

UNIVERZITET U BEOGRADU  
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Maja D. Milošević

**EFIKASNOST RAZLIČITIH TIPOVA  
GLINA SRBIJE ZA ADSORPCIJU  
METILEN PLAVOG**

doktorska disertacija

Beograd, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Maja D. Milošević

**EFFICIENCY OF DIFFERENT TYPES  
OF CLAYS FROM SERBIA FOR  
ADSORPTION OF METHYLENE  
BLUE**

Doctoral Dissertation

Beograd, 2016

Mentor:

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

Komisija za ocenu i odbranu teze:

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

dr Aleksandra Rosić, vanredni profesor, Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet; uža naučna oblast: Kristalografija

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

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

# Efikasnost različitih tipova glina Srbije za adsorpciju metilen plavog

## Sažetak

Adsorpciona efikasnost različitih uzoraka glina sa lokaliteta Srbije određena je njihovim tretiranjem različitim koncentracijama rastvora metilen plavog (MP). Detaljna mineraloška karakterizacija ispitivanih glina i rezultati njihove interakcije sa rastvorima MP dobijeni su primenom optičkih, rendgenskih, hemijskih, DTA i spektroskopskih metoda.

Na osnovu formiranja MP agregata u izmenljivim pozicijama i površini čestica gline, razlikuju se dva tipa glinovitih minerala: visoko naelektrisani (smektiti) i nisko naelektrisani (kaoliniti). Dimeri se stvaraju na naelektrisanim površinama, a granica njihovog razvoja omogućuje determinaciju mineralne vrste. Molekuli MP stoje pod uglom od  $21.5^\circ$  kada se posmatra b-osa ili  $68.5^\circ$  kada se posmatra c-osa u odnosu na površinu čestica (001) montmorionita. Smanjenje u naelektrisanju ogleda se u smanjivanju maksimalne nagnutosti ka paralelnoj orijentaciji

Primenom metode difuzne refleksije dobijeni su spektri molekula MP isključivo vezanih za čestice gline bez doprinosa onih iz vodenog rastvora kao kod suspenzija, dok je determinacija mineralne vrste omogućena i osmatranjem promene boje kod uzoraka tretiranih MP rastvorima. Boja uzoraka se menja iz zasićene plave u zelenu (smektit) ili ostaje plava, praćena promenom u zasićenju (kaolinit).

Podešavanjem veličine zrna, zeta potencijala i pH pri pravljenju suspenzija, različiti tipovi glina pokazali su se efikasnim pri adsorpciji veće količine MP molekula (smektiti) iz rastvora ili pri flokulaciji (kaoliniti) i bistrenju rastvora sa niskim koncentracijama MP u rastvoru. Visoka adsorptivna ili flokulaciona sposobnost različitih tipova glina Srbije otvara mogućnost njihovog korišćenja kao potencijalne prirodne sirovine za otklanjanje organskih zagađivača

**Ključne reči:** minerali glina, metilen plavo, kristali metilen plavog, difuzna refleksija, adsorpcija, flokulacija, naelektrisanje slojeva

**Naučna oblast:** Geo-nake

**Uža naučna oblast:** Fundamentalna i primenjena Mineralogija

**UDC broj:**

549:553.612(043.3)

549.6:542(043.3)

# Efficiency of different types of clays from Serbia for adsorption of methylene blue

## Abstract

Efficiency of different types of clays from Serbia for adsorption of methylene blue was determined by their interaction with different concentrations of methylene blue (MB). Mineralogical characterisation of investigated clays and their interactions with MB solutions were determined using optical, XRD, chemical, DTA and spectrophotometric methods.

The type of the MB aggregation on the clay particles enabled distinguishing of two types of clay minerals: high (smectite) and low charged (kaolinite). Dimeric structures are forming on the charged surfaces and the limits of their formation allow us to determine type of the clay mineral. MB molecule on the clay particle (001) of montmorillonite must be tilted at the calculated angle of  $21.5^\circ$  observing the MB b-axes or  $68.5^\circ$  or observing the MB c-axes. Maximum angle of tilting goes to a parallel orientation as a reflection of lower layer charge.

Diffuse reflectance data give information about MB molecules adsorbed on the surface of the clay particles without influence from the unadsorbed molecules as in the case of suspension. Determination of the layer change is possible by observing the color changes after MB saturation. Color is changing from saturated blue to green (smectite) or it remains blue, followed by changes in saturation (kaolinite).

By adjusting grain size, zeta potential and pH of the suspension it is evident that different types of clays are efficient in adsorption of larger quantities of MB molecules (smectite) from the solution or/and in flocculation (kaolinite) of lower concentrated MB solutions. High adsorption or flocculation ability of different types of raw clays from Serbia make them potentially useful for removal of organic pollutions from the environment

**Keywords:** clay minerals, methylene blue, crystals of methylene blue, diffuse reflectance spectroscopy, adsorption, flocculation, layer charge

**Scientific field:** Geosciences

**Field of academic expertise:** Fundamental and applied Mineralogy

**UDC number:**

549:553.612(043.3)

549.6:542(043.3)

## **Zahvalnost**

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Mihovilu Logaru, koji me je vodio kroz izradu ovog doktorata od početnih ideja do finalnih interpretacija sa svojim entuzijazmom, strpljivošću, brojnim idejama, savetima i sugestijama. Zahvalna sam i zbog toga što je i formalno omogućio da se bavim ovim istraživanjem, uključivši me na svoj projekat od početka doktorskih studija.

Na kolegijalnosti i potporama tokom izrade ovog rada, zahvaljujem se dr Suzani Erić za brojne korisne savete i sugestije u različitim verzijama i fazama ovog rada; dr Aleksandri Rosić i kolegama sa katedre za Mineralogiju i kristalografiju na savetima i pomoći pri eksperimentalnom radu.

Hvala mojoj porodici što me je podržavala i verovala u mene sve ove godine!



## Sadržaj

<b>1. Opšti deo</b> .....	1
1.1. Uvodna razmatranja .....	1
1.2. Pregled opštih pojmova .....	2
1.2.1. Minerali glina.....	3
1.2.1.1. Filosilikati.....	3
1.2.1.1.1. Grupa 1:1 slojevitih minerala.....	5
1.2.1.1.1.1. Dioktaedarski 1:1 minerali: kaolinitska grupa.....	5
1.2.1.1.1.2. Kaolinit.....	5
1.2.1.1.2. Grupa 2:1 slojevitih minerala.....	6
1.2.1.1.2.1. Ilit.....	7
1.2.1.1.2.2. Smektiti.....	7
1.2.2. Adsorpcija .....	9
1.2.2 Naelektrisanje na slojevima.....	9
1.2.4. Kapacitet katjonske izmene .....	10
1.2.5. Elektrokinetički potencijal - $\zeta$ potencijal.....	11
1.2.6. Flokulacija.....	12
1.2.7. Metilen plavo .....	13
1.2.7.1. Rastvor i kristalno stanje metilen plavog .....	15
1.2.7.2. Metahromatoza - agregacija metilen plavog na površini glina.....	17
1.2.7.3. Orijehtacija metilen plavog na površini glina .....	20
<b>2. Eksperimentalni deo</b> .....	22
2.1. Uzorci i primenjene metode ispitivanja .....	22
2.1.1. Uzorci.....	22

2.1.1.1. Metilen plavo.....	26
2.1.2. Metode .....	27
2.1.2.1. Određivanje granulometrijskog sastava.....	27
2.2.2.1.1. Određivanje veličine zrna metodom tamnog polja.....	27
2.1.2.2. Ispitivanje uzoraka metodom infracrvene spektroskopije (IC). .....	28
2.1.2.3. Ispitivanje uzoraka metodom rendgenske difraktometrijske analize. .....	28
2.1.2.4. Ispitivanje uzoraka metodom diferencijalne termičke analize (DTA). .....	28
2.1.2.5. Kvantitativno određivanje sadržaja vode i vlage. ....	29
2.1.2.6. Kvantitativno određivanje sadržaja CO <sub>2</sub> i CaCO <sub>3</sub> .....	29
2.1.2.7. Ispitivanje hemijskog sastava uzoraka.....	29
2.1.2.8. Kristalizacija metilen plavog na staklenoj pločici. ....	29
2.1.2.9. Određivanje debljine kristala metilen plavog.....	30
2.1.2.10. Spektrofotometrijska ispitivanja. ....	30
2.1.2.10.1. Apsorpcioni spektri kristala metilen plavog.....	30
2.1.2.10.2. Apsorpcioni spektri suspenzija glina sa metilen plavim.....	30
2.1.2.10.3. Spektri difuzne refleksije uzoraka glina sa adsorbovanim MP....	31
2.1.2.10.4. Određivanje boje uzoraka sa metilen plavim primenom komercijalnih metoda .....	32
2.1.2.11. Određivanje kapaciteta katjonske izmene (KKI).....	32
2.1.2.11.1. Amon acetatna metoda. ....	32

2.1.2.11.2. Titracija metilen plavim.....	33
2.1.2.12. Određivanje zeta potencijala.....	33
2.1.2.13. Određivanje brzine taloženja i flokulacije.....	35
<b>3. Rezultati.....</b>	<b>36</b>
3.1. Određivanje granulometrijskog sastava pipet metodom.....	36
3.2. Određivanje srednje veličine zrna metodom tamnog polja.....	37
3.3. Ispitivanje uzoraka metodom infracrvene spektroskopije (IC).....	37
3.4. Ispitivanje uzoraka metodom rendgenske difraktometrijske analize.....	40
3.5. Ispitivanje uzoraka metodom diferencijalne termičke analize (DTA).....	42
3.6. Kvantitativno određivanje sadržaja vode i vlage.....	44
3.7. Kvantitativno određivanje sadržaja CO <sub>2</sub> i CaCO <sub>3</sub> .....	44
3.8. Analiza hemijskog sastava uzoraka.....	44
3.9. Metilen plavo.....	46
3.9.1. Optičke osobine MP kristala.....	46
3.9.2. Debljina MP kristala.....	47
3.9.3. Rendgenska difraktometrijska analiza MP kristala.....	48
3.9.4. Polarizovani apsorpcioni spektri MP kristala.....	49
3.9.5. Boja MP kristala.....	51
3.9.6. Apsorpcioni koeficijent MP kristala.....	51
3.9.7. Apsorpcioni spektri suspenzija MP/glina.....	52
3.9.7.1. Apsorpcioni spektri suspenzija MP/glina nakon 1 minuta.....	52
3.9.7.2. Apsorpcioni spektri suspenzija MP/glina nakon 20 sati.....	53
3.9.7.3. Apsorpcioni spektri suspenzija MP/glina nakon 40 sati.....	54
3.9.8. Spektri difuzne refleksije - vidljivi deo spektra (DR-VIS).....	54
3.9.9. Spektri difuzne refleksije - bliski infracrveni deo spektra (DR-NIR).....	62

3.9.10. Spektrofotometrijsko ispitivanje boje uzoraka.....	65
3.9.10.1. Određivanje boje primenom komercijalnih metoda.....	68
3.9.11. Određivanje kapaciteta katjonske izmene (KKI).....	69
3.9.12. Određivanje zeta potencijala.....	72
3.9.13. Određivanje brzine taloženja i flokulacije.....	74
<b>4. Diskusija.....</b>	<b>78</b>
<b>5. Zaključak.....</b>	<b>109</b>
<b>6. Literatura.....</b>	<b>113</b>

## 1. Opšti deo

### 1.1. Uvodna razmatranja

Bojiteljii, naročito boje, pigmenti, mastila i farbe predstavljaju jedinjenja koja menjaju boju drugih jedinjenja (The American Heritage Roget's Thesaurus. S.v. "colorant"). Koristili su se u slikarstvu od samog početka čovečanstva, a oni koji su bili u upotrebi pre sredine devetnaestog veka proizvodili su se od prirodnih materijala. Od početka sintetičke proizvodnje pojavila se čitava paleta bojitelja (metilen plavo, malahit zeleno, žuti pigment i drugi) dobijenih raznim kombinacijama obojenih organskih baza sa bezbojnim kiselinama (Zhaohui *et al.*, 2011). Neke industrijske grane, kao što su: tekstilna, kozmetička, prehrambena, industrije kože i gume, industrija za preradu mineralnih resursa, svakodnevno koriste različite vrste bojitelja (Bellir *et al.*, 2010). Sama procedura pri bojenju, tačnije pri upotrebi bojitelja, predstavlja ekološki problem iz nekoliko razloga: a) bojenje predstavlja proces pri kome se koriste velike količine vode; b) koriste se dodatne soli radi poboljšanja obojenja; c) mnogi bojitelji sadrže teške metale (hrom i bakar) ili kao samu komponentu boje ili kao nečistoće (Al-Ghouti *et al.*, 2003). Pošto su bojitelji visoko rastvorljivi u vodi oni lako prolaze kroz filter membrane bez dalje razgradnje i tim putem se izbacuju u životnu okolinu. Ovakvo ispuštanje otpadnih voda u rečne tokove je lako uočljivo zbog svoje boje. Sam proces ne utiče samo na estetski izgled rečnih tokova već i njihova toksičnost deluje na biljni i životinjski ekosistem. Smanjujući prozračnost vode, boje menjaju sposobnost prodiranja sunčeve svetlosti, samim tim utiču na fotosintezu i njene procese, a takođe mogu biti kancerogene (Almeida *et al.*, 2009).

Supstanca metilen plavo ima široku upotrebu kao bojitelj. Koristi se u industriji papira, tekstilnoj industriji za bojenje vune ili pamuka, kao privremeni bojitelj u farbama za kosu, u medicini i akvaristici. Iako ne predstavlja ozbiljniji hazardni materijal on može u većim količinama proizvesti neželjena dejstva po

ljudski organizam (privremeno slepilo, mučnine, srčane smetnje, cijanozu, nekrozu tkiva)(Zendehdel *et al.*, 2010). Pošto se tečnosti, nastale i korišćene u industrijskim procesima, putem otpadnih voda izbacuju u životnu sredinu, i prisustvo metilen plavog u njima predstavlja ekološki problem.

Minerali glina su jedana od glavnih sastavnih komponenti zemljišta i sedimenata. Kada se pri industrijskih procesima zagađivači nađu u kontaktu sa zemljištem, glinovite čestice kroz minerale glina reaguju sa njima i samim tim predstavljaju pogodan material za njihovo otklanjanje. Glavni procesi koji određuju da li je neka glina (ili mineral glina) pogodan za upotrebu u ovim procesima su adsorpcija i katjonska izmena. Katjonska izmena predstavlja važnu sposobnost glina ili zemljišta da u zavisnosti od svog naelektrisanja u pojedine prisutne minerale adsorbuju određene katjone i da ih zadrže u svojoj strukturi. Ova osobina je značajna kako za komercijalnu upotrebu tako i pri samoj identifikaciji različitih minerala glina upotrebom metode bojenja (Grim, 1968; Theng, 1971; Schoonheydt, 1981). Razne studije (McKay, 1982; McKay *et al.*, 1980) bavile su se upotrebom materijala sa visokim adsorpcionim sposobnostima i kapacitetom kajonske izmene koji su bili komplikovani i skupoceni za upotrebu. U današnje vreme ide se ka primeni lako dostupnih i pristupačnih materijala (Pollard *et al.*, 1992) pa je samim tim ovo istraživanje okrenuto ka prirodnim adsorbentima kao što su gline. Zbog njihove dostupnosti, gline predstavljaju jednu od ekonomičnijih alternativa za uklanjanje štetnih bojitelja iz zagađenih voda (Raymahashay, 1987). Cilj ovog rada jeste prikaz adsorptivnih sposobnosti različitih tipova glinovitih minerala i glina iz različitih lokaliteta u Srbiji kao i moguću upotrebu metilen plavog pri odredbi mineralnog sastava glinovitih materijala.

## **1.2. Pregled opštih pojmova**

U delu koji se odnosi na opšte pojmove prikazan je osvrt na dostupne literaturne podatke o pojmovima koji se smatraju važnijim u daljem prikazu teze.

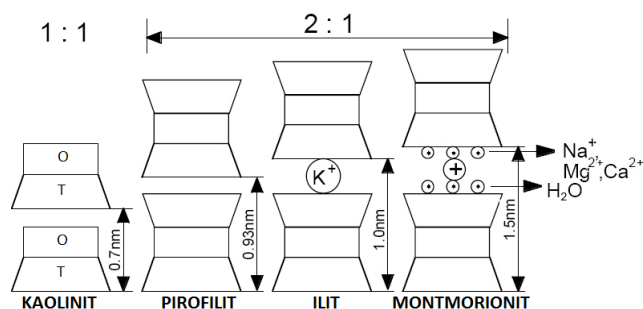
### 1.2.1. Minerali glina

Minerali glina nalaze se među najzastupljenijim mineralima sedimentnih stena koje izgrađuju Zemljinu koru. Mogu nastati različitim procesima kao što su alteracije stena, transformacije drugih primarnih minerala, diagenetskim ili hidrotermalnim procesima i tako dalje. Prema „Clay Mineral Society“ (CMS) termin -glina- predstavlja „prirodni materijal sastavljen od fino-zrnih minerala, koji su uglavnom plastični u dodiru sa odgovarajućom količinom vode i postaju čvrsti prilikom sušenja ili zagrevanja“. Glina ne predstavlja jedan mineral već grupu minerala, uglavnom iz grupe filosilikata, koja takođe može sadržati određene količine drugih minerala kao što su kvarc, feldspati, karbonati, oksidi, hidroksidi gvožđa i drugi (Guggenheim and Martin, 1995).

#### 1.2.1.1. Filosilikati

Filosilikati predstavljaju grupu minerala izgrađenu od tetraedarskih (T) i oktaedarskih (O) slojeva. Svaki tetraedar sastoji se od katjona, koordinisanog sa četiri kiseonikova atoma i povezanog sa susednim tetraedrima preko tri zajednička bazalna kiseonikova atoma formirajući dvodimenzionalne "heksagonalne" slojeve duž a i b kristalografskih osa. Oktaedar ima šest rogljeva od kojih se četiri nalaze na bazi a dva na suprotnim vrhovima piramida i predstavljen je kao dve piramide sastavljene jedna za drugu u bazi. Pozitivan jon (npr.  $Mg^{2+}$  ili  $Al^{3+}$ ) se smešta u centar oktaedra dok su na rogljevima kiseonici ili hidroksilne grupe. Hidroksilne grupe ponekad mogu biti zamenjene sa  $F^-$ . Najčešći katjon u tetraedarskom sloju je  $Si^{4+}$  koji može biti delimično zamenjen sa  $Al^{3+}$  ili  $Fe^{3+}$  dok oktaedarski katjoni, pored  $Al^{3+}$  i  $Mg^{2+}$ , mogu biti  $Fe^{3+}$  i  $Fe^{2+}$  a ređe i neki drugi:  $Li^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $CO^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  i  $Ti^{4+}$ . Najmanja strukturna jedinica filosilikata sadrži tri oktaedra. Ako su sva tri oktaedra popunjena dvovalentnim katjonima onda je takav sloj tri-oktaedarski. U slučaju da su dva oktaedra popunjena sa trovalentnim katjonima a treći je vakancija radi se o di-oktaedarskim slojevima. Filosilikati se strukturno mogu podeliti na one sa 1:1, 2:1 i mešovitom slojevitom strukturom. Struktura 1:1 se sastoji iz ponavljanja jednog tetraedarskog i jednog oktaedarskog lista dok se

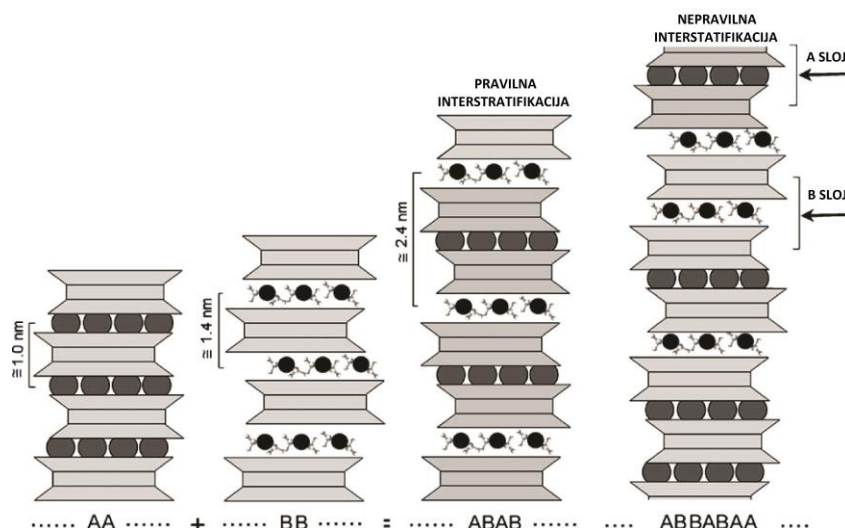
kod 2:1 strukture jedan oktaedarski sloj nalazi između dva tetraedarska sloja (slika 1) (Brigatti *et al.*, 2006).



Slika 1. Strukturni prikaz za 1:1 i 2:1 slojevitu strukturu, O i T obeležja se odnose na oktaedarski i tetraedarski sloj (<http://ramaseshan.com/Images/phillosilicates.jpg>)

Mešoviti ili interstratifikovani strukturni tipovi mogu se sastojati iz dve ili više različitih strukturnih komponenti, ali su one sa više komponenti ređe u prirodi. Interstratifikovani minerali glina mogu posedovati uređenu (pravilnu) strukturu ako se različiti slojevi smenjuju periodično duž c ose (Slaganje slojeva A tipa i B tipa može biti: ABABAB, AABAABAA, AAABAAABAAA i td.). Neuređena (nepravilna) struktura se javlja kada su slojevi duž kristalografske c ose nasumično raspoređeni (slaganje slojeva A tipa i B tipa može biti npr.: ABBABAA, AAABABBAAA i td.). Generički A i B slojevi predstavljaju slojeve sa različitim ponavljanjem duž c ose gde se kod A tipa u intersticijalnom prostoru nalaze katjoni dok su kod tipa B nalaze jedinjenja ili molekuli. Slika 2, prikazuje grafički primer interstratifikacije između 2:1 anhidrovanih slojeva sa periodičnošću od 1 nm i 2:1 hidratizanih slojeva sa periodičnošću od 1.4 nm kao i njihovu kombinaciju pri pravilnoj i nepravilnoj interstratifikaciji.





