edge Detection, *Geoscience and Remote Sensing Letters*, 13(10), 1512-1516.
- [9] R.Jin, J.Yin, W.Zhou, J.Yang (2016) Improved Multiscale Edge Detection Method for Polarimetric SAR Images, *Geoscience and Remote Sensing Letters*, 13(8), 1104-1108.
- [10] M.A.Abeed, A.K.Biswas, M.Al-Rashid, J.Atulasimha, S.Bandyopadhyay (2017) Image Processing with Dipole-Coupled Nanomagnets: Noise Suppression and Edge Enhancement Detection, *Transactions on Electron Devices*, 64(5), 2417-2424.
- [11] R.Ivkovic, M.Petrovic, B.Gara, M.Milosevic (2014) Dental Image Analysis with Different Edge Detection Operators, *Journal of Communications Technology and Electronics*, Pleiades Publishing, Inc. 59(11), 1289-1297.
- [12] P.P.Achariya, R.Das, D.Ghoshal (2012) A study on image edge detection using the gradients, *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2(12), 1-5.
- [13] L.J.Latecki (2002) *Computer Graphics and Image Processing Computer Vision CIS*, p.581.
- [14] J.Canny (2009) A computational Approach to Edge detection, *Pattern Analysis and Machine, IEEE Computer Society*, 8(6), 679-698.
- [15] P.P.Achariya, R.Das, D.Ghoshal (2012) A study on image edge detection using the gradients, *Int. J. Sci. Res. Publ.*, 2-12.
- [16] W.P.Y.Shanlin (2003) Gray Image's Edge Detection Based on Gauss-Laplace, *Computer Engineering and Applications*, Institute of Computer Network System, 2-26.
- [17] J.Lee, R.M.Haralick, L.G.Shapiro (2003) Morphologic edge detection, *IEEE Journal of Robotics and Automation*, 3(2), 142-156.
- [18] R.A.Kirsch (1957) Experiments in processing lifemotion with a digital computer, *Proc. Eastern Joint Computer Conf.*, p.221-229.
- [19] R.A.Kirsch (1971) Computer determination of the constituent structure of biological images, *Comput. Biomed. Res.*, 4, 315-328.
- [20] S.Vijayarani, M.Vinupriya (2013) Performance analysis of canny and sobel edge detection algorithms in Image Mining, *Int. J. Innovative Res. Comp. Commun. Eng.*, p.1-8.
- [21] L.Zhang, D.Zhang, X.Mou (2011) FSIM: A Feature Similarity Index for Image Quality Assessment, *IEEE Transactions on Image Processing*, 20(8), 2378-2386.
- [22] T.Le, R.Chartrand, T.J.Asaki (2007) A variational approach to reconstructing images corrupted by Poisson noise, *Journal Math. Imaging Vision*, 27(3), 257-263.
- [23] F.Luisier, T.Blu, M.Unser (2011) Image Denoising in Mixed Poisson-Gaussian Noise, *IEEE Transactions on Image Processing*, 20(3), 696-708.

- [24] R. Ivkovic, B.Jaksic, P.Spalevic, Lj.Lazic, M. Petrovic (2013) Experimental Images Analysis with Linear Change Positive and Negative Degree of Brightness, WSEAS International Conference on Image Processing and Pattern Recognition (IPPR '13), p.116-120.
- [25] B.Jaksic, R.Ivkovic, B.Gara, M.Petrovic, P.Spalevic (2013) Analysis of different influence of compression algorithm on the image filtered Laplacian, Prewitt and Sobel operator, International Journal of Darshan Institute on Engineering Research and Emerging Technology, 2(1), 59-67.
- [26] R.Ivkovic, I.Milosevic, M.Petrovic, B.Gvozdic (2015) Timeline of Median filter, International Scientific Conference of IT and Business-Related Research, Synthesis 2015 - Advanced engineering systems, Belgrade, Serbia, p.268-273.
- [27] D.R.K.Brownrigg (1984) The weighted median filter, Communications of the ACM, University of London Goldsmiths College.
- [28] J.Astola, J.P.Haavisto, Y.Neuvo (1990) Vector median filters, Proceedings of the IEEE, 78(4), 231-242.
- [29] R.Ivkovic, D.Miljkovic, B.Gara, M.Petrovic, I.Milosevic (2014) Analysis of quality of nonlinear filters by removing salt & pepper noises. YU INFO 2014, p.330-333.
- [30] R.C.Gonzales, R.E.Woods (2002) Digital Image Processing, 2nd Edition, Prentice Hall.
- [31] E.R.Dougherty (1998) Random Processes for Image and Signal Processing, New York: Wiley-IEEE Press.
- [32] E.R.Dougherty (2000) Random Processes for Image and Signal Processing, 2nd Edition, IEEE Press.
- [33] G.C.Holst, T.S.Lomheim (2007) CMOS/CCD Sensors and Camera Systems, SPIE PRESS BOOK, p.172.
- [34] L.Xuelong, T.Dacheng, G.Xinbo, L.Wen (2009) A natural image quality evaluation metric, Signal Processing, 89, 548-555.
- [35] Z.Wang, A.C.Bovik, L.Lu (2002) Why is Image Quality Assessment So Difficult, Proceedings of ICASSP.
- [36] A.Shnayderman, A.Gusev, A.M.Eskicioglu (2006) An SVD-Based Gray-Scale Image Quality Measure for Local and Global Assessment, IEEE Trans. on Image Processing, 15(2), 422-429.
- [37] ITU-T (2004) TUTORIAL: Objective perceptual assessment of video quality - Full reference television.
- [38] R. Ivkovic, I. Milošević, B. Gara, S. Minic, D. Miljkovic (2014) Rekonstrukcija slika vidljivog spektra snimljenih sa malim procentom osvetljenja, XIII međunarodni naučno-stručni simpozijum INFOTEH 2014, Jahorina, BiH, p.648-651.
- [39] S.Ilic, M.Petrovic, B.Jaksic, P.Spalevic, Lj.Lazic, I.Milosevic (2013) Experimental analysis of picture quality after compression by different methods, Przegląd elektrotechniczny, 89(11), 190-194.
- [40] J.Beirlant, E.J.Dudewicz, L.Gyorfi, E. van der Meulen (2013) Nonparametric entropy estimation: an overview, Intern. J. Math. Stat. Sci., 6(1), 17-39.
- [41] S.R.Cloude, E.Pottier (1997) An entropy based classification scheme for land applications of polarimetric SAR, IEEE Trans. on Geoscience and Remote Sensing, 75, 68-78.
- [42] R.Ivkovic, I.Milošević, B.Gara, S.Minic, V.Dakovic (2014) Algoritam za detekciju ivica slike sa postfiltriranjem, XIII međunarodni naučno-stručni simpozijum INFOTEH 2014, Jahorina, Bosna i Hercegovina, p.652-656.

ABSTRACT

HYBRID EDGE DETECTION METHOD ON TEM IMAGES OF NANOPARTICLES

General application of the fundamental part of digital image processing is widely used in various fields of science. With the rapid development of microscopic imaging technology, the need for the robust segmentation of nanoparticles increased significantly. Due to large differences in the number and form of nanoparticles in TEM images, most of the existing methods are only capable of segmenting certain types of nanoparticles. Taking into account the characteristics of nanoparticle materials, this paper gives some suggestions for a new edge detection algorithm. As an assessment of similarity of the proposed algorithm in the paper, the analysis was carried out both through the spatial and through the amplitude resolution of the digital image. With the aim of obtaining additional accurate results, the analysis was conducted through images of nanoparticles of different degrees of magnification. Images of this type provide different levels of noise in digital image, therefore the final analysis gave an assessment of the degree of resistance to the proposed edge detection algorithm for noise occurring in nanoparticle images. All the obtained results indicate a high degree of utility of the processed TEM images, both in spatial and amplitude domain.

Keywords: digital image processing, edge detection, hybrid method, TEM images, nanoparticles.

Scientific paper

Paper received: 26. 07. 2017.

Paper accepted: 03. 10. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal

Slavko Smiljanić^{1*}, Gordana Ostojić²,
Aleksandar Došić¹

¹Univerzite u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik,
Zvornik, Republika Srpska, ²Fabrika glinice „Alumina“ Zvornik,
Karakaj, Zvornik, Republika Srpska

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:622.794.2/.3:537.242.082,72

doi: 10.5937/ZasMat1801007S



Zastita Materijala 59 (1)

7 - 20 (2018)

Ispitivanje uticaja tretmana i mineraloškog sastava na tačku nultog naelektrisanja crvenog mulja

IZVOD

Crveni mulj predstavlja jalovinu koja zaostaje nakon prerade boksita u glinicu po Bayer-ovom postupku. Svi elementi prisutni u crvenom mulju se nalaze u formi različitih minerala. Ovi minerali ne egzistiraju kao individualne čestice, nego su povezani sa drugim mineralima u agregate koji predstavljaju čestice crvenog mulja. Površinsko naelektrisanje predstavlja svojstvo crvenog mulja, koje utiče na niz njegovih karakteristika. Površinsko naelektrisanje se može razmatrati preko tačke nultog naelektrisanja. U ovom radu određena je tačka nultog naelektrisanja originalnog crvenog mulja i pojedinih tretiranih uoraka. Primenjeni tretmani imali su različit uticaj na pomeranje PZC i pufer područja. Originalni uzorak crvenog mulja odlikovao se visokom vrednošću pH_{PZC} ($9,7 \pm 0,2$). Delimično ispiranje nije uticalo na promenu PZC, što sugerise na veliku količinu zaostale baze iz proseca luženja. Termički tretman crvenog mulja nije bitno uticao na promenu finalne pH vrednosti pri kojoj se uočava plato ($pH_{PZC} = 9,4-9,9$), dok je kiselinski tretman imao izraženiji uticaj ($pH_{PZC} = 6,2-7,9$). Vrednosti PZC za kiselinski tretirane uzorke dobijene u inertnom elektrolitu, bile su niže od onih dobijenih u destilovanoj vodi. Svi razmatrani uzorci imali su izražen puferski region u kojem su finalne pH vrednosti bile nezavisne od inicijalnih. Delimično ispiranje i termički tretman nisu značajnije uticali na promenu pufer područja, dok je kiselinski tretman izazivao suženje pufer oblasti sa povećanjem koncentracije kiseline. Za pomeranje PZC tretiranih muljeva najodgovornije su fazne promene koje nastaju pri tretmanu, neutralizacija zaostale baze i alkalnih anjona u rastvoru, te promena kristalčnosti i rastvorljivosti minerala u mulju. Pravilnim izborom tretmana može se uticati na naelektrisanje površine mulja.

Ključne reči: crveni mulj, tačka nultog naelektrisanja, mineraloški sastav, tretman, fazne transformacije, pufer područje.

1. UVOD

Crveni mulj je otpadni materijal koji nastaje nakon prerade boksita u glinicu po Bayer-ovom postupku. Godišnje se u svetu produkuje oko 120 miliona tona ovog materijala, a njegov ukupni inventar odložen u životnu sredinu procenjuje se na oko 3 milijarde tona [1]. Uprkos, različitim mogućnostima primene [2-4], masovno korišćenje ovog materijala do danas nije postignuto, pa se on uglavnom odlaže kao jalovina. Neadekvatno odlaganje crvenog mulja može predstavljati potencijalnu opasnost po životnu sredinu i živi svet [5-7].

Crveni mulj se odlikuje raznorodnim hemijskim i mineraloškim sastavom [2,8]. Glavni elementi prisutni u crvenom mulju su Fe, Al, Si, Ti, Na i Ca, i oni se javljaju u obliku različitih oksida i hidroksida. Pored ovih glavnih elemenata, koji čine oko 90 % mase crvenog mulja, u njemu se pojavljuje i čitav niz minornih konstituenata. Crveni mulj u svom sastavu sadrži veći broj minerala, od kojih su najznačajniji: hematit, getit, bemit, anatas, rutil, kvarc, sodalit ili kankrinit, kalcijum aluminat, silikati, tri-kalcijum aluminat i drugi. Deo minerala prisutnih u crvenom mulju vodi poreklo direktno iz boksita, a deo je sintetisan tokom odvijanja Bayer-ovog procesa. Značajna grupa minerala sintetisana tokom Bayerovog procesa vodi poreklo iz procesa desilikacije i dodavanja kreča u različite faze Bayer-ovog procesa. Ova grupa minerala se naziva desilikacioni produkti. Desilikacioni produkti mogu imati značajan uticaj na površinska svojstva crvenog

*Autor za korespondenciju: Slavko Smiljanić

E-mail: slavkosm@gmail.com

Rad primljen: 03. 09. 2017.

Rad prihvaćen: 26. 09. 2017.

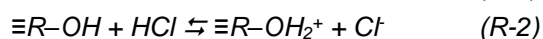
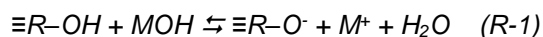
Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

mulja, alkalitet, puferovanje, jonsku izmenu i neutralizacioni kapacitet [8-10].

Kako crveni mulj predstavlja heterogenu smešu minerala, mikro čestice različitih minerala ne pojavljuju se obavezno kao diskretne čestice, već su fizički međusobno povezane sa drugim mineralima, i kao takve egzistiraju u suspenziji. Za ove heterogene agregate, koji predstavljaju gradivne elemente crvenog mulja se upotrebljava izraz „čestice crvenog mulja“. Hemija površine čestica je veoma komplikovana. Većina minerala i oksida koji se nalaze u crvenom mulju pokazuje kiselo/bazni tip ponašanja u vodenim rastvorima [11], a površinske -OH grupe su odgovorne za kiselo/bazna svojstva čestica. Zato je razumno očekivati da će površina čestica crvenog mulja pokazivati sličnu vrstu ponašanja. Zbog velikog broja minerala prisutnih u crvenom mulju i različitih udela pojedinačnih minerala, površinska svojstva crvenog mulja se razlikuju od površinskih svojstava čistih minerala, a i od svojstava dominantnog minerala u mulju, kao i međusobno.

Jedna od mogućnosti za primenu crvenog mulja jeste njegova upotreba kao sorbenta i koagulanta u tretmanu otpadnih voda i remedijaciji zemljišta [2,3,12,13]. Na tu mogućnost primene upućuje njegov raznorodan mineraloški sastav, koji mu daje svojstva kompozitnog sorbenta.

Hemijski procesi između površine oksida i rastvorenih vrsta iz mase rastvora imaju veliki značaj u hemiji površine. Poznavanje površinskih svojstava crvenog mulja, predstavlja korisnu informaciju sa više aspekata. Za razmatranje površinskih svojstava crvenog mulja značajno je poznavati naelektrisanje njegove površine. Poznato je da su površine oksida nerastvorljivih u vodi, naelektrisane pozitivno ili negativno. Pojava naelektrisanja na površini oksida obično se objašnjava hidratacijom, solubilizacijom i sl. Površine nerastvornih hidroksida u interakciji sa alkalijama ponašaju se kao proton donori a sa kiselinama kao proton akceptori:



Kao što se može videti, OH⁻ se ne adsorbuje, ali neutrališe H⁺ na površini, povećavajući na taj način gustinu negativnog naelektrisanja. Da bi se održala elektronautralnost, naelektrisanje na površini privlači jone suprotnog znaka (kontra-jone). Kao što je prikazano u gornjoj ravnoteži, u prvom slučaju O⁻ je potencijalno determinirajući jon, a M⁺ je kontra-jon (R-1), dok je u drugom slučaju H⁺ potencijalno determinirajući jon, a Cl⁻ kontra-jon (R-2). Znak naelektrisanja površine zavisi od pH rastvora. Zbog činjenice da površina može sadržati istovremeno i pozitivno i negativno naelektrisanje,

smatra se da je gustina naelektrisanja jednaka razlici između njih:

$$\sigma = F(\Gamma_+ Z_+ - \Gamma_- Z_-) \quad (C/cm^2) \quad (1)$$

gde su:

- σ – gustina naelektrisanja (C/cm²),
- F – Faradejeva konstanta (C/mol),
- Γ – Količina adsorbovanih jona (mol/cm²),
- Z – Valenca, uključujući i znak.

Neki drugi autori definišu neto gustinu električnog naelektrisanja, σ_{net} , kao funkciju unutrašnjeg površinskog naelektrisanja (σ_0) zbog nesavršenosti rešetke, neto protonisanog naelektrisanja (σ_H) zbog vezivanja H⁺ ili delovanja HO⁻ i naelektrisanja zbog drugih površinskih kompleksa (σ_{sc}) [14].

$$\sigma_{net} = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{sc} \quad (C/cm^2) \quad (2)$$

Budući da reakcije koje uslovljavaju naelektrisanje površine zavise od pH vrednosti, može se reći da je površinsko naelektrisanje zavisno od pH. U zavisnosti od pH vrednosti, aktivni centri na površini oksida mogu biti protonisani (pozitivno naelektrisani, protoni) ili deprotonisani/hidroksilirani (negativno naelektrisani, hidroksilni joni). *Površinsko naelektrisanje može se razmatrati pomoću tačke nultog naelektrisanja* (eng. *point of zero charge – PZC*). Na tački nultog naelektrisanja, površina može biti neutralna ili naelektrisana jednakim gustinama pozitivnog i negativnog naelektrisanja. *Tačka nultog naelektrisanja predstavlja onu pH vrednost rastvora (pH_{PZC}) pri kojoj je ukupno površinsko naelektrisanje čvrste faze jednako nuli* [15], odnosno to je ona pH vrednost rastvora pri kojoj imamo jednak broj pozitivno i negativno naelektrisanih centara na površini čvrste faze. Tačka nultog naelektrisanja (PZC), se obično određuje u odnosu na pH elektrolita, a PZC vrednost se dodjeljuje čvrstoj fazi (određenom supstratu ili koloidnoj čestici). Sličan koncept u elektrohemiji je elektrodni potencijal u tački nultog naelektrisanja (naboja).

pH vrednost se koristi da opiše tačku nultog naelektrisanja samo za sisteme u kojima su H⁺/HO⁻ potencijalni determinišući joni, što je situacija u većini slučajeva. Uopšteno, PZC je vrednost negativnog decimalnog logaritma aktiviteta potencijalnog determinirajućeg jona u masi fluida, i koristi se da definiše stanje površine dispergovane čvrste faze na interfejsu čvrsto/rastvor. Značaj poznavanja pH_{PZC} vrednosti je u poznavanju naelektrisanja površine i mogućnosti promene njenog naelektrisanja. Površina minerala je pozitivno naelektrisanje kada je pH vrednost rastvora niža od tačke nultog naelektrisanja, a negativno naelektrisana kada je pH vrednost rastvora viša od tačke nultog naelektrisanja. Kada je pH niži od PZC vrijednosti, za

sistem se kaže da je "ispod PZC". Ispod PZC, kisela voda donira više protona nego hidroksidnih grupa, i tako se površina adsorbensa naelektriše pozitivno (privlači anjone). S druge strane, "iznad PZC" površina je negativno naelektrisana (privlači katjone/odbija anjone).

Površinsko naelektrisanje konstitutivnih čestica, utiče na čitav niz fizičkih i hemijskih svojstva kao što su reologija, agregacija, koagulacija, površinska hidratacija, jonska izmena, rastvaranje, precipitacija i koprecipitacija, redoks potencijal i dr. Poznavanje površinskog naelektrisanja crvenog mulja značajno je kako prilikom separacije čvrsto/rastvor i odlaganja, tako i prilikom procene njegovih potencijalnih primena. Poznavanje vrednosti tačke nultog naelektrisanja je značajno i pri proceni sorpcionih svojstava čvrstog supstrata. PZC određuje koliko lako čvrst supstrat može da adsorbuje potencijalne jone. Mobilnost jona u vodenom okruženju kontroliše se procesima adsorpcije na interfejsu čvrsto/rastvor. Uopšteno, adsorpcija na interfejsu čvrsto/rastvor je važna u procesima kao što su korozija, kataliza, koagulacija i flokulacija, taloženje, flotacija, tretman voda, remedijacija zemljišta i dr., te sintezi i ponašanju nanočestica, tenzida i sl.

PZC vrednost crvenog mulja počiva na sadržaju i PZC vrednosti njegovih konstituenata, a zavisi i od procesnih uslova i tipa primenjenih flokulanata [10,16]. U sirovom crvenom mulju istovremeno postoje površine sa promenljivim naelektrisanjem (Fe-, Al-, Ti-, Ca-, Si- oksidi i hidroksidi), trajno negativno naelektrisane površine (koje proizilaze iz DSP-a) i trajno pozitivno naelektrisane površine (kao hidrokalumit i hidrotalkit). Dakle, postoji promenljivo ili pH zavisno naelektrisanje i stalno ili pH nezavisno naelektrisanje. Vrednosti saopštene u literaturi za nulto naelektrisanje pojedinačnih minerala se razlikuju pa je ispravnije govoriti o pH regionima, nego o preciznim egzaktnim pH vrednostima.

Dok su raspodela i veličina čestica dobro poznata i često razmatrana svojstva, koncept tačke nultog naelektrisanja (PZC) je ređe razmatran, iako se radi o važnom svojstvu koje je posebno značajno u analizi ponašanja čestičnih materijala, posebno onih sa koloidnim česticama.

U ovom radu određena je tačka nultog naelektrisanja za sirovi crveni mulj iz fabrike glinice „Alumina“ Zvornik, i za pojedine tretirane uzorke. Pokazano je kako primenjeni tretmani utiču na površinsko naelektrisanje i puferski kapacitet analiziranih uzoraka. Pri razmatranju PZC diskutovan je i mineraloški sastav uzoraka koji doprinosi površinskom naelektrisanju, kao i njegov uticaj na oblast puferovanja, a razmotren je i uticaj tretmana na promene u mineraloškom sastavu mulja, te uti-

caj PZC na sorpciona svojstva razmatranih muljeva. Cilj rada je da doprinese boljem razumevanju pojava na površini čestica crvenog mulja i da pokaže kako se izborom tretmana mulja može uticati na promenu naelektrisanja njegove površine, te da uspostavi korelaciju između faznih transformacija i promena površinskog naelektrisanja. Predstavljeni rezultati će doprineti širenju saznanja o svojstvima crvenog mulja, i to o njegovom površinskom naelektrisanju. Bolje razumevanje površinskog naelektrisanja i procesa i mehanizama koji na njega utiču omogućava bolje upravljanje muljem.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Kao polazni materijal u ovom istraživanju korišćen je crveni mulj iz fabrike glinice „Alumina“. Fabrika „Alumina“ se nalazi u severoistočnom delu Republike Srpske (Bosna i Hercegovina), u industrijskoj zoni grada Zvornika. U ovoj fabrici vrši se prerada boksita bemitnog tipa u glinicu. Proces proizvodnje glinice odvija se po Bayer-ovom postupku. Nakon separacije crveni mulj/aluminatni rastvor, izdvojeni mulj se višestruko ispira pre hidrauličnog transporta na jalovište tipa lagune. Polazni uzorak sirovog mulja uzet je iz pogona, posle zadnjeg ispiraća, a pre hidrauličnog transporta. Određivanje tačke nultog naelektrisanja je izvršeno na uzorku originalnog crvenog mulja i na tretiranim uzorcima.

2.1. Priprema originalnog uzorka

Mulj iz pogona dopremljen je u laboratoriju u zatvorenim plastičnim posudama i ostavljen je da miruje mesec dana kako bi se omogućilo što efikasnije odvajanje čvrste faze od tečnosti. Nakon perioda mirovanja, izvršena je separacija pažljivim dekantovanjem bistre tečne faze, vodeći računa da ne dođe do gubitka finih čestica mulja. Preostala suspenzija je izlivena u plitke posude i sušena u sušnici na 105 °C, preko noći. Dobijena kompaktna masa nakon sušenja, je potom izdrobljena i samlevena u avanu. Sprašeni materijal je prosejan kroz sito (prečnika otvora 200 meša). Dobijeni prah, tamno crvene boje, čuvan je u zatvorenoj plastičnoj posudi i korišćen je u daljim eksperimentima. Ovako dobijeni prah označen je sa BRM (Basic red mud).

2.2. Priprema tretiranih uzoraka

Za tretiranje polaznog crvenog mulja primenjeni su delimično ispiranje, termički tretman i kiseliniski tretman.

Da bi umanjili uticaj zaostale slobodne baze iz uzorka na određivanje tačke nultog naelektrisanja, BRM uzorak je ispran sa destilovanom vodom. Ispiranje je obavljeno mešanjem 100 g BRM praha sa 2 L destilovane vode (čvrsto/tečno = 1/20), u

plastičnoj posudi od 5 L. Mešanjem BRM praha sa destilovanom vodom formirana je suspenzija, koja je ostavljena da miruje preko noći, kao bi se mulj istaložio. Narednog dana izvršeno je pažljivo dekantiranje (vodeći računa da ne dođe do odlivanja finih čestica mulja), potom je mulj ponovo osušen i sprашen. Postupak ispiranja je ponovljen tri puta. Tačka nultog naelektrisanja određena je u originalnom uzorku BRM koji je ispran samo jednom i u uzorku koji je ispran 3 puta (delimično ispran crveni mulj).

Termički i kiselinski tretmani sprovedeni su po ranije opisanam procedurama [17,18]. Termički tretman izvršen je žarenjem dela originalnog BRM uzorka u električnoj peći, pri temperaturama 200, 400, 600, 800 i 900 °C, u toku 3 h. Ovi uzorci su obeleženi kao BRMtemperatura žarenja. Kiselinski tretman je sproveden mešanjem dela originalnog BRM uzorka sa hlorovodoničnom kiselinom koncentracija: 0,05; 0,25; 0,1; 0,5; 0,75 i 1 mol/dm³, pri odnosu tečno:čvrsto = 20:1. Nakon tretmana čvrste faze su isprane tri puta u destilovanoj vodi, radi ispiranja zaostale kiseline. Dobijeni uzorci su označeni kao: BRMkoncentracija kiseline.

2.3. Određivanje tačke nultog naelektrisanja –pH_{PZC}

Za određivanje vrednosti tačke nultog naelektrisanja, korišćena je metoda uravnotežavanja (šaržna ekvilibraciona metoda) [19, 20]. Ova metoda je povoljnija u odnosu na metodu potencijometrijske titracije, jer smanjuje uticaj rastvorljivih vrsta, pošto koristi posebne uzorke pri različitim pH vrednostima (od niskih do visokih). Kako rastvorljivost čvrstog materijala dostiže svoj minimum u PZC, i povećava se sa pomeranjem prema nižim i višim pH vrednostima, to je u srednjem regionu pH, gde se registruje plato, količina rastvorljivih vrsta najmanja, tako da je njihov uticaj na PZC zanemarljiv.

Kao medij u kojem je određivana tačka nultog naelektrisanja korišćen je rastvor NaCl, a za pojedine uzorke izvršeno je ispitivanje finalnog pH u zavisnosti od inicijalnog pH, u destilovanoj vodi. Iako je uobičajeno određivanje PZC u inertnom elektrolitu, ponekada se vrši i određivanje u destilovanoj vodi kako bi se procenio uticaj jonske jačine na površinsko naelektrisanje. U svim slučajevima inicijalne pH vrednosti rastvora podešene su u širokom opsegu (1 – 12), dodavanjem minimalnih količina razblaženih rastvora HCl ili NaOH, vodeći računa da se ne poremeti jonska jačina polaznog rastvora. Određivanje pH_{PZC} je vršeno tako što je u 25 mL rastvora (prethodno podešene pH vrednosti - pH_i) dodato 125 mg suvog sprашenog mulja (odnos čvrsto/tečno - 1:200). Suspenzije su uravnotežavane u plastičnim falkon tubama, na horizon-

talnom laboratorijskom šejkeru, 24 časa, pri brzini mućkanja od 120 rpm. Nakon uravnotežavanja, suspenzije su centrifugirane 15 min pri 4000 rpm, tečne faze su procedene kroz filter papir (plava traka) i u supernatantu su izmerene finalne pH vrednosti rastvora (pH_f). Tačka nultog naelektrisanja je određena iz platoa grafika pH_{finalno} vs pH_{inicijalno}. Svi eksperimenti su izvedeni na sobnoj temperaturi (22 ± 2 °C). Za merenje pH vrednosti korišćen je laboratorijski pH metar Hana Edge HI2020.

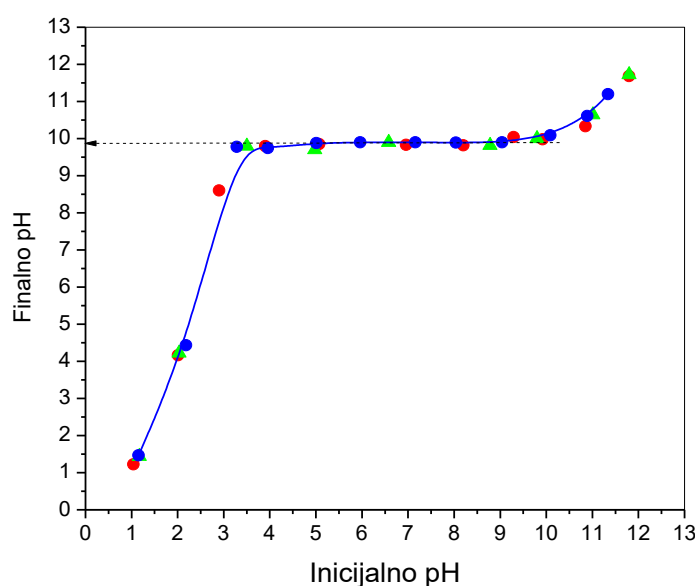
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Originalni uzorak crvenog mulja odlikovao se sitnozrnatom strukturom i visokim alkalitetom. 50 % čestica imalo je dijametar manji od 10 µm. Koncentracija čvrste materije u suspenziji sirovog mulja iznosila je oko 300 g/dm³. Sadržaj slobodne baze u tečnoj fazi iznosio je oko 10 g/dm³ Na₂O, što je uslovljavalo visok alkalitet, kako suspenzije, tako i čvrste faze. pH vrednost čvrste faze u destilovanoj vodi se kretala u opsegu 9,78 – 10,65, za različite odnose čvrsto/rastvor [21]. Sa porastom odnosa čvrsto/rastvor do 1:5 (200 g/dm³), uočen je rast pH vrednosti. Za veće odnose čvrsto/rastvor je postignut plato, tako da se pH vrednost praktično nije menjala sa daljim povećanjem količine dodatog crvenog mulja. Glavne mineralne faze u polaznom mulju bile su: hematit, sodalit, gipsit, bajetit, kalcit, kvarc, anatas i rutil. Najvažnije hemijske komponente u BRM bile su: Fe₂O₃ (42,42 %), Al₂O₃ (18,08 %), SiO₂ (12,62 %), Na₂O (8,92 %) TiO₂ (4,63 %), CaO (2,86 %) [21]. Visok sadržaj Na₂O bio je glavni uzrok visokog alkaliteta uzorka.

Površinsko naelektrisanje analiziranih uzoraka crvenog mulja, razmatrano je preko tačke nultog naelektrisanja.

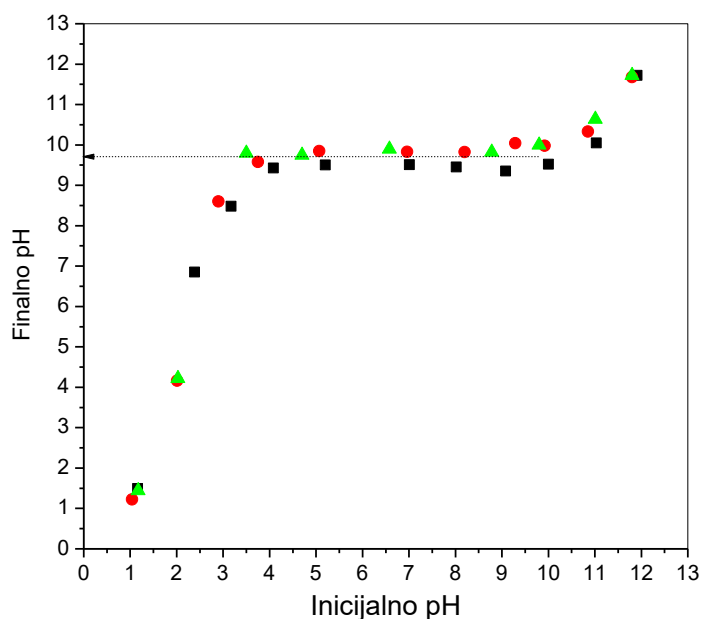
Na Slikama 1 i 2 prikazani su odnosi između inicijalnih i finalnih pH vrednosti, dobijen nakon 24 časa uravnotežavanja originalnog BRM sa destilovanom vodom i rastvorima NaCl (Slika 1), i delimično ispranog BRM sa rastvorima NaCl (Slika 2).

Sa platoa dijagrama pH_i vs pH_f, prikazanih na Slikama 1 i 2, procenjene su vrednosti tačke nultog naelektrisanja. Za slučaj originalnog uzorka BRM, procenjena je vrednost PZC od 9,9 ± 0,1 (Slika 1). Vrednosti PZC dobijene u rastvorima NaCl (koncentracije 0,001 i 0,01 mol/dm³) i destilovanoj vodi pokazuju potpuno slaganje. U slučaju delimično ispranog BRM, sa dijagrama se može proceniti vrednost PZC od 9,7 ± 0,2 (Slika 2). Vrednosti PZC dobijene u NaCl koncentracije 0,001 i 0,01 mol/dm³ pokazuju dobro slaganje (pH_{PZC} ≈ 9,9), dok je u najkoncentrovanijem elektrolitu dobijena malo niža vrednost (9,5).



Slika 1. Odnos između inicijalnih i finalnih pH vrednosti rastvora nakon uravnotežavanja originalnog BRM sa destilovanom vodom (—●—) i rastvorom NaCl ($0,01 \text{ mol/dm}^3$ - ● i $0,001 \text{ mol/dm}^3$ - ▲). (Odnos čvrsto/tečno = 1:200, $t = 24 \text{ h}$)

Figure 1. The relations between the initial and the pH values after equilibration of original BRM with distilled water (—●—), and NaCl solutions ($0,01 \text{ mol/dm}^3$ - ● and $0,001 \text{ mol/dm}^3$ - ▲). (Solid/liquid ratio = 1:200, $t = 24 \text{ h}$)



Slika 2. Odnos između inicijalnih i finalnih pH vrednosti rastvora nakon uravnotežavanja demimichno ispranog BRM sa rastvorom NaCl ($0,1 \text{ mol/dm}^3$ - ■, $0,01 \text{ mol/dm}^3$ - ● i $0,001 \text{ mol/dm}^3$ - ▲). (Odnos čvrsto/tečno = 1:200, $t = 24 \text{ h}$)

Figure 2. The relations between the initial and the pH values after equilibration of incomplete washed BRM with NaCl solutions ($0,1 \text{ mol/dm}^3$ - ■, $0,01 \text{ mol/dm}^3$ - ● and $0,001 \text{ mol/dm}^3$ - ▲). (Solid/liquid ratio = 1:200, $t = 24 \text{ h}$)

Na osnovu izloženog, možemo zaključiti da se PZC BRM uzorka nalazila u intervalu 9,5-9,9. Pošto nije došlo do značajnijeg pomeranja tačke

nultog naelektrisanja, sa promenom koncentracije elektrolita (za slučaj razblaženijih rastvora), može se zaključiti da je PZC nezavisna od jonske jačine rastvora NaCl, pa se NaCl u ovom slučaju ponaša

kao inertni elektrolit (odnosno da se joni Na^+ i Cl^- sorbuju nespecifično). Finalne pH vrednosti su praktično konstantne u širokom opsegu inicijalnih pH (pH: 3,3 – 10,3), nezavisno od upotrebljenog elektrolita i njegove koncentracije. Delimično ispiranje crvenog mulja nije uticalo na pomeranje ni PZC ni puferske oblasti, što ukazuje na značajan alkalitet u cvrstoj formi. Uklanjanje alkaliteta iz crvenog mulja komplikuje prisustvo alkalnih materija (kao što su npr sodalit i/ili kankrinit, nerastvoreni Na_2CO_3 i dr), koje postoje u kvazi-ravnoteži sa rezidualnim rastvorom. Alkalni minerali uglavnom su nerastvorni ili slabo rastvorni u vodi, pa je zbog toga alkalitet iz mulja vrlo teško ukloniti ispiranjem vodom. Ovo zapažanje je u skladu sa zaključcima koje su publikovali Thornber i Binet [22]. Oni su pokazali da prilikom ispiranja crvenog mulja sa vodom, nije došlo do sniženja pH vrednosti, kao ni koncentracije Na^+ , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, CO_3^{2-} i OH^- jona u rastvoru, uprkos smanjenju mase. pH rastvora crvenog mulja bio je puferovan pomoću alkalnih materija, sve dok se ove materije nisu potpuno rastvorile, a proizvodi njihovih reakcija uklonili. Sa druge strane, pokazano je da intenzivno ispiranje crvenog mulja iz fabrike "Alumina" Zvornik, može dovesti do značajnijeg pomeranja PZC naniže ($\text{pHPZC} \approx 7,5 \pm 0,2$), iako temeljno ispiranje nije dovelo do rastvaranja sodalita i kalcita kao značajnih uzročnika visokog alkaliteta [17]. Međutim, ponovno žarenje temeljno ispranog mulja, uslovalo je pomeranje pH i PZC ka vrednosti koju je imao neisprani uzorak [18].

Prisutvo desilikacionog produkta sodalita, u BRM, značajno je sa aspekta površinskog naelektrisanja, kako sodalit ima permanentno negativno naelektrisanje. Sodalit je mineral sličan zeolitu, sa visokim kapacitetom jonske izmene, što može imati značajan uticaj na površinska svojstva crvenog mulja, kao i na kapacitet sorpcije. Pored toga, sodalit, zajedno sa drugim alkalnim mineralima, doprinosi visokom alkalitetu i neutralizacionom kapacitetu.