Slika 2. Pravilna i nepravilna interstratifikacija filosilikata. A i B predstavljaju slojeve sa različitim ponavljanjem duž c ose (Brigatti *et al.*, 2006)

### 1.2.1.1.1. Grupa 1:1 slojevitih minerala

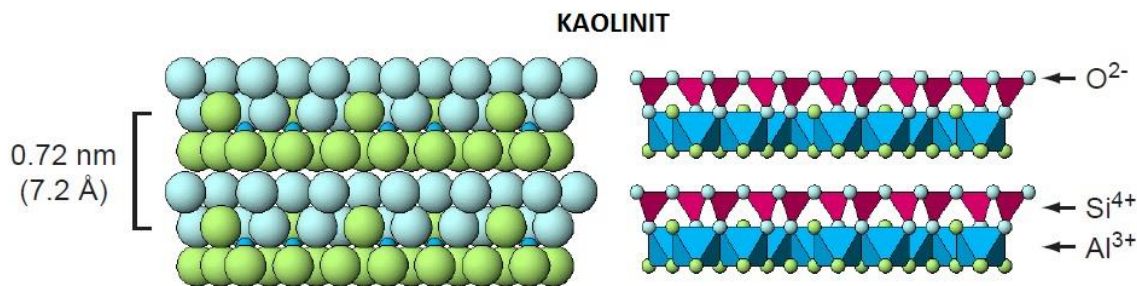
U Grupu 1:1 slojevitih silikata spadaju: dioktaedarski minerali (kaolinitaska grupa) i trioktaedarski minerali (serpentinska grupa: hrizotil, lizardit i antigorit).

#### 1.2.1.1.1.1. Dioktaedarski 1:1 minerali: kaolinitaska grupa

Glinoviti minerali u kaolinitaskoj grupi sastoje se od dioktaedarske 1:1 slojevite strukture sa generalnim hemijskim sastavom  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , u koje spadaju: kaolinit dicit, nakrit i halozit. Struktura minerala kaolinitiske grupe karakterizovana je uglavnom sa  $\text{Al}^{3+}$  u oktaedarskoj poziciji mada se mogu javiti i izomorfne zamene u vidu  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{V}^{3+}$  (Brigatti *et al.*, 2006).

#### 1.2.1.1.1.2. Kaolinit

Kaolinit je slojeviti silikat sa međuslojem od oktaedarski koordinisanog aluminijuma povezanog sa tetraedarski koordinisanim silicijumom (slika 3) približnog hemijskog sastava:  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}$ . Kiseonikovi atomi vezani za aluminijum javljaju se u vidu OH grupe. Rastojanje između ovih slojeva je malo, tako da tu ne mogu ući neki dodatni joni ili molekuli vode pa zbog toga ovaj mineral ne bubri.



Slika 3. Struktura kaolinita (Schulze, 2000)

Kaolinit je izgrađen iz finih, sitnih pseudoheksagonalnih fleksibilnih kristala čija veličina iznosi 0,2 – 12 μm. Nastaje transformacijom alumosilikata pod uticajem hladnih ili toplih rastvora i kristališe triklinično. Gustina kaolinita je 2,1 - 2,6 g/cm<sup>3</sup>. Kapacitet katjonske izmene zavisi od veličine čestica i iznosi 2 – 10 meq/100g (Grim, 1968). Prilikom zagrevanja na oko 400 °C gubi vodu, a potpuna dehidratacija nastaje na oko 525 °C u zavisnosti od veličine čestica i kristaliniteta. Sastav kaolinita blizak je formuli, jer su zamene neznatne. Od četiri politipa, gde su još dikit, nakrit i halojzit, kaolinit je najrasprostranjeniji. Politipovi se međusobno razlikuju načinom superpozicije osnovnog kaolinituskog sloja. Dikit sadrži dva kaolinitiska sloja, a nakrit šest. Halojzit ima kaolinitsku strukturu sa znatnim stepenom neuređenosti i sadrži međuslojnu vodu ( $\text{Al}_4\text{Si}_4(\text{OH})_8\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) koja povećava debljinu sloja pa se uglavnom formiraju kristali oblika cevčica. Rendgenski difraktogram kaolinita karakteriše se intenzivnim baznim refleksijama (001) na 7,18 Å i (002) na 3,58 Å kombinovanim sa drugim refleksijama slabijeg intenziteta. Zasićenje etilen-glikolom dovodi do povećanja intenziteta pikova dok zasićenje glicerinom dovodi do smanjenja intenziteta glavnih pikova. Zagrevanjem na 550<sup>0</sup> C dolazi do rušenja strukture što se ogleda u nestanku refleksija.

#### 1.2.1.1.2. Grupa 2:1 slojevitih minerala

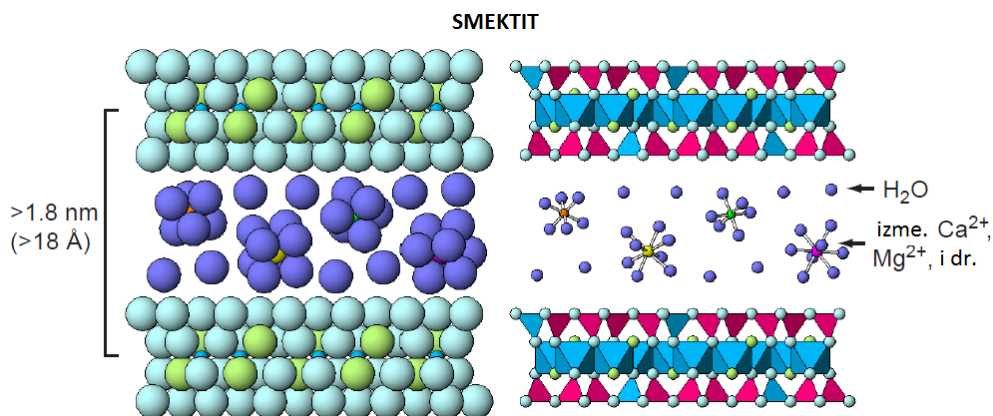
Filosilikati izgrađeni od 2:1 slojeva sastoje se iz oktaedarskog sloja između dva tetraedarska sloja. Kod pirofilita ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , dioktaedarski) i talka ( $\text{Mg}_6(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{O}_{20}$ , trioktaedarski) slojevi su neutralnog naelektrisanja, dok su kod drugih 2:1 filosilikata kao što su smektiti, vermikuliti, liskuni i hloriti slojevi uglavnom negativno naelektrisani.

#### **1.2.1.1.2.1. Ilit**

Termin "ilit" se koristi za minerale sa 2:1 slojevitom strukturom bez bubrećeg sloja i različitim hemijskim sastavom. Iiliti imaju najveću izomorfnu substituciju i mogu da reaguju kako sa neorganskim tako i sa organskim katjonima. Opšta formula može se napisati kao:  $((K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2(H_2O)])$ . Njihova struktura je izgrađena od ponavljanja T-O-T slojeva gde je međuslojni prostor ispunjen slabo hidratiziranim kalijumovim katjonima zbog čega oni nemaju mogućnost bubrenja. Javljaju se u vidu veoma malih (0,1 – 2 μm) pahuljastih čestica sa nejasnim granicama koje se grupišu u nepravilne agregate (Srodon and Eberl, 1984). Iilit se javlja kao alteracioni proizvod muskovita u hidrotermalnim uslovima i može biti sadržan u sericitu. Kapacitet katjonske izmene iznosi 10-40 meq/100g što ga smesta između smektita i kaolinita, a sposobnost izmene jona smanjuje se sa zagrevanjem (Grim, 1968). Dehidratacija nastaje na temperaturama od 100 do 800 °C u postepenim koracima. Do razaranja strukture dolazi između 850 i 1000 °C. Difraktogrami ilita pokazuju nekoliko širokih refleksija sa glavnom refleksijom na 10 Å (001) a na prisustvo mešovito sloja može da ukaže njegova asimetričnost. Zasićenje i zagrevanje ne utiču na (002) i (003) refleksije koje se nalaze na 5 Å i 3.3 Å, respektivno. Po zasićenju, refleksija na 10 Å, smanjuje se u intenzitetu i malo pomera ka nešto većim vrednostima, dok posle žarenja (550 °C) intenzitet ovog pika ponovo raste i postaje asimetričan.

#### **1.2.1.1.2.2. Smektiti**

Smektiti predstavljaju grupu čija je struktura slična strukturi talka, ali sa većim stepenom izomorfne substitucije. Katjoni koji menjaju Al u dioktaedarskom sloju su uglavnom Mg, Fe i Zn pa su zbog toga veze u ovim slojevima veoma slabe (Van de Valsve veze). U ovu grupu spadaju montmorionit, beidelit, nontronit, hektorit i saponit. Osnovna struktura se sastoji iz dva tetraedarska sloja sa centralnim aluminijumom u oktaedarskom sloju (slika 4).



Slika 4. Struktura smektita (Schulze, 2000)

Slojevi se pružaju u pravcu a i b osa, ali su veze između njih slabe pa stoga minerali iz ove grupe poseduju savršenu cepljivost, dopuštajući vodi i drugim molekulima da se plasiraju između slojeva izazivajući bubrenje u pravcu c ose. . Formulu  $\text{Na}_{0,66}\text{Si}_8(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  treba tumačiti da u oktaedarskoj poziciji 0,66 od 4  $\text{Al}^{3+}$  biva zamenjeno sa  $\text{Mg}^{2+}$ , a manjak pozitivnog naelektrisanja izbalansiran je prisustvom  $\text{Na}^+$  u međuslojnom prostoru.  $\text{Si}^{4+}$  u tetraedarskoj poziciji ostaje nepromenjen. Takav smektit se naziva montmorionit. Ako dođe do substitucije  $\text{Al}^{3+}$  u tetraedarskom sloju mineral se zove beidelit, a nontronit nastaje ako dođe do substitucije  $\text{Al}^{3+}$  u tetraedarskom sloju i  $\text{Fe}^{3+}$  sa  $\text{Al}^{3+}$  u oktaedarskom sloju.

Montmorionit je najvažniji predstavnik smektita i izgrađen iz paketa koje sačinjavaju dva sloja tetraedara  $\text{SiO}_4$  povezana preko Al na takav način da je svaki atom Al okružen sa dva slobodna O iz svakog sloja i sa dve grupe OH. Između ovih paketa nalaze se katjoni i molekuli vode ina taj način oni mogu da se međusobno približavaju i udaljavaju zavisno od broja i veličine katjona. Montmorionit kristališe monoklično. Čestice nemaju određenu formu, često se navodi da lice na pocepane krpe, veličine od oko  $1 \mu\text{m}$ . Svrstava se u grupu minerala sa visokim kapacitetom katjonske izmene (80 - 150 meq/100g). Na rendgenskom difraktogramu najintenzivnija refleksija (001) nalazi se u području između 12 i 15  $\text{\AA}$ , a njega slede dva na 4.5  $\text{\AA}$  i 2.5  $\text{\AA}$ . Zasićenje etilen glikolom dovodi do porasta intenziteta i pomeranja (001) refleksije ka 17  $\text{\AA}$  (oko 17.8  $\text{\AA}$  sa glicerolom).

Zagrevanjem do 400 °C intenzitet (001) refleksije će se spustiti na 10 Å (tačan iznos smanjenja tj. kolapsa pika je često u vezi sa izmenljivim jonima koji se nalaze u samom smektitu). Dioktaedarski smektiti imaju (060) refleksije na 1.50-1.52 Å dok je ta refleksija kod trioktaedarskih na 1.53-1.54 Å (Brown, 1961).

### **1.2.2. Adsorpcija**

Fenomen adsorpcije je poznat još od 17tog veka kada je otkriveno da porozni materijali mogu da adsorbuju gasove, a sa vremenom ovaj fenomen je zapažen i kod rastvora. U bilo kom adsorpcionom procesu materijal koji se adsorbuje (npr. polutant (zagađivač)) se efektivno uklanja iz jedne faze (npr. otpadne vode) i prebacuje na drugu fazu (npr. površinu gline). Ovo ukazuje da adsorpcija predstavlja proces fizičkog razdvajanja gde se ne menja hemijski sastav adsorbovanog materijala. Za razliku od adsorpcije kod koje se adsorbirana materija raspoređuje po čitavoj masi adsorbensa kod adsorpcije dolazi do koncentrisanja materije po graničnim površinama adsorbenta (Đaković i Dokić, 2003). Posto se adsorpcija odigrava na površini, sposobnost adsorpcije se može izraziti preko specifične površine, odnosno po jednom gramu adsorbenta. Kako adsorpcione sile nastaju na uglovima i ivicama materije u dispergovanom stanju adsorpciona moć adsorbenta zavisiće od stepenja njegove disperznosti i od prisustva neravnih površina (pora). Dobri adsorbenti se odlikuju velikom specifičnom površinom (od oko 100 m<sup>2</sup>/g), velikim porozitetom i nerastvorljivošću (Đaković i Dokić, 2003).

### **1.2.3. Naelektrisanje na slojevima**

Naelektrisanje slojeva je fundamentalna osobina filosilikata koja predstavlja osnovu za njihovu klasifikaciju i ono utiče na reakcije katjonskih izmena, specifičnu površinu i na stepen hidratacije. Poznate su nam strukture kod kojih je naelektrisanje izbalansirano, a takođe i one kod kojih ono nije izbalansirano unutar kristalne strukture. Višak naelektrisanja se može javiti iz tetraedarskog ili iz oktaedarskog sloja, ali takođe može biti i delimično iz oba sloja (Logar, 1996). Ovakve razlike postoje zbog fizičko-hemijskih osobina sloja na koje se odnose i na

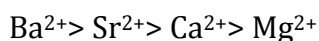
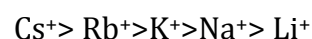
osnovu njih zapažamo dve vrste naelektrisanja: permanentno i promenljivo naelektrisanje.

Permanentno naelektrisanje nastaje izomorfnom substitucijom tj. substitucijom jednog elementa sa drugim u kristalima bez promene ili narušavanja strukture. Katjoni koji mogu vršiti supstituciju su:  $\text{Al}^{3+}$  koji menja  $\text{Si}^{4+}$  u tetraedarskom sloju i  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  koji mogu menjati  $\text{Al}^{3+}$  u oktaedarskom sloju.

Promenljivo (varijabilno), pH zavisno, naelektrisanje predstavlja pozitivno naelektrisanje koje može nastati u reakcijama protonizacije i deprotonizacije funkcionalnih grupa ili kao višak negativnog naelektrisanja formiranog na visokim pH vrednostima.

#### 1.2.4. Kapacitet katjonske izmene

Katjonska izmena podrazumeva proces kojim se katjoni izmenjuju između faza u bliskom kontaktu. Izmenljivi katjoni se mogu nalaziti između slojeva i oko njihovih ivica, a distanca između njih i izvora naelektrisanja utiče na jačinu njihovog vezivanja za slojeve (Poharc-Logar, 1999). Kapacitet katjonske izmene (KKI) uprošćeno gledano predstavlja izmenjivanje apsorbovanih katjona sa drugim katjonima iz rastvora. Osnovni katjoni koji se nalaze u pozicijama za izmenu su  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  i  $\text{H}^+$ . Na niskim pH vrednostima  $\text{H}^+$  zamenjuje druge katjone. Redosled katjonske izmene zavisi od naelektrisanja i jonskog radijusa katjona i na toj osnovi može se predstaviti na sledeći način (Bergaya *et al.*, 2006):



Postoje određena odstupanja od ovakvog redosleda katjonske izmene. Odstupanja uključuju afinitet prema  $\text{K}^+$  i  $\text{Mg}$  kod vermikulita kao i povećan afinitet visoko naelektrisanih površina prema visoko naelektrisanim katjonima. Minerali iz grupe glina pokazuju afinitet da "fiksiraju" veće katjone u svojoj strukturi. Što je naelektrisanje na slojevima veće afinitet prema velikim katjonima je veći (Jasmund and Lagaly, 1993; Bergaya *et al.*, 2006). Kao posledica interakcije velikih alkalnih jona i silikatnih površina dolazi do situacije da se joni  $\text{Cs}^+$  ugrađuju u strukuru

lakše nego joni  $\text{Li}^+$ , dok se na jonizovanim površinama i ivicama uočava manja preferentna selektivnost prema  $\text{Cs}^+$  jonima (Anderson and Sposito, 1991). Selektivnost prema katjonima opada sa povećanjem njihove količine tj. pokrivenosti površine određenim katjonima, a odabir katjona vrši se na osnovu odnosa njegove veličine i naelektrisanja. Što je manji radijus, a veće valentno stanje postoji veći afinitet da taj katjon bude privučen na površinu. Kapacitet katjonske izmene zavisi od brojnih činilaca (priroda katjona, kristalinitet, veličine čestica) pa se često izražava kao opseg vrednosti. Grim (1953) iznosi tabelarni prikaz kapaciteta katjonske izmene kod važnijih minerala iz grupe glina (tabela 1).

Tabela 1. Kapacitet katjonske izmene (KKI) kod minerala iz grupe glina (Grim, 1953)

Mineral	Kapacitet katjonske izmene (meq/100g)
liskuni (biotit, muskovit)	do 5
kaolinit	3 - 15
halozit * $2\text{H}_2\text{O}$	5 - 10
sepiolit, paligorskit	20 - 30
ilit	10 - 40
halozit * $4\text{H}_2\text{O}$	40 - 50
montmorijonit	70 - 120
vermikulit	130 - 210

Kapacitet katjonske izmene se može izraziti na dva načina, kao broj pozicija za apsorbovanje katjona po jedinici zapremine i kao suma izmenjivih katjona koje glina ili organska materija može da apsorbuje. Prilikom prikazivanja rezultata u upotrebi su tri različite ali ekvivalentne jedinice: meq/100g (miliiekvivalent elementa na 100 g uzorka), mmol/100g (milimol elementa na 100 g uzorka) i cmolc/kg (centimol naelektrisanja po kilogramu uzorka). Jedinica meq/100g se koristi kako bi se prikazalo naelektrisanje koje je određeno količinom adsorbovanih katjona.

#### 1.2.5. Elektrokinetički potencijal – $\zeta$ potencijal

U kontaktu sa vodom većina mineralnih čestica pokazuje definitivan površinski napon kao posledicu jonizacije, jonske adsorpcije i rastvaranja jona. Površinsko naelektrisanje utiče na udruživanje susednih jona u suspenziji. Joni različitog naelektrisanja biće privučeni od stane površine čestica dok će identična

naelektrisanja biti odbijena. Dodatnim uticajem termalnog kretanja i Braunovog (eng. Brown) pomeranja stvara se dvostruki električni sloj (Shaw, 1970). Dvostruki električni sloj se karakteriše sa jonskom raspodelom i snagom električnog naelektrisanja u blizini naelektrisane površine čestice. Postojanje ovakvog sloja je u bliskoj vezi sa elektrostatičkim interakcijama između čestica u suspenziji, a samim tim i sa stabilnošću same suspenzije. Dvostruki električni sloj se sastoji iz dva dela: unutrašnjeg dela koji uključuje apsorbirane jone i spoljašnjeg difuznog sloja gde su joni raspoređeni pod dejstvom električnih sila i termalnog kretanja. Potencijal Sternovog (eng. Stern) sloja koji razdvaja nepomični (kruti) sloj od difuznog sloja naziva se zeta potencijal i on predstavlja parametar električnih osobina polja (Salopek *et al.*, 1992).

#### **1.2.6. Flokulacija**

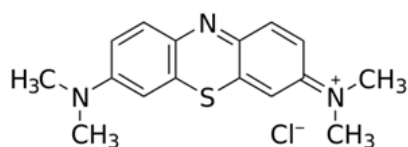
U hemijskom smislu flokulacija predstavlja proces u kojem se koloidi iz suspenzije pojavljuju u obliku flokula ili pahuljica, bilo spontano ili zbog dodatka agensa. Flokulacija se razlikuje od precipitacije u tome što su pre flokulacije koloidi samo suspendovani u rastvoru, a ne rastvoreni. Prema IUPAC-ovoj definiciji, flokulacija je "reverzibilan proces pri kome se formiraju agregati kod kojih čestice nisu u fizičkom kontaktu" (Slomkowski *et al.*, 2011). Na proces flokulacije utiču: površinske osobine, veličina čestica, prisustvo izmenljivih katjona, mineralni sastav, pH i temperatura. Specifična površina glina je uglavnom negativno naelektrisana. To naelektrisanje potiče od kompleksnog rasporeda elemenata (Al, O, Si) koji izgrađuju strukturu minerala glina. Pozitivni joni (katjoni kao što su  $\text{Ca}^{2+}$ ) koji se nalaze u suspenziji bivaju elektrostatički privučeni negativnom površinom glina i neutrališu je. Kako celokupno negativno naelektrisanje biva neutralisano stvara se sloj pozitivnog naelektrisanja oko čestice. Debljina tog sloja zavisice od prirode katjona koji učestvuje u neutralizaciji (npr.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ). Katjoni prave difuzni sloj oko čestice sve dok se ne izjednači naelektrisanje u suspenziji. Istoimeno naelektrisanje se odbija, međutim, to može biti prevaziđeno delovanjem Van de Valsovih (eng. Van de Waals) sila. Ako je sloj naelektrisanja veliki, čestice će imati poteškoća da se približe pa Van de Valsove sile neće delovati. Čestice tada ostaju razdvojene (koloidne) u suspenziji i za to stanje kažemo da je –



disperzija. Ako je sloj koji okružuje čestice tanak doći će do aktivacije Van de Valsovih sila i čestice će prići jedna drugoj, zgusnuće se. Takvu pojavu nazivamo – flokulacija.

### 1.2.7. Metilen plavo

Metilen plavo - MP - (methylene blue (eng.) -MB) je sintetička katjonska boja ( $C_{16}H_{18}N_3S$ ) prvi put sintetizovana 1876 godine od strane nemačkog naučnika Heinriha Karoa (eng. Heinrich Caro) (Reinhardt and Travis, 2000). Na sobnoj temperaturi je čvrsta supstanca, bez mirisa, tamno zelene boje sa bronzanim sjajem. U vodenom rastvoru se jonizuje na katjone (otuda i naziv – katjonska boja) i zadobija tamno plavu boju. Rastvorljiv je u vodi, glicerolu, etanolu, a nerastvorljiv u ksilenu i etil etru. Zagrevanjem na 100-110 °C dolazi do njegovog razlaganja. Za razliku od drugih organskih jedinjenja MP je obojen, jer apsorbuje svetlost u vidljivom delu spektra (665 nm), poseduje hromofore, strukturu sa izmenjivim dvostrukim ili pojedinačnim vezama kao i rezonancu elektrona koja predstavlja stabilizirajući faktor (Abrahart, 1977). Kao dodatak hromoforama MP sadrži oksochrome (eng. auxochrome - pospešivači boje) kao što su OH ili  $Cl^-$ , funkcionalne grupe koje same ne apsorbuju zračenje ali utiču na karakterističnu apsorpciju hromofora (Dimitrić-Marković, 2008). Na grafičkom prikazu formule metilen plavog (slika 5) uočava se jako bazna hromofora,  $-N=$  (indamin), u sklopu tiazinske grupe. Tiazinska grupa sadrži i sumpor,  $=S$ , koji se smatra za kiselinsku hromoforu koji može dovesti do slabljenja baznog karaktera jedinjenja.

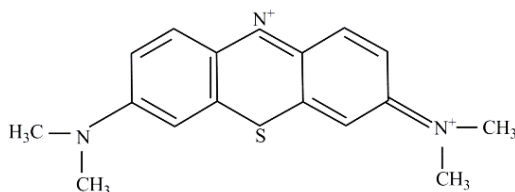


Slika 5. Šematski prikaz hemijske formule metilen plavog

Jako bazna oksokhroma,  $NH_2$ , koja se nalazi sa spoljašnje strane benzolovog prstena utiče na pojačanje boje hromofora i doprinosi da boja ima bazni karakter. Grupa

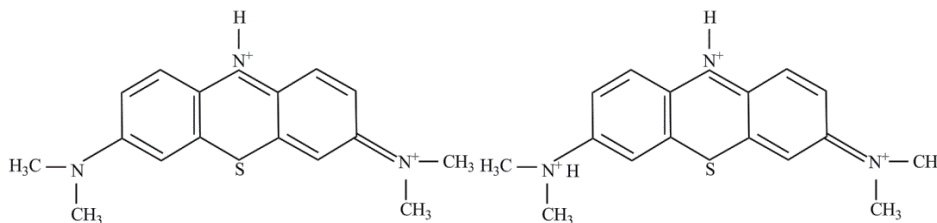
$=N(CH_3)_2Cl$ , koja je dvogubom vezom vezana za benzolov prsten, smatra se kao substitucija za kiseonik u kiselinskoj hromofori,  $=C=O$ , gde je kiseonikov atom zamenjen sa dvogubo vezanim azotom. Ova izmena poništava kiselinsku prirodu hromofore i dovodi do disocijacije pri cemu hlor ( $Cl^-$ ) postaje obojeni katjon. Prisustvo tri bazne hromofore i jedne kisele čini da je metilen plavo bazno jedinjenje kao celina (Wilson, 1907).

Metilen plavo se može nalaziti u nekom od svojih osnovnih stanja, a svako od njih ima različite fizičke i hemijske osobine. Najstabilniji oblik je protonisana forma  $MP^+$  koja postoji pri  $pH > 4.0$  (slika 6) (Keene *et al.*, 1965).



Slika 6. Protonisana forma  $MP^+$  (Keene *et al.*, 1965)

Biprotonisana forma postoji samo u razblaženim kiselinskim rastvorima (slika 7, levo) dok tri-protonisana forma postoji u visoko koncentriranim kiselinskim rastvorima (slika 7, desno).

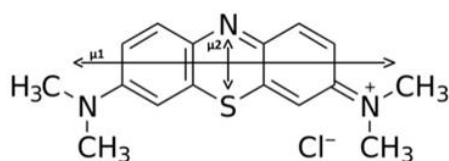


Slika 7. Di-protonisana forma (levo) i tri-protonisana forma  $MP^+$  (desno) (Keene *et al.*, 1965)

Leukometilen plavo (MPH<sub>2</sub>) nastaje fotodegradacijom metilen plavog kroz procese foto-redukcije prelazne forme meten plavog (MPH) pri čemu dolazi do obezbojavanja (Kayser and Young, 1976).

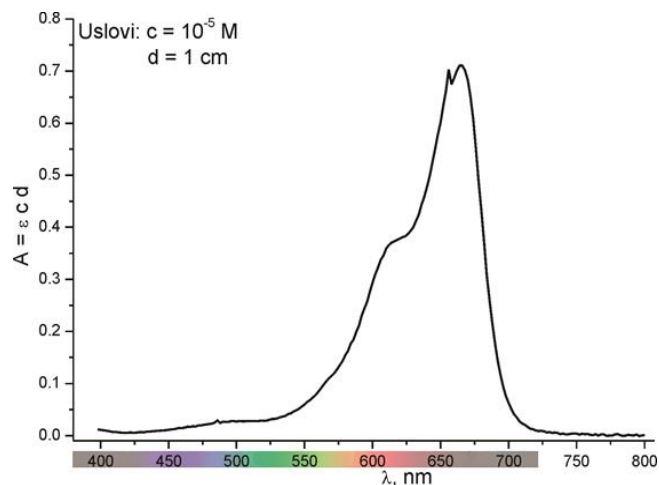
### 1.2.7.1. Rastvor i kristalno stanje metilen plavog

Rastvor metilen plavog je pretežno monomerske strukture (450-750 nm) i ima izrazit apsorpcioni maksimum u vidljivom delu spektra na 664 nm sa koeficijentom apsorpcije  $\epsilon = 95000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (Bergman and O'Konski 1963). Prema literaturnim podacima, u zavisnosti od koncentracije (Bergman and O'Konski, 1963; Cenens and Schoonheydt, 1988) u spektrima metilen plavog pojavljuju se dva apsorpciona maksimuma (slika 9). Oba su vezana za dipolne elektronske prelaze ( $\mu_1$  – glavni i  $\mu_2$  - sporedni dipolni elektronski prelaz (slika 8)), a njihovi intenziteti zavise od monomer – dimer strukture u kojoj je dominantni element stepen razvoja dimera (Bergman and O'Konski, 1963; Hang and Brindley, 1969).



Slika 8. Šematski prikaz strukture molekula metilen plavog sa glavnim ( $\mu_1$ ) i sekundarnim ( $\mu_2$ ) dipolnim elektronskim prelazom (Milošević *et al.*, 2013)

Na niskim koncentracijama, nižim od granične koncentracije  $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ , dolazi do pojave monomera dok iznad  $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  (za vodeni rastvor) dolazi do formiranja dimera (Hang and Brindley, 1969; Bergman and O'Konski, 1963) koji se identifikuju pojavom apsorpcionog maksimuma na kraćoj talasnoj dužini, od 590 nm do 600 nm, odnosno višoj energiji (Czimerova *et al.*, 2006; Bergman and O'Konski, 1963).



Slika 9. Apsorpcioni maksimumi rastvora metilen plavog po Skot Pralu (Prah, 2014, <http://omlc.org/spectra/mb/>)

Još uvek postoje nesaglasnosti u vezi kristalne forme metilen plavog a kristalna struktura pentahidrata ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 5H_2O$ ) određena je 1973. godine (Marr *et al*, 1973).

MB pentahidrat (Marr *et al*, 1973):  $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^- \cdot 5H_2O$ , F. W. 410,

Monokliničan,

$P2_1/c$ ; na 21 °C:  $a=9.646(9)$ ,  $b=31.106(17)$ ,  $c=6.992(2)$  Å,

$\beta=96.70(6)^\circ$ ,  $Z=4$ ,  $V=2083$  Å<sup>3</sup>,

$D_m=1.31$ ,  $D_x=1.307$  g\*cm<sup>-3</sup>,

$F(000)=216$

Nekoliko godina nakon prvog sintetizovanog jedinjenja pojavile su se hidratizane forme koje su dovele do opšte prihvaćene formule  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ . Tom prilikom izračunat je sadržaj vode u jedinjenju kao 1,5 ili 4 ekvivalenta ali konačni sadržaj vode ostaje tema rasprave (Koch, 1879; Bernthsen, 1885). Daljim istraživanjima došlo se do zaključka da se metilen plavo može javiti u nekoliko hidratizanih formi: pentahidrat, hidrat sa 2,2-2,3 ekvivalenta vode, dva dihidrata i jedan monohidrat (Rager *et al.*, 2012). Kristali metilen plavog nakon rekristalizacije iz rastvora su takođe proučavani (Bodman *et al.*, 1967) pri čemu se

došlo do zaključka da postoje dve glavne forme kristala koje nastaju pri niskim i visokim temperaturama rekristalizacije (tabela 2).

Tabela 2. Optički i kristalografski podaci dva kristalna stanja metilen plavog (Bodman *et al.*, 1967)

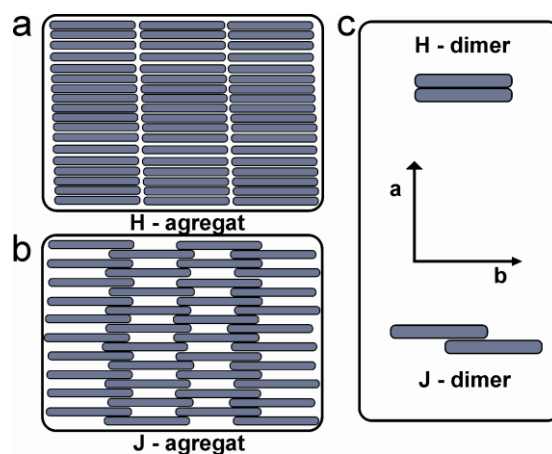
	I tip - nisko temperaturni	II tip - visoko temperaturni
Kristališe	monoklino	monoklino
Kristalna forma	iglice	pločice i ljuspe
Indeksi prelamanja	$n_1=1.515\pm 0.005$ $n_2>1.590^a$	$n_1=1.480\pm 0.005$ $n_2=1.590\pm 0.005$
Ugao pomračenja <sup>b</sup>	paralelan	paralelan
Polihroizam	II - plavo-ljubičast ⊥ - maslinastozelen do crn	II - blede ružičast ⊥ - ružičasto-crven
<sup>a</sup> nije precizno određen zbog polihroizma. <sup>b</sup> pri normalnoj orijentaciji		

#### 1.2.7.2. Metahromatoza - agregacija metilen plavog na površini glina

Metilen plavo je od prve sinteze do današnjeg dana izučavan u svom tečnom i kristalnom stanju od strane brojnih naučnika (Yariv, 2002a). Nakon što su Koch (1879) i Bernthsen (1885) izračunali sadržaj vode, a Bodman *et al.* (1967) odredio optičke i kristalografske podatke za dva kristalna stanja, Marr *et al.* (1973) su odredili strukturu pentahidrata. Ovi podaci doprineli su boljem shvatanju agregacije metilen plavog u dimere u više agregate. Dimerizacija i viša polimerizacija predstavlja jedan od osnovnih osobina organskih bojitelja i fundamentalno je vezana za osobinu boje. Osobina koja mu dopušta da gradi molekulske agregate sa različitim optičkim osobinama naziva se metahromatoza (Zollinger, 1987). Pri metahromatozi dolazi do promene boje i drugih optičkih i hemijskih osobina u odnosu na hemijsku okolinu građenjem specifičnih agregata. Tip molekularnih agregata kao i njihova veličina znatno utiču na optičke osobine boje, a njihovi apsorpcijski spektri pokazuju velike razlike kada se upoređuju sa individualnim molekulima (Bujdak *et al.*, 2002). Postoje dva tipa molekularnih agregata koja su podeljena prema svojim optičkim osobinama ali u bliskoj zavisnosti sa strukturom (slika 10) (Czimerova *et al.*, 2006).

**H - agregati** se baziraju na sendvičastim “lice na lice” (face - to - face) grupacijama. Apsorbuju svetlost na višim energijama u odnosu na izolovane MP katjone. Karakterišu se intenzivnim elektronskim prelazima na kraćim talasnim dužinama (Bujdak *et al.*, 2002).

**J -agregati** su manje uobičajeni i oni su formirani „glava na rep“ (head - to - tail) intermolekularnim interakcijama, a njihova apsorpcija svetlosti se odigrava na nižim energetske nivoima tj. na dužim talasnim dužinama u odnosu na H - agregate (Bujdak *et al.*, 2002).



Slika 10. Šema strukturnog modela H - agregata (a), J - agregata (b) i dimera formiranih na površini gline (c) (Bujdak and Iyi, 2002)

Na agregaciju može uticati površina gline kao i njene osobine, mineralni sastav, priroda izmenljivih katjona, koncentracija boje, pH i prisustvo konkurentnih katjona (Bergman and O'Konski, 1963). Adsorpcija metilen plavog na glinama sastoji se iz dva kvantitativno drugačija procesa. Prvo počinje agregacioni proces koji se odigrava između slojeva. Agregacija je posledica koncentracije boje na površini gline. Prvi proces je gotovo trenutno i kinetički kontrolisan. U drugom procesu dolazi do razlaganja agregata na niže asocijacije i monomere (Bujdak *et al.*, 2002). Razlaganje prvobitno stvorenih molekulskih agregata metilen plavog se zapaža kod gline sa malim naelektrisanjem dok se kod površina sa visokim naelektrisanjem formiraju agregati koji su stabilni i ne razlažu

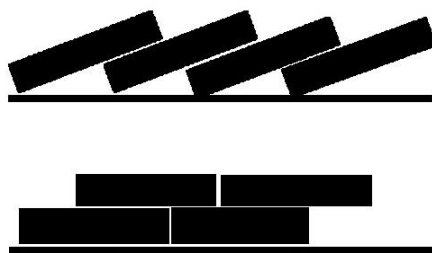
se (Czimerova *et al.*, 2004). Jaka elektrostatička asocijacija katjona i gline može da utiče na jonske reakcije sa MP. Veliki H – agregati neće biti dovoljno efikasni da razmene neorganske katjone koji su jako povezani na površini glina. To može dovesti do destabilizacije uređenih molekulskih agregata i do formiranja molekulskih agregata sa ne toliko savršenim pakovanjem. Takvi neuređeni molekulski agregati će apsorbovati svetlost i na višim i na nižim talasnim dužinama pa samim tim imaju osobine i H i J agregata (Czimerova *et al.*, 2004). Da bi postojali H dimeri ili veći H agregati potrebno je imati veoma kratko rastojanje između susednih negativnih naelektrisanja. Zapažena su znatna neslaganja između kapaciteta katjonske izmene (KKI) kod glina i adsorpcionog kapaciteta boje na glini. Na primer, količina adsorbovanog MP na sepiolitu je za četiri puta veća nego njegov KKI (Rytwo *et al.*, 1998). Sethuraman i Raymahashay (1975) uporedili su kinetiku apsorpcije između nebubrećih glina (kaolinit) i bubrećih glina (montmorionit) gde su došli do zaključka da se, iako mala, totalna apsorpcija kod kaolinita odigrava značajno brže nego kod montmorionita zbog činjenice da se odigrava na površini čestica. Kod montmorionita se u početku može zapaziti brza adsorpcija na površini praćena sporom izmenom katjona unutar slojeva gline (Sethuraman i Raymahashay, 1975). Pošto se katjonska izmena smatra za veoma važan mehanizam kod MP adsorpcije, pojavile su se studije koje su se bavile problematikom upotrebe MP-a za određivanje KKI i specifične površine (eng. SSA - specific surface area) kod minerala glina (Hang and Brindley, 1970; Yukselen and Kaya, 2008). Međutim primena MP u ove svrhe jos uvek je pod znakom pitanja. Prema prethodnim ispitivanjima, zapažene su četiri reakcije koje se odigravaju kada metilen plavo dođe u kontakt sa glinama: jonska izmena, protonizacija, dimerizacija i trimerizacija; međutim relativne količine ovih formi zavise od koncentracije, tipa gline i vrste izmenljivog katjona (Cenens and Schoonheydt, 1998). Praćenjem procesa protonizacije metilen plavog nakon rastvaranja u vodi i nakon 24h intenzivnog mešanja sa vodom ukazalo je da se proces protonizacije odigrava odmah nakon rastvaranja MP u vodi, pre dodavanja gline u rastvor. Zbog toga se MP protonizacija treba smatrati kao reakcija koja se odigrava u kontaktu sa vodom a ne u kontaktu sa glinama. U isto vreme trimeri se formiraju samo na površinskom sloju (Cenens and Schoonheydt, 1998), a njihova adsorpcija može

značajno doprineti totalnoj adsorpciji metilen plavog. Agregacija metilen plavog u glinovitim suspenzijama se odigrava i pri niskim koncentracijama rastvora MP. Takvo udruživanje molekula je ograničeno zbog njihove raspodele po površini čestica kao i zbog gustine naelektrisanja samih čestica. U većini slučajeva pri niskim koncentracijama MP u suspenziji ne dolazi do potpune prekrivenosti površine čestica gline. U suspenzijama smektitskog sastava zapaženo je formiranje agregata, ali su monomeri i protonisani katjoni takođe bili prisutni na česticama koje su nižeg naelektrisanja (Bujdak and Komadel, 1997). Na osnovu ovih razmatranja došlo se do stava da se MP može koristiti za kvalitativna ispitivanja gustine naelektrisanja čestica glina pošto ona kontroliše jačinu MP aglomerizacije. Visoka gustina naelektrisanja dovodi do smanjenja razmaka između susednih MP katjona što dovodi do aglomerizacije na površini glina dok niska gustina naelektrisanja dovodi do povećanja razmaka između katjona i do suzbijanja aglomerizacije (Bujdak and Komadel, 1997).

### **1.2.7.3. Orijehtacija metilen plavog na površini glina**

Pregledom literature ustanovljeno je da je do današnjeg dana predložen veći broj modela orijentacije metilen plavog na površini glina, ali su se uglavnom zasnivali na podacima dobijenim upotrebom redgenske difrakcije (X-ray diffraction – XRD) i poređenjem međuslojnih rastojanja sa veličinom MP katjona (Hang and Brindley, 1970; Hahner *et al.*, 1996). Upotreba XRD pri ovim analizama pokazala se kao nepotpuna kada se radi o uzorcima koji sadrže različito orijentisane katjone MP ili različite vrste molekulske agregacije (dimeri, trimeri) zbog njihove neuniformne strukture. U novije vreme došlo se do određivanja molekulske orijentacije indirektnim putem upotrebom spektrofotometrijskih metoda (Fujita *et al.*, 1997; Yamaoka *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2002; Iyi *et al.*, 2002). Ove studije pokazale su da postoje dva glavna modela orijentacije MP katjona: nagnuta ili skoro paralelana (slika 11, gore) i paralelna orijentacija (slika 11, dole).





Slika 11. Šematski model orijentacije MP katjona: katjoni okrenuti prema površini sa svojim ivicama - nagnuta , gore; paralelna orijentacija, dole

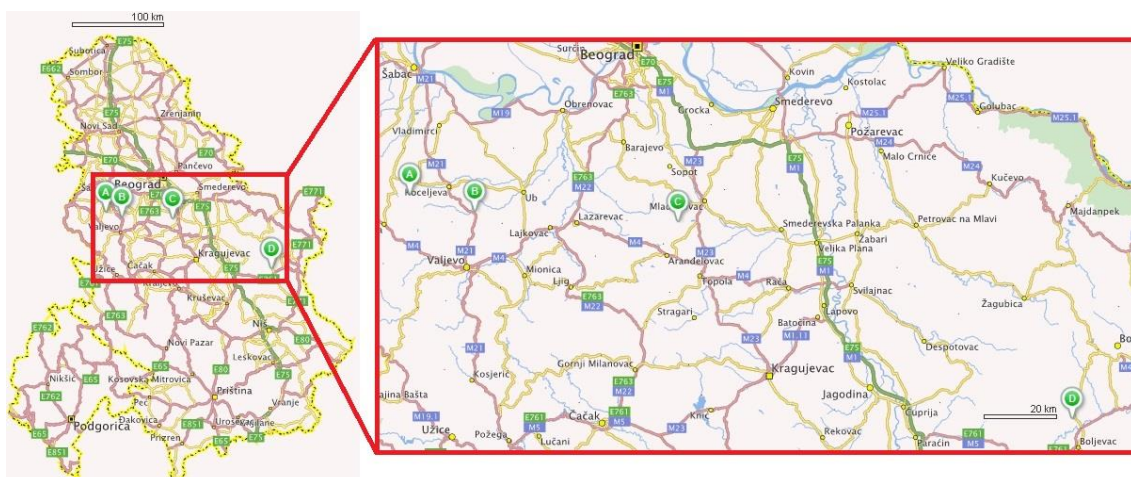
Model koji predlaže da se MP katjoni nalaze pod nekim uglom u odnosu na posmatranu površinu jedan je od najčešćih u literaturi i do sada je ispitan na glinama (Bujdak *et al.*, 2003), staklu (Kobayashi *et al.*, 1988; Higgins *et al.*, 1991), kvarcu (Kobayashi *et al.*, 2001), različitim metalima (Campbell *et al.*, 1990; Imamura *et al.*, 2002), grafitu (Sagara *et al.*, 1996) i ostalim slojevitim materijalima (Nakato *et al.*, 1992, Hahner *et al.*, 1996), dok model koji predlaže paralelnu orijentaciju iako je istraživani (Chen *et al.*, 2000; Capkova *et al.*, 2002) važi samo za specifične uslove ili specifične površine na kojima je ispitan.

## 2. Eksperimentalni deo

### 2.1. Uzorci i primenjene metode ispitivanja

#### 2.1.1. Uzorci

Sva ispitivanja su sprovedena su na uzorcima kaolinskih i smektitskih glina Srbije (slika 12). Lokaliteti sa kojih su uzeti uzorci su Miličinica (Valjevo), Slatina (Ub), Košarno (Mladenovac) i Bogovina (Boljevac), a izabrani su kao ležišta glina koje su se upotrebljavale ili se upotrebljavaju u domaćoj industriji.



Slika 12. Lokaliteti ispitivanih uzoraka glina (planplus – mape)

Glina preduzeća “KaOLIN” a.d., Valjevo, iz rudnika «Miličinica» koji se nalazi na 40 km od grada Valjeva – jedno je od najvećih ležišta kaolinske gline u Srbiji (slika 12, A). Površinski kop se odlikuje šljunkovitim i peskovitim naslagama dok u nižim delovima preovlađuju gline jasno podeljene po boji: bela - podinska, (industrijska oznaka – K1S (slika 13, levo)), žuta glina - površinska (industrijska oznaka – K1C (slika 13, desno)) i žuto-siva mešana (industrijska oznaka – K1).

Prema deklaraciji "KaOLIN" a.d., iz 2012. Godine (<http://www.kaolin.co.rs/>), radi se o glini kaolinitsko-ilitsko-montmorionitskog sastava sa većim sadržajem kvarca (25-30 %) i manjom količinom feldspata (5 %). Gline iz ovog ležišta upotrebljavaju se u hemijskoj industriji, farmaciji, industriji vatrostalnih materijala, keramici i kao punila u industriji boja. Iz ležišta «Miličinica» uzeta su tri uzorka koji se međusobno razlikuju po boji: M1 – belo-siv, M2 – žut i M3 (fabrička mešavina prva dva uzorka) - žuto-beo.



Slika 13. Uzorci M1, levo i M2, desno

Lokalitet «Slatina» (slika 12, B) nalazi se u opštini Ub, Kolubarski region, predstavlja značajnije nalazište gline koje je u upotrebi u opekarskoj industriji i pod eksploatacijom je od strane firme "Kopovi" a.d., Ub. Površinski kop se odlikuje peskovima i peskovitim glinama žućkaste boje sa sočivima šljunka. Prema deklaraciji glina - C - je ilitsko - kaolinitsko - montmorionitskog tipa (industrijska oznaka - PKG 2s -) i plasira se u keramičarsku industriju i industriju građevinskih materijala, dok se glina - V - (industrijska oznaka - PKG 2v) koristi u vatrostalnoj industriji. Iz ležišta «Slatina» uzeta su dva uzorka, SV i SC (<http://www.kopoviub.co.rs/baza.html>) (slika 14).