Zbog visokog alkaliteta uzorka, PZC je pomerena visoko u bazno područje. To znači da će u širokom opsegu pH vrednosti rastvora ($\text{pH} < 9,5$) površina mulja biti pozitivno naelektrisana. Široka puferska oblast ovog mulja ukazuje na značajan neutralizacioni kapacitet. Iako se radi o sirovom crvenom mulju, koji generalno sadrži veliku količinu baze zaostale iz procesa luženja, ovakav rezultat ipak može ukazati na nedovoljno ispiranje mulja u pogonu, ili na upotrebu nedovoljno adekvatnih agenasa za poboljšanje separacije aluminatni rastvor/crveni mulj i taloženje mulja. Pri uslovima koji vladaju u pogonu čestice crvenog mulja će biti negativno naelektrisane. Međutim ukoliko se radi poboljšanja aglomeracije i taloženja dodaju agensi

koji imaju optimalno delovanje u blago alkalnom području, tada može doći do promene naelektrisanja čestica mulja. Ovu činjenicu treba uzeti u obzir prilikom izbora dodataka za poboljšanje separacije mulj/rastvor. Iako se znanje gde leži PZC može iskoristiti da pomogne u taloženju čestica crvenog mulja pomoću koagulacije, rafinerije koje ispuštaju suspenziju crvenog mulja u lagune preferiraju flokulaciju kao opciju zgušnjavanja mulja. Razlog za ovo leži u tome, što kako se približavamo PZC mineralnih agregata, to će zahtevati stalnu neutralizaciju alkalnih sastojaka, kako bi održali naelektrisanje i istovremeno smanjenje jonske jačine. Flokulacija funkcioniše na drugačijem mehanizmu od koagulacije. Pošto flokulant zahteva koncentraciju katjona u rastvoru da premosti negativno naelektrisanje koje proističe od površina minerala i negativno naelektrisanog polimera [23,24], to je flokulacija pogodnija u slučaju snažno puferujućih materija i visoke koncentracije Na^+ jona u rastvoru (što je upravo slučaj sa crvenim muljem). Uticaj flokulanata na svojstva crvenog mulja i površinsko naelektrisanje detaljno su razmatrali D. Chvedov i saradnici i Kun-yu Zhanag i saradnici [10,16]. Takođe, iako izgleda, s obzirom na uslove koji vladaju na jalovištu, da bi moglo doći do promene površinskog naelektrisanja, ova pojava je suzbijena prisutnim alkalnim mineralima, zahvaljujući čemu se crveni mulj godinama odupire promeni pH vrednosti tečne faze, održavajući je visoko alkalnom.

Nadalje, izvršeno je ispitivanje uticaja širokog ranga inicijalnih pH vrednosti na finalnu pH vrednost nakon 24 časovnog uravnotežavanja termički i kiselinski tretiranih uzoraka u destilovanoj vodi. Vrednosti pH koje odgovaraju platou i pufer područja, termički i kiselinski tretiranih uzoraka BRM-a prikazani su u Tabelama 1 i 2, respektivno.

Tabela 1. Vrednosti pH_i koje odgovaraju platou i pufer područja termički tretiranih uzoraka BRM, nakon uravnotežavanja u destilovanoj vodi ($\text{č/t} = 1:200$, $t = 24 \text{ h}$)

Table 1. pH_i values corresponding to the plateau and buffer region of the thermally treated samples of BRM, after equilibration in distilled water ($\text{s/l} = 1:200$, $t = 24 \text{ h}$)

Termički tretirani uzorci	pH vrednost koja odgovara platou	Pufer područje
BRM200	9,4	4 – 10
BRM400	9,7	4 – 10
BRM600	9,8	4 – 10
BRM800	9,9	4 – 10
BRM900	9,4	4 – 10

Kako se vidi iz rezultata prikazanih u Tabeli 1, žarenje crvenog mulja nije značajno uticalo na promenu naelektrisanja njegove površine, u poređenju sa netretiranim uzorkom. Primetno je blago sniženje PZC za uzorke žarene na 200 i 900 °C (pH = 9,4), dok za uzorke žarene na 400, 600 i 800 °C nije zapaženo pomeranje tačke nultog naelektrisanja (pH = 9,7-9,9). PZC za temeljno ispran crveni mulj žaren na 600 °C, u inertnom elektrolitu i destilovanoj vodi, procenjena sa dijagrama pH_i vs pH_f iznosila je oko 9,4, i bila je za oko 2 pH jedinice viša u odnosu na PZC temeljno ispranog uzorka [18]. Razlog za ovo treba tražiti u faznim transformacijama i gubitku konstituenata koji se razgrađuju na višim temperaturama, te većoj specifičnoj površini, što prouzrokuje veću rastvorljivost uzorka žarenog na 600 °C. Ovo blago sniženje u odnosu na BRM600 može se pripisati efikasnijem uklanjanju zaostalog alkateta tokom temeljnog ispiranja. Slaganje vrednosti PZC dobijenih u destilovanoj vodi i inertnom elektrolitu, ukazuje na nezavisnost PZC od jonske jačine u ovom slučaju.

XRD analiza, termički tretiranih uzoraka temeljno ispranog mulja iz fabrike „Alumina“ Zvornik, pokazala je određene fazne promene, koje mogu biti odgovorne za uočene razlike u pH vrednostima koje odgovaraju pojavi platoa. Uočeno je da žarenje na 200 °C uzrokuje fazne transformacije u gipsitu i bajeritu koje se manifestuju u smanjenju intenziteta njihovih pikova. Ovi minerali doprinose alkalnim svojstvima crvenog mulja. Potpun gubitak ovih pikova bio je primećen u uzorcima žarenim pri $t \geq 400$ °C [17]. Ova zapažanja su u skladu sa drugim rezultatima publikovanim za procese dehidracije gipsita i bajerita [25-29]. Odstranjivanje vode iz gipsita i bajerita odvija se u dve faze, i već na 500 °C polazni hidroksidi su transformisani u γ -glinicu. γ -glinica nastala u oblasti niskih temperatura je jako disperzna i higroskopska, i tek na temperaturama preko 950 °C počinje da se transformiše u stabilnu nehigroskopsku glinicu [25, 29, 30]. Isključenje vode iz faze gipsita i bajerita dovodi do povećanja specifične površine i poroznosti crvenog mulja [28,31], ali i do povećanja njegove rastvorljivosti [30]. Smanjenje kristalčnosti, povećanje poroznosti i rastvorljivosti alkalnih minerala sa povišenjem temperature žarenja uslovili su pomeranje PZC naviše, za uzorke BRM400, BRM600 i BRM800. Dalje, primećeno je smanjenje intenziteta pikova sodalita za temeljno ispran mulj iz „Alumine“ Zvornik, žaren na 600 °C, i njihov gubitak pri višim temperaturama žarenja. Takođe, na višim temperaturama primećen je gubitak kalcita [17]. Isključenje sodalita iz crvenog mulja smanjuje broj permanentno negativno naelektrisanih centara. Gu-

bitak sodalita i kalcita, koji su tipični alkalni minerali, te povećanje kristalčnosti hematita, doprinose sniženju puferskog platoa za uzorak žaren na 900 °C. Ove transformacije su identifikovane na XRD dijagramima žarenih uzoraka ispranog mulja iz „Alumine“ [17], a u skladu su i sa analizama muljeva iz drugih rafinerija [32-35].

Termički tretmani izazvali su blago suženje puferske oblasti (vrednost se kretala u intervalu od 4 do 10) u odnosu na originalan mulj, ali je puferska oblast bila nezavisna od temperature žarenja (Tabela 1). Ovo ukazuje da su primenjeni termički tretmani izazivali kompleksne fazne transformacije, i da je uprkos dekompoziciji pojedinih alkalnih minerala još uvek zaostalo dosta alkaliteta u čvostoj fazi. Iz ovog razloga uzorci su i nakon žarenja zadržali visok puferski kapacitet. Temeljno ispran uzorak žaren na 600 °C imao je takođe pufersku oblast u opsegu 4-10, pre i nakon sorbovanja nikla, ali je specifična sorpcija nikla snizila PZC za tri pH jedinice u odnosu na neopterećen uzorak (vrednost PZC uzorka opterećenog niklom, u destilovanoj vodi, iznosila je oko 6,5) [18].

Za razliku od termičkog tretmana, kiseliniski tretman je uslovio vidno pomeranje PZC naniže u odnosu na vrednosti dobijene za BRM uzorak i termički tretirane uzorke, a primetno je i suženje puferske oblasti (Tabela 2).

Tabela 2. Vrednosti pH_f koje odgovaraju platou i pufer područja, kiseliniski tretiranih uzoraka BRM-a, nakon uravnotežavanja u destilovanoj vodi ($\text{č/t} = 1:200$, $t = 24$ h)

Table 2. pH_f values corresponding to the plateau and buffer region of the acid-treated samples of BRM, after equilibration in distilled water ($s/l = 1:200$, $t = 24$ h)

Kiseliniski tretirani uzorci	pH vrednost koja odgovara platou	Pufer područje
BRM0,05	7,9	3,5 – 10
BRM0,1	7,8	3,5 – 10
BRM0,25	6,6	4,5 – 9,5
BRM0,5	6,2	4,5 – 9
BRM0,75	6,1	4 – 9
BRM1	6,2	5 – 9

Tretman sa 0,05 i 0,1 mol/dm³ kiselinom doveo je do pomeranja platoa za dve pH jedinice naniže, u odnosu na BRM (sniženje na 7,9 i 7,8 pH). Povišenje koncentracije kiseline na 0,25 i 0,5 mol/dm³ uslovljava dalje pomeranje pH platoa naniže (na 6,6 i 6,2, respektivno), dok dalje povišenje koncentracije kiseline nije izazvalo promene. Pomeranje PZC u destilovanoj vodi, pokazuje sličan

trend kao pomeranje PZC kiselinski tretiranih uzoraka u 0,1 mol/dm³ NaCl, stim da su PZC vrednosti određene u inetrtnom elektrolitu bile niže ($pH_{PZC} = 6,8-5,6$) [36]. Niže vrednosti PZC dobijene u rastvoru NaCl ukazuju da tretman kiselinom izaziva značajnije promene u strukturi minerala, u odnosu na temeljno ispiranje ili termički tretman. Pomeranje PZC takođe pokazuje slaganje sa promenama pH vrednosti (muljevi tretirani koncentrovanijom kiselinom imali su nižu pH vrednost, neobjavljeni rezultati). Vrednosti PZC u destilovanoj vodi za uzorke tretirane razblaženijom kiselinom (0,05 i 0,1 mol/dm³), bile su bliske PZC vrednosti u inertnom elektrolitu za temeljno ispran mulj, dok su za uzorke tretirane koncentrovanijom kiselinama dobijene niže vrednosti bar za jednu pH jedinicu u odnosu na PZC temeljno ispranog mulja [17]. Iz ovoga se zapaža da se sličan efekt neutralizacije mulja može postići tretmanom sa kiselinom ili temeljnim ispiranjem.

Uprkos pomeranju platoa ka nižim vrednostima pH i suženju puferske oblasti, kiselinski tretirani uzorci uspeali su i dalje da sačuvaju značajan puferski kapacitet. Puferski kapaciteti ovih uzoraka su i dalje znatni, ali sa porastom koncentracije kiseline smanjuje se opseg inicijalnih pH vrednosti u kome tretirani muljevi održavaju pH rastvora konstantnim. Puferske oblasti dobijene u destilovanoj vodi nisu se značajnije razlikovale od onih dobijenih u inertnom elektrolitu [36], i pokazivale su karakteristično suženje puferske oblasti sa porastom koncentracije kiseline primenjene za tretman (širina platoa sužena od 3,5 – 10 pH_i za niske koncentracije kiseline na 5 – 9 pH_i za više koncentracije kiseline) (Tabela 2). Ovo ukazuje na veliki neutralizacioni kapacitet polaznog uzorka BRM, kao i da primenjeni kiselinski tretman nije uspeo potpuno da rastvori alkalne minerale.

Pomeranje PZC naniže kod kiselinsko tretiranih uzoraka i smanjenje puferskog kapaciteta izazvani su rastvaranjem kalcita, sodalita i drugih alkalnih minerala i neutralizacijom zaostale baze i alkalnih anjona iz rastvora. Sa druge strane pošto aklalni minerali koji puferuju rastvor nisu bili potpuno rastvoreni pri primenjenoj proceduri tretmana, to je ovaj uzorak zadržao još uvek značajan puferski kapacitet (pH_i se održava konstantnim za opseg pH_i od 5 – 9, za tretman najkoncentrovanijom kiselinom), koji je još uvek viši od uobičajenih vrednosti (6 – 8). Rastvaranje kalcita i sodalita kod kiselinski tretmanog mulja iz „Alumine“ je potvrđeno XRD i ATR-FTIR analizom tretiranih uzoraka [36]. Primećeno je da sa povišenjem koncentracije kiseline snižava intenzitet pikova za sodalit, kvarc i kalcit, dok hematit, rutil i anatas ostaju stabilni, a

gipsit pokazuje promenu intenziteta. Sniženje intenziteta pikova sodalita i kalcita primećeno je već pri koncentraciji kiseline od 0,05 mol/dm³. Povišenje koncentracije kiseline na 0,1 mol/dm³, prouzrokovalo je dalje smanjenje njihovog intenziteta. Tretman sa kiselinom koncentracije 0,25 mol/dm³ izazvao je potpuni gubitak sodalita, dok je kalcit uklonjen pri tretmanu sa kiselinom koncentracije 0,5 mol/dm³ [36]. Kada je u pitanju rastvaranje sodalita i kalcita, slična zapažanja mogu se naći i kod drugih istraživača [31,32,37-39].

K. Snars i R. Gilkes su na osnovu ispitivanja crvenih mulja iz 11 rafinerija zaključili da kod crvenih muljeva tretiranih kiselinama sodalit i kalcit puferuju istovremeno (rastvaraju se istovremeno), te da je puferovanje pri niskim pH vrednostima (pH < 4) rezultat rastvaranja Fe oksida. Većina puffer područja analiziranih muljeva nalazila se između pH 6 i 8, a svaki crveni mulj je pokazivao drugačiju krivu puferovanja [39].

Pošto sa povećanjem koncentracije kiseline preko 0,5 mol/dm³, nije došlo do pomeranja PZC, to znači da je za dalju značajniju promenu mineraloškog sastava, odnosno za dalje rastvaranje preostalih alkalnih minerala, potrebno promeniti radne uslove (npr vreme kontakta, temperaturu, koncentraciju kiseline i dr).

Poznavanje PZC je posebno važno za sorpcione procese, jer određuje kada će biti favorizovano elektrostatičko privlačenje katjonskih a kada anjonskih vrsta, u zavisnosti od pH vrednosti rastvora. Raznolik mineraloški sastav crvenog mulja otvara mogućnost njegove primene kao sorbenta i imobilizacionog agensa za širok spektar polutanata prisutnih u vodi i zemljištu. Različiti minerali mogu imati različito površinsko naelektrisanje pri istom pH, pa ovo daje crvenom mulju kapacitet za uklanjanje polutanata u širokom pH opsegu. Kada je površina crvenog mulja neto pozitivno naelektrisana, on na svojoj površini i dalje ima i negativno naelektrisane lokacije, ali je broj pozitivno naelektrisanih mesta veći i obrnuto.

Aproksimativni pH regioni nultog naelektrisanja za pojedine minerale prisutne u crvenom mulju dati su u Tabeli 3.

Naelektrisanje koje proističe sa površine minerala ili kristalne strukture se distribuira kroz kiseonični sloj strukture minerala i proteže u rastvor, gde stvara električni ili difuzioni dvojni sloj. Debljina ovog sloja zavisi (između ostalog) od jonske jačine a time i od koncentracije i naelektrisanja katjona i anjona u rastvoru.

Tabela 3. Aproksimacija područja tačke nultog naelektrisanja za pojedinačne minerale, uobičajeno prisutne u crvenom mulju

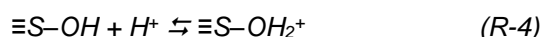
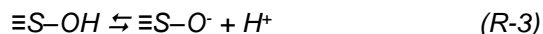
Table 3. Approximate regions of zero surface charge for individual minerals commonly present in red mud

Mineral	Formula	Naelektrisanje površine/ pH _{PZC} područje [8,14]
Sodalit	Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·[2NaOH, Na ₂ SO ₄] ^a	Permanentno negativno
Kankrinit	Na ₆ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]·2[CaCO ₃]·0[H ₂ O] ^b	
Kvarc - kristalni	SiO ₂	< 2
Kvarc - amorfni	SiO ₂	1 – 2,5
Rutil	TiO ₂	4,6 – 6,7
Anatas	TiO ₂	5,8 – 7,2
Gipsit	γ-Al(OH) ₃	5,0 – 8,5
Diaspor	α-AlOOH	6,4
Magnetit	Fe ₃ O ₄	6,5 – 6,8
Getit	α-FeOOH	7,5 – 8,5 – 9,0
Bemit	γ-AlOOH	8,2
Perovskit	CaTiO ₃	8,1
Kalcit	CaCO ₃	8,3
Hematit	α-Fe ₂ O ₃	8,7 – 9,8
Hidrotalkit	Mg ₆ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₆ ·4(H ₂ O)	Permanentno pozitivno
Hidrokalumit	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ ·CO ₃ ·6H ₂ O	

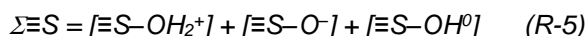
^a Sodalit može biti hidratisan sa 0 – 6 molekula vode.

^b Kankrinit može biti hidratisan sa 0 – 2 molekula vode.

Neto naelektrisanje crvenog mulja je negativno u jako baznim rastvorima, a pozitivno u jako kiselim rastvorima. Površinski aktivne –OH grupe crvenog mulja (predstavljene sa ≡S–OH) su sposobne da adsorbuju ili desorbuju H⁺, te na taj način menjaju naelektrisanje na svojoj površini:



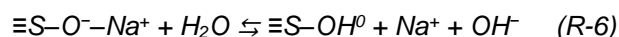
pa aktivni centri, u zavisnosti od uslova okoline, mogu biti pozitivno ili negativno naelektrisani ili neutralni:



gde ≡S predstavlja površinu minerala.

Hematit, najzastupljeniji mineral u crvenom mulju, ima višu PZC od svih ostalih minerala prisutnih u crvenom mulju (pH_{PZC} u opsegu 8,7-9,8). Otuda na pH >10, površine svih minerala sa promenljivim naelektrisanjem su negativno naelektrisane. Kada tokom neutralizacije pH vrednost rastvora padne ispod 9,8 i opada dalje, površina hematita postaje neto pozitivno naelektrisana, a ukupno negativno površinsko naelektrisanje crvenog mulja se snižava. Dalji pad pH vrednosti dodatno smanjuje negativno naelektrisanje na površini, pa površina postaje sve pozitivnije naelektrisana sa daljim padom pH. Pri takvim uslovima OH⁻ i drugi anjoni u rastvoru postaju privučeni površinom, kako površinsko naelektrisanje postaje sve više pozitivno.

Digestioni rastvor koji zaostaje u crvenom mulju, obično ima pH iznad 12 i stoga čestice crvenog mulja nose značajno negativno površinsko naelektrisanje, zbog jonizovanih hidroksilnih grupa na njihovim površinama. Negativno naelektrisana površina će odbijati anjone i privlačiti katjone. U odsustvu alternativnih katjona u rastvoru, hematit može izmeniti elektrostatički vezan Na⁺ na svojoj površini za proton i time doprineti puferskom kapacitetu crvenog mulja:



gde je ≡S–O⁻ – deprotonizovano, a samim tim i negativno naelektrisano površinsko mesto na hematitu, čija izmena je kompenzovana sa Na⁺ jonom [8]. Slične reakcije izmene su moguće na ivičnim mestima drugih minerala.