Slika 14. Glina iz ležišta – Slatina, oznaka SC

Lokalitet «Košarno» (slika 12, C), nalazi se na petnaest kilometara od grada Mladenovca u okolini sela Stojnik. Detaljnim geološkim i laboratorijskim ispitivanjima od strane preduzeća “Keramika” Mladenovac (Skendžić et al., 2005), utvrđeno je da se radi o peskovitoj sivo-beloj glini kaolinitskog tipa sa upotrebom u industriji sanitarne keramike. Iz ovog lokaliteta uzet je jedan uzorak, oznaka - K (slika 15).



Slika 15. Glina iz ležišta – Košarno, oznaka K

Lokalitet «Bogovina» (slika 12, D), predstavlja rudnik mrkog uglja koji se nalazi u istočnoj Srbiji, severno od mesta Boljevac. U produktivnom ugljenom sloju nalaze se slojevi bentonitskih glina. Na osnovu mineraloškog i hemijskog ispitivanja utvrđeno je da se radi o glinama sa sadržajem montmorionitske komponente do 90 % (Nikolić *et al.*, 1979). Glina iz ovog lokaliteta sadrži i veće količine organske materije (mrki ugalj) kao i minerale: kvarc, ilit, kalcit i feldspate. Iz lokaliteta «Bogovina» uzet je jedan uzorak, oznaka - B (slika 16).



Slika 16. Glina iz ležišta – Bogovina, oznaka B

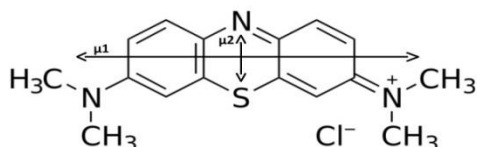
Referentni uzorak pribavljen je od strane preduzeća „Keramika“ Mladenovac iz regiona Karlovy Vary koji predstavlja jedno od najvažnijih nalazišta kaolinita u Češkoj republici. Najpoznatiji, rudnik Zettlitz, proizvodio je najkvalitetniji kaolinit za keramičke svrhe. Na Internacionalnom keramičkom kongresu (International Ceramic Congress) u Kopenhagenu (1924) kaolinit iz Sedlec-a (Zettlitz) priznat je kao svetski standard za kvalitet. Kaolinit iz ovog nalazišta je i danas u upotrebi ali pod nazivom -Sedlecky- prema kompaniji „Sedlecky kaolin“ a.s. koja ga eksploatiše. Glina -C- (industrijska oznaka -zettlitz-) bele je boje i pretežno kaolinitskog sastava (preko 89 %) sa manjom količinom liskuna i kvarca (slika 17) (Wilson and Jiranek, 1995).



Slika 17. Glina iz ležišta Sedelcky, oznaka C

### 2.1.1.1. Metilen plavo

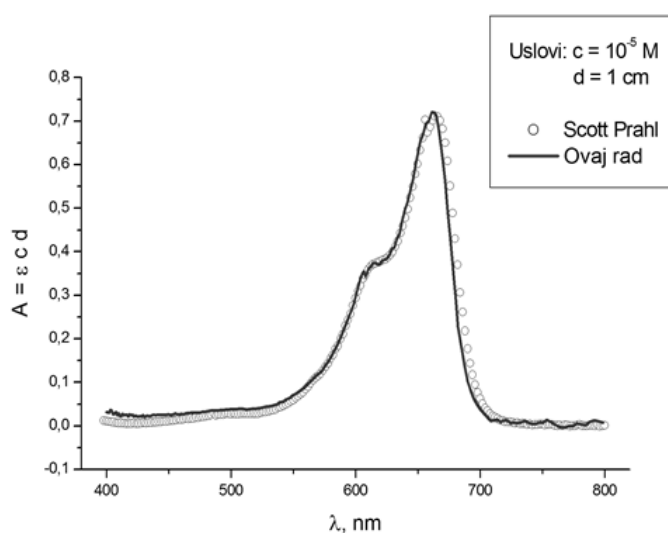
U ispitivanjima je korišćena boja metilen plavo (MP) ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 2H_2O$ ), molekulske mase 355.89, proizvođača MERCK - Alkaloid. Prah je zelene boje dok je vodeni rastvor intenzivno plav. Molekulska struktura metilen plavog prikazana je na slici 18.



Slika 18. Šematski prikaz molekulske strukture metilen plavog sa njegovim glavnim ( $\mu_1$ ) i sporednim vibracionim pravcem ( $\mu_2$ ) (Milošević *et al.*, 2013)

Za proveru koncentracije rastvora iskorišćeni su tabulisani podaci (400 do 800 nm) za molarni ekstinkcioni koeficijent  $\epsilon$  (l (litar)\* $cm^{-1}$ \* $mol^{-1}$ ) rastvora metilen plavog ( $10^{-5}$  mol) u vodi (Prah, 2014).

Dobijeni rezultat prikazan je na slici 19 gde su upoređeni izmereni i izračunati spektri. Razlike koje se javljaju iznad 660 nm nemaju značaja za dalju primenu rastvora.



Slika 19. Izračunati i izmereni spektri MB (Milošević, 2011)

## 2.1.2. Metode

Sistematsko proučavanje mineralnog sastava i adsorpcije različitih tipova glina Srbije zahtevalo je primenu različitih metoda. Shodno tome, na uzorcima su izvršena sledeća ispitivanja: granulometrijska ispitivanja, ispitivanje hemijskog sastava, termička ispitivanja, ispitivanja u vidljivom i infracrvenom delu spektra kako u suspenzijama tako i upotrebom difuzne refleksije, ispitivanje rendgenskom difrakcijom praha, ispitivanje kapaciteta katjonske izmene, ispitivanje zeta potencijala i flokulacije.

### 2.1.2.1. Određivanje granulometrijskog sastava

Granulometrijski sastav glina dobijen je na usitnjenim uzorcima pipet metodom u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet). Dobijeni rezultati predstavljeni su grafičkim putem na histogramima a vreme taloženja za stub od 80 mm prikazano je u tabeli 3 (Milošević, 2011).

Tabela 3. Vreme taloženja čestica različitih dimenzija na putu od 80 mm

Prečnik zrna ( $\mu\text{m}$ )	Brzina taloženja (mm/s)	Vreme taloženja (h)
20	0,349	3` 49``
10	0,087	15` 19``
5	0,022	1h 0` 36``
2	0,003	7h 24` 36``
1	0,0009	24h 41` 28``

#### 2.1.2.1.1. Određivanje veličine zrna metodom tamnog polja

Merenje veličine zrna metodom tamnog polja obavljeno je upotrebom mikroskopa za kosu rasvetu (FLUOVAL2 (Carlzeiss)) pri uvećanju od 32 puta i fotoaparatom velike rezolucije (Canon, Power Shot SX 220 HS). Merenja su urađena u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet). Suspenzija je napravljena tako da se postigne povoljna razdvojenost čestica sa prethodno izdvojenim frakcijama ispod 3  $\mu\text{m}$ . Prečnik je određen digitalnom analizom fotografija (program -ImageJ-). Specifična površina

čestica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) proračunata je iz srednje vrednosti površine čestica uzevši da je debljina čestica  $h=0.01 \mu\text{m}$  i gustina  $2.5 \text{ g/cm}^3$ .

#### **2.1.2.2. Ispitivanje uzoraka metodom infracrvene spektroskopije (IC)**

Prilikom ispitivanja u infracrvenom delu spektra korišćen je spektrofotometar marke Perkin Elmer 597. Merenja su obavljena u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet). Za pripremu uzoraka korišćena je metoda pastile (KBr) u opsegu od  $4000$  do  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Uzorak Češka pripremljen je sa 1 (mg uzorka): 200 (mg KBr) dok su preostali uzorci pripremljeni sa odnosom 2 : 200.

#### **2.1.2.3. Ispitivanje uzoraka metodom rendgenske difraktometrijske analize**

Prikupljanje podataka metodom rendgenske difrakcije rađeno je u Laboratoriji za kristalografiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet) na difraktometru za prah marke Phillips PW 1710. Upotrebljeno je zračenje sa antikatode bakra talasne dužine  $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$  i grafitni monohromator. Radni napon na cevi bio je  $U = 40 \text{ kV}$ , jačina struje  $I = 30 \text{ mA}$ . Rovni uzorci glina su snimljeni u opsegu od  $3 - 60^\circ 2\theta$  sa korakom  $0,02^\circ$  i vremenskim zadržavanjem od  $0,5 \text{ s}$ , dok su orijentisani uzorci, sušeni na temperaturi od  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  i zasićeni etilen glikolom snimljeni u opsegu od  $3 - 15^\circ 2\theta$  sa korakom  $0,02^\circ$  i vremenskim zadržavanjem od  $0,5$  i  $1 \text{ s}$

#### **2.1.2.4. Ispitivanje uzoraka metodom diferencijalne termičke analize (DTA)**

Diferencijalna termička analiza dobijena je korišćenjem modernizovane peći A.D.A.M.E.L koja je opremljena sa Pt-PtRh termoparovima i povezana sa računarom. Podaci o temperaturi ( $t$ ) i  $\Delta t$  naponima prikupljeni su uz pomoć 16-bit USB-2523 AD konvertora, sa brzinom uzorkovanja od  $1 \text{ Hz}$ . Uzorci su analizirani u temperaturnom opsegu od  $20 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  a temperaturni režim iznosio je  $15^\circ/\text{min}$ . Kao referentni uzorak upotrebljen je u  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Merenja su izvršena u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet).



#### **2.1.2.5. Kvantitativno određivanje sadržaja vode i vlage**

Gubitak žarenjem određen je gravimetrijski zagrevanjem na temperaturama od 120, 350, 600 i 1000 °C u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet).

#### **2.1.2.6. Kvantitativno određivanje sadržaja CO<sub>2</sub> i CaCO<sub>3</sub>**

Kvantitativno određivanje CaCO<sub>3</sub> urađeno je kalcimetrijskim merenjem oslobođenog CO<sub>2</sub> pri reakciji uzorka tretiranog sa HCl kiselinom. Merenja su obavljena u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet).

#### **2.1.2.7. Ispitivanje hemijskog sastava uzoraka**

Sadržaj elemenata u suspenzijama određen je upotrebom ICP-OES u Laboratoriji instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM). ICP-OES merenja obavljena su upotrebom Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, United Kingdom) spektrofotometra opremljenog sa RACID86 Charge Injector Device (CID) detektorom, koncentričnim raspršivačem, kvarcnom lampom, i aluminiumskim ubrizgivačem. Digestija je vršena upotrebom Advanced Microwave Digestion System (ETHOS 1, Milestone, Italija) koristeći HPR-1000/10S segmentisani rotor pod visokim pritiscima. Kao standardi za kalibraciju instrumenta korišćeni su multielementarni plasma standardizovani rastvori (Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure®, 1000 µg/ml; Titanium, plasma standard solution, Specpure®, Ti 1000µg/ml; Silicon, plasma standard solution, Specpure®, Si 1000µg/ml) sertifikovani od strane Alfa Aesar GmbH & Co KG, Nemačka.

#### **2.1.2.8. Kristalizacija metilen plavog na staklenoj pločici**

Kristali metilen plavog su sintetizovani iz rastvora koncentracije 10<sup>-2</sup> mol/l. Da bi se dobili dovoljno tanki kristali za transmisiona merenja, na predmetno mikroskopsko staklo pipetom je naneto 100 µl rastvora a zatim je pokriven pokrovnim staklom. Nakon par sati pokrovno staklo je skinuto a rastvor je

prepušten spontanosti kristalizaciji na sobnoj temperaturi u toku 24 h (Milošević *et al.*, 2013). Proces kristalizacije je obavljen u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet).

#### **2.1.2.9. Određivanje debljine kristala metilen plavog**

Debljina MP kristala izmerena je na dva načina. Primenom TALYSTEP (Taylor-Hobson) profilometra sa dijamantskom iglom (Laboratorija instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM)) i optički, upotrebom mikroskopa sa Berekovim (eng. Berek) kompenzatorom (Laboratorija za mineralogiju, Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet). Birefrekcija, potrebna za izračunavanje debljine, preuzeta je iz literaturnih podataka (Bodman *et al.*, 1967).

#### **2.1.2.10. Spektrofotometrijska ispitivanja**

Spektrofotometrijska merenja u propuštenoj svetlosti vršena su u suspenzijama na uzorcima nakon zasićenja sa MP (nakon 1 min, 20 h i 40 h) kao i na MP kristalima. Spektrofotometrijska merenja pri difuznoj refleksiji vršena su u dva vibraciona pravca na rovnim uzorcima i nakon zasićenja sa MP. Ispitivanja su obavljena su u Laboratoriji mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet).

##### **2.1.2.10.1. Apsorpcioni spektri kristala metilen plavog**

Spektri kristala, u oba optička smera, dobijeni su upotrebom polarizacionog mikroskopa (Leitz sa nikolovom prizmom) koji je postavljen u optički put monohromatora (Beckman DU). Vektor polarizovanog svetla je u jednom slučaju upravan sa pravcem pružanja lamela ( $I_1$ ) dok je u drugom slučaju paralelan sa lamelama kristala (II). Spektri su snimani između 380 i 1000 nm pri slitu od 0.06 mm. Spektrofotometrijska ispitivanja na kristalima metilen plavog obavljena su u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet).

##### **2.1.2.10.2. Apsorpcioni spektri suspenzija glina sa metilen plavim**

Spektri suspenzija izmereni su upotrebom uniSPEC2 spektrofotometra u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet).

Suspencija je pripremljena od odmerenih (na analitičkoj vagi) 50 mg frakcije <2  $\mu\text{m}$  (predhodno izdvojene) sa 100 ml destilovane vode. Od tako pripremljene suspenzije pipetom je uzet alikvot od 2.5 ml i prenet u normalni sud od 25 ml a zatim mu je dodato 2.5 ml MP rastvora koncentracije  $5 \cdot 10^{-5}$  g/l. Suspencija je normirana destilovanom vodom. Spektri su snimani u kivetama od 1 cm u opsegu od 350 do 900 nm nakon 1 min po mešanju MP rastvora i gline. Suspenzije su ostavljene da odstoje 20 i 40 h. Nakon svakog vremenskog perioda snimljeni su spektri. Referentni uzorak je destilovana voda.

### **2.1.2.10.3. Spektri difuzne refleksije uzoraka gline sa adsorbovanim MP**

Difuzna refleksija merena je u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet) upotrebom Cornerstone spektrofotometra sa automatskim vođenjem i prikupljanjem podataka sa uređajem za difuznu refleksiju geometrije  $R_{45,0}$ . Pobuda je polarizovani snop zračenja (Nikolova prizma) u opsegu od 380 do 950 nm. Rotacijom polarizatora vektor polarizovanog svetla postavljan je paralelno (II) ili pod uglom od  $45^\circ$  u odnosu na površinu uzorka ( $\perp$ ). Kao referentni uzorak upotrebljen je prah  $\text{BaSO}_4$ . Spektri su mereni u opsegu od 380 do 950 nm sa korakom od 2 nm i pauzom od 2 s. Odmereno je po 0,5 g uzorka kojima je dodato po 25 ml rastvora MB različite koncentracije (rastvor 1:  $0.035 \cdot 10^{-6}$  mol/ml, 2:  $0.07 \cdot 10^{-6}$  mol/ml, 3:  $2.8 \cdot 10^{-6}$  mol/ml, 4:  $0.14 \cdot 10^{-6}$  mol/ml, 5:  $0.35 \cdot 10^{-6}$  mol/ml, 6:  $0.7 \cdot 10^{-6}$  mol/ml, 7:  $1.4 \cdot 10^{-6}$  mol/ml). Suspenzije su prvo ultrazvučno tretirane u periodu od 15 min, zatim su mešane na magnetnoj mešalici (5 min) a potom centrifugirane u periodu od 10 min pri brzini od 7000 ob/min. Supernatanti su odbačeni a talozi prebačeni na mikroskopsko predmetno staklo i ostavljeni da se suše na sobnoj temperaturi. Nakon 24 sata snimljeni su spektri sa površine pojedinačnog uzorka. Uzorci glina bez metilen plavog su pripremljeni na isti način a suspenzija je dobijena upotrebom 25 ml destilovane  $\text{H}_2\text{O}$ . Difuzna refleksija preračunata je upotrebom Kubelka-Munk funkcije:

$$k/s = (1-r_\infty)^2/2r_\infty$$

gde je  $k$  – apsorpcioni koeficijent,  $s$ - koeficijent rasipanja svetlosti a  $r_\infty$  - relativna difuzna refleksija sloja konačne debljine nakon koje nema promena u refleksiji.

Boja rovni uzoraka i uzoraka zasićenih sa metilen plavim izračunata je upotrebom refleksionih spektara između 400 i 700 nm (Wendlandt and Hecht, 1966). Za prikazivanje boje upotrebljen je I. C. I.  $(x, y)$  (I.C.I. - International Commission on Illumination) dijagram koji pokazuje sve boje u prirodi definisane hromatičnim koordinatama  $x$  i  $y$  (CIE, 1932). Hromatičnost boje određena je sa dva izvedena parametara  $x$  i  $y$ , dve od tri normalizovane vrednosti koje predstavljaju funkcije svih triju tristimulosnih vrednosti  $X, Y$  i  $Z$ .

#### **2.1.2.10.4. Određivanje boje uzoraka sa metilen plavim primenom komercijalnih metoda**

Uzorci pripremljeni za difuznu refleksiju su brižljivo fotografisani fotoaparatom visoke rezolucije (Canon, Power Shot SX 220 HS) pri prirodnom osvetljenju. Fotografije su obrađene u "Adobe color CC" programu. Upotrebom "ColorHexa" enciklopedije (<http://www.colorhexa.com/>) preračunate boje (RGB I HEXA standardi) upoređene su sa dominantnom talasnom dužinom ( $D_c$ ) dobijenom na I. C. I.  $(x, y)$  dijagramu kao i sa Mansel (eng. Munsell) standardom za boje (Munsell, 1915; Milošević *et al.*, 2016a). Određivanje boje izvršeno je u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet).

#### **2.1.2.11. Određivanje kapaciteta katjonske izmene (KKI)**

Kapacitet katjonske izmene određen je upotrebom dve metode: amon acetatna metoda i titracija metilen plavim. Ispitivanja su vršena u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet) u saradnji sa Laboratorijom instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM).

##### **2.1.2.11.1. Amon acetatna metoda**

Uzorci su tretirani sa 1 M rastvorom  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  i mešani na magnetnoj mešalici 15 minuta. Suspenzija je ostavljena da prenoći nakon čega je bistar sloj tečnosti filtriran preko filter papira. Isti postupak ponovljen je pet puta. Dobijeni filtrat analiziran je na izmenljive katjone upotrebom ICP-OES (Laboratorija IHTM). Talozni su zatim ispirani sa 80 % rastvorom alkohola i mešani na magnetnoj mešalici 15 min. Suspenzija je ostavljena da prenoći. Narednog dana bistar sloj je

oddekantovan preko već upotrebljenog filter papira a filtrat alkohola je odbačen. Isti postupak ponovljen je pet puta. Talozni su ostavljeni da prenoće kako bi se u potpunosti osušili a zatim su analizirani upotrebom ICP-OES (Laboratorija IHTM).

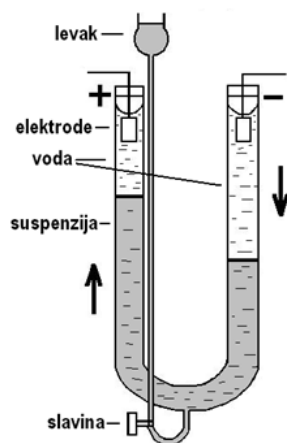
#### **2.1.2.11.2. Titracija metilen plavim**

Francuska asocijacija za standardizaciju (Association Francaise de Normalization (AFNOR)) kao i Američko udruženje za testiranje materijala (The American Society for Testing Material (ASTM)) objavile su test proceduru kao i protokole kojih se treba držati pri upotrebi metilen plavog radi semi-kvantitativne procene KKI glinovitih minerala (procedura – ASTM C387-99 Standard Test For Methylene Blue Index of Clay). Merenja su izvršena po datom standardu u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet).

Dodatna hemijska ispitivanja izvršena su na uzorcima Bogovina, Češka, Miličnica 1 i 2 nakon titracije metilen plavog u tri različita stadijuma, a u cilju određivanja količine elemenata izbačenih iz izmenljivih pozicija. Uzorci (0.2 g) su tretirani MP rastvorom koncentracije  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/l. Suspenzije su prvo ultrazvučno tretirane u periodu od 15 min, zatim su mešane na magnetnoj mešalici (15min) i nakon određenog vremenskog perioda centrifugirane (7000 ob/min). Supernatanti su ostavljeni za hemijsku analizu a talozima je ponovo dodat MP rastvor iste koncentracije (25 ml). Procedura je ponovljena ukupno tri puta, odmah nakon prvog centrifugiranja, nakon 24 i 48 sati.

#### **2.1.2.12. Određivanje zeta potencijala**

Merenje zeta potencijala na uzorcima obavljeno je elektroforetski upotrebom U – cevi u Laboratoriji za mineralogiju, a merenja su vršena u vodenim suspenzijama glina sa MP rastvorom. Konstrukcija U-cevi je po Bartonu (slika 20) (Đaković i Dokić, 2003).



Slika 20. Pribor za elektroforezu po Bartonu

Odmereno je 0,2 g uzorka (frakcija ispod 1,3  $\mu\text{m}$ ) i suspendovano u 25 ml destilovane vode (sa provodljivošću manjom od 10  $\mu\text{S}$ ). Suspenzije su ultrazvučno tretirane u periodu od 10 minuta a zatim im je izmeren je pH. Napon je podešen na 25 V dok je razmak između elektroda  $L = 20.9 \text{ cm}$ . Brzina elektroforeze je praćenja fotografski a fotografije su obrađene upotrebom programa - Corel - (Corel DRAW X3). Broj fotografija a samim tim i trajanje eksperimenta uslovljeno je elektroforetskom mobilnošću suspenzije odnosno čestica u njoj. Kao kraj eksperimenta uzet je trenutak kada je suspenzija dostigla vrh elektrode. Prikupljeni podaci su preračunati uz pomoc programa EXCEL. Izračunavanje je vršeno prema sledećoj formuli:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} * U * 1000$$

Gde je  $\zeta$  -zeta potencijal (mV),  $\eta$  -viskozitet rastvora (0.001 Pa\*s),  $\varepsilon$  -dielektrična konstanta ( $8.90 \cdot 10^{-9} \text{ F/m}$ ),  $U$  -elektroforetska mobilnost ( $U = v/V \cdot L$ ),  $v$  - brzina čestica (m/sec),  $V$  - napon (V),  $L$  - rastojanje između elektroda (m).