Gubitak faze sodalita, pri temperaturnom i kiselinskom tretmanu crvenog mulja, možemo oceniti kao nepovoljan sa aspekta sorpcionih svojstava. Sodalit ima važnu ulogu u hidroksilaciji površine čestica crvenog mulja. Sodalit precipitira kao diskretna faza, a takođe i na drugim sastojcima prisutnim u mulju, i na taj način čini njihovu površinu reaktivnom usled hidroksilacije [10]. Pored toga, za sorpciju su značajni i njegova visoka specifična površina i kapacitet izmene katjona.

Obavljen je veliki broj istraživanja koji razmatra sorpciona svojstva crvenog mulja, i dobijeni su pozitivni rezultati [2,3,12,13,40,41]. Sorpcija zagađujućih materija na odgovarajućem mineralu zavisi

od svojstava same zagađujuće materije, ali i od karakteristika sorbenta (kristalna struktura, ukupno naelektrisanje i raspodela naelektrisanja, veličina pora, dostupnost površine, kapacitet jonske izmene i dr.). pH sredine ima značajnu ulogu u sorpciji jona zbog uticaja na njihovu specijaciju u rastvoru, ali i na jonizaciju hemijski aktivnih mesta na sorbentu [12,13,40].

Određivanje PZC sorbenta u vodenim rastvorima može biti korisno za objašnjenje mehanizma sorpcije specifične zagađujuće supstance. Ukoliko je pri sorpciji katjona došlo do pomeranja PZC naniže to ukazuje na specifičnu sorpciju datog jona na površini sorbenta. Takođe, visok alkalitet sorbenta može favorizovati površinsku precipitaciju i koprecipitaciju katjona [17,18]. Treba naglasiti da pri razmatranju sorpcije jona na površini mulja ne možemo posmatrati samo elektrostatičko privlačenje, pošto je sorpcija složen proces, koji u sebe uključuje više mehanizama [42], koji se često odigravaju simultano, tako da je vrlo teško odrediti dominantni proces ili utvrditi udeo pojedinih

mehanizama. Ipak, sigurno je da površinsko naelektrisanje reguliše jonsku izmenu i reakcije adsorpcije/desorpcije jona na graničnoj površini mineral – voda (mineral – rastvor), a alkalitet utiče na precipitaciju i koprecipitaciju.

I pored velike važnosti, pH_{PZC} crvenih muljeva su određivane u manjem broju istraživanja, a saopštene vrednosti značajno variraju (Tabela 4) zbog različitog porekla boksita, varijabilnosti promenljivih u Bayer-ovom procesu, dodatka različitih tipova flokulanata i primenjenog inertnog elektrolita. Uobičajene vrednosti za pH_{PZC} , koje se sreću u literaturi, su u rasponu od 6,5 do 8,5 [10,16,43]. Ipak u pojedinim slučajevima su saopštene i neuobičajeno niske vrednosti za pH_{PZC} crvenih muljeva, kao npr 3,2 [44] i 5 [45,46]. Pošto crveni muljevi imaju niz izrazito rastvorljivih minerala koji mogu biti rastvoreni i ponovo istaloženi u zavisnosti od eksperimentalnih uslova, pozicije njihovih pH_{PZC} su diskutabilne. Literaturni podaci o vrednostima pH_{PZC} za različite netretirane i tretirane uzorke crvenog mulja sistematizovani su u Tabeli 4.

Tabela 4. pH_{PZC} vrednosti za uzorke crvenog mulja iz različitih rafinerija

Table 4. pH_{PZC} values for red mud samples from different refineries

Rafinerija i/ili država u kojoj se nalazi	Neutralizacija/tretman/flokulacija	pH_{PZC}	Ref.
HINDALCO (Renukoot, Indija)	H ₂ O ₂ /pranje/sušenje/žarenje na 500 °C	3,2	[44]
Jajarm Aluminium (Severoistočni Iran)	Pranje vodom/sušenje/kiselina	5	[45]
Eurallumina (Portovesme, Italija)	Ne	5,1	[46]
Eurallumina (Portovesme, Italija)	Ne	5,3	[46]
Alumina (Bosna i Hercegovina)	Kiselina	5,6-6,8	[36]
–	Flokulisan	6,0	[10]
ALCOA Poços de Caldas, Minas Gerais (Brazil)	-	6,1	[47]
–	Ne	6,5	[10]
–	-	6,6	[48]
Centralna Grčka	Ispiranje	6,7	[49]
Alumina-Aluminio of San Ciprian (Lugo, Španija).	Ne	6,9	[50]
Alumina (Bosna i Hercegovina)	Temeljno ispiranje	7,5±0,2	[17]
China Aluminium Co. Ltd (CHALCO)	Flokulisan/pranje vrućom vodom/kiselina	7,6	[16]
–	Flokulisan u prisustvu KNO ₃	7,7	[10]
–	Ne	7,8	[10]
China Aluminium Co. Ltd (CHALCO)	Flokulisan/pranje vrućom vodom/kiselina	8,24	[16]
China Aluminium Co. Ltd (CHALCO)	Vruća voda/kiselina	8,25	[16]
Turska	Kiselina	8,3	[43]
Turska	Kiselina	6,7 – 8,5	[43]
Turska	Kiselina	8,3	[51]
Indija	Kiselina/amonijak	8,5	[52]
Alumina (Bosna i Hercegovina)	Temeljno ispiranje/žarenje na 600 °C	9,4	[18]

Izborom pogodnog tretmana možemo uticati na površinsko naelektrisanje crvenog mulja, tako da se njegova površina može učiniti pogodnom za sorpciju određenih jona. Ovo je vrlo važno za upravljanje procesom sorpcije i dobijanje sorbenata željenih karakteristika i/ili širokog opsega delovanja. Određivanje tačke nultog naelektrisanja je jednostavan način za dobijanje uvida u sorpcioni potencijal razmatranog materijala.

4. ZAKLJUČAK

Hemija površine čestica crvenog mulja je veoma komplikovana kako sastav crvenog mulja znatno varira u zavisnosti od tipa boksita i uslova luženja. Većina minerala i oksida koji se nalaze u crvenim mulju pokazuje amfoterno ponašanja u vodenim rastvorima, pa iz tog razloga i površina čestica crvenog mulja pokazuje sličnu vrstu ponašanja. Kako čestice crvenog mulja predstavljaju aglomerate različitih minerala, to se površinska svojstva crvenog mulja razlikuju od svojstava čistih minerala, a i međusobno. Minerali koji pokazuju amfoterna svojstva (kiselo-bazno ponašanje) imaju mogućnost da menjaju svoje površinsko naelektrisanje, jer su njihove površinski aktivne – OH grupe sposobne da adsorbuju ili desorbuju H⁺. Zbog toga na površini crvenog mulja postoje trajno pozitivno i negativno naelektrisana mesta i lokacije sa promenljivim naelektrisanjem u zavisnosti od pH vrednosti rastvora.

Tačka nultog naelektrisanja je jedan od najvažnijih parametara koji se koristi za razmatranje površina sa varijabilnim naelektrisanjem. U odsustvu specifične sorpcije, površinsko naelektrisanje dominantno potiče od strukturnog naelektrisanja (ako postoji) i varijabilnog naelektrisanja koji se dobija adsorpcijom protona. U odsustvu specifične sorpcije i disocijacije kontra jona PZC je jednaka izoelektričnoj tački. Specifična sorpcija katjona pomena PZC prema nižim vrednostima pH, a anjona prema višim vrednostima pH.

Sirov crveni mulj iz fabrike „Alumina“ Zvornik, odlikovao se visokim alkalitetom i sitnozrnim strukturom. Glavni minerali prisutni u mulju bili su: hematit, sodalit, gipsit, bajetit, kalcit, kvarc, anatas i rutil. Tačka nultog naelektrisanja originalnog uzorka nalazila se duboko u baznom području ($pH_{PZC} \sim 9,9$), a dobijeno je odlično slaganje za inertni elektrolit i destilovanu vodu. Delimično ispiranje nije dovelo do promene pH_{PZC} . Promena koncentracije NaCl nije uticala na pomeranje PZC, što upućuje na zaključak da se NaCl ponaša kao inertni elektrolit. Položaj PZC može upućivati na nedovoljno ispiranje mulja u pogonu ili na upotrebu neadekvatnih dodataka za pospešivanje separacije od aluminatnog rastvora i taloženje mulja. Visoka vrednost pH_{PZC} može se pripisati velikoj količini za-

ostale baze i čvrstih alkalnih minerala. Temeljno ispiranje uzorka dovelo je do značajnog sniženja pH_{PZC} .

Termički tretman nije doveo do značajnijeg pomeranja PZC. Za uzorke žarene na 200 °C i 900 °C došlo je do blagog pada pH_{PZC} ($pH_{PZC} \approx 9,4$), dok je za uzorke žarene na ostalim temperaturama PZC vrednost bila bliska onoj koju je imao netretirani uzorak (9,7-9,9). Razlog za ovo mogu biti strukturne promene koje nastaju pri različitim temperaturama žarenja. Tako na temperaturi žarenja od 600 °C dolazi do faznih transformacija koje povećavaju rastvorljivost alkalnih minerala u crvenom mulju, te kao posledicu toga imamo pomeranje finalne pH vrednosti koja odgovara platou na višu vrednost (9,9). Ponovno sniženje finalne pH vrednosti platoa za uzorak žaren na 900 °C, može biti prouzrokovano dekompozicijom kalcita, gubitkom sodalita, i povećanjem kristalčnosti hematita.

Kiselinski tretman je uslovio pomeranje platoa naniže u odnosu na originalni BRM i termički tretirane uzorke. Crvenom mulju tretiranom sa kiselinom, koncentracije 0,1 mol/dm³, odgovarala je finalna pH vrednost platoa od 7,8. Povišenje koncentracije kiseline na 0,25 i 0,5 mol/dm³ dovelo je do daljeg pomeranja platoa na niže (6,6 i 6,2, respektivno), dok dalje povišenje koncentracije kiseline nije izazvalo promene. Pomeranje PZC u destilovanoj vodi, pokazuje sličan trend kao pomeranje PZC kiselinski tretiranih uzoraka u 0,1 mol/dm³ NaCl, stima da su PZC vrednosti određene u inetrtnom elektrolitu bile niže. Pomeranje platoa naniže kod kiselinsko tretiranih uzoraka izazvano je rastvaranjem kalcita i sodalita, i drugih alkalnih minerala i neutralizacijom zaostale baze i alkalnih jona iz rastvora. Kiselinski tretman pokazao je veći uticaj od temeljnog ispiranja.

Svi analizirani uzorci su pokazali značajan puferski kapacitet, što ukazuje na veliki alkalitet polaznog uzorka, kako u tečnoj frakciji, tako i u vidu teško rastvornih alkalnih minerala. Primenjeni tretmani nisu značajnije uticali na promene puferskih oblasti, ali je evidentno suženje puferskog kapaciteta sa povećanjem koncentracije kiseline primenjene za tretman mulja. Alkalitet sadržan u čvrstoj fazi nije u potpunosti uklonjen prilikom primenjenih tretmana, uprkos promenama finalne pH vrednosti.

Iz sprovedenih istraživanja, evidentno je da tretman mulja može dovesti do promena u mineraloškom sastavu, koje uslovljavaju promenu naelektrisanja površene. Značajno sniženje vrednosti PZC postignuto je temeljnim ispiranjem crvenog mulja i kiselinskim tretmanom, dok termički tretman nije bitno uticao na promenu PZC. Široka puferska

oblast ukazuje na značajan neutralizacioni kapacitet polaznog uzorka, koji nije bio uklonjen primenjenim tretmanima. Tretman mulja sa kiselinom izazvao je slične promene površinskog naelektrisanja kao i temeljno ispiranje. Sve strukturne promene nastale na tretiranim muljevima su potvrđene XRD analizom uzoraka.

Zahvaljujući raznorodnom hemijskom i mineralnom sastavu crveni mulj pokazuje svojstva kompozitnog sorbenta, i zbog različito naelektrisanih centara na njegovoj površini može se koristiti za uklanjanje širokog spektra polutanata iz zagađenih medija. Poznavanje naelektrisanja površine predstavlja važnu informaciju pri primeni mulja kao sorbenta, ali i drugim primenama ovog materijala, kao i pri separaciji od aluminatnog rastvora, neutralizaciji, odalganju i dr.

Na pH vrednostima nižim od pH_{PZC} površina crvenog mulja je pozitivno naelektrisana, što favorizuje uklanjanje anjona iz rastvora, i obrnuto. Izborom pogodnog tretmana, može se promeniti neto površinsko naelektrisanje mulja, tako da možemo favorizovati elektrostatičko privlačenje određenih jonskih vrsta. Pomeranje pH_{PZC} naniže može biti značajno pri imobilizaciji katjonskih vrsta jer će površina mulja biti negativno neto naelektrisana pri nižim pH vrednostima.

Vrednosti za PZC crvenih muljeva saopštene u literaturi se značajno razlikuju. Razlike se ispoljavaju kao rezultat obrade različitih boksita, različitih dodataka tokom procesa luženja, separacije i taloženja, te samim tim i različitog hemijskog i mineraloškog sastava analiziranih muljeva. Pošto crveni muljevi imaju niz izrazito rastvorljivih minerala koji mogu biti rastvoreni i ponovo istaloženi u zavisnosti od eksperimentalnih uslova, pozicije njihovih pH_{PZC} su upitne.

Analizirani crveni mulj odlikovao se tačkom nultog naelektrisanja koja je viša od saopštenih za muljeve iz drugih rafinerija. Visoka PZC vrednost originalnog mulja, delimično ispranog i termički tretiranog ($pH_{PZC} = 9,5-9,9$) je nepovoljno sa aspekta elektrostatičkog privlačenja katjona, ali može favorizovati privlačenje anjona u širokom opsegu pH. Od primenjenih tretmana, temeljno ispiranje i kiselinški tretman uspeli su da pomere PZC u neutralno, pa čak i u kiselo pH područje. Delimično ispiranje i termički tretmani nisu imali značajniji uticaj na pomeranje PZC u odnosu na netretirani uzorak. Originalni crveni mulj, delimično ispran, i termički tretirani uzorci odlikovali su se i veoma visokim alkalitetom. Ovaj alkalitet je ostao značajan i nakon kiselinškog tretmana. Ovo potvrđuje pretpostavku o nedovoljnom ispiranju mulja u pogonu.

Zahvalnica

Rezultati prikazani u ovom radu su deo istraživanja u okviru projekata broj 19-6-020/961-18/13 i 19/6-020/961-86/14, čiju je realizaciju sufinansiralo Ministarstvo nauke i tehnologije Republike Srpske. Autori se ovom prilikom zahvaljuju Ministarstvu na pruženoj pomoći.

5. LITERATURA

- [1] *Bauxite residue management, Best practice* (2015) World Aluminium, European Aluminium Association, p.1-31.
- [2] C.Klauber, M.Gräfe, G.Power (2011) Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization, *Hydrometallurgy*, 108, 11–32.
- [3] H.Sutar, S.C.Mishra, S.K.Sahoo, A.P.Chakraverty, H.S.Maharana (2014) Progress of Red Mud Utilization: An Overview, *American Chemical Science Journal*, 4(3), 255-279.
- [4] Y.Pontikes, Ed. (2015) Bauxite Residue Valorisation and Best Practices, Conference, Leuven, Belgium, proceedings, p. 27-385.
- [5] A.Kutle, K.Nađ, J.Obhodas, V.Oreščanin, V. Valković (2004) Assessment of environmental condition in the waste disposal site of an ex-alumina plant near Obrovac. Croatia, *X-Ray Spectrom*, 33(1), 39–45.
- [6] S.Ruyters, J.Mertens, E.Vassilieva, B. Dehandschutter, A.Poffijn, E.Smolders (2011) The Red mud accident in Ajka (Hungary): Plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 1616–1622.
- [7] A.Gelencser, N.Kovats, B.Turoczi, A.Rostasi, A. Hoffer, K.Imre, I.Nyiro-Kosa, D.Csakberenyi-Malasics, A.Toth, A.Czitrovsky, A.Nagy, S.Nagy, A.Acs, A.Kovacs, A.Ferincz, Z.Hartyani, M.Posfai (2011) The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Characterization and Potential Health Effects of Fugitive Dust, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 1608–1615.
- [8] M.Gräfe, G.Power, C.Klauber (2009) Review of bauxite residue alkalinity and associated chemistry, *CSIRO Document DMR*–3610.
- [9] A.R.Hind, S.K.Bhargava, S.C.Grocott (1999) The surface chemistry of Bayer process solids: a review, *Colloid. Surface. A.*, 146, 359–374.
- [10] D.Chvedov, S.Ostap, T.Le (2001) Surface properties of red mud particles from potentiometric titration. *Colloid. Surface. A.*, 182, 131–141.
- [11] W.Stumm, L.Sigg, B.Sulzberger (1992) Chemistry of the solid–water interface: processes at the mineral–water and particle–water interface in natural systems, Inc. John Wiley and Sons, New York.
- [12] S.Wang, H.M.Ang, M.O.Tadé (2008) Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, *Chemosphere*, 72, 1621–1635.
- [13] A.Bhatnagar, V.J.P.Vilar, C.M.S.Botelho, R.A.R. Boaventura (2011) A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater, *Environ. Technol.*, 32, 231–249.

- [14] W.M.White (2013) *Geochemistry*, Wiley-Blackwel, Hoboken, New Jersey, Oxford, English.
- [15] M.Kosmulski (2009) *Surface Charging and Points of Zero Charge*. 1st edition, From the series, *Surfactant Science Series*, Vol. 145. Edited by Arthur T. Hubbard (Santa Barbara Science Project, CA). CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida (USA).
- [16] K.Y.Zhang, H.P.Hu, L.J.Zhang, Q.Y. Chen (2008) Surface charge properties of red mud particles generated from Chinese diaspora bauxite, *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 18, 1285–1289.
- [17] S.Smiljanić, I.Smičiklas, A.Perić-Grujić, B.Lončar, M.Mitrić (2010) Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni^{2+} ions, *Chemical Engineering Journal*, 162, 75–83.
- [18] S.Smiljanić, I.Smičiklas, A.Perić-Grujić, M.Šljivić, B.Đukić, B.Lončar (2011) Study of factors affecting Ni^{2+} immobilization efficiency by temperature activated red mud, *Chemical Engineering Journal*, 168, 610–619.
- [19] S.K.Milonjić, A.L.J.Ruvarac, M.V. Šušić (1975) The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions, *Thermochim. Acta*, 11, 261–266.
- [20] J.J.Gulicovski, L.J.S.Čerović, S.K.Milonjić (2008) Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina, *Mater. Manuf. Process.*, 23, 615–619.
- [21] I.Smičiklas, S.Smiljanić, A.Perić-Grujić, M.Šljivić-Ivanović, D.Antonović (2013) The influence of citrate anion on Ni(II) removal by raw red mud from aluminum industry, *Chemical Engineering Journal*, 214, 327–335.
- [22] M.R.Thorber, D.Binet (1999) Caustic soda adsorption on Bayer residues. In: *Alumina*, Worsley (Ed.), 5th International Alumina Quality Workshop, Bunbury, AQW Inc, p. 498–507.
- [23] P.D.Fawell, L.J.Kirwan, W. van Bronswijk (2002) Adsorption of polyacrylates on hematite: in situ examination by FTIR-ATR at high and low pH, In: S. Chadrashakar, (Ed.), 6th International Alumina Quality Workshop. AQWInc., Brisbane, p. 301–308.
- [24] L.J.Kirwan, P.D.Fawell, W.van Bronswijk (2004) An in situ FTIR-ATR study of polyacrylate adsorbed onto hematite at high pH and high ionic strength, *Langmuir*, 20(10), 4093–4100.
- [25] J.T.Klopprogge, H.D.Ruan, R.L.Frost (2002) Thermal decomposition of bauxite minerals: infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspora, *J. Mater. Sci.*, 37, 1121–1129.
- [26] K.J.D.MacKenzie, J.Temuujin, K.Okada (1999) Thermal decomposition of mechanically activated gibbsite, *Thermochim. Acta*, 327, 103–108.
- [27] D.Xuelian, S.Xinghua, W.Yanqin, L.Jiangong (2009) Thermal decomposition of grinding activated bayerite, *Mater. Res. Bull.*, 44, 660–665.
- [28] J.Pera, R.Boumaza, J.Ambroise (1997) Development of a pozzolanic pigment from red mud, *Cement Concrete Res.*, 27, 1513–1522.
- [29] A.Atasoy (2005) An investigation on characterization and thermal analysis of the Auginish red mud, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 81, 357–361.
- [30] D.Uzun, M.Gülfe (2007) Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulfuric acid solution, *Indian J. Chem. Techn.*, 14, 263–268.
- [31] Y.Li, C.Liu, Z.Luan, X.Peng, C.Zhu, Z.Chen, Z.Zhang, J.Fan, Z.Jia (2006) Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash, *J. Hazard. Mater.*, B137, 374–383.
- [32] S.Wang, Y.Boyjoo, A.Choueib, Z.H.Zhu (2005) Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud, *Water Res.*, 39(1), 129–138.
- [33] D.de Ligny, P.Richet, E.F.Westrum Jr, J.Roux (2002) Heat capacity and, entropy of rutile (TiO_2) and nepheline ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), *Phys. Chem. Minerals*, 29, 267–272.
- [34] V.M.Sglavo, R.Campostrini, S.Maurina, G.Carturan, M.Monagheddu, G.Budroni, G.Cocco (2000) Bauxite “red mud” in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 235–244.
- [35] W.Huang, S.Wang, Z.Zhu, L.Li, X.Yao, V.Rudolph, F.Haghseresht (2008) Phosphate removal from wastewater using red mud, *J. Hazard. Mater.*, 158, 35–42.
- [36] I.Smičiklas, S.Smiljanić, A.Perić-Grujić, M.Šljivić-Ivanović, M.Mitrić, D.Antonović (2014) Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability *Chemical Engineering Journal*, 242, 27–35.
- [37] T.Newson, T.Dyer, S.Adam, S.Sharp (2006) Effect of structure on the geotechnical properties of bauxite residue, *Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering*, ASCE, February, 143–151.
- [38] H.S.Altundoğan, S.Altundoğan, F.Tumen, M.Bildik (2002) Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Manag.*, 22(3), 357–363.
- [39] K.Snars, R.J.Gilkes (2009) Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications, *Applied Clay Science*, 46(1), 13–20.
- [40] Y.Liu, R.Naidu, H.Ming (2011) Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases, *Geoderma*, 163, 1–12.
- [41] S.H.Lee, J.S.Lee, Y.J.Choi, J.G.Kim (2009) In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments, *Chemosphere*, 77(8), 1069–1075.
- [42] A.W.Adamson (1967) *Physical Chemistry of Surfaces*, 2nd ed., Wiley Interscience Publishers, New York (USA).
- [43] G.Atun. G.Hisarli (2000) A study of surface properties of red mud by potentiometric method *J. Colloid Interf. Sci.*, 228, 40–45.
- [44] V.K.Gupta, M.Gupta, S.Sharma (2001) Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminum industry waste, *Water Res.*, 35, 1125–1134.
- [45] Sh.Norouzi, Kh.Badii, F.D.Ardejani (2010) Activated bauxite waste as an adsorbent for removal of Acid Blue 92 from aqueous solutions, *Water Science & Technology-WST*, 62(11), 2491–2500.
- [46] P.Castaldi, M.Silveti, L.Santona, S.Enzo, P.Melis (2008) XRD, FTIR and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals, *Clay. Clay. Miner.*, 56, 461–469.

- [47] E.C.Resende, L.R.G.Carvalho, M.Schlaef, M.C.Guerreiro (2014) Red mud waste from the Bayer process as a catalyst for the desulfurization of hydrocarbon fuels, RSC Adv., 4, 47287-47296.
- [48] B.H.Rao N.G.Reddy (2017) Zeta Potential and Particle Size Characteristics of Red Mud Waste, Geoenvironmental Practices and Sustainability, Chapter 8, 69-89.
- [49] A.I.Zouboulis, K.A.Kydros (1993) Use of red mud for toxic metals removal – the case of nickel, J. Chem. Technol. Biot., 58, 95–101.
- [50] E.López, B.Soto, M.Arias, A.Núñez, D.Rubinos, M.T.Barral (1998) Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment, Water Res., 32, 1314–1322.
- [51] R.Apak, E.Tütem, M.Hügöl, J.Hizal (1998) Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes), Water Res., 32, 430–440.
- [52] J.Pradhan, S.N.Das, R.S.Thakur (1999) Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud., J. Colloid Interf. Sci., 217, 137–141.

ABSTRACT

EXAMINATION OF THE INFLUENCE OF TREATMENTS AND MINERAL COMPOSITION ON THE POINT OF ZERO CHARGE OF RED MUD

Red mud represents tailings which remains after the processing of bauxite into alumina by Bayer's proceedings. All the elements are present in the red mud are found in the form of different minerals. These minerals do not exist as individual particles, but are associated with other minerals in aggregates which represent particles of red mud. Surface charge is an important property of the red mud, which affects a number of its characteristics. Surface charge can be considered through the zero charge point. In this paper, the point of zero charge of the original red mud and certain treated samples is determined. Incomplete washing, thermal and acid treatment were used as treatments. The applied treatments had a different effect on the movement of the PZC and buffer region. The red mud sample was distinguished by a high value of pH_{PZC} (9.7 ± 0.2). Incomplete washing did not affect the change in PZC, while thoroughly rinsing caused a significant movement of PZC to a lower pH. This suggests to a large amount of residual base from the leaching process. Thermal treatment of red mud did not significantly affect the change in the final pH at which plateau was observed (pH_{PZC} 9.4-9.9), while acid treatment had a more pronounced effect (pH_{PZC} 6.2-7.9). PZC values for acid-treated samples obtained in an inert electrolyte were lower than those obtained in distilled water, at least for one pH unit. All the analysed samples had a pronounced buffer region in which the final pH values were independent of the initial ones. Partial rinsing and thermal treatment did not significantly affect the change in buffer region, while acid treatment caused the narrowing of the buffer region with increasing acid concentration, but the samples continued to retain significant neutralization capacity.

For the move of the PZC treated muds, major responsibility have phase changes that occur in the treatment, neutralization of the residual base and the anions in the solution, and changing the crystallinity and the solubility of minerals in the mud. Applying the appropriate treatment can affect the change in the mineral composition and, consequently, the changes in the charge of the surface.

Keywords: red mud, point of zero charge, mineral composition, phase transformation, treatment, buffer region.

Scientific paper

Paper received: 03. 09. 2017.

Paper accepted: 26. 09. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal

Leposava Filipović-Petrović* Dušan Stanojević,
Mirjana Antonijević-Nikolić, Ljubica Mijić

Visoka medicinska i poslovno-tehnološka škola strukovnih
studija, Šabac, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:666.32.002.3-121(n):553.612

doi: 10.5937/ZasMat1801039F



Zastita Materijala 59 (1)
39 - 44 (2018)

Mineraloška, fizičko-hemijska i keramička svojstva gline Brezaci

IZVOD

Podrinjsko-kolubarski region sa aspekta nemetalnih mineralnih sirovina, odlikuje se, kako brojnošću mineralnih vrsta tako i kvalitetom mineralnih sirovina, kao retko koji rudonosni region u užoj Srbiji. Industrijski najznačajnija do sada otkrivena ležišta su nalazišta opekarskih i keramičkih glina u tamnavskom basenu.

U ovom radu izneti su neki rezultati mineraloških, fizičko-hemijskih i keramičkih ispitivanja gline Brezaci-Donje Crniljevo. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata može se zaključiti da glina Brezaci-Donje Crniljevo pripada grupi kaolinitno-ilitnih glina sa primesama kvarca, feldspata i liskuna. Saznanja iz ovog rada ukazuju da ispitivana glina poseduje značajan potencijal kao sirovinna komponenta za dobijanje brojnih keramičkih proizvoda.

Ključne reči: gline, glineni minerali, mineraloški sastav, keramička svojstva.

1. UVOD

Gline su jedan od najčešćih konstituenata zemljine površine [1]. Ovi materijali vode poreklo od široko rasprostranjenih sedimentnih stena, i uglavnom su sastavljene od minerala poput kaolinita, illita, montmorionita, ali i drugih aluminosilikata. Pored toga mogu sadržati i različite primese [2]. Primena i osobine gline u velikoj meri zavise od njihovog sastava i strukture [3]. Pokazano je da poseduju izuzetan poljoprivredni značaj jer plodnost zemljišta u velikoj meri zavisi od prisustva glina. Dodatno, sve je izraženija njihova primena u kozmetici, farmaciji i u medicini [1, 4]. Sa druge strane, ovi materijali decenijama unazad se uspešno koriste kao sirovine u mnogim industrijama, poput industrije građevinskog materijala, vatrostalne keramike, elektrotehničke keramike ali i u oblasti umetničke keramike [1]. Najčešće se koriste kao sirovina u keramičkoj industriji, u okviru koje se ističe primena gline za proizvodnju opeke i pločica [5]. Na svojstva glina, a samim tim i mogućnost njihove primene u nekoj od navedenih oblasti i ispunjenost određenih tehnoloških zahteva, utiču njene fizičko-hemijske i tehnološke karakteristike i stoga su one dosta proučavane. Osobine keramičkih proizvoda

nisu samo funkcija sastava polazne sirovine već zavise od niza operacija u toku proizvodnje, kao što su: oblikovanje, sušenje i temperatura pečenja.

U našoj zemlji postoje ležišta različitih vrsta glina koje svojim kvalitetom zadovoljavaju zahteve neophodne za proizvodnju opeka, crepa, pločica i sanitarija. Kvalitet ovih opekarskih sirovina u Srbiji značajno varira u zavisnosti od svojih hemijskih, mineraloških, granulometrijskih i keramičko-tehnoloških karakteristika [6-9]. Većina glina najčešće u osnovi sadrži minerale illit i montmorionit, kao i različita jedinjenja gvožđa, dok su sa druge strane nalazišta glina na bazi minerala kaolinita retka u našoj zemlji. Iz ovih razloga situacija sa kvalitetnim belo (sivim) pečenim keramičkim glinama i nije tako zadovoljavajuća.

Među brojnim ležištima ovih sirovina svakako su ekonomski najznačajnija i u našoj zemlji najpoznatija ležišta keramičkih i opekarskih glina tamnavskog tercijarnog basena koja se pojavljuju na dubini 2-35 m [10].

Višegodišnjim geološkim istraživanjima otkrivene su i bilansne rezerve keramičkih i opekarskih glina na lokalitetima Jovanovića Brdo, Bele Vode, Zbegovi, Latkovac, Burovica, Damjanovića Brdo, Kisela Voda, Brezaci i druge [10].

Sivo-bela glina sa ležišta Jovanovića Brdo je već iskorišćena, dok je deo sa tamnom glinom, koja sadrži lako sagorljivi organski ugljenik još u eksploataciji. Ovakve gline uglavnom nalaze prime-

*Autor za korespondenciju: L. Filipović Petrović

Email: leposavafp@gmail.com

Rad primljen: 12. 09. 2017.

Rad prihvaćen: 21. 10. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

nu u fabrikama koje u proizvodnji koriste procese livenja [11].

Glina Bele Vode je još u eksploataciji i njena mineraloška i hemijsko-keramička svojstva kao i mogućnost primene dati su i u nekim radovima [10,12, 13].

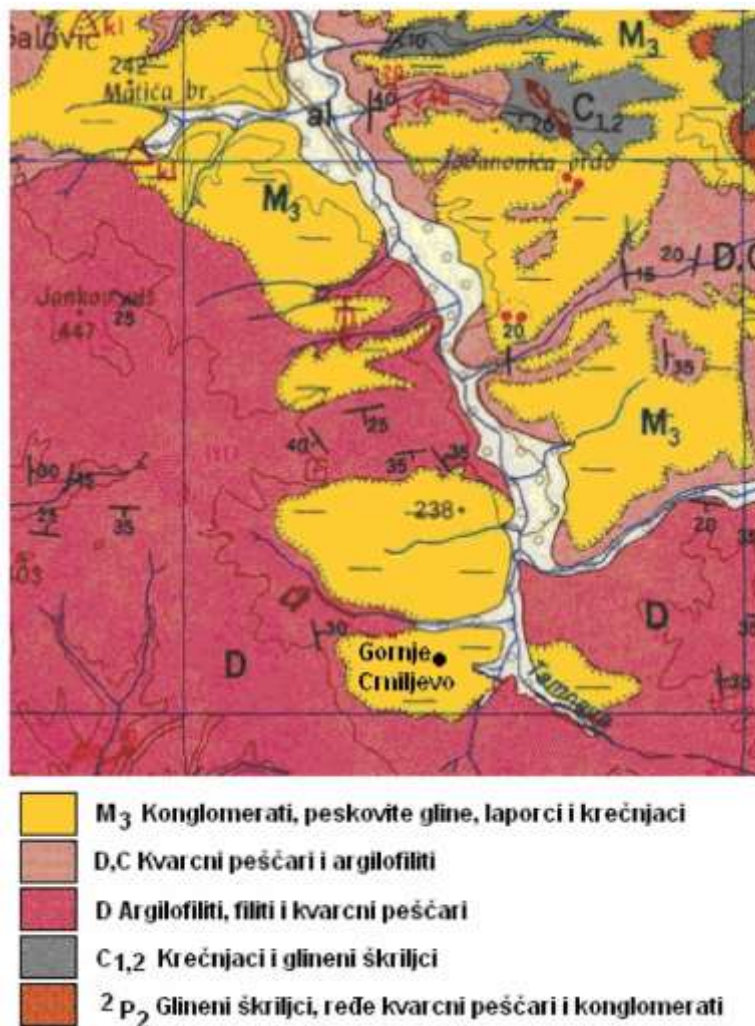
U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja mineraloških, fizičko-hemijskih i tehnoloških svojstava jedne od glina navedenog basena - gline Brezaci, koja još uvek nije u fazi eksploatacije ali je predmet interesovanja kao jedne od mineralnih

sirovina za komponovanje keramičkih masa u proizvodnji građevinske keramike.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Uzorkovanje

Nalazište gline Brezaci nalazi se na levoj obali reke Tamnave jugoistočno od sela Gornje Crniljevo na području opštine Koceljeva (udaljenosti oko 65 km od Šapca), slika 1. Sivo-bela glina nalazi se ispod tankog sloja humusa a iznad sloja opekarske gline na dubini od 2 do 35 m [10].



Slika 1. Geološka mapa tercijarnog basena Tamnava (Geološka karta Srbije 1:100.000, Vladimirci)

Figure 1. Geological map of the Tamnava Tertiary Basin (Geological Map of Serbia 1:100.000, Vladimirci)

2.2. Priprema uzorka

Ispitivani uzorci gline uzeti su sa ležišta Brezaci. Uzorci su sušeni u sušnici na 105 °C do konstantne mase i potom samleveni u vibro-mlinu, a potom prosejani kako bi se obezbedila homogenost uzorka i njegova priprema za dalja fizičko-hemijska i keramičko-tehnološka ispitivanja. Za karakterizaciju korišćeni su uzorci frakcije od 0,1 mm.

2.3. Metode ispitivanja

Za ispitivanje ove keramičke sirovine, urađena je hemijska i granulometrijska analiza, rendgenska difrakcija praha (XRD) i diferencijalna termička analiza (DTA). Od keramičkih svojstava određena je plastičnost po Pfefferkonu, karakteristike sušenja i ponašanje pri pečenju.

Hemijska analiza polazne sirovine određena je sledećim postupcima: gubitak žarenjem određen je gravimetrijski po standardnoj ASTM D 2974-8 (1993) metodi, dok je sadržaj SiO_2 određen gravimetrijskom metodom predloženom od strane Shultza i saradnika (1972) [14]. Sadržaj Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO su nakon kiselinskog rastvaranja određeni spektrofotometrijski na Atomskom apsorpcionom spektrofotometru (AAS AAnalyst 300) AAS metodom, dok su TiO_2 , Na_2O i K_2O određeni AES metodom primenom istog uređaja [15].

Granulometrijska analiza gline urađena je metodom sedimentacije (Metoda po Andreazenu) [16].

Rendgenska difrakciona analiza praha korišćena je za određivanje i praćenje faznog sastava uzoraka. Uzorci su analizirani na rendgenskom difraktometru marke "PHILIPS", model PW-1710, sa zakrivljenim grafitnim monohromatorom i scintilacionim brojačem. Intenziteti difraktovanog $\text{CuK}\alpha$ rendgenskog zračenja ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$) mereni su na sobnoj temperaturi u intervalima $0,02^\circ 2\theta$ i vremenu od 0,25 s, a u opsegu od 3° do $65^\circ 2\theta$. Rendgenska cev je bila opterećena sa naponom od 40 kV i struji 30 mA, dok su prerezi za usmeravanje primarnog i difraktovanog snopa bili 1° i 0,1 mm.

DTA analiza je obavljena primenom uređaja DTA SHIMADZU-50. Za analizu je korišćeno 10-15 mg svakog pojedinačnog uzorka, koji je zagrevan u temperaturenom opsegu od 20 do 1000 $^\circ\text{C}$ u atmosferi vazduha brzinom od 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

Plastičnost po Pfefferkonu određena je na Pfefferkonovom aparatu. Indeks plastičnosti određen je iz odnosa nedeformisane visine valjka (40 mm) i visine nakon deformacije.

Ponašanje ispitivane gline pri sušenju određeno je barelatografom po Bigou [17].

Ponašanje gline pri pečenju ispitano je na probnim telima pripremljenim od gline u kalupima dimenzija 100x50x9 mm. Probna tela oblikovana su ručnim utiskivanjem gline u metalni kalup. Pripremljeni uzorci sušeni su na sobnoj temperaturi 72 h a zatim u sušnici na 105 $^\circ\text{C}$ u toku 4 h. Osušeni uzorci stavljeni su u laboratorijsku peć i pečeni na temperaturama 1000, 1100 i 1250 $^\circ\text{C}$ pri brzini zagrevanja 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Posle postizanja odgovarajuće temperature uzorci su zagrevani još 60 min na zadatim temperaturama. Keramička svojstva: ukupno skupljanje, upijanje vode i boje pečenog biskvita određena su na probnim telima posle pečenja. Određivanja su vršena na tri uzorka.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Fizičko-hemijska i mineraloška svojstva

Hemijski sastav ispitivanog uzorka gline i gline Bele vode predstavljen je u tabeli 1. Na osnovu

prikazanih rezultata se može uočiti da ispitivana glina ima visok sadržaj SiO_2 , umeren Al_2O_3 i nizak sadržaj Fe, Ti, Ca, Mg, K i Na-oksida.