Za proveru rezultata upotrebljen je Zetametar (Zeta Sizer Nano ZS) (Laboratorija instituta za nuklearne nauke - Vinča) na uzorcima Bogovina, Miličinica 1 i Češka. Merenja su vršena na suspenzijama koncentracije 0.1 % (100 mg gline/100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ). Dimenzije čestica su ispod 1.3  $\mu\text{m}$ , tako da suspenzija ostaje stabilna u vremenu trajanja merenja. Uzorci su osvetljeni laserskim izvorom

svetlosti u električnom polju a rasuta svetlost je detektovana pod uglom od  $17^{\circ}$ . Merenja su izvršena u savijenim kapilarnim ćelijama (Malvern , UK) a za proveru upotrebljen je Malvernov zeta potencijal Transfer standard (-50 mV, Malvern , UK).

Priprema U-cevi za merenje zeta potencijala suspenzija sa metilen plavim ista je kao pri suspenzijama sa  $H_2O$ . Odmereno je 0.2 g uzorka i suspendovano u 25 ml MP rastvora koncentracije  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Nakon merenja suspenzija je ostavljena da prenoći a zatim je merenje ponovljeno uz praćenje pH vrednosti. Po završetku ovog dela suspenzije su iscentrifugirane (3500 ob/min u period od 20 min) a supernatanti su izdvojeni. Talogu koji je ostao nakon centrifugiranja dodato je 25 ml MP rastvora koncentracije  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l. Čitava procedura ponovljena je ukupno tri puta (tri stadijuma).

#### **2.1.2.13. Određivanje brzine taloženja i flokulacije**

Brzina taloženja i flokulacija praćene su fotografski u određenom vremenskom intervalu kada je posmatran put koji su staložena suspenzija ili flokule prešle na dve uzastopne fotografije. Merenja su izvršena u Laboratoriji za mineralogiju (Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet).

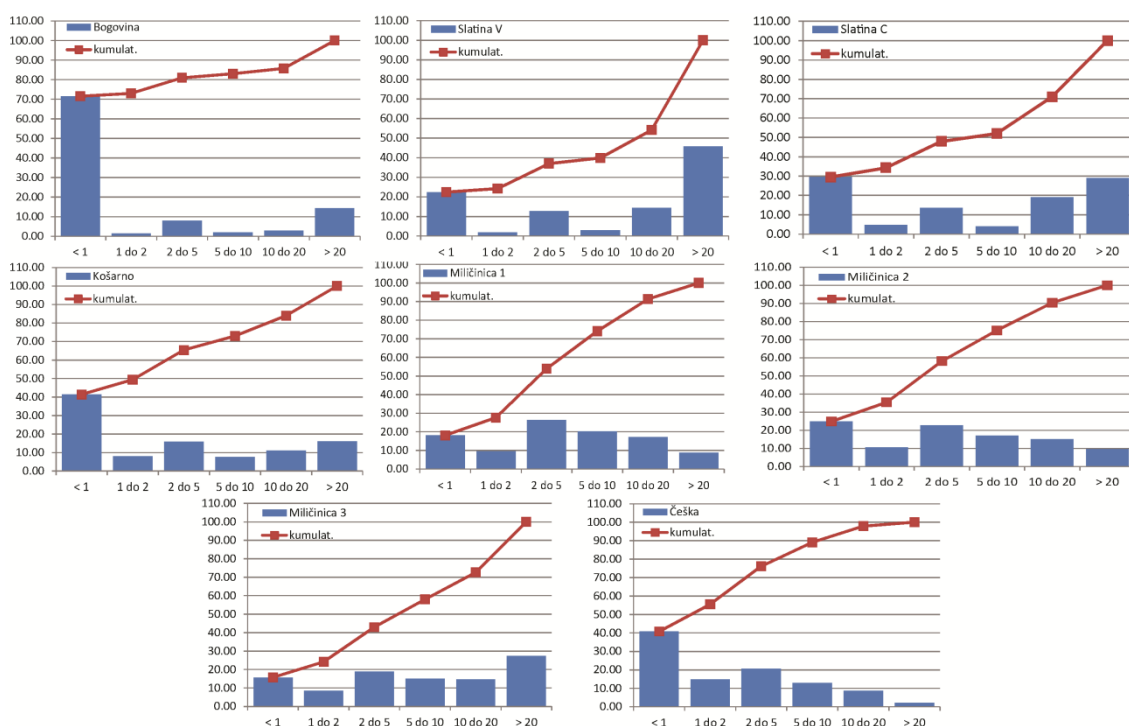
Za potrebe merenja brzine taloženja odmeren je 1 g rovnih glina kojima je dodato 50 ml destilovane  $H_2O$  a zatim su suspenzije tretirane u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 15 min. Nakon ultrazvučnog tretmana suspenzije su mešane na magnetnoj mešalici (5 min) kada im je izmeren pH. Nakon kvantitativnog prebacivanja u menzure od 100 ml fotografski je praćeno taloženje u određenom vremenskom periodu. Suspenzije su prepuštene slobodnom taloženju bez uznemiravanja a njihov napredak je praćen nakon 24, 48 i 72 sata.

Za potrebe merenja brzine flokulacije odmeren je 1 g rovnih glina kojima je dodato 50 ml rastvora metilen plavog u različitim koncentracijama ( $2 \cdot 10^{-6}$ ,  $3 \cdot 10^{-6}$  i  $10^{-7}$  mol/ml) a zatim su tretirani u ultrazvučnom kuptilu u trajanju od 15 min. Nakon ultrazvučnog tretmana suspenzije se mešane na magnetnoj mešalici (5 min) kada im je izmeren pH. Suspenzije su prebaćene u menzure od 100 ml gde im je fotografski praćeno taloženje u određenom vremenskom periodu.

### 3. Rezultati

#### 3.1. Određivanje granulometrijskog sastava pipet metodom

Rezultati granulometrijskog sastava svih ispitivanih uzoraka glina grafički su prikazani u obliku histograma zajedno sa kumulativnim krivama (slika 21). Dobijeni podaci granulometrijskog sastava uzoraka u najvećoj meri ispoljavaju koncentraciju klasa ispod 5  $\mu\text{m}$ . Izuzetak je Slatina V gde je uočljiv dominantan sadržaj klasa iznad 10  $\mu\text{m}$ . Bimodalna raspodela je zastupljena kod uzoraka Miličnica 1, Miličnica 2 i Češka dok se kod ostalih zapaža trimodalna raspodela.



Slika 21. Histogram i kumulativna raspodela pojedinačnih frakcija u ispitivanim uzorcima glina



### 3.2. Određivanje srednje veličine zrna metodom tamnog polja

Primenom metode tamnog polja na frakciji ispod 3  $\mu\text{m}$  i digitalnom obradom njihovih fotografija dobijene su vrednosti za površinu, širinu i visinu pojedinačnih zrna u suspenzijama svih uzoraka glina. Na osnovu srednje veličine zrna može se reći da su svi uzorci većim delom sitnozrni (tabela 4). Specifična površina ne pokazuje linearnost sa smanjenjem srednje veličine zrna (SVZ).

Tabela 4. Srednja veličina zrna i specifična površina uzoraka (frakcija < 3  $\mu\text{m}$ )

uzorci (< 3 $\mu\text{m}$ )	srednja veličina zrna ( $\mu\text{m}$ )	specifična površina ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Bogovina	0.420	593.7
Slatina C	1.016	89.8
Slatina V	0.710	89.2
Košarno	1.282	75.7
Miličinica 1	0.630	55.5
Miličinica 2	0.748	66.2
Miličinica 3	0.679	57.1
Češka	0.964	73.0

### 3.3. Ispitivanje uzoraka metodom infracrvene spektroskopije (IC)

Rovni uzorci glina analizirani su metodom infracrvene spektroskopije, a dobijeni apsorpcioni spektri uzoraka su upoređeni sa literaturnim podacima (Farmer, 1970) i prikazani su na slici 22.

Prema dobijenom dijagramu, sastav ispitivanog uzorka –Bogovina- u najvećoj meri odgovara montmorionitu. Apsorpcioni maksimumi na 3627, 1035, 917, 524 i 470  $\text{cm}^{-1}$  karakteristični su za montmorionit pri čemu pikovi na 3627 i 3399  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju vibracijama OH grupe. U spektru se takođe zapažaju i apsorpcioni maksimumi koji odgovaraju mineralima iz grupe karbonata (1430 i 777  $\text{cm}^{-1}$ ), grupe kvarca (798 i 694  $\text{cm}^{-1}$ ) i molekulima vode-  $\text{H}_2\text{O}$  (1629  $\text{cm}^{-1}$ ).

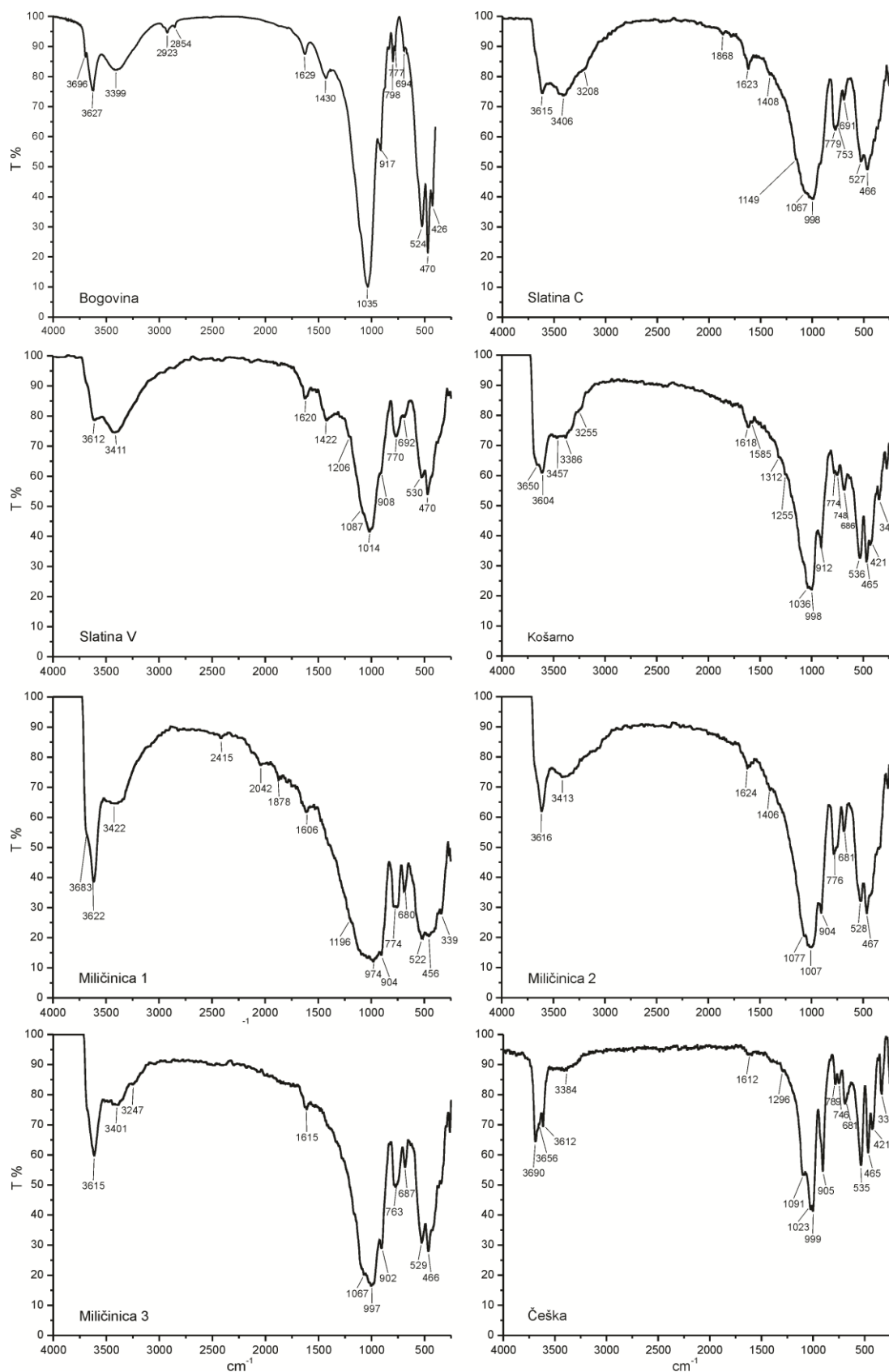
IC spektri uzoraka sa oznakama Slatina C i Slatina V odgovaraju smektitsko – ilitskoj grupi glina. Na spektrima se zapažaju apsorpcioni pikovi na 3615, 991 i 921  $\text{cm}^{-1}$  koji odgovaraju hidroliskunima, 3612 i 908  $\text{cm}^{-1}$  smektitima, 1621  $\text{cm}^{-1}$  molekulima vode, 778 i 692  $\text{cm}^{-1}$  kvarcu, 1422  $\text{cm}^{-1}$  karbonatima a pikovi na 778 i

754  $\text{cm}^{-1}$  feldspatima. Jedna od glavnih razlika između glina Slatina C i Slatina V jeste u količini karbonata koja je kod gline Slatina V primetno veća.

IC spektar uzorka sa oznakom –Košarno- se odlikuje apsorpcionim pikovima karakterističnim za kaolinitske gline (3650 i 3604  $\text{cm}^{-1}$ ) dok pikovi na 1036 i 912  $\text{cm}^{-1}$  ukazuju na prisustvo smektita. U uzorku se zapažaju i pikovi koji odgovaraju kvarcu, ilitu i karbonatima.

IC spektri uzoraka sa oznakama Miličinica 1, Miličinica 2 i Miličinica 3 odlikuju se pikovima karakterističnim za kaolinitske minerale (3615, 3683, 1624, 1067, 1077  $\text{cm}^{-1}$ ). Apsorpcioni pik na  $\approx 905 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisustvo ilita u uzorcima.

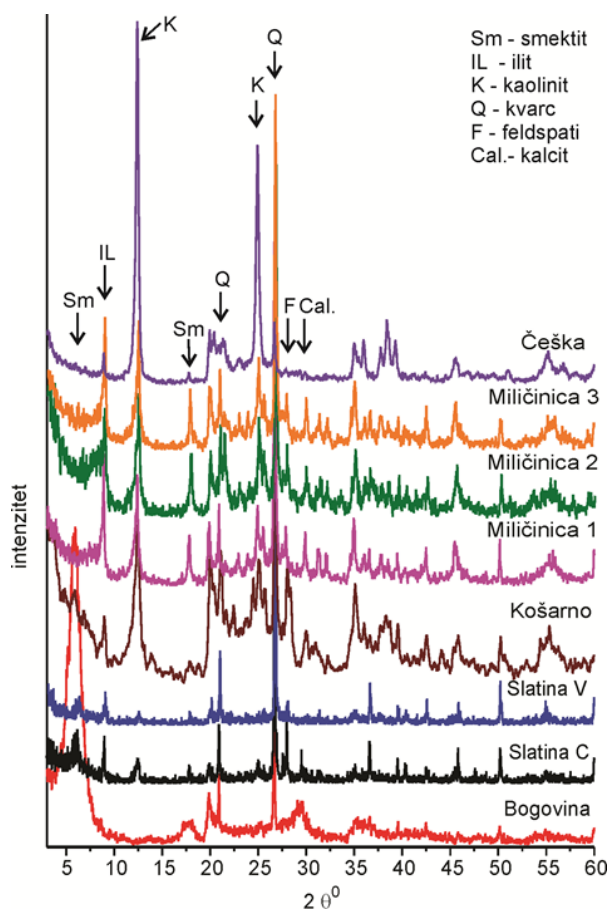
IC spektar uzorka sa oznakom – Češka – u potpunosti se poklapa sa literaturnim podacima (Vaculikova *et al.* 2011). Položaji i intenziteti apsorpcionih pikovi na 3695, 3654, 3616, 1626, 1093, 1027 i 1003  $\text{cm}^{-1}$  potvrđuju da je uzorak u najvećem procentu kaolinitskog sastava. Pik na 907  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na prisustvo manje količine ilita.



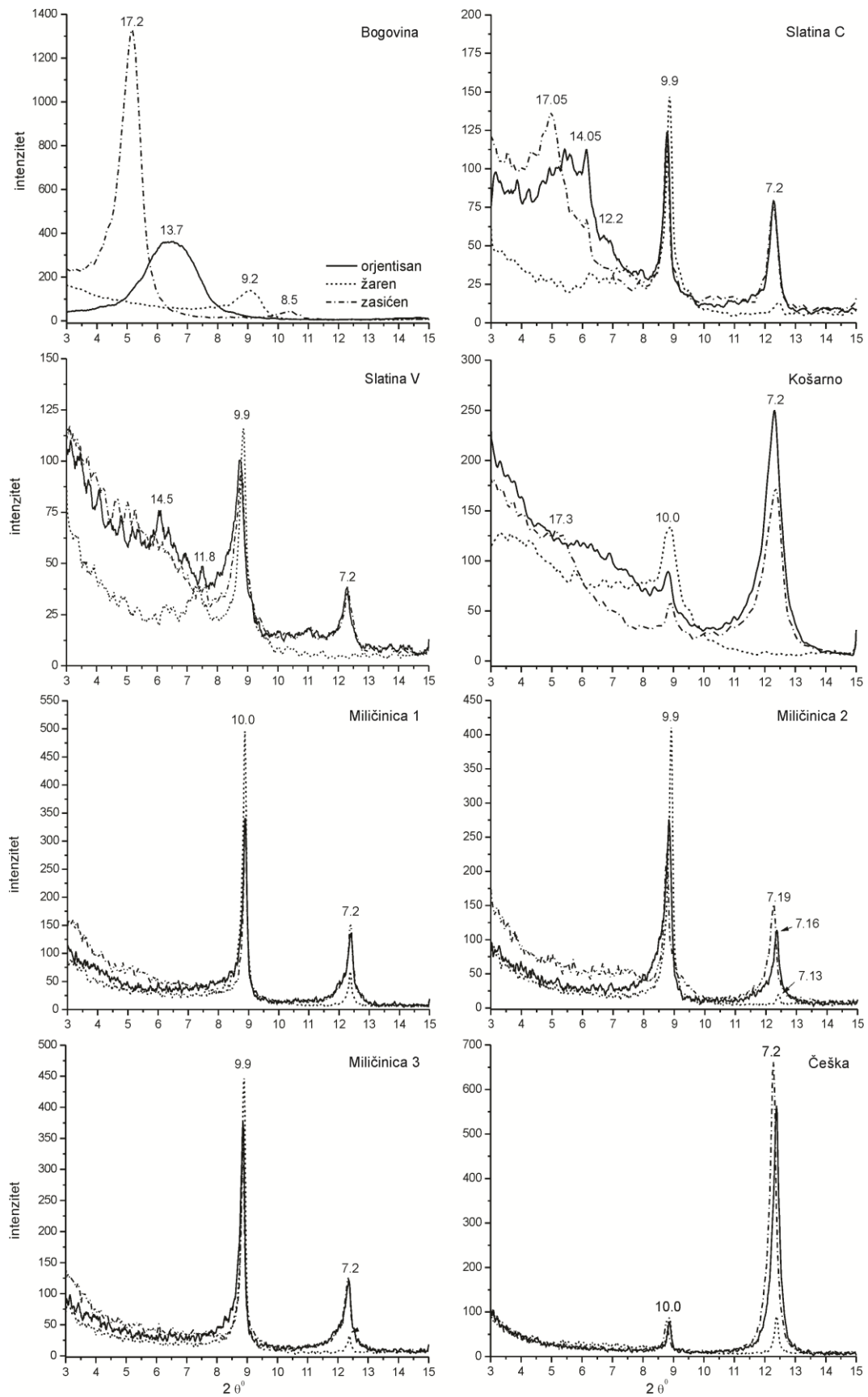
Slika 22. Infracrveni spektri ispitivanih uzoraka glina

### 3.4. Ispitivanje uzoraka metodom rendgenske difraktometrijske analize

Difraktogrami dobijeni metodom rendgenske difrakcije praha rovnih uzoraka prikazani su na slici 23. Od glinovitih minerala uočeno je prisustvo smektita (Sm), kaolinita (K) i ilita (I). Kvarc ( $3.34 \text{ \AA}$ ), feldspati i kalcit se u različitim količinama javljaju u svim ispitivanim uzorcima glina (slika 23). Smektitska, kaolinitska i ilitska faza potvrđene su rendgenskom analizom na orijentisanim (OR), zasićenim etilen glikolom (EG) i žarenim uzorcima (Ž) (slika 24). Smektitska grupa minerala je identifikovana promenom položaja pika na  $13.5 \text{ \AA}$  (OR), na  $17 \text{ \AA}$  (EG) i  $9.7 \text{ \AA}$  (Ž) i dominira u uzorku Bogovina, a u manjim količinama javlja se u uzorcima Slatina C i V. Pik na  $10 \text{ \AA}$  koji kod orjentisanih, zasićenih i žarenih uzoraka ostaje na istom položaju odgovara ilitu (Slatina C,V; Miličinica 1,2,3; Češka), a pik na  $7.2 \text{ \AA}$  koji se zasićavanjem ne menja, a žarenjem gubi, kaolinitu (Slatina C, V; Košarno, Miličinica 1,2,3; Češka)(slika 24).