Rezultati hemijskog sastava pokazuju da je ispitivana glina slična prethodno karakterisanim i ispitivanim glinama sa lokaliteta Tamnava (Bele vode, Zbegovi i Latkovac), u kojima se sadržaj SiO_2 kreće u intervalu od 55 do 65 % i Al_2O_3 od 20 do 26 % [10, 12, 13].

Tabela 1. Hemijski sastav

Table 1. Chemical composition

Komponenta	Sadržaj (%)	
	Ispitivana glina	glina Bele vode [12]
Gubitak žarenja	5,90	5,83
SiO_2	68,30	65,34
Al_2O_3	19,10	20,85
Fe_2O_3	1,68	1,70
TiO_2	0,49	0,75
CaO	0,72	0,67
MgO	0,54	0,70
K_2O	2,07	2,70
Na_2O	0,19	0,13

Rezultati granulometrijske analize dobijeni metodom sedimentacije Andreassenovom pipetom, prikazani su u Tabeli 2. Granulometrijski sastav je značajan faktor od koga zavise mnoge tehnološke osobine nemetaličnih mineralnih sirovina. Jedna od važnih osobina gline koja utiče na njen kvalitet jeste i plastičnost. Plastičnost gline najviše zavisi od udela frakcija manjih od 5 μm . Frakcije manje od 2 μm kod gline odgovaraju čistim glinenim mineralima, a krupnije čestice pripisuju se pesku, feldspatu, liskunu itd. [16].

Tabela 2. Granulometrijska analiza

Table 2. Granulometric analysis

Veličina čestica (μm)	Udeo čestica (%)
Ispod 1	32,11
1-2	4,29
2-3	9,82
3-6	7,56
6-11	8,32
11-20	9,11
20-36	17,86
36-63	9,07
Iznad 63	10,00

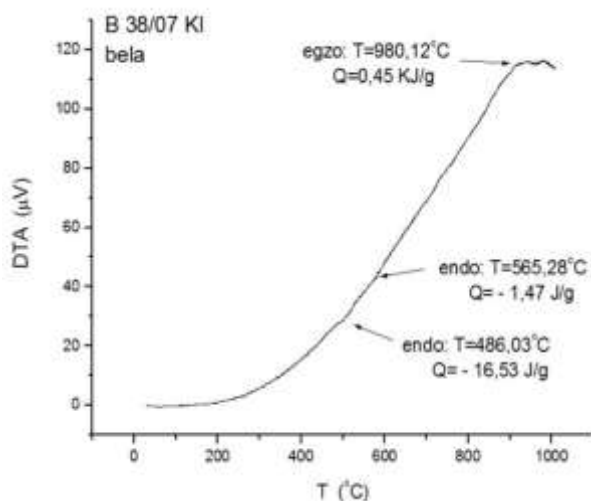
Granulometrijska analiza ispitivane sirovine ukazuje da je sadržaj glinenih minerala iznad 36%. Glineni minerali (kaolinit, ilit, montmorionit) učest-

vuju u visokotemperaturnim reakcijama pri pečenju glina, pri čemu nastaju nova jedinjenja i minerali među kojima je najpoželjniji mineral mulit, koji pečenom keramičkom materijalu daje mehaničku čvrstoću, otpornost na termičke udare i hemijsku postojanost [17].

Diferencijalna termijska metoda (DTA) najčešće se koristi u laboratorijskoj praksi za proučavanje visokotemperaturnih reakcija u mineralima keramičkih sirovina [17]. DTA kriva uzorka gline Brezaci data je na slici 2.

Na prikazanom DTA dijagramu, se mogu uočiti pikovi karakteristični za glinene minerale (486,03 i 565,28 °C). Efekti su uslovljeni gubitkom strukturne vode u obliku OH⁻ grupe - konstituciona voda (proces dehidroksilacije). Nije izražen efekat za slobodni kvarc. Čist kvarc pokazuje endotermni efekat na 573 °C (transformacija α-kvarca u β-kvarc). Mala pomeranja temperatura endotermnih pikova uslovljena su prisustvom drugih mineralnih vrsta u ispitivanom uzorku (liskun, ilit, feldspat).

Opaža se i egzotermni efekat na 980,12 °C, koji sugeriše nastanak nove faze tipa spinela, nastale razaranjem kristalne rešetke metakaolinita [17].



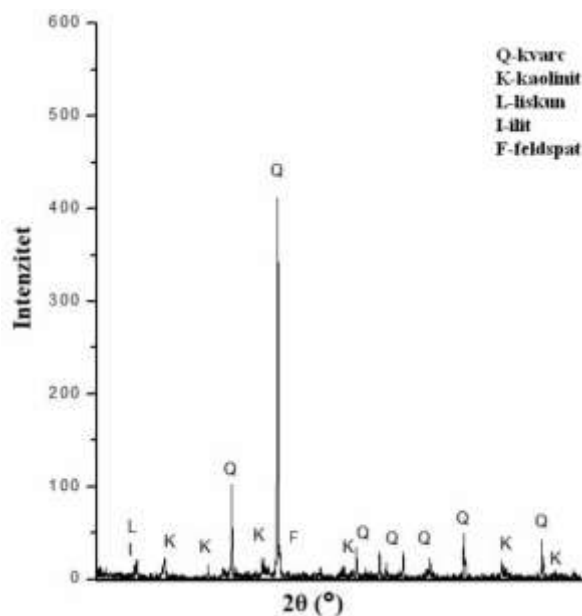
Slika 2. DTA kriva gline Brezaci

Figure 2. DTA curve of the Brezaci clay

Dodatno, mineraloški sastav gline „Brezaci“ određen je na osnovu rendgenske difrakcije praha date na slici 3. Na osnovu difraktograma vidi se da su u uzorku prisutni: kvarc, minerali glina (kaolinit, ilit), minerali liskuna, feldspati. Najzastupljeniji je mineral kvarc, dok su ostali minerali manje zastupljeni. Efekti za pojedine minerale (feldspat)

nisu jasno uočeni na snimljenom difraktogramu, usled preklapanja pikova drugih prisutnih mineralnih faza (najviše kvarca). Na osnovu hemijske analize može se pretpostaviti da je u uzorku značajnije prisutan K-feldspat u odnosu na plagioklase.

Na osnovu hemijskog i mineraloškog sastava vidi se da su glina Brezaci i glina Bele vode [12] vrlo slične i pripadaju grupi kaolinitno-ilitnih glina sa primesama kvarca, feldspata i liskuna.



Slika 3. Rendgenski difraktogram gline Brezaci

Figure 3. X-ray diffractogram of the Brezaci clay

3.2. Keramička svojstva

Plastičnost kao i ponašanje pri sušenju i pečenju su važna svojstva glinenih materijala koja određuju njihovu primenu.

Ponašanje ispitivane gline pri sušenju, na osnovu kog se utvrđuje i njena sklonost ka obrazovanju pukotina na proizvodima, određeno je barelatozomom po Bigou [6]. Sa dobijene krive očitane su vrednosti parametara sušenja. Skupljanje pri sušenju iznosi 4,50 %, sadržaj vode kod kritične tačke K_i je 9,20 %, a skupljanje 4,20 % i koeficijent osetljivosti na sušenje K_o je 0,8790. Na osnovu izračunatog parametra K_o=0,8790 koji je manji od 1 može se zaključiti se da je glina slabo osetljiva na proces sušenja, najverovatnije zahvaljujući velikom sadržaju kvarca [17]. Dobijeni rezultat pokazuje da ispitivana glina poseduje malu sklonost ka formiranju pukotina na finalnim proizvodima.

Indeks plastičnosti po Pfefferkonu [17, 18] ispitivane sirovine je 23,75 % što odgovara tipu srednje plastičnih glina.

Probna tela ispitivane sirovine pečena su na tri temperature 1000, 1100 i 1250 °C radi proučavanja keramičkih svojstava: ukupno skupljanje, upijanje

vode i boje pečenog biskvita po C.E.C. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4 i sumirani u tabeli 3.

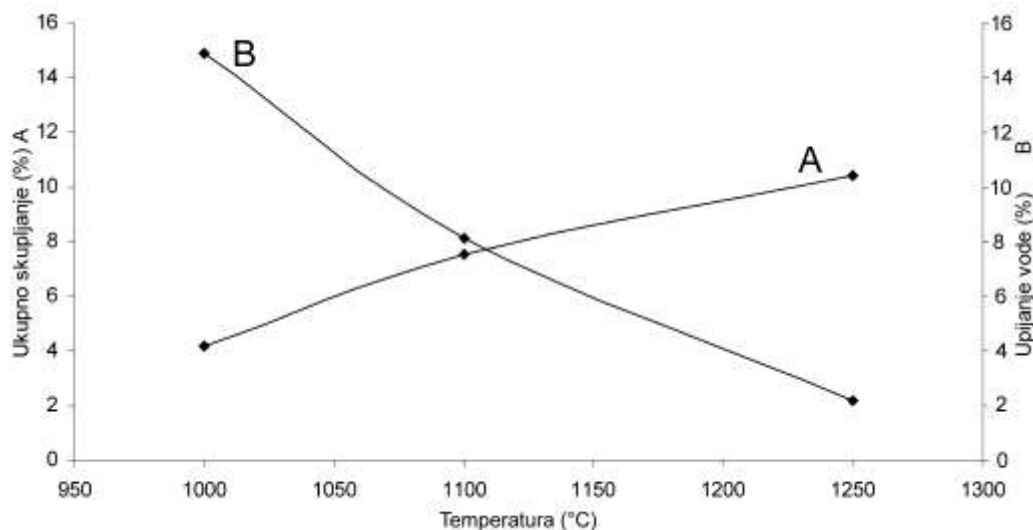
Tabela 3. Karakterizacija procesa pečenja

Table 3. Characterization of firing process

Temperatura (°C)	Boja paljenja CEC	Ukupno skupljanje%		Upijanje vode%	
		Brezaci	Bele vode [12]	Brezaci	Bele vode [12]
1000	D ₅ - krem žućkasta	4,20	8,39	14,87	9,69
1100	D ₅ - krem žućkasta	7,51	10,15	8,13	6,99
1250	A ₆ -siva	10,40	13,83	2,16	3,54

Boja paljenog biskvita kreće se od krem žućkaste na 1000 i 1100 °C do sive na 1250 °C što odgovara području sinterovanja i svrstava ovu glinu u veoma poželjnu sirovinu pri dobijanju keramičkih materijala koji prilikom pečenja daju svetao biskvit. Interval sinterovanja gline Brezaci je 75 °C budući

da je temperatura klinkerovanja 1155 °C, a temperatura sinterovanja je 1230 °C, što se očitava sa krive upijanje vode-temperatura. Širok interval sinterovanja takođe čini ovu glinu poželjnom za keramičke mase.



Slika 4. A Promena skupljanja u zavisnosti od temperature pečenja; B Promena upijanja vode u zavisnosti od temperature pečenja.

Figure 4. A Shrinkage change depending on the firing temperature; B Water absorption depending on the firing temperature

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu izvršenih ispitivanja gline Brezaci (hemijska analiza, granulometrijska analiza, rendgenska difrakcija praha, termička analiza i keramičko-tehnološka ispitivanja) mišljenje je da se ova sirovina može primeniti za sve vrste poroznih, klinker i sinter proizvoda u kombinaciji sa drugim sirovinama.

Sumiranjem dobijenih rezultata može se zaključiti da ispitivana sirovina u mineraloškom pogledu predstavlja kaolinitno-ilitnu glinu povećane plastičnosti koja nije osetljiva na proces sušenja.

5. LITERATURA

- [1] G.M.Reeves, I.Sims, J.C.Cripps (2006) Clay material used in construction, The Geological Society, special publication n°21, London.
- [2] D.Tsozuéa, A.N.Nzeugang, J.R.Mache, S.Loweh, N.Fagel (2017) Mineralogical, physico-chemical and technological characterization of clays from Maroua (Far-North, Cameroon) for use in ceramic bricks production, Journal of Building Engineering, 11,17-24.
- [3] V.G.Lee, T.H.Yeh (2008) Sintering effects on the development of mechanical properties of fired clay ceramics, Material Science and Engineering, 485, 5-13.

- [4] S.Gamoudi, E.Srasra (2017) Characterization of Tunisian clay suitable for pharmaceutical and cosmetic applications, *Applied Clay Science*, 146, 162-166.
- [5] W.D.Callister Jr. (2003) *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 6th ed., John Wiley & Sons Inc., New York.
- [6] M.Arsenović, Optimizacija i predviđanje kvaliteta materijala, procesa i krajnjih osobina opekarskih proizvoda matematičkim modelovanjem karakterističnih parametara, doktorska teza, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2013.
- [7] S. Despotović, D. Babić, L. Filipović Petrović, S. Erić Antonić, (2006) Some characteristics of mineralogical composition of clay Zorka, 20th ISSMP, Soko Banja, Serbia, p.150-156.
- [8] S. Despotović, D. Babić, L. Filipović Petrović, S. Erić Antonić, (2006), Look back at characteristics of brick and ceramic clays of locality Donje Crniljevo, 1 SRTOR, Soko Banja, Serbia.
- [9] S. Despotović, D. Babić, L. Filipović Petrović, S. Erić Antonić, (2006), Ispitivanje mineraloških promena opekarsko-keramičkih glina lokalitet Kanjiža u zavisnosti od temperature pečenja, *Rud. geolog. i metal.*, 57, 11-17.
- [10] S.Radosavljević, J.Stojanović, A.Radosavljević-Mihajlović, N.Vuković, S.Matijašević, M.Stojanović, V.Kašić, (2014) Ceramic clays from the western part of the Tamnava Tertiary Basin, Serbia: deposits and clay types, *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, 75, 75-83.
- [11] L.Filipović-Petrović, M.Miladinović, V.Vujić, S.Despotović (2008) Chemical-mineralogical and ceramic characteristics dark clay "Jovanovića Brdo", 21st International Symposium on Mineral Processing, Bor, Srbija, knjiga radova, p.96-100.
- [12] L.Filipović-Petrović, S.Erić-Antonić, S.Despotović, V.Vujić (2007) Physical-chemical and ceramic-technological properties of some clays of Podrinje-Kolubara region, 39th International October Conference on Mining and Metallurgy, Sokobanja, Srbija, knjiga radova, p.402-408.
- [13] S.Erić-Antonić, L.Filipović-Petrović, V.Vujić, D. Kovačević (2006) Prednosti korišćenja modifikovane gline Bele Vode kao donora biljnih mikrohraniva, Prirodne mineralne sirovine i mogućnost njihove upotrebe u poljoprivrednoj proizvodnji i prehrambenoj industriji. Monografija, Beograd, Srbija: Savez poljoprivrednih inženjera i tehničara Srbije, p.99-202.
- [14] J.I.Shultz, R.K.Bell, T.C.Rains, O.Menis, Methods of Analysis of NBS Clay Standards, *Nat. Bur. Stand., Spec. Publ.* 260-37, Washington, D.C., US, 1972, pp. 3-4.
- [15] Z.Y.Hseu (2004) Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods, *Bioresource Technology*, 95, 53-59.
- [16] Lj.Kostić-Gvozdenović, M.Todorović, R.Petrović (2000) *Praktikum iz tehnologije keramike*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- [17] M.Tecilazić-Stevanović (1990) *Osnovi tehnologije keramike*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- [18] A.Terzić, D.Izvonar, Lj.Pavlović (2007) Ispitivanje nemetalnih komponenti za primenu u konstrukcionim materijalima, Monografija, Beograd, Srbija: Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, p.1-197.

ABSTRACT

MINERALOGICAL, PHYSICO-CHEMICAL AND CERAMIC PROPERTIES OF BREZACI CLAY

The Podrinje-Kolubara region, from the point of non-metallic mineral raw materials, is characterized not only by numerous mineral types, but the quality of mineral resources as well as, being one of few mineral regions in that part of Serbia. Deposits of clay and ceramic clay in the Tamnava basin have been industrially the most important deposits up to now.

This paper presents some results of mineralogical, physico-chemical and ceramic-technological analyses of ceramic clay Brezaci-Donje Crniljevo. Based on the obtained experimental results, it can be concluded that clay Brezaci-Donje Crniljevo belongs to the kaolinite-illite clay with traces of quartz, feldspar and mica. The findings from this study indicate that the examined clay has significant potential as a material raw component for numerous ceramic products.

Keywords: clay, clay minerals, mineralogical composition, ceramic properties.

Scientific paper

Paper received: 12.09.2017.

Paper accepted: 21.10.2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal

Darko Manjenčić^{1*}, Suzana Cakić², Branka Pilić¹,
Vojislav Aleksić³, Jaroslava Budinski-Simendić¹,
Sanja Rackov¹, Ivan Ristić¹

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad,

²Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet Leskovac, Leskovac, Srbija,

³Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, R.
Srpska

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:661.1/6.028(n)

doi: 10.5937/ZasMat1801031M



Zastita Materijala 59 (1)

31 - 38 (2018)

Uticaj dodatka nanopunila na svojstva silikonskih materijala na osnovu različitih prekursora mreža

IZVOD

Pri projektovanju sirovinskog sastava elastomera, veoma je bitno izvršiti takav izbor polaznih prekursora koji će nakon procesa umrežavanja dati materijal za specifične uslove eksploatacije. U toku procesa umrežavanja makromolekula, izborom vrste i količine komponenata dobijaju se materijali željene elastičnosti, mehaničkih i hemijskih karakteristika. Silikoni, odnosno, polisiloksani, su zasigurno jedna od najinteresantnijih klasa elastomernih materijala. Već decenijama imaju veliki značaj kako u akademskom, tako i u industrijskom proučavanju, te su polja, u kojima se pronalazi njihova primena mnogobrojna (elektronika, proizvodi za ličnu negu, strukturno inženjerstvo i tekstil, medicina i sportska oprema i dr.). Silikoni, zbog svojih izvanrednih svojstava, su predodređeni za biomedicinsku primenu jer su bioinertni, transparentni i imaju izuzetnu propustljivost kiseonika. Međutim, ovi materijali se uglavnom odnose na dimetilsiloksane strukturu, koja je poznata po svojoj biokompatibilnosti. Odlična biokompatibilnost je, delom, zbog niske hemijske reaktivnosti, niske površinske energije i hidrofobnosti polidimetilsiloksana. Cilj ovog rada je bio da se odrede karakteristike regularnih mreža kao i da se ustanovi mogućnost umrežavanja linearnih višefunkcionalnih siloksana. Za sintezu su korišćeni vinil-funkcionalizovani siloksani kao i polisiloksani, uz dodatak nanopunila. Umrežavanje sistema na bazi polidimetildisiloksana kao i njihovih blendi izvedeno je na temperature od 80°C u vakumu. Hemijska struktura dobijenih materijala je analizirana FTIR metodom, koja je potvrdila pretpostavljen mehanizam umrežavanja korišćenih silikonskih prekursora. Uticaj nanopunila na mehanička i termička svojstva dobijenih silikona je detaljno izučavan, pri čemu je prisutan jasan trend poboljšanja mehaničkih svojstava silikona sa dodatkom nanopunila. Uticaj nanopunila (silicijum(IV)oksida) na toplotna svojstva silikona je potvrđen na osnovu DSC rezultata. Iz ove grupe linearnih organofunkcionalnih siloksana, u poslednje vreme, difunkcionalni α , ω – organofunkcionalni siloksani su sve više u centru pažnje nauke i ekonomije, kao reaktivni reagensi za sintezu organskih polimera. Tri kooperativna uticaja, unutrašnja fleksibilnost, karakteristike lateralnog pakovanja individualnih makromolekula i prisustvo intermolekulskih privlačenja, predstavljaju veoma osetljiv sistem faktora koji se moraju posmatrati ukoliko se žele dobiti definisana svojstva. Na osnovu ovoga hemijskim dizajniranjem podešavana je struktura mreža i vremenski praćen stepen kritične konverzije umrežavajućih materijala.