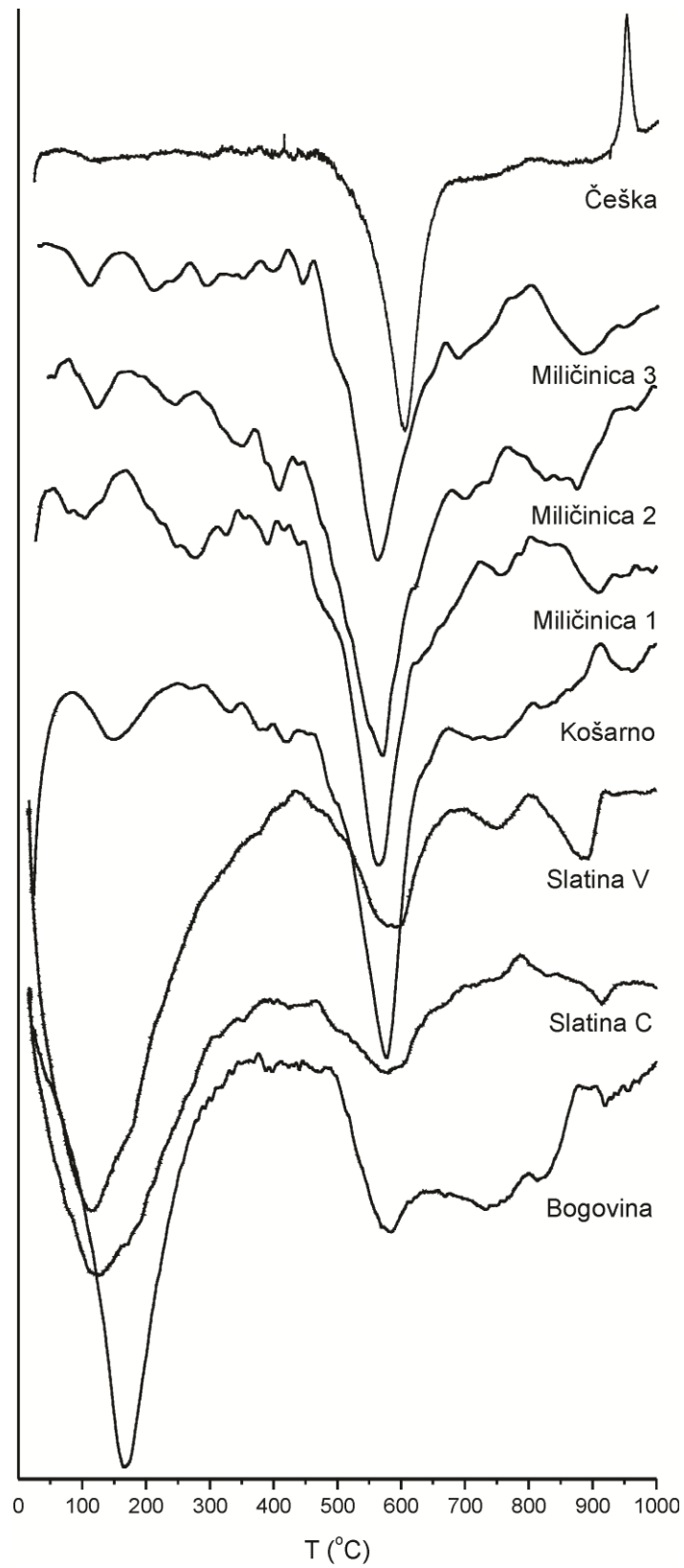
Slika 23. Difraktogrami praha ispitivanih uzoraka glina



Slika 24. Difraktogrami prahaorjentisanih, zasićenih i žarenih uzoraka glina

### 3.5. Ispitivanje uzoraka metodom diferencijalne termičke analize (DTA)

Na DTA dijagramima ispitivanih uzoraka glina zapažaju se pikovi koji odgovaraju endotermnim i egzotermnim reakcijama (slika 25). Endotermne reakcije u oblasti između 100 i 200 °C pripisuju se gubljenju vlage i međuslojne vode. Reakcije između 300 i 400 °C su vezane za sadžaj hidroksida gvožđa u uzorku, a njihov intenzitet ukazuje na relativno mali sadržaj tih faza. Pikovi između 800 i 900 °C ukazuju na prisustvo manje količine karbonata. Endotermni pikovi između 500 i 600 °C rezultat su dehidroksilacije oktaedarskog lista. Javljaju se kod svih uzoraka mada na različitim temperatura zavisno od vrste minerala i stepena uređenosti rešetke. Egzotermni pikovi na 950 °C kod uzoraka Češka, Košarno, Miličnica 1, 2 i 3 predstavljaju karakterističnu reakciju rekristalizacije za kaolinit. Ona je posledica nastanka mulita i najizraženija je kod uzorka - Češka. Montmorionit se oslikava reakcijama u regionu između 500 i 600 °C, praćenim sa jako izraženom endotermnom reakcijom koja se odigrava do 200 °C i ukazuje na gubitak međuslojne vode. Ovakav efekat se može uočiti kod uzoraka Bogovina, Slatina V i Slatina C.



Slika 25. DTA dijagram ispitivanih uzoraka glina

### 3.6. Kvantitativno određivanje sadržaja vode i vlage

Intenziteti efekata DTA analize na temperaturama od 120, 350, 600 i 1000 °C uzimaju se kao referentni za merenje gubitka mase žarenjem. Na datim temperaturama zapažene su značajnije promene u masi (tabela 5) u odnosu na početnu (1.0000 g).

Tabela 5. Gubitak mase ispitivanih uzoraka glina na određenim temperaturama

uzorak	Gubitak mase žarenjem na određenim temperaturama (%)				ukupan gubitak %
	120°C	350°C	600°C	1000°C	
Bogovina (B)	11.52	0.34	4.38	1.48	17.72
Slatina C (SC)	3.34	0.86	3.06	1.86	9.12
Slatina V (SV)	3.18	0.88	3.37	1.65	9.08
Košarno (K)	2.41	1.89	6.03	0.44	10.77
Miličinica 1 (M1)	1.70	0.51	4.65	0.64	7.50
Miličinica 2 (M2)	2.26	0.73	4.10	0.98	8.07
Miličinica 3 (M3)	1.30	0.41	3.75	0.64	6.10
Češka (C)	2.11	0.29	11.53	0.72	14.65

### 3.7. Kvantitativno određivanje sadržaja CO<sub>2</sub> i CaCO<sub>3</sub>

Kvantitativnim određivanjem sadržaja CO<sub>2</sub> kalcimetrom izračunat je procentualni sadržaj CaCO<sub>3</sub> u uzorcima (tabela 6). Prema tim podacima uzorci B i SV u svom sastavu sadrže preko 2% CaCO<sub>3</sub> dok uzorak C ne sadrži ni najmanju količinu CaCO<sub>3</sub>. Ostali uzorci SC, M1, M2, M3 i K sadrže ispod 1 % CaCO<sub>3</sub> u svom sastavu.

Tabela 6. Procentualni sadržaj CO<sub>2</sub> i CaCO<sub>3</sub> u uzorcima

	B	SC	SV	K	M11	M2	M3	C
CO <sub>2</sub>	1.18	0.19	1.57	0.34	0.1	0.05	0.05	0
CaCO <sub>3</sub>	2.68	0.43	3.58	0.78	0.22	0.11	0.11	0

### 3.8. Analiza hemijskog sastava uzoraka

Hemijski sastav uzoraka, odnosno težinski procenat zastupljenih oksida u procentima zajedno sa gubitkom pri žarenju prikazan je u tabeli 7.



Tabela 7. Hemijski sastav ispitivanih glina

oksidi (%)	B	SC	SV	K	M1	M2	M3	C
SiO <sub>2</sub>	50.12	54.95	51.83	52.51	49.86	53.21	52.53	47.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.35	21.16	19.15	28.80	33.60	24.54	25.92	37.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.51	6.39	5.95	2.80	2.64	8.37	8.74	0.73
K <sub>2</sub> O	0.20	5.10	5.01	2.86	4.45	4.50	4.18	0.92
Na <sub>2</sub> O	0.25	1.35	1.04	0.67	0.12	0.04	0.13	0.04
CaO	2.38	0.53	2.96	0.55	0.29	0.22	0.35	0.35
MgO	3.38	2.18	2.86	0.52	1.13	0.65	1.12	0.23
gubitak ž.	17.72	9.12	9.08	10.77	7.50	8.07	6.10	14.65
ukupno (%)	99.9	100.7	97.8	99.5	99.6	99.6	99.1	100.9

Semikvantitativni mineralni sastav ispitivanih uzoraka, dobijen kombinovanjem procene saržaja minerala Ritveldovom (eng. Rietveld) analizom (program - PowderCell 2.1) rendgenskih difraktograma primenom baze podataka ICSD i stehiometrijskog proračuna na bazi hemijskih formula minerala prikazan je u tabeli 8.

Tabela 8. Semikvantitativni mineralni sastav ispitivanih uzoraka glina

minerali (%)	B	SC	SV	K	M1	M2	M3	C
kaolinit	/	14	11	52	24	20	22	87
montmorilonit	79	/	/	/	/	/	/	/
smektit-illit	/	45	43	/	/	/	/	/
illit	/	/	/	26	48	46	46	8
kvarc	11	19	18	9	21	21	19	2
feldspati	/	10	15	8	2	1	3	/
limonit	5	7	7	3	3	9	10	1
nečistoće	2	1	4	/	1	/	/	1
vlaga	3	4	2	2	1	3	/	1
ukupno	100	100	100	100	100	100	100	100

Na osnovu izračunatog mineralnog sastava i metodom rendgenske difrakcije praha može se reći da je uzorak B pretežno je montmorionitskog sastava (preko 75 %) kao što je potvrđeno određivanjem kapaciteta katjonske izmene, i prema tome u daljem prikazivanju nosiće skraćenicu mon.<sub>B</sub>. Uzorci SV i SC su

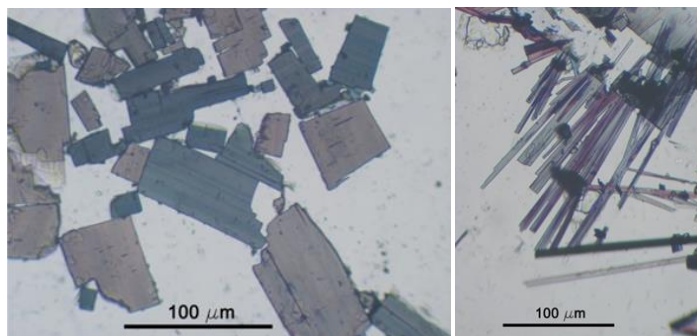
smektitsko-ilitskog sastava i nosiće oznake smec-ill.sc i smec-ill.sv. Uzorak K je kaolinitska glina sa većim sadržajem ilita i nosiće oznaku kaol-ill.k. Uzorci M1, M2 i M3 su pretežno ilitskog sastava sa znatnim sadržajem kaolinita i nosiće oznake ill-kaol.M1, ill-kaol.M2 i ill-kaol.M3. Uzorak C je kaolinitska glina (preko 85 %) i u daljem prikazivanju nosi oznaku kaol.c.

### 3.9. Metilen plavo

Rezultati koji se odnose na ispitivanje supstance metilen plavo (MP) prikazani su u nekoliko segmenata. Prvi deo se bavi fizičkim i optičkim osobinama MP kristala, drugi deo osobinama MP u rastvoru, dok treći deo obuhvata problematiku adsorpcije na površini glina u suspenziji i na talozima. Mada se MP u interakciji sa glinama javlja u melekularnoj a ne kristalnoj formi, ova ispitivanja podstaknuta su interesovanjem za mogućnost optičke identifikacije orijentacije molekularnih agregata MP adsorbovanih glinama.

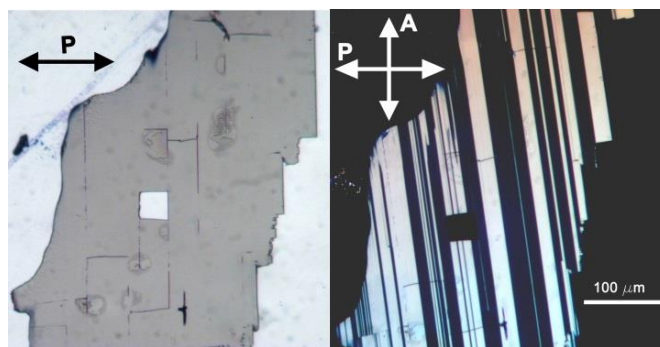
#### 3.9.1. Optičke osobine MP kristala

Kristali metilen plavog su uglavnom tabličasti, igličasti ili fibrozni sa velikom razlikom u odnosu između dužine i širine kristala (slika 26). Dužina im može biti i do 10 mm ali prečnik retko prelazi 0.1 mm. Većina kristala je plava, ređe su ljubičasti ili ljubičasto-crveni što je blisko povezano sa debljinom kristala (Milošević *et al.*, 2013).



Slika 26. Tabličasti (levo) i igličasti (desno) kristali metilen plavog iskristalisani na mikroskopskom predmetnom staklu (Milošević *et al.*, 2013)

U polarizacionom mikroskopu intenzivno plava boja kristala se uočava kada se njegova izduženost poklopi sa pravcem polarizovanog svetla (E) dok u slučaju kada je E upravan na izduženost kristala boja nestaje ili prelazi u svetlo žutu nijansu. Promene boje zavise od debljine posmatranog kristala. Kada se posmatra pod ukrštenim polarizatorom i analizatorom zapaža se polisintetičko bližnjenje slično bližnjenju koje se javlja kod minerala iz grupe feldspata. Ono se ispoljava kao skup paralelnih lamela sa oštro definisanim graničnim ivicama koje su zapravo projekcija ravni bližnjenja (slika 27). Lamelle se pružaju u pravcu izduženja kristala a širina im varira od 5 do 25  $\mu\text{m}$  (Milošević *et al.*, 2013).



Slika 27. Polisintetičko bližnjenje kod MP kristala (Milošević *et al.*, 2013)

Sve lamelle pomračuju koso u odnosu na pravac izduženja, odnosno, na ivice lamela. Berekovim (eng. Berek) kompenzatorom određene su relativne brzine prostiranja svetlosti u dva vibraciona smera, blisko paralelnom položaju i poprečno na izduženje. Budući da se kompenzacija postiže kada je kristal orijentisan pod pravim uglom u odnosu na vibracioni smer sporijeg talasa kompenzatora, sledi da je manji indeks prelamanja (veća brzina prostiranja) u smeru izduženja kristala (Milošević *et al.*, 2013).

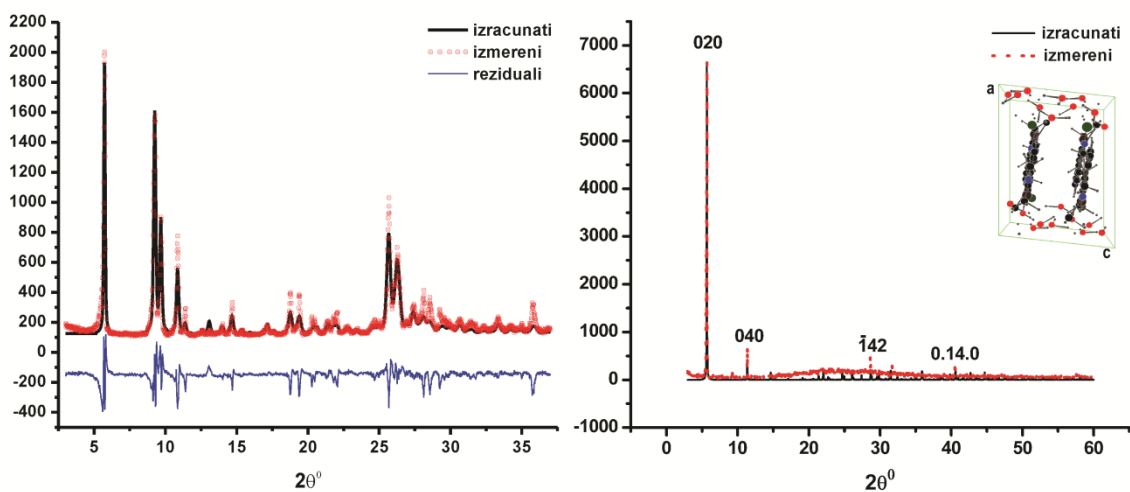
### 3.9.2. Debljina MP kristala

Dobijeni rezultati merenja debljine upotrebom profilometra (5.2  $\mu\text{m}$ ) i Berekovog (eng. Berek) kompenzatora (5.64  $\mu\text{m}$ ) u granicama sungreške od 10 %. Greška u merenju debljine od 10 % je zanemarljiva u odnosu na varijacije u

koeficijentu apsorpcije. Kristali se razlikuju po svojoj debljini i njihove vrednosti se kreću od 1,3  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$ . Skupovi više kristala u obliku lepezastih agregata su preko 10  $\mu\text{m}$ .

### 3.9.3. Rendgenska difrakciona analiza MP kristala

Rendgenska analiza rađena je u cilju definisanja strukture kristala iskristalisanih na predmetnom staklu kao i njihove orijentacije. Radi poređenja ispitan je i polaznilaprah metilen plavog. Podaci su "fitovani" prema strukturnom modelu dobijenom za prah (Marr *et al.*, 1973). Dobijeni R faktori su u granicama prihvatljivosti ( $R_p=20.54$ ,  $R_{wp}=29.08$  i  $R_{exp}=19.04$ ) (slika 28) (Milošević *et al.*, 2013).



Slika 28. Rendgenski dijagram praha (levo) i kristala metilen plavog (desno). Dodatak desno: grafički prikaz strukture metilen plavog kada je  $b_0$  upravno na površinu staklene pločice (Milošević *et al.*, 2013).

Difraktogrami kristala metilen plavog na staklenoj pločici (slika 29, desno) odlikuju se prisustvom  $(0k0)$  refleksija kao i onim sa malim uglom u odnosu k ravan (npr.  $(-13.16.1)$ ,  $(-1.13.1)$ ). Prema priloženom, osa  $b$  se nalazi upravno u odnosu na površinu staklene pločice, a sve ukazuje na preferentnu orijentaciju. Pojava dva pika na malim uglovima  $2\theta$  simetrično raspoređena oko teorijskih vrednosti za  $(020)$  refleksiju ukazuje na različitu debljinu kristala. Kao što je već

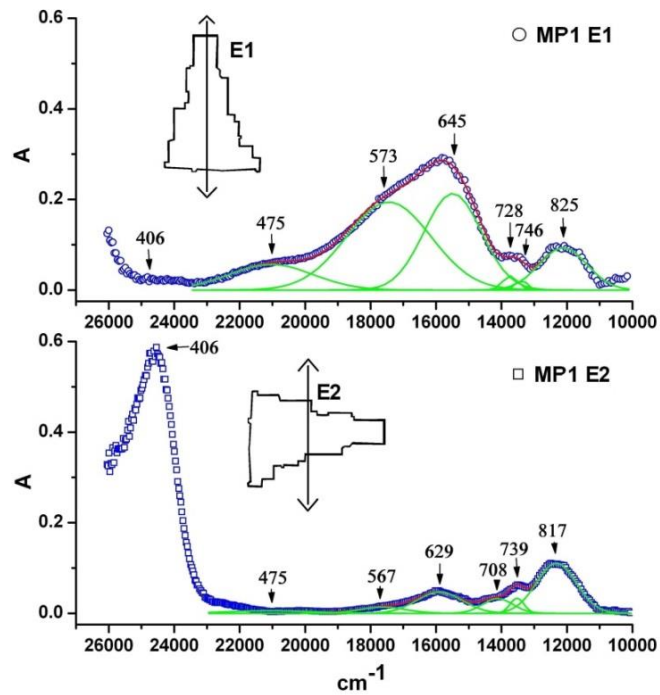
prikazano debljina kristala se kreće od 1,5  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$  što proizvodi odstupanje od goniometrijske ravni pa samim tim i pojavu dva pika. Refleksija (100) nam ukazuje da su neki od kristala orijentisani drugačije od ostalih, ali je ta pojava retka, na šta ukazuje nizak intenzitet pika za tu refleksiju. Nakon indiciranja refleksija izračunati su parametri jedinične ćelije (tabela 9) (Milošević *et al.*, 2013). Saglasnost izmerenih i literaturnih vrednosti (Marr *et al.*, 1973) je vrlo dobra, pa je otklonjena sumnja da je reč o bilo čemu drugom sem o kristalima metilen plavog.

Tabela 9. Parametri jedinične ćelije metilen plavog (Milošević *et al.*, 2013)

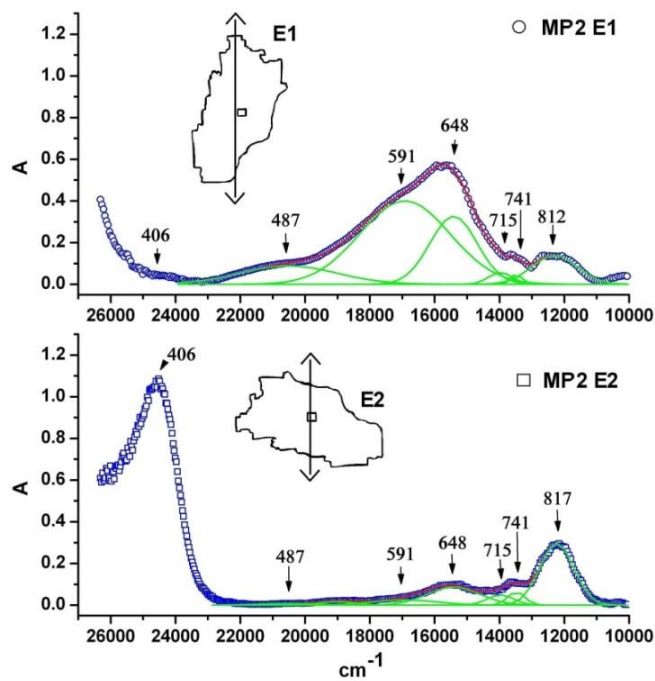
jedinična ćelija ( $\text{\AA}$ )	izračunato	Marr <i>et al.</i> (1973)
$a_0$	9.642(7)	9.646(9)
$b_0$	31.134(21)	31.106(17)
$c_0$	6.987(5)	6.992(2)
$\beta_0$	96.71(8)	96.70(6)
$V_0$ ( $\text{\AA}^3$ )	2083	2083

#### 3.9.4. Polarizovani apsorbcioni spektri MP kristala

Polarizovani apsorbcioni spektri (vidljivi deo spektra, 400-900 nm) u dva pravca dobijeni su sa kristala različite debljine (MP1 = 1,3  $\mu\text{m}$  (slika 30) i MP2 = 3,3  $\mu\text{m}$  (slika 31)). Kristali su prvo postavljeni tako da je njihova izduženost paralelna sa vibracionim pravcem polarizovanog zračenja. Ovakav položaj kristala predstavlja položaj E1. Kada se kristali zakrenu za  $90^\circ$ , kada vibracioni pravac ide poprečno na izduženost kristala to predstavlja položaj E2. Nakon dekonvolucije podataka upotrebom GaussAmp funkcije (Origin program) definisano je sedam apsorbcionih maksimuma: 406, 475, 573, 645, 728, 746 i 825 nm (24630, 21040, 17442, 15490, 13732, 13397 i 12117  $\text{cm}^{-1}$ ).



Slika 29. Apsorbncioni maksimumi (oznake u nm) MP1 kristala u dva različita položaja (Milošević *et al.*, 2013).



Slika 30. Apsorbncioni maksimumi (oznake u nm) MP2 kristala u dva različita položaja (Milošević *et al.*, 2013).

Razlike u položajima pikova su male, ali je polarizaciona zavisnost velika. Najveća polarizaciona zavisnost se uočava kod pikova oko 406, 570 i 645 nm dok drugi apsorbcioni maksimumi zadržavaju sličan intenzitet u oba posmatrana pravca (Milošević *et al.*, 2013).

### 3.9.5. Boja MP kristala

Boja kristala predstavlja posledicu selektivne apsorpcije u regionu između 400 i 700 nm. Kristali MP pokazuju znatno izražen dihroizam: od plave ( $d_c=480$  nm) do blede žute ( $d_c = 565$  nm) (tabela 10). Deblji kristali su ljubičasto-crveni kao rezultat intenziteta apsorpcione trake na 406 nm. Dominantna talasna dužina boje ( $d_c$ ) menja se u zavisnosti od položaja kristala prema vibracionom pravcu polarizovanog svetla.

Tabela 10. Specifikacija boje MP kristala prema CIE 1931 standardu (Milošević *et al.*, 2013)

MB 1	X	Y	$d_c$ (nm)	pc (%)
E1	0.2679	0.2827	481	19.01
E2	0.3154	0.3309	565	5.42
MB 2	X	Y	$d_c$ (nm)	Pc (%)
E1	0.2329	0.2516	480	35.25
E2	0.3165	0.3350	565	6.85

Kada je vibracioni pravac polarizovanog svetla paralelan sa izduženjem (E1) kristala boja je plava ( $d_c = 480$  nm) a zasićenje ili čistoća boje (pc) se menja u zavisnosti od debljine kristala. Kada je vibracioni pravac polarizovanog svetla upravan na pravac izduženja (E2) boja prelazi u žutu ( $d_c = 565$  nm) sa značajnim smanjenjem u zasićenosti boje.

### 3.9.6. Apsorbcioni koeficijent MP kristala

Apsorbcioni koeficijenti ( $\epsilon S$ ) MP kristala razlikuju se od onih izračunatih za MP rastvore od strane Prala (Prah, 2014). Uračunate su vrednosti apsorbcionih maksimuma za sve pikove u položaju E1 i E2 osim pika na 406 nm (položaj E2) (tabela 11) a upotrebljen je izraz za apsorpciju:  $A = \epsilon S \cdot c \cdot t$ , gde je A apsorbanca,  $\epsilon S$  ekstinkcioni koeficijent, c koncentracija (M/l) i d širina kivete (cm). Koncentracija

( $c = 0.797 \text{ mol/l}$ ) je izračunata upotrebom zapremine jedinične ćelije ( $2083 \text{ \AA}^3$ ) i izračunate gustine ( $1,31 \text{ g/cm}^3$ ) za MP pentahidrat ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+\text{Cl}^- \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Rezultati su u dobroj saglasnosti sa debljinom kristala (MP1 =  $1,29 \text{ \mu m}$ , MP2 =  $3,35 \text{ \mu m}$ ) i u granicama koje ne prelaze 10 % od srednjih vrednosti (Milošević *et al.*, 2013).

Tabela 11. Apsorbicioni koeficijent ( $\epsilon_s$ ) MP kristala (Milošević *et al.*, 2013)

Položaj pikova		$\epsilon_s \text{ (l/mol*cm)}$		
nm	$\text{cm}^{-1}$	MP1	MP2	Srednja vrednost
406	24631	3616	3719	3667
475	21053	467	393	430
573	17452	1617	1786	1701
646	15480	1775	1455	1615
728	13736	258	250	254
746	13405	183	219	201
825	12121	775	616	696

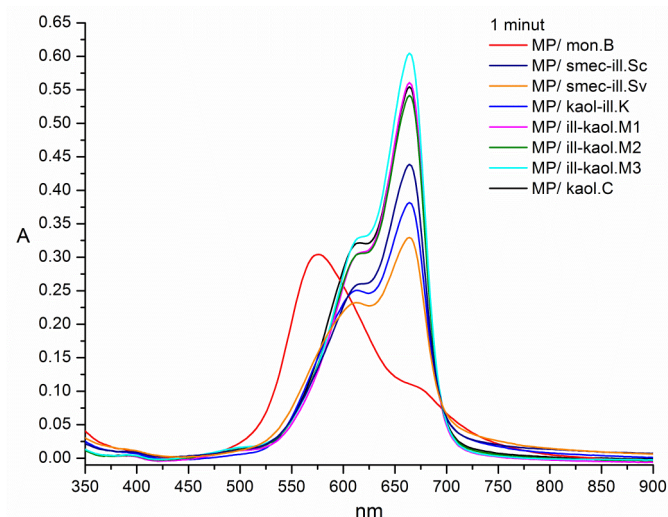
### 3.9.7. Apsorbicioni spektri suspenzija MP/glina

Apsorbicioni spektri uzoraka suspenzija MP/glina prikazani su zajedno na jednom grafiku prema vremenskoj konstanti nakon koje je vršeno merenje.

#### 3.9.7.1. Apsorbicioni spektri suspenzija MP/glina nakon 1 minuta

Nakon mešanja MP sasuspenzijama glina zapaženo je nastajanje novih apsorpcionih pikova na kraćim talasnim dužinama (slika 31). Ako se posmatraju dva krajnja referentna uzorka može se uočiti da kod uzorka MP/mon.<sub>B</sub> (montmorionitska glina) dolazi do pojave novog pika na  $\approx 560 \text{ nm}$  što ukazuje na formiranje H - agregata zbog visokog kapaciteta katjonske izmene. Kod suspenzije MP/kaol.<sub>C</sub> (kaolinitička glina) uočavaju se samo apsorpcioni pikovi koji se nalaze na  $663 \text{ nm}$  i  $667 \text{ nm}$ , a koji se mogu pripisati H - monomeru. Ostale MP/glina suspenzije imaju isti trend kao MP/kaol.<sub>C</sub> sa razlikom u intenzitetima apsorpcionih maksimuma.

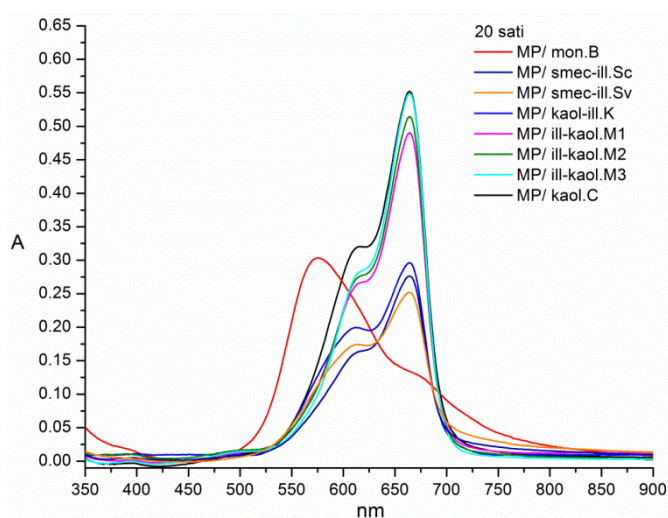




Slika 31. Apsorbacioni spektri suspenzija MP/glina nakon 1 minuta

### 3.9.7.2. Apsorbacioni spektri suspenzija MP/glina nakon 20 sati

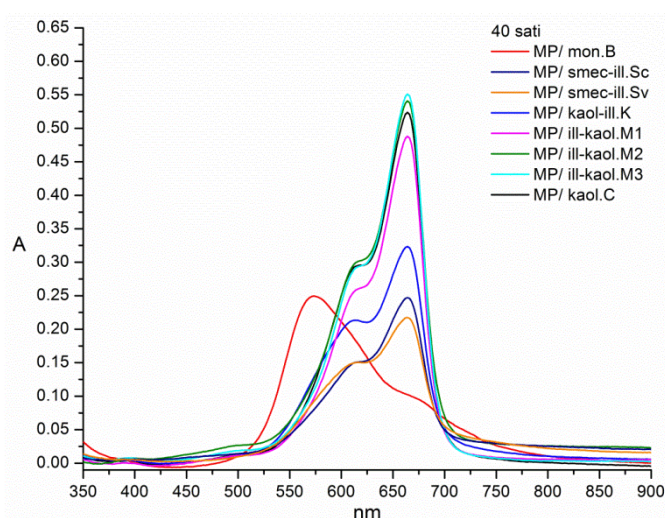
Nakon dvadeset sati u suspenziji MP/glina dolazi do delimične reorganizacije MP katjona što je uočljivo zbog promena intenziteta nekih apsorpcionih pikova. Intenziteti apsorpcionih pikova koji pripadaju H – monomerima ( $\approx 655$  nm) se neznatno snižavaju a njihovi maksimumi su pomereni ka nešto kraćim talasnim dužinama (slika 32). Kod uzoraka smec-ill.<sub>sc</sub>, smec-ill.<sub>sv</sub> i kaol-ill.<sub>k</sub> zapaža se znatno sniženje u intenzitetu i asimetričnost apsorpcionog maksimuma na  $\approx 655$  nm.



Slika 32. Apsorbacioni spektri suspenzija MP/glina nakon 20 sati

### 3.9.7.3. Apsorpcioni spektri suspenzija MP/glina nakon 40 sati

Apsorpcioni spektri nakon 40 sati (slika 33) ne daju različite rezultate u odnosu na spektre nakon 20 sati. Položaji apsorpcionih maksimuma su na istim talasnim dužinama a njihov intenzitet je neznatno niži što ukazuje da nema dalje reorganizacije MP katjona. Kod suspenzije MP/kaol-ill.<sub>K</sub> dolazi do blagog povećanja intenziteta oba apsorpciona maksimuma.

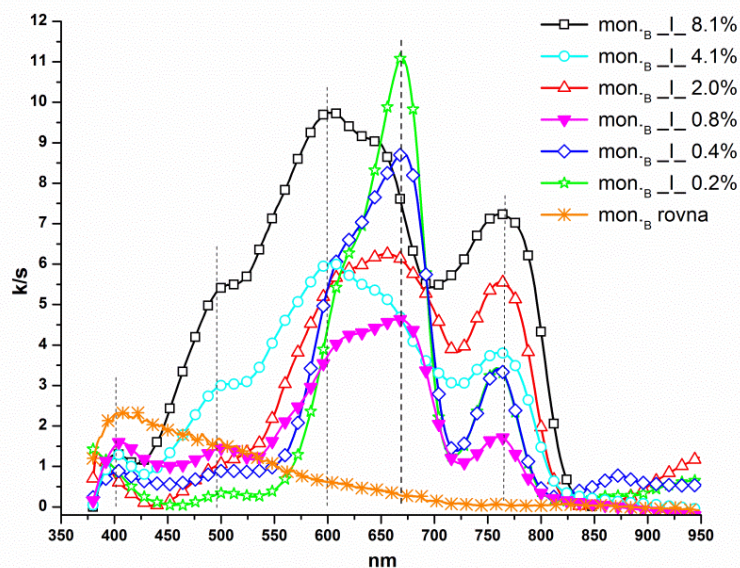


Slika 33. Spektri suspenzija MP/glina nakon 40 sati

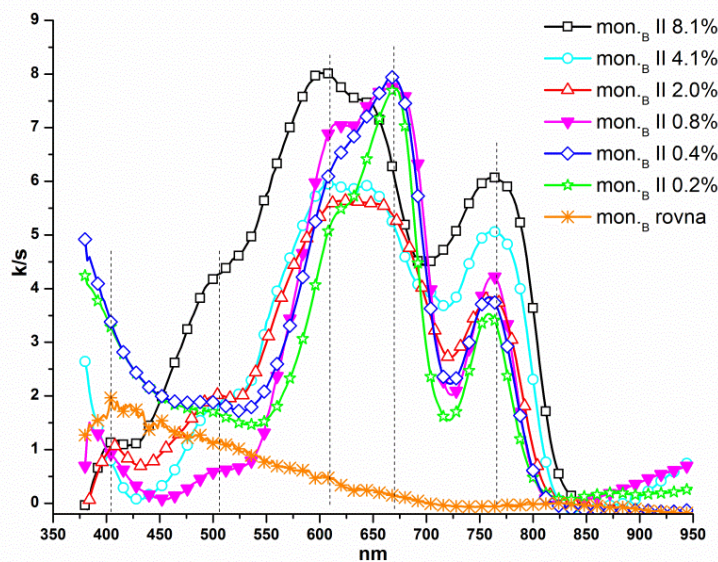
### 3.9.8. Spektri difuzne refleksije – vidljivi deo spektra (DR-VIS)

DR-VIS uzoraka mon.<sub>B</sub> sa MP prikazani su na slikama 34a i 34b. Pri zasićenosti od 8.1 % apsorpcioni spektar se odlikuje prevashodno većim H-agregatima (jako izražena traka na  $\approx 600$  nm), aglomeratima (500 nm), J-agregatima ( $\approx 760$  nm) i manjom količinom monomera ( $\approx 665$  nm). Monomerski pik je dominantan sve dok se ne postigne zasićenje kapaciteta katjonske izmene (KKI) od 0.8 %. Pri ovom zasićenju dolazi do prve značajnije spektralne promene. Pik na 600 nm, pripisan MP dimerima, postaje dominantan. Sa povećanjem zasićenosti intenziteti oba pika, monomer i dimera, opadaju dok pik pripisan MP agregatima na  $\approx 500$  nm postaje izraženiji. Pik koji odgovara J-agregatima pokazuje sličan trend kao i onaj pripisan MP dimerima dok pik na  $\approx 400$  nm ne pokazuje značajniju zavisnost od promene zasićenja. Suspenzije sa najnižim procentom zasićenosti KKI

pokazuju zavisnost od položaja upadnog ugla svetlosti. Kod orijentacije E1 (upravno ( $\perp$ )) intenzitet monomera je obrnuto proporcionalan zasićenosti (Milošević *et al.*, 2016) dok je u položaju E2 ta zavisnost slabo izražena.

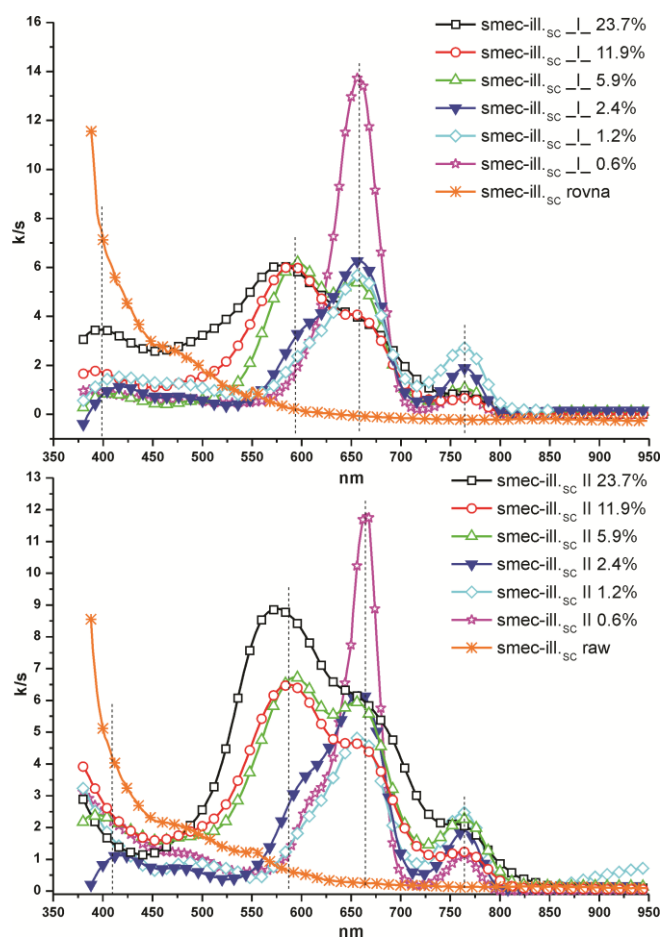


Slika 34a. DR-VIS uzorka mon.<sub>B</sub> sa MP pri E1 ( $\perp$ ) orijentaciji zajedno sa rovnim uzorkom mon.<sub>B</sub> (Milošević *et al.*, 2016)



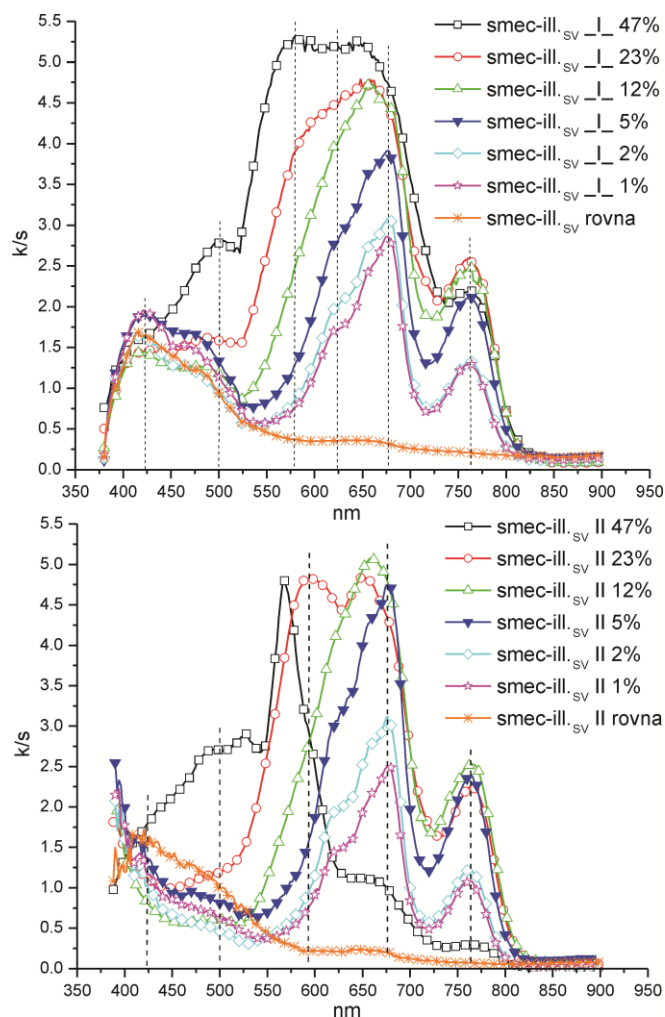
Slika 34b. DR-VIS uzorka mon.<sub>B</sub> sa MP pri E2 ( $\parallel$ ) orijentaciji zajedno sa rovnim uzorkom mon.<sub>B</sub> (Milošević *et al.*, 2016)

Spektar smec-ill.sc uzoraka sa MP sadrži četiri različita apsorpciona maksimuma: monomer, dimer, J-agregat i aglomerati (slika 35). Pri niskoj zasićenosti KKI na spektrima je dominantan pik koja odgovara monomeru ( $\approx 650$  nm) sa manjim bregom koji se pripisuje dimerima ( $\approx 600$  nm). Sa povećanjem zasićenosti KKI monomerni pik postaje nižeg intenziteta dok se dimerski pomera ka višim talasnim dužinama ( $\approx 600$  nm) i postaje dominantan. U regionu između 400 i 500 nm dolazi do molekulske aglomerizacije MP na površini uzorka što se ogleda u nepravilnoj distribuciji MP molekula. Široki pik na  $\approx 400$  nm, pripisan FeO(OH) mineralima u uzorku, ima manju zavisnost od orijentacije, a nije pod uticajem zasićenosti KKI datog uzorka. Intenziteti glavnih pikova su viši kada se uzorak nalazi u položaju E2 (II) ukazujući na sličnu, ali obrnutu orijentaciju molekula MP u odnosu na uzorak mon.B (Milošević *et al.*, 2016).



Slika 35. DR-VIS uzorka smec-ill.sc sa MP pri dve različite orijentacije zajedno sa rovnim uzorkom smec-ill.sc (Milošević *et al.*, 2016).

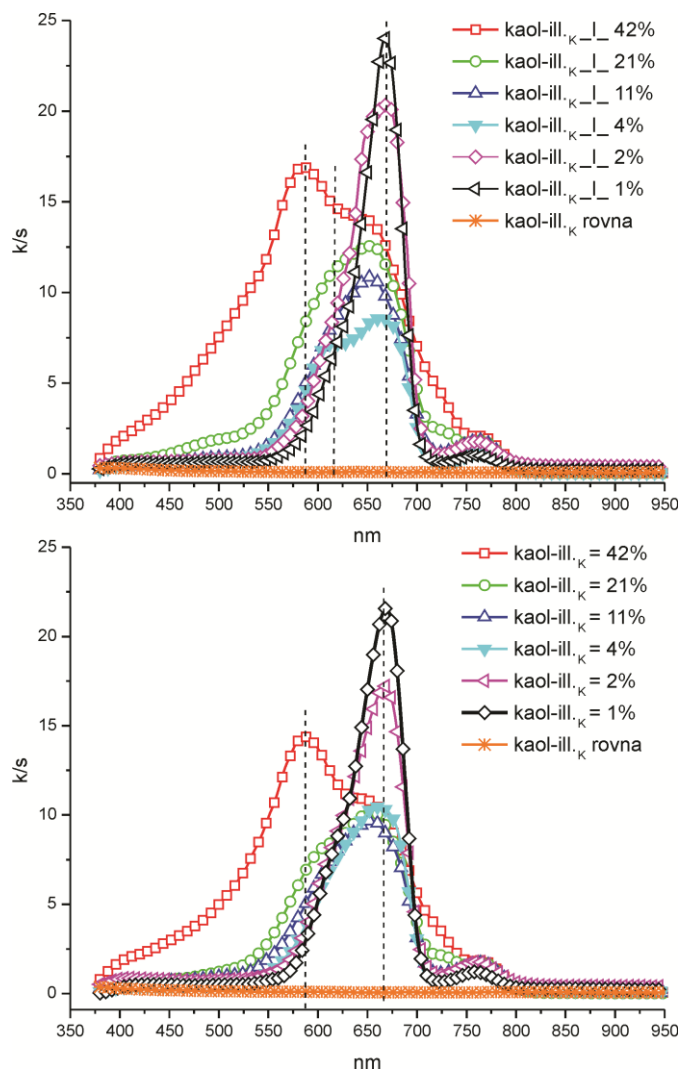
Spektri uzoraka smec-ill.<sub>sv</sub> sa MP odlikuju se sa pet apsorpcionih maksimuma:  $\approx 670$  nm (monomer),  $\approx 625$  nm sa pomerajem ka  $\approx 570$  nm (dimer),  $\approx 760$  nm (J-agregat),  $\approx 500$  nm (MP aglomerat) i na  $\approx 420$  nm (minerali gvožđa) (slika 36). Sa povećanjem procentualne zapunjenosti KKI datog uzorka smanjuje se količina monomera a samim tim i pik koja odgovara njima postaje manje izražen dok intenzitet dimerskog pika raste. Položaj pika koja odgovara dimerima menja svoju poziciju ka većim talasnim dužinama što je u saglasnosti sa povećanjem zasićenosti. J-agregati pokazuju sličan trend ali on nije linearan dok pik koji odgovara sadržaju minerala gvožđa u uzorku ne pokazuje značajnije promene koje zavise od zasićenja KKI. Aglomerati nastali na površini uzorka vidljivi su u značajnijoj meri tek pri upotrebi visoko koncentrisanog MP rastvora tj. pri najvećoj procentualnoj zasićenosti KKI uzorka. Pri paralelnoj orijentaciji dimerski pik postaje znato izraženiji dok se intenziteti pikova pripisanih monomeru i J-agregatima drastično smanjuju što može ukazivati na njihov znatno niži sadržaj u uzorku kao i o jasnijoj orijentaciji MP molekula na površini uzorka.



Slika 36. DR-VIS uzorka smec-ill.<sub>sv</sub> sa MP pri dve različite orijentacije zajedno sa rovnim uzorkom smec-ill.<sub>sv</sub>

Spektri uzorka kaol-ill.<sub>k</sub> sa MP odlikuju se sa tri glavna apsorpciona maksimuma (slika 37) koje odgovaraju monomeru ( $\approx 670$  nm), dimeru ( $\approx 580$  nm) i J-agregatu ( $\approx 760$  nm). Sa povećanjem zasićenosti KKI od 1 % ka 42 % dolazi do pojave pika koja odgovara dimerima što se ogleda u postepenom smanjenju pika pripisanog monomeru. Intenziteti svih pikova su nešto niži kada se radi o E2 (II) ukazujući na različitu orijentaciju MP molekula na površini uzorka u odnosu na E1 (I). Intenzitet bazne linije u regionu između 400 i 550 nm je u porastu sa porastom zasićenja KKI zbog pojave aglomerizacije MP molekula. Promena orijentacije i zasićenosti nema značajniji uticaj na intenzitet i položaj pika koja odgovara J-agregatima. Spektri kaol-ill.<sub>k</sub> se po svom izgledu znatnije razlikuju od

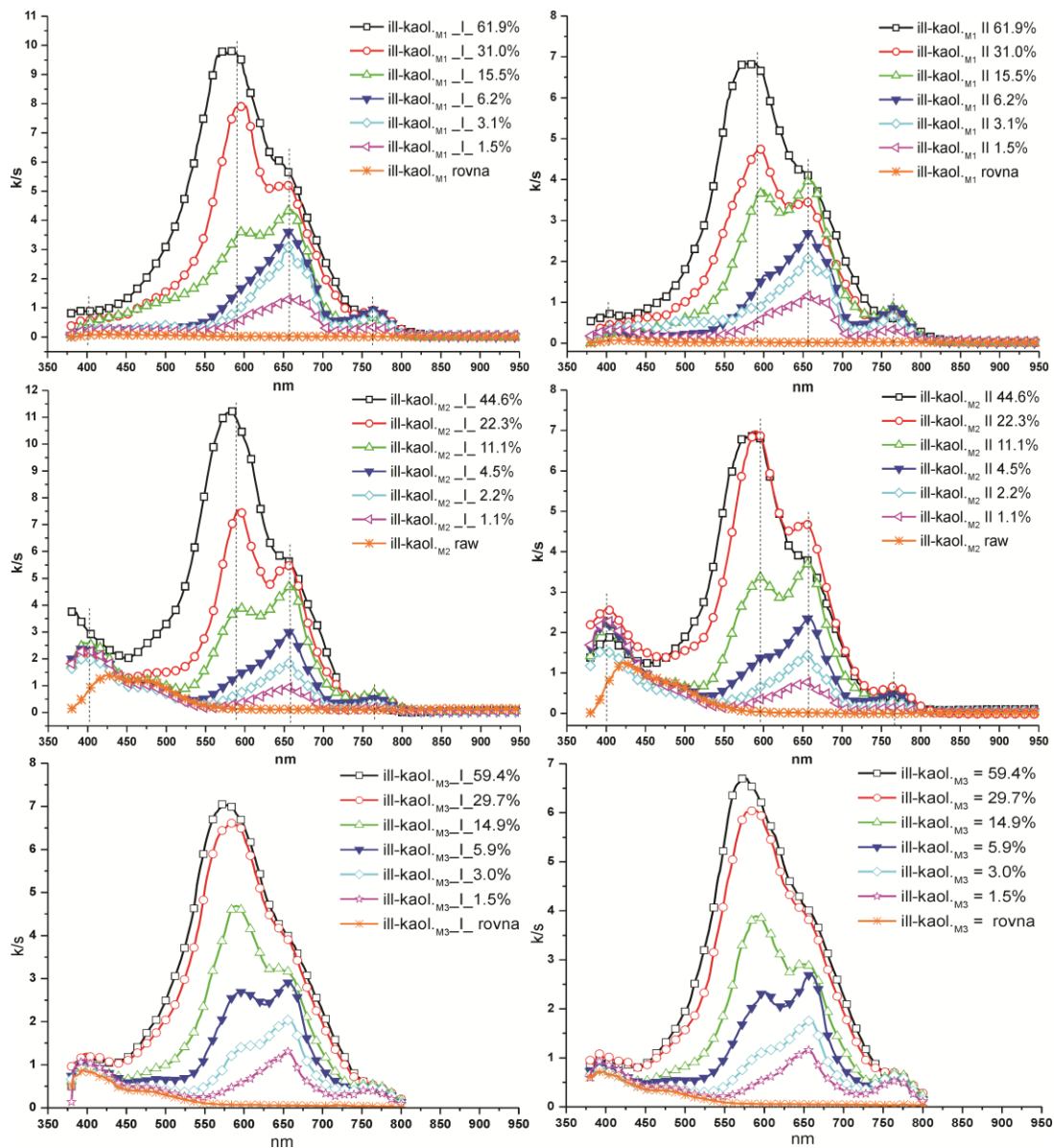
spektara uzoraka mon.<sub>B</sub>, smec-ill.<sub>SV</sub> i smec-ill.<sub>SV</sub> a približniji su uzorcima kaol.<sub>C</sub>, ill-kaol.<sub>M1</sub>, ill-kaol.<sub>M2</sub> i ill-kaol.<sub>M3</sub>



Slika 37. DR-VIS uzorka kaol-ill.<sub>K</sub> sa MP pri dve različite orijentacije zajedno sa rovnim uzorkom kaol-ill.<sub>K</sub>

Spektri uzoraka ill-kaol.<sub>M1</sub>, ill-kaol.<sub>M2</sub> i ill-kaol.<sub>M3</sub> sa MP odlikuju se sa tri glavna adsorpciona maksimuma: monomer  $\approx 660$  nm, dimer  $\approx 600$  nm i J-agregati na  $\approx 760$  nm (slika 38). Intenziteti svih pikova su viši u smeru E1 ( $\perp$ ) u odnosu na smer E2 ( $\parallel$ ). Promena orijentacije kao i povećanje zasićenosti KKI ne utiče na pozicije i intenzitete pikova koji su pripisani J-agregatima i mineralima gvozdā ( $\approx 400$  nm). Bazna linija kod uzorka ill-kaol.<sub>M2</sub> ima nešto povećan intenzitet u

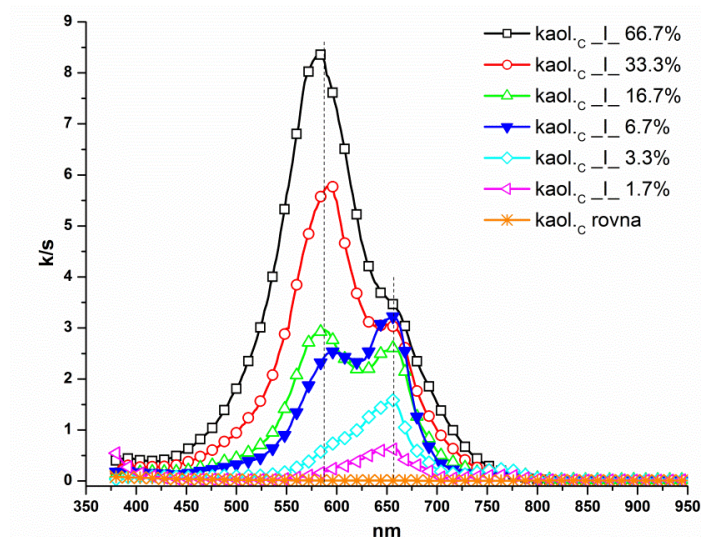
regionu između 380 i 500 nm zbog pojave aglomeracije na površini uzoraka. Na intenzitet glavnih pikova ne utiče zasićenje do 5-6 % dok se sa povećanjem zasićenosti od 10-15 % zapaža tek manja zavisnost iako se tada odigravaju značajnije promene u spektrima. Pik koji je pripisan dimerskoj strukturi postaje znatnije izražen sa jasnom pozicijom maksimuma. Kako zasićenost KKI raste ovaj pik postaje izraženiji dok se monomerni zapaža kao breg bez jasne pozicije.



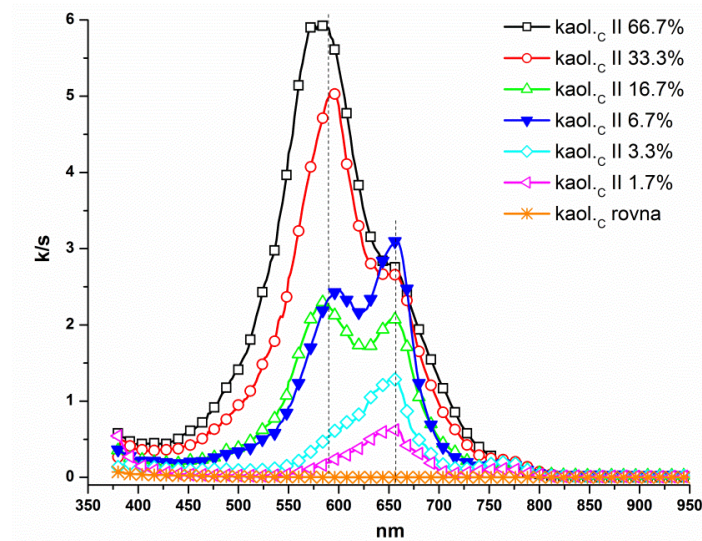
Slika 38. DR-VIS ill-kaol<sub>M1</sub>, ill-kaol<sub>M2</sub> i ill-kaol<sub>M3</sub> uzoraka sa MP u dve različite orijentacije zajedno sa rovnim uzorcima (Milošević *et al.*, 2016)



Spektar uzorka kaol.c sa MP sastoji se iz dva dominantna adsorpciona maksimuma: monomer ( $\approx 650$  nm) i dimer ( $\approx 580$  nm)). J-agregati ( $\approx 770$  nm) su prisutni sa dosta nižim intenzitetom u odnosu na intenzitete monomera i dimera pa je njihovo prisustvo gotovo zanemarljivo. Povećanje zasićenosti vodi ka smanjenju intenziteta monomerskog pika u odnosu na druge pikove dok pri zasićenosti od 6.7 % dimerski pik postaje dominantan. Intenziteti svih pikova su viši u položaju E1 (slika 39a) u odnosu na položaj E2 (slika 39b), ali ova razlika nije od velikog značaja kod uzoraka sa niskim procentom zasićenosti KKI (1.7 % and 3.3 %). Pikovi pripisani J-agregatima ne poseduju tačno određenu poziciju, dosta su niskog intenziteta i na njih ne utiče povećanje zasićenosti. Adsorpcioni maksimumi se ne zapažaju u regionu između 380 i 500 nm (Milošević *et al.*, 2016).



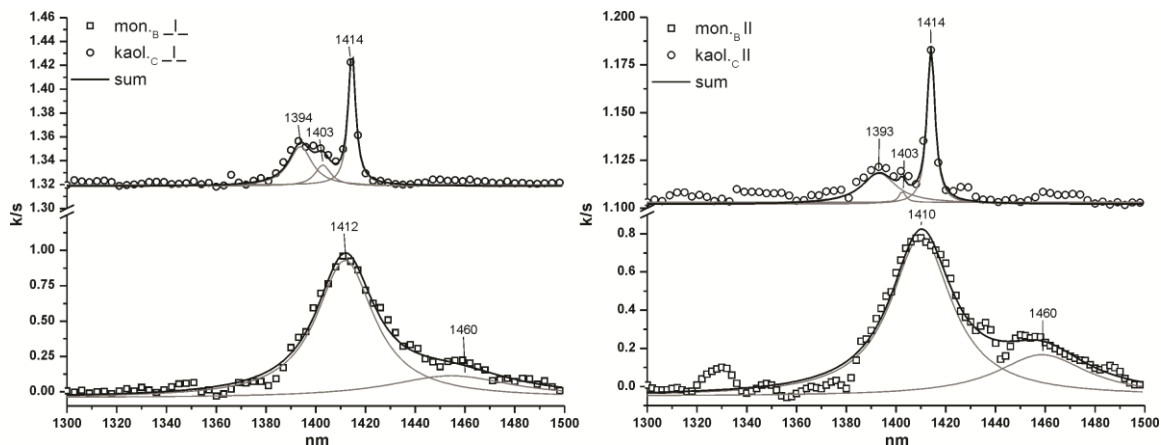
Slika 39a. DR-VIS kaol.c uzoraka sa MP pri E1 orijentaciji zajedno sa rovnim uzorkom kaol.c (Milošević *et al.*, 2016)



Slika 39b. DR-VIS kaol<sub>c</sub> uzoraka sa MP pri E2 orijentaciji zajedno sa rovnim uzorkom kaol<sub>c</sub> (Milošević *et al.*, 2016)

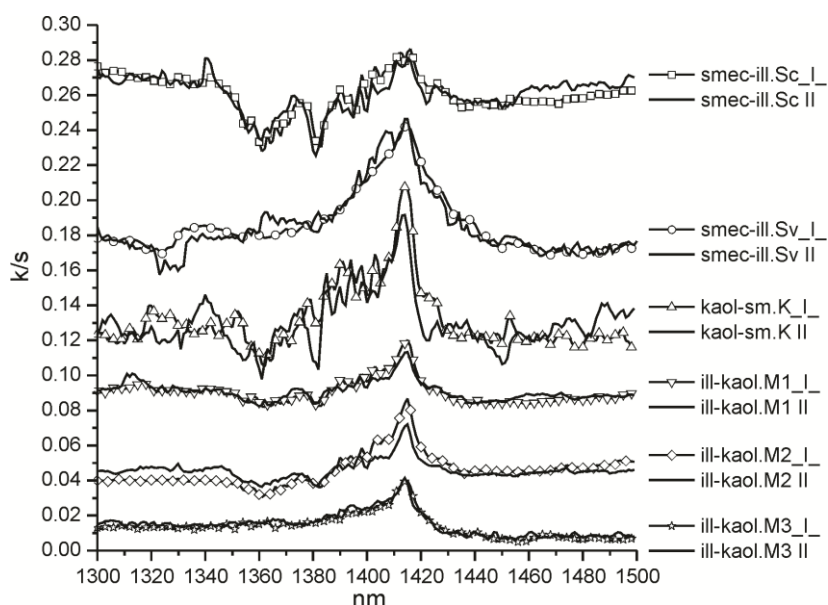
### 3.9.9. Spektri difuzne refleksije – bliski infracrveni deo spektra (DR-NIR)

Region koji pripada bliskom infracrvenom delu spektra u kome se javlja viši harmonik OH vibracija (overton), predstavljen je sa dva uzorka: mon<sub>B</sub> (montmorionitska glina) i kaol<sub>c</sub> (kaolinitaska glina). U posmatranom delu spektra javljaju se overtone kombinovane trake OH vibracija. Kod uzorka kaol<sub>c</sub> ispoljavaju tri apsorpciona pika: 1414, 1403 i 1393 nm dok mon<sub>B</sub> odlikuju dva široka pika: 1410 nm sa bregom na oko 1460 nm. Ovi karakteristični pikovi su jasno vidljivi nakon dekonvolucije upotrebom Lorenzian fitting funkcije (Origin program) (slika 40).



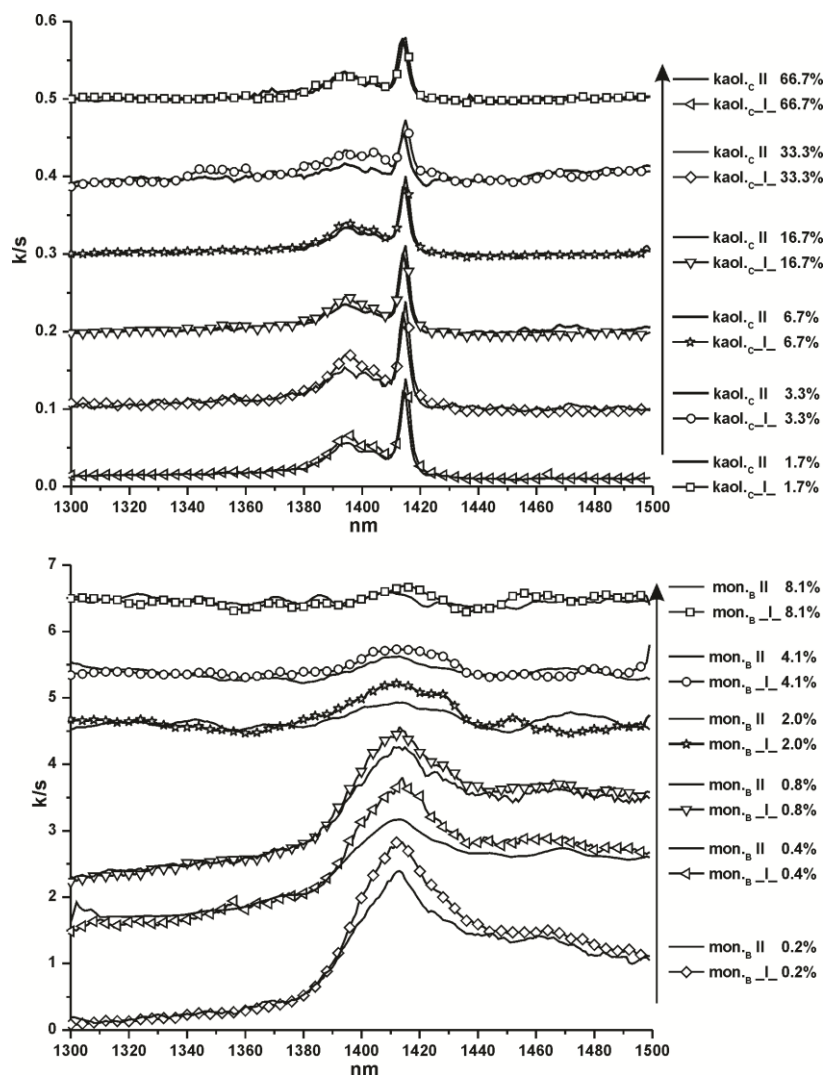
Slika 40. DR-NIR spektri rovnih orijentisanih uzoraka (mon.<sub>B</sub> i kaol.<sub>c</sub>) nakon dekonvolucije upotrebom Lorentzian funkcije (Milošević *et al.*, 2016)

Bliski infracrveni deo spektra (1300-1500 nm) sa karakterističnim OH vibracijama za pojedinačne uzorke u oba smera prikazani su na slici 41.



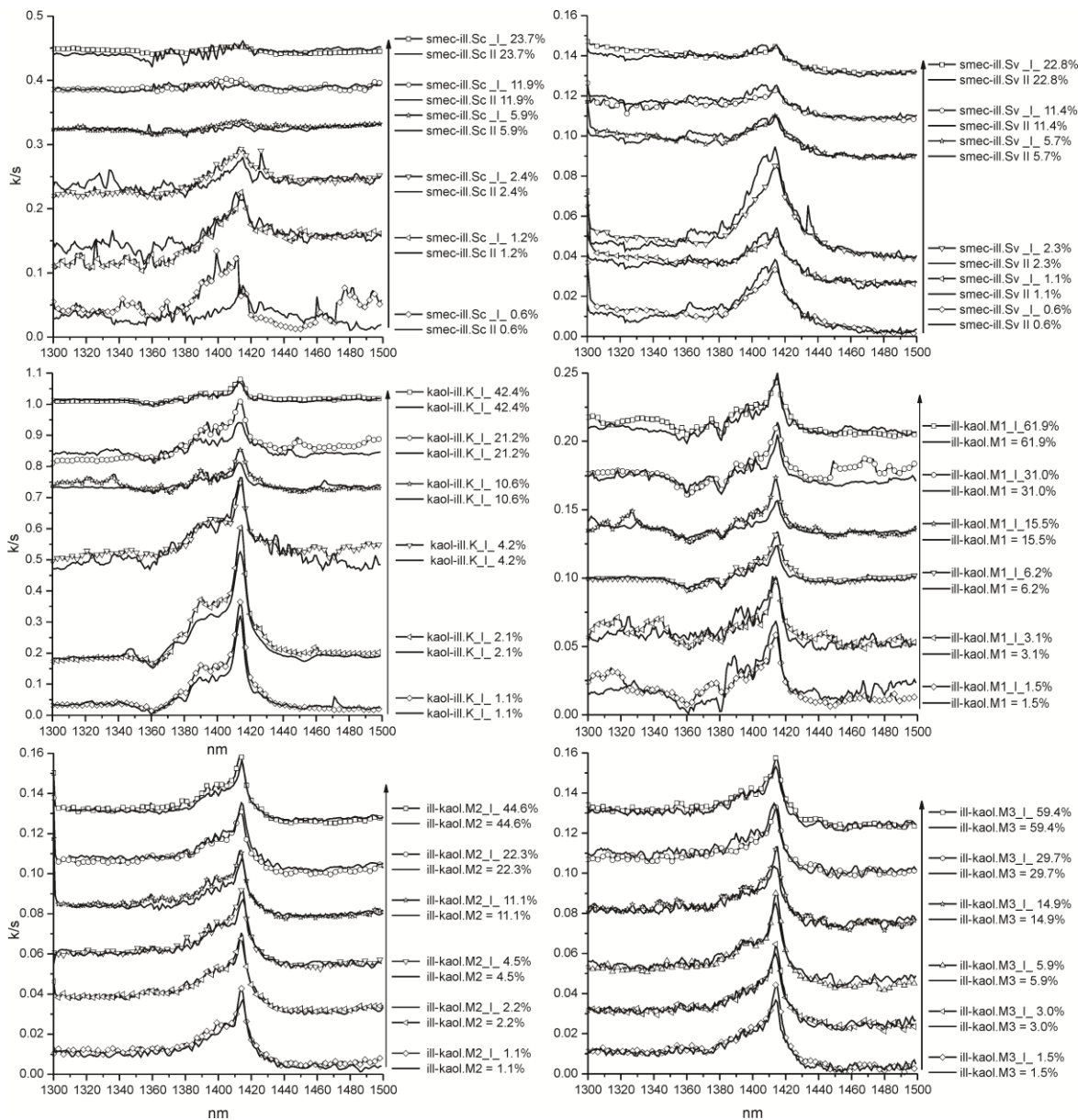
Slika 41. Bliski infracrveni deo spektra (1300-1500 nm) sa karakterističnim OH vibracijama

Dodatkom MP i povećanjem zasićenja KKI dolazi do laganog potiskivanja OH trake u