Ključne reči: nanokompoziti, elastomeri, silikon, silicijum(IV)oksid.

1. UVOD

Sušтина procesa umrežavanja je hemijska reakcija između makromolekula, koji u prisustvu izabranih ubrzivača, aktivatora, punila, omekšivača i drugih dodataka formiraju mrežu. Umrežavanje makromolekula predstavlja topološki kritični fenomen kada od ansambla linearnih lanaca nastaje trodimenzionalna mreža makromolekula.

Umreženi polimerni materijali imaju značajnu ulogu u mnogim industrijama: građevinska industrija, industrija premaznih sredstava, smola, avio industriji, biomedicini, farmaciji itd.

Veze koje ostvaruju umreženje mogu biti hemijske (kovalentne) ili fizičke (prepletaji ili kristaliti) i one obezbeđuju karakterističnu strukturu i fizički integritet mreže. Polimerne mreže se mogu prikazati kao prostorne strukture u kojima je veći broj polimernih lanaca međusobno povezan kovalentnim vezama ili mostovima sastavljenim od više kovalentnih veza i mogu se klasifikovati na razne načine: prema pravilnosti građe, prema mogućnosti rasta, po dimenzionalnosti itd. Mreže mogu biti dvodimenzionalne (slojevite, tj. listaste) i trodimenzionalne, regularne ili neregularne, homogene i ne-

*Autor za korespondenciju: Darko Manjenčić

e-mail: manjend@gmail.com

Rad primljen: 30.07. 2017.

Rad korigovan: 20. 09. 2017.

Rad prihvaćen: 06. 10. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

homogene itd. U delimično regularne mreže spadaju tzv. makroporozne mreže u kojima polimerna supstanca nije statički raspoređena po zapremini materijala, već one imaju pore kroz koje lako ulaze rastvarači i rastvori. Regularno razgranate mreže izgrađene su od strukturno ekvivalentnih jedinica. Fizička svojstva elastomernih mreža direktno zavise od gustine hemijskih veza mreže odnosno od stepena umreženosti materijala.

Silikonski materijali su dostupni u mnogim fizičkim oblicima: od isparljivih do tečnosti velike molekulske mase, mogu biti viskoelastična jedinjenja i umreženi elastomeri. Međutim, ovi materijali se uglavnom odnose na istu dimetilsiloksan strukturu, koja je poznata po svojoj biokompatibilnosti. Odlična biokompatibilnost je, delom, zbog niske hemijske reaktivnosti, niske površinske energije i hidrofobnosti polidimetilsiloksana [1]. Oni imaju poluorgansku molekulsku strukturu, u kojoj neorganska osnova, nalik na silicijum-dioksid, nosi pravilan raspored visećih metil grupa. U osnovnom lancu imaju siloksansku vezu, koja nastaje povezivanjem atoma silicijuma sa atomima kiseonika, kao što je to prikazano na slici 1. Homolitičko cepanje nije svojstveno polisiloksanima, jer njih karakteriše visoka energija veze (oko 106 kcal / mol) i polarnost.



Slika 1. Struktura linearnih poliorganosiloksana

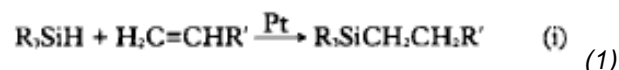
Figure 1. Structure of linear poly(organosiloxane)

Energija veze Si-O (~106 kcal) je više od 20 kcal veća od C-C veza (83 kcal) i C-O veza (85 kcal) [2]. Zbog toga, termička energija potrebna za razbijanje polisiloksanske osnove, pod neutralnim pH uslovima, je mnogo veća nego kod većine ostalih polimernih materijala. Ova visoka jačina veze je posledica tipa veze koja se javlja između silicijuma i kiseonika [3]. Siloksanske grupe čine glavni niz, koji se sastoji od atoma silicijuma i kiseonika, dok se organske grupe (koja sadrže atome ugljenika) povezuju bočnim granama, pa tako poliorganosiloksani predstavljaju kombinaciju organskih i neorganskih supstanci.

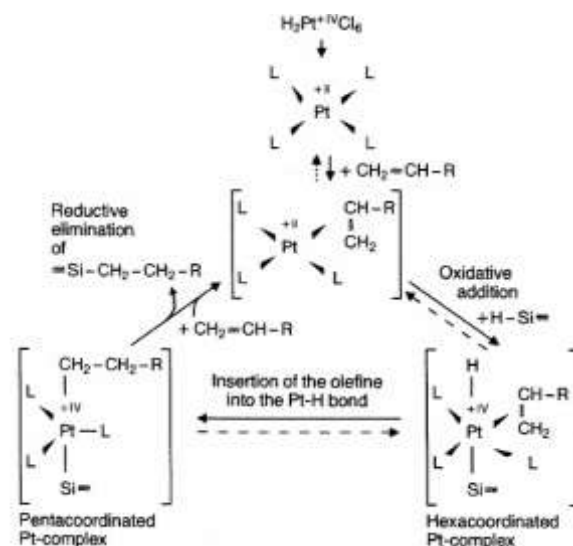
Metil grupe, kao bočne grupe, štite polarnu siloksan osnovu i formiraju hidrofobni plašt sa veoma niskom međumolekularnom interakcijom. Metilne grupe duž lanca mogu biti supstituisane mnogim drugim grupama (npr., fenil, vinil ili trifluoropropil). Simultana prisutnost „organskih“ grupa pričvršćenih na „neorganske“ osnove daje silikonima kombinaciju jedinstvenih svojstava i omogućuje njihovo korišćenje u područjima kao što su različite na-

mene u avio industriji (niske i visoke temperaturne performanse), u elektronici (električna izolacija) [4], zdravstvu (izvrsna biokompatibilnost) ili u građevinskoj industriji (otpornost na vremenske uticaje) [5, 6]. Takođe, metil grupe mogu biti zamenjene nekim drugim organskim grupama ili atomima (npr. vodonik, fluor, hidroksil, vinil, etilen oksid, metoksi), u slučaju kada se traže određene hemijske i fizičke osobine, kao što su lepljenje na određenu podlogu, viša ili niža polarnost, bolja termostabilnost, povećana hidrofilitnost, kompatibilnost sa drugim organskim materijalima ili ciljana reaktivnost. Ovakva sposobnost delovanja polidimetilsiloksana je ključna za transformaciju tečnosti ili veoma tečnih materija u termoplastične ili termoreaktivne materijale, koji su zastupljeni u elastomernim silikonskim premazima [7-9].

Industrija silikona intenzivno koristi reakcije katalizovane platinom gde silicijum-vodonik (Si-H) veza se dodaje nezasićenoj ugljenik-ugljenik dvostrukoj vezi (C = C) jednog olefin jedinjenja, jednačina 1, što dovodi do formiranja silicijum-ugljenik (Si-C) veze [10-16].



Reakcija se može koristiti za sintezu monomera silana, ali i za dobijanje polimera, polisiloksana, sa ugljovodoničnim funkcionalnim grupama. Korišćenje katalizatora sa prelaznim metalom, to su uglavnom jedinjenja platine ili rodijuma, je danas postala uobičajno u hemiji silikona. Većina autora, koji su proučavali katalizatore sa prelaznim metalom, počinju sa mehanizmom koordinacije.



Slika 2. Reakcioni mehanizam umrežavanja silikona

Figure 2. Silicone curing reaction mechanism

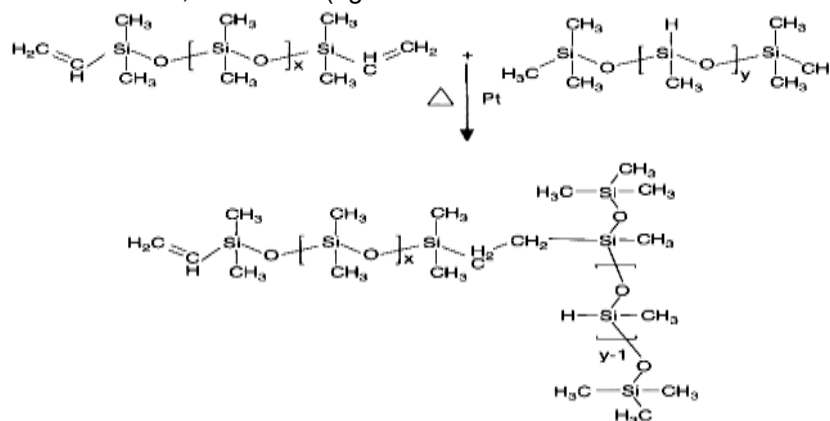
Chalk i Harrod [17-21] su formulisali sledeći mehanizam sa kompleksima oligomera aktivne

platine u vinilsiloksanu: proces počinje sa redukcijom platine na nivou oksidacije od Pt^{+4} , do platine Pt^{+2} . Platina se onda koordinira sa olefinom, čime se formira pravi katalizator. Na trećem koraku, $\equiv Si-H$ se oksidacijom dodaje katalizatoru. U četvrtom koraku, π -vezan olefin se ubacuje u jedinjenje platine i vodonika, i tako se formira σ -kompleks. Chalk i Harrod smatraju da je ovo presudan korak. Poslednji korak je redukciona eliminacija krajnjeg proizvoda slika 2.

U isto vreme, katalizator se obnavlja kada mu se doda olefin, i reakcioni ciklus može da krene ponovo. Samo nekoliko ppm katalizatora je potrebno za ove reakcije. Nekoliko organofunkcionalnih siloksana su dobijeni katalizom prelaznog metala [22-24]. Tako na primer, ako se krene sa vinilnim monomerom i reaguju dvostruke veze u reakciji sa slobodnim radikalima, dobiće se (uglav-

nom) linearni lanac. Ukoliko se doda divinil derivat u reakcionu smešu, $CH_2=CH-R_2-CH=CH_2$, dve dvostruke veze će učestvovati u izgradnji dva odvojena lanca i $-R_2-$ će postati most za umrežavanje u strukturi [25]. Reakcija adicije u silikonskim adhezivima i premazima nudi mnoge prednosti obrade. Reakcija adicije katalizovana platinom predstavlja poseban metod za uvođenje funkcionalne grupe u polimerima ili smolama, i može se odvijati na relativno niskim temperaturama (čak i na sobnoj temperaturi), i ne proizvodi nijedan nusproizvod.

Prema tome, reakcija adicije u silikonskim premazima može biti energetski efikasnija nego slobodno radikalske reakcije. Ovi reaktivni silikonski polimeri nastaju u reakciji silicijum vodonika (SiH) i veze silicijum vinil ($Si-Vi$), gde je platina katalizator, koji formiraju mrežu kako je ilustrovano na slici 3.



Slika 3. Formiranje mreže silikonskog polimera u prisustvu Pt katalizatora, reakcijama adicije

Figure 3. Addition reaction of silicone network formation in the presence of Pt catalyst

Brojni parametri se razmatraju kod reakcije adicije u silikonskim premazima, kao što su struktura reaktivnog silikonskog polimera (vrsta i broj funkcionalnih alkenil grupa po molekulu i molekulskoj masi), vrsta i struktura umreživača, vrsta, funkcionalnost i struktura siloksan smole. Pošto su funkcionalni silikonski polimeri sve dostupniji, omogućeno je da se razvijaju reakcije adicije u silikonskim premazima. Reakcija adicije u smesi silikonskog premaza bi mogla dalje da uključi reaktivne razblaživače i aditive koji ciljaju na pojedine zahteve a to su smanjenje koeficijenta toplotnog širenja, povećanje čvrstoće, ili poboljšanje visoko temperaturnih svojstava [26,27]. Postojeće metode za sintezu ne omogućavaju potpunu kontrolu unutrašnje strukture nastale mreže kod elastomernih materijala. Situacija je još složenija kod dobijanja elastomernih nanokompozitnih materijala. Elastomerni nanokompoziti su ojačani umreženi materijali koji imaju niske vrednosti modula elastičnosti i poseduju svojstvo velikih povratnih deformacija na njihovoj temperaturi primene. Veliki tehnološki napredak i sve veći zahtevi savremenog

čovečanstva otvaraju put razvitku velikog broja novih funkcionalnih materijala. Naučnici su već potvrdili da mešavine različitih organskih i neorganskih materijala mogu da se odlikuju superiornijim svojstvima u poređenju sa materijalima iz kojih su dobijeni. Jedan od neophodnih uslova je dobra homogenost neorganske faze u polimernoj matrici. Postalo je jasno da smanjenje veličine neorganske faze dovodi do homogenog dispergovanja što omogućava dalje manipulisanje sa svojstvima krajnjeg materijala na mikro i nano skali. Ovakvi materijali mogu pokazivati *hibridna* svojstva koja su daleko bolja od svojstava materijala iz kojih su dobijeni. Razvoj postupaka sinteze hibridnih materijala je svakako izazov za naučnike i postaje predmet izučavanja industrijske i akademske javnosti. Istraživanje na hibridnim materijalima s polimernom matricom počelo je 1985. godine radom Wen I Wilkesove grupe [28-33] na modifikaciji poli(dimetilsiloksana) (PDMS), $(-Si(CH_3)_2O-)_n$, jer se pretpostavilo da će sličnost građe njegovog glavnog Si-O-Si lanca sa SiO_2 gelom olakšati povezivanje dveju faza. Time se postiglo uporedno punjenje i „vulka-

nizacija", tj. umreživanje tog elastomera, uz znatno poboljšanje mehaničkih svojstava. Nakon ovog otkrića istraživanja su se proširila praktično na sve vrste polimera, od elastomera preko termoplastičnih do termoumrežavajućih polimera, s celom lepezom neorganskih modifikatora.

U ovom radu proučavan je uticaj strukture silikonskih materijala i dodatak nano punila na mehanička i toplotna svojstva silikonskih elastomera. U tu svrhu sintetisane su polimerne mreže sa prekursorima vinil i *hidrogen* silikona koji su dobijeni direktnom sintezom. Za dobijanje nanokompozita korišćena su punila silicijum(IV)oksida sa ciljem da se ostvari interakcija između punila i polimera na supramolekularnom nivou.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Materijali

Vinil polidimetildisiloksan (HANSA SFA 42500, proizvođač CHT GMBH BEZEMA) sa sadržajem vinila 0,19 mmol/g, Mw 34 500 g/mol, viskozitet po Brukfildu na 20°C 500 mPas. Metil hidrogen-polisiloksan (HANSA SFA 11230, proizvođač CHT GMBH BEZEMA) sa sadržajem vodonika 2,3 mmol/g, Mw 19 800 g/mol, viskozitet po Brookfieldu na 25°C 210 mPas. Silikonska smola (ALPA-RETARD proizvođač CHT GMBH BEZEMA) sa sadržajem 20% aktivne komponente, Mw 5640 g/mol tipa $\text{Me}_n\text{SiH}_m\text{O}_y$, viskozitet na 25°C 75 mPas. Kompleks platine u polidimetilsiloksanu koji sadrže vinil grupe (ALPA-KAT proizvođač CHT GMBH BEZEMA) sa sadržajem vinila 0,5 mmol/g, Brookfield viskozitet na 20°C 800 mPas. Silicijum (IV)oksid specifične površine 130 m²/g i prosečne veličine primarnih čestica 16 nm (Aerosil R 972, proizvođač Degussa).

2.2. Priprema uzoraka i smeša za umrežavanje

Uzorci silikonskih elastomera su pripremljeni konvencionalnim postupkom. Maseni odnos vodonikom funkcionalizovanih i vinilnih silikona je u svim uzorcima bio 1:1, a sinteze su izvođene uz dodatak 0,2 mas% katalizatora i 0,4 mas% inhibitora. Najpre su sve komponente mešane na sobnoj temperaturi na magnetnoj mešalici u trajanju od 1 sata pri brzini od 100 o/min, zatim su uzorci izlivani u kalupe i umrežavani na 80 °C. Kako bi se ispitao uticaj dodatka nanopunila na svojstva silikonskih elastomernih materijala sintetisani su dve serije nanokompoziti sa dodatkom 1, 2, 4, 5, 7, 10, 15 i 20 mas% nano SiO₂. Nanokompoziti su sintetisani tako što su nanočestice dodavane odmah u reakcionu smešu i mešane zajedno sa svim komponentama 1 sat a pre izlivanja u kalup reakciona smeša je tretirana u ultrazvučnom kupatilu 15 minuta. Neophodno je kreirati materijale u kojima će čestice biti pravilno dispergovane, u kojima će se smanjiti uticaj međumolekulskih sila i zadržati određena struktura materijala tokom određenog perioda

neophodnog za ugradnju čestica u materijal, s ciljem da se izgradi materijal čije će osobine biti poboljšane prisustvom nanočestica [34].

2.3. Metode karakterizacije silikonskih materijala

Mehanička svojstva, prekidna jačina i prekidno istezanje, su određena na osnovu standarda SRPS G. S2. 612, primenom univerzalne mašine INSTRON model 1122 (Engleska) sa brzinom od 50 cm/min. Tvrdća je određivana primenom standarda ASTM D2240 pomoću durometra model 306L tip A.

Uzorci silikona su snimljeni na FTIR spektrofotometru Thermo-Nicolet Nexus 670. Za snimanje je korišćen dodatak za oslabljenu totalnu refleksiju (ATR) sa jednom refleksijom na kristalu germanijuma. Za svaki uzorak korišćen je isti pritisak radi obezbeđivanja iste dubine penteracije zraka. Svaki uzorak je snimljen sa 100 skenova pri rezoluciji od 4 cm⁻¹. Kao detektor korišćen je deuterisani triglicin sulfid DTGS. Za obradu spektara korišćen je softver Thermo-Nicolet Omnic 6.0.

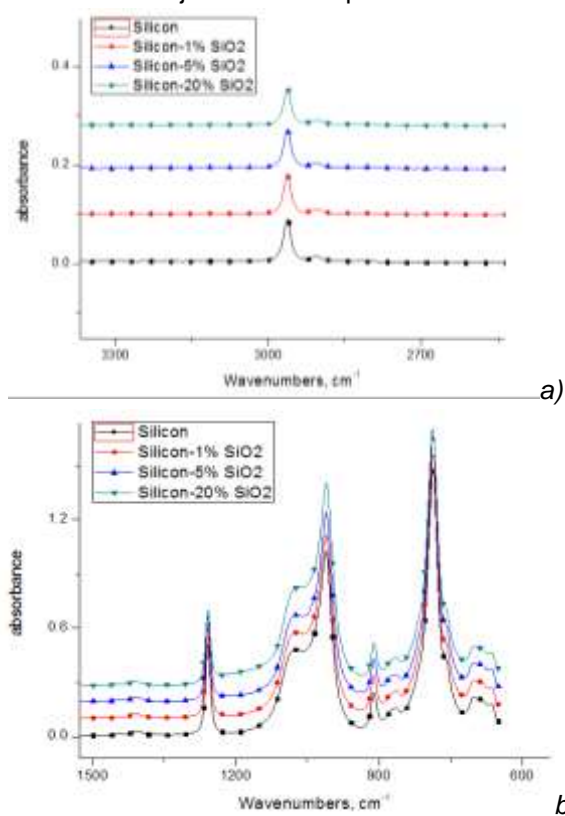
Toplotna svojstva silikonskih elastomera su analizirana na DSC Q20 uređaju, TA Instruments. Korišćene su hermetički zatvorene aluminijumske posudice sa 3-5 mg uzorka. Najpre su uzorci zagrevani od 35°C do 180°C u dinamičkom režimu pri brzini zagrevanja 10°C min⁻¹, zatim ohlađeni do -90 °C pri brzini od 10°C min⁻¹, i onda je vršeno zagrevanje do 200°C, brzinom 10°C min⁻¹. Prazne posudice su korišćene kao referentni uzorak. Kalibracija uređaja je izvršena pomoću indijuma.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Fizička svojstva elastomernih materijala direktno zavise od koncentracije elastično aktivnih lanaca mreže, od broja i vrste čvorova, koji pak na određeni način zavise od sastava primenjenog sistema za umrežavanje. Velika površina čestica aktivnog nanopunila obezbeđuje više kontaktnih područja između polimerne matrice i punila; otuda bolje prijanjanje i vezivanje između čestice punila i lanaca polimera, što dovodi do pozitivnog efekta ojačanja. Povećanjem udela nanopunila rastu mehanička svojstva. Uporedo sa razvojem, proizvodnjom i primenom specifičnih tipova ojačavajućih punila, čađi i silicijum dioksida, nastao je i veći broj teoretskih koncepata koji razjašnjavaju suštinu nelinearne viskoelastičnosti ojačanih elastomera. Ponašanje punjenih elastomera zavisi prvenstveno od molekulskih specifičnih interakcija na granici punila i polimera. Razvoj elastomernih materijala zasniva se na istraživanjima za poboljšanje nekih svojstava za određenu primenu. Svojstva elastomernih nanokompozita zavise od molekulskih događaja na granici između punioca i ansambala makromolekula kao prekursora mreža. Konstituciona kompleksnost se odnosi na egzotičnu prirodu samog nepunjenog elastomera, sofi-

sticirane funkcionalnosti aktivnih punilaca i samog načina vođenja procesa umešavanja i umrežavanja. U skladu sa razumevanjem mehanizma ojačanja tj. omekšavanja pri naponu (eng. stress softening) pri malim dinamičkim deformacijama (Payne efekat) utiče na disipaciju energije unutar proizvoda. Redukovanje i poboljšanje strukture elastomernog materijala može se postići korišćenjem novih silicijum dioksidnih punila. Naponi u istraživanjima rezultuju dobijanjem silicijum dioksida koji se odlikuje specifičnom morfologijom i koji omogućava uniformnije strukture umreženog materijala na molekulskom nivou.

Rezultati FTIR analize molekulske strukture su prikazani na slici 4. i tabeli 1. jasno se uočavaju karakteristični pikovi silikonskih materijala koji potiču od funkcionalnih grupa Si-CH₃, Si-O-Si, Si-C. Odsustvo pikova na talasnim dužinama većim od 3000 cm⁻¹ pokazuje kvantitativno reagovanje C=C veza u vinilnim silikonima, što potvrđuje da je odabrani odnos reakcionih komponenti optimalan. Na slici 4. se takođe može da ne postoji hemijska interakcija nanopunila sa polimernom matricom, već dolazi do fizičkih interakcija, koje su rezultat istovetnosti hemijske strukture punila i matrice.



Slika 4. FTIR spektri silikonskih elastomera i njihovih kompozita

Figure 4. FTIR spectra of silicone elastomers and its composites

Tabela 1. Prikaz karakterističnih traka u FTIR spektru uzoraka silikonskih elastomera

Table 1. Characteristic FTIR bands in spectrum of silicone elastomers

Talasna dužina, cm ⁻¹	Funkcionalna grupa
3000 - 2800 cm ⁻¹	CH ₃ i CH ₂ grupa
1450 cm ⁻¹	Asimetrično istezanje CH ₃
~1420 cm ⁻¹	CH ₂ savijanje
~1260 cm ⁻¹	Si-CH ₃
~1250 cm ⁻¹	(CH ₃) ₃ - Si
1130 - 1000 cm ⁻¹	Si-O-Si
1000 cm ⁻¹	Si-O
790 cm ⁻¹	Si-C i CH ₃ uvijanje

Merenja zatezne čvrstoće i prekidnog izduženja su urađena u skladu sa specifikacijama SRPS G. S2. 612 standarda. Ovo uključuje ispitivanje uzorka u obliku standardnih epruveta i pet uzoraka se meri za svaku datu tačku. Ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka pokazala su zavisnost mehaničkih svojstava od udela punila, sa povećanjem količine punila povećava se zatezna čvrstoća, tabela 2. Ova ponašanja mogu se objasniti na osnovu povećanja međumolekulske interakcije, efikasnijeg umrežavanja sa većim sadržajem punila.

Zatezna čvrstoća i istezanje pri kidanju su izračunati na osnovu sledećih jednačina:

$$\sigma_m = F_m / A_0$$

$$\varepsilon, \% = (\Delta l / l_0) \times 100\%$$

gde je: F_m - sila izmerena kod kidanja (kN); A_0 - površina poprečnog preseka (mm²); Δl - promena dužine (mm); l_0 - početna dužina uzorka pre istezanja (mm).

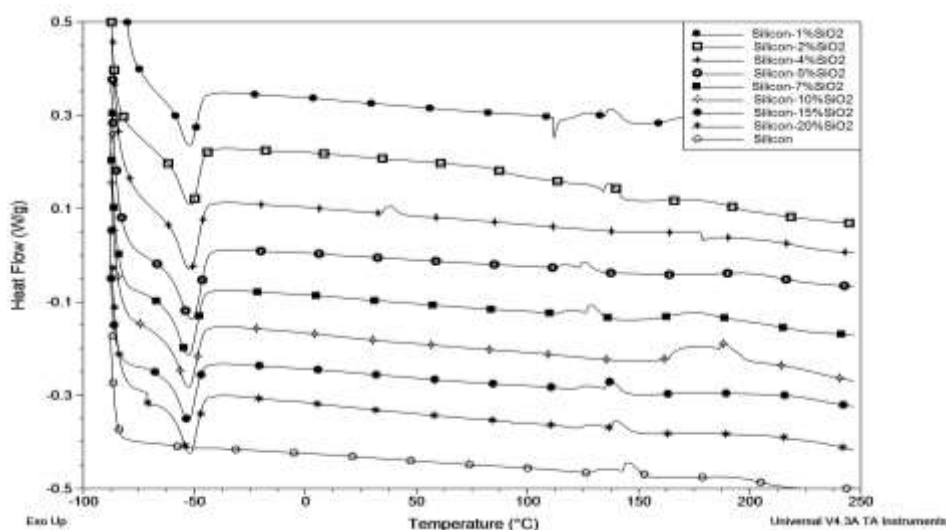
Tabela 2. Mehanička svojstva silikonskih elastomera i njihovih nanokompozita

Table 2. Mechanical properties of silicone elastomers and its composites

Naziv uzorka	Zatezna čvrstoća MPa	Prekidno izduženje (%)	Tvrdoća (Šor A)
Silicon	1.5	26	60
Silicon-1%SiO ₂	1.56	32	50
Silicon-2%SiO ₂	1.9	34	65
Silicon-4%SiO ₂	2	25	25
Silicon-5%SiO ₂	2.5	32	56
Silicon-7%SiO ₂	3.5	38	57
Silicon-10%SiO ₂	3.7	38	65
Silicon-15%SiO ₂	7	46	70
Silicon-20%SiO ₂	9	43	73

Iz tabele 2 jasno se može zaključiti da dodatak nano silicijum(IV)oksida dovodi do povećanja zatezne čvrstine uzoraka, pri čemu je povećanje značajnije sa većim udelima punila, uzorci sa 15 i 20 mas% punila. Prekidno izduženje takođe raste sa dodatkom punila, osim kod uzorka sa 4 mas% SiO_2 , tako da punila pored povećanja čvrstine povećavaju i elastičnost silikonskih materijala. Ovo je očekivano s obzirom na hemijski sastav punila i matrice, tako da je pokazano da su punila silicijum dioksida veoma dobra za podešavanje svojstava silikonskih elastomera.

Uticaj silicijum(IV)oksida na toplotna svojstva silikonskih materijala je prikazan na slici 5. DSC termogrami ukazuju da sa dodatkom punioca u polimernu matricu dolazi do separacije faza i pojave topljenja mekih segmenata na temperaturama oko -50°C . Ovo se može pripisati smanjenoj pokretljivosti polimernih lanaca, zbog prisustva punioca i međusobne interakcije, što potvrđuje pretpostavku o homogenoj disperziji punila u polimernu matricu i dobroj kompatibilnosti.



Slika 5. DSC termogrami silikonskog elastomera i njegovih kompozita

Figure 5. DSC thermograms of silicone elastomers and its composites

4. ZAKLJUČAK

Silikoni, odnosno, polisiloksani, su zasigurno jedna od najinteresantnijih klasa polimera. Silikoni se izdvajaju od svih ostalih polimera po nizu jedinstvenih osobina. Pokazuju izuzetno veliku dinamičnost i ravnotežnu fleksibilnost, što dovodi do izvanrednih površinskih osobina i najniže temperature staklastog prelaza od svih polimera. Sama činjenica da silikoni zadržavaju svoju fleksibilnost u velikom temperaturnom rasponu daje mu posebnu prednost, pogotovo kada su u pitanju niskotemperaturne primene. Takođe su izvanredno stabilni na visokim temperaturama, kao i prilikom oksidacije i redukcije. Ipak, zbog same činjenice da su silikoni toliko različiti i jedinstveni po svojim karakteristikama, proučavanje njihovih osobina i, još bitnije, molekularnih uzroka istih, još uvek nije okončano. U ovom radu je prikazan uticaj nanočestica na svojstva elastomernih materijala na osnovu različitih prekursora mreža. Ustanovljeno je da dodavanje silicijum(IV)oksid dovodi do povećanja tvrdoće i zatezne čvrstoće. Jasno se može

zaključiti da dodatak nano silicijum(IV)oksida dovodi do povećanja zatezne čvrstine uzoraka, pri čemu je povećanje značajnije sa većim udelima punila, uzorci sa 15 i 20 mas% punila. Prekidno izduženje takođe raste sa dodatkom punila, osim kod uzorka sa 4 mas% SiO_2 , tako da punila pored povećanja čvrstine povećavaju i elastičnost silikonskih materijala.

Poboljšanje mehaničkih svojstava je rezultat povećanja gustine umreženja za prekursor mreža (Vi-PDMS), i pokazano je da su punila silicijum dioksida veoma dobra za podešavanje svojstava silikonskih elastomera. FTIR spektroskopija je potvrdila pretpostavljenu strukturu polisiloksana i dobijenih silikonskih elastomernih nanokompozita. DSC termogrami ukazuju da sa dodatkom punioca u polimernu matricu dolazi do separacije faza i pojave topljenja mekih segmenata na temperaturama oko -50°C , što pokazuje da se ovi umreženi silikonski materijali mogu koristiti u različitim područjima.

Zahvalnica

Autori žele da iskažu zahvalnost Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije, Projekat br. III 45022 na finasijskoj pomoći u realizaciji ovog rada.

LITERATURA

- [1] M.J.Owen (1981) Why silicones behave funny, *CHEMTECH*, 11, 288.
- [2] C.Eaborn (1960) *Organosilicon Compounds*, Butterworths Scientific Publications, London.
- [3] A.J.Barry, H.N.Beck (1962) In *Inorganic Polymer*, edited by F. G. A. Stone and W. A. G. Graham. Academic Press, New York.
- [4] G.Koerner, M.Schulze, J.Weis (1991) *Silicones: chemistry and technology*, book, Vulkan-Verlag, Essen, Germany.
- [5] F.W.G.Fearon (1986) *High performance polymers*, edit. R. Seymour and G. Kirsbaum, Elsevier.
- [6] E.G.Rochow (1987) *Silicon and silicones*, Springer-Verlag.
- [7] An.Rumeau, Xa.Thomas (1998) *Silicone skin adhesive seminar*, Dow Corning Corp., Healthcare Industries, Internal presentation.
- [8] Dow Corning® *Wound Management Silicones and Beyond*, Dow Corning Corp., Healthcare Industries, Product Information Form No. 52-1042-01.
- [9] Dow Corning® *Solutions for Scar Care*, Dow Corning Corp., Healthcare Industries, Product Information Form No. 52-1049-01.
- [10] B.Marciniec, J.Gulinski, W.Urbaniak, Z.W. Kornetka (1992) *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, B.Marciniec (ed) Pergamon Press, Oxford, p. 754.
- [11] V.B.Pukhnarevich, E.Lukevics, L.I.Kopylova, M.G. Voronkov (1992) *Perspectives of Hydrosilylation*, Institute of Organic Synthesis, Riga, Latvia.
- [12] I.Ojima (1989) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, eds. S. Patai and Z. Rappaport, Wiley Interscience, New York, Chapter 25, vol. 2, p.1479-1526.
- [13] D.A.Armitage (1982) *Comprehensive Organometallic Chemistry*, eds. G. Wilkinson, F.G.A. Stone and E.W.Abel, Pergamon, Oxford, vol. 2, p. 117-120.
- [14] J.L.Speier (1979) *Advances in Organometallic Chemistry*, eds. F. G. A. Stone and R. West, Academic Press, New York, Vol. 17, p.407 - 447.
- [15] E.Lukevics, Z.V.Belyakova, M.G.Pomeransteva, M. G.Voronkov (1977) *Hydrosilylation. Recent achievements*, *J. Organomet. Chem. Libr.*, 5, 1-9.
- [16] C.Eaborn, R.W.Bott (1968) *The Bond to Carbon*, ed. A. G. MacDiarmid, Marcel Dekker, New York.
- [17] J.F.Harrodd, A.J.Chalk (1966) *Isomerization of Deuterio Olefins by Group VIII Metal Complexes*, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (15), 3491-3497.
- [18] J.F.Harrodd, A.J.Chalk (1964) *Double Bond Migration in n-Olefins, Catalyzed by Group VIII Metal Complexes*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 1776-1784.
- [19] A.J.Chalk, J.F.Harrodd (1965) *The Mechanism of the Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes*, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 16-27.
- [20] A.J.Chalk (1970) *The hydrosilylation of olefins catalyzed by some rhodium and cobalt complexes*, *J. Organomet. Chem.*, 21,207-215.
- [21] J.F.Harrodd, A.J.Chalk (1977) *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, (I. Wender and P. Pino, Eds.), vol. 2, Wiley-Interscience, New York, p.673.
- [22] W.Noll (1968) *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie, Weinheim.
- [23] Wacker (1988) *Silicone – Sand, der sich nützlich macht. 40jährige Wacker Jubiläumsschrift*.
- [24] V.H.Kuckertz, J.H.Makrom (1966) *Siloxane modified polypyromellitimides*, *Chemie*, 98, 101-110.
- [25] Y.Okumura, K.Ito (2001) *The polyrotaxane gel: a topological gel by figure-of-eight cross-links*, *Adv Mater.*, 13, 485-492.
- [26] N.Kanar (2006) *Silicone PSAs: Trends in the east and west*. In: *Proceedings of 29th Pressure Sensitive Tape Council Technical Seminar*, Las Vegas, Nevada.
- [27] A.Nakamura (2004) *Silicone-based pressure-sensitive adhesive and adhesive tape*, PCT Patents WO2004111151 A3; and Nakamura, A. 2006. WO2006003853 A3.
- [28] J.Y.Wen, G.L.Wilkes (1996) *Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol- Gel Approach*, *Chem. Mater.*, 8, 1667-1681.
- [29] R.C.Allen, G.L.Wilkes, I.Yilgor, D.Wu, J.E.McGrath (1986) *The Synthesis and Characterization of Poly(Dimethylsiloxane) Based Liquid Crystals*, *J. Makromol. Chem.*, 187, 2909-2917.
- [30] I.Yilgor, J.S.Riffle, G.L.Wilkes, J.E.McGrath (1982) *Siloxane-Urea Segmented Copolymers: I. Synthesis and Characterization of Model Polymers from MDI and α,ω -Bis(Aminopropyl) Polydimethylsiloxane*, *Polymer Bulletin*, 8, 535 - 543.
- [31] A.Underhill, A.Charlton, S.Wilkes, I.Butler, A.Kobayashi, H.Kobayashi (1995) *Developments in the chemistry of sulphur-donor ligands*, *Synthetic Metals*, 70, 1101-1110.
- [32] J.W.Wescott, T.H.Yoon, D.Rodrigues, L.A.Kiefer, G.L.Wilkes, J.E. McGrath (1994) *Synthesis and Characterization of Triphenylphosphine oxide-containing Poly(arylimine)-poly(dimethylsiloxane) Randomly Segmented Copolymers*, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, A 31(8), 1071-1085.
- [33] J.L. Noell, G.L.Wilkes, D.K.Mohanty, J.E.McGrath (1990) *The preparation and characterization of new polyether ketone-tetraethylorthosilicate hybrid glasses by the sol-gel method*, *Journal of Applied Polymer Science*, 40(7-8), 1177-1194.
- [34] R.Shenar, T.B. Norsten, V.M. Rottelo, (2009) *Polymer mediated nanoparticle assembly*; *Advanced Materials*, 17, 657-669.

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF NANOFILLER ON THE PROPERTIES OF BIOCOMPATIBLE SILICONE BASED ON DIFFERENT NETWORK PRECURSORS

The choice of starting network precursors for elastomeric material preparation is highly important in order to obtain materials for specific application. During the cross linking of macromolecules, with the choice of type and quantity of the components, it is possible to fine tuning material flexibility, mechanical and chemical characteristics. Silicones, more precisely polysiloxanes, are for sure one of most interested class of elastomeric materials. For decades silicones are under huge interest of academical and industrial researches so the fields of their potentially usages are broad (electronics, personal care products, structural engineering and textiles, medicine, sports equipment...). Silicones, because of their extraordinary properties are predestined for biomedical purposes because they are bioinert, transparent and they have excellent oxygen permeability. Great biocompatibility is partly because of its low chemical reactivity, low surface energy and hydrophobicity of polydimethylsiloxane. The purpose of this work was to determine branched structures and characteristics of nanocomposite organofunctional siloxanes. For synthesis were used vinyl-functionalized siloxanes and also polysiloxanes with adding of nanofillers. Cross linking of materials based on polydimethylsiloxanes and this compound was performed on 80°C in vacuum. The chemical structure of the obtained materials was confirmed on the basis of the FTIR analysis, which confirmed the assumed mechanism of crosslinking of used silicone precursors. The influence of nanofillers on the mechanical and thermal properties of the obtained silicon is studied in detail, wherein was present a clear trend of improvement of mechanical properties of the silicone with the addition of nanofillers. Influence of nanofillers on the thermal properties of the silicone is confirmed based on DSC results. From this group of linear organic functional siloxanes, difunctional α and ω – siloxanes are more in focus of science and economy in recent times, as they are reactive agents for synthesis of organic polymers. Three cooperative influences are their inner flexibility, characteristic of lateral packing of individual macromolecules and presence of intermolecular attraction represent sensitive system of factors which have to be observed in order to acquire defined properties.

Keywords: nanocomposites, elastomers, silicones, silica.

Scientific paper

Paper received: 30. 07. 2017.

Paper corrected: 20. 09. 2017.

Paper accepted: 06. 10. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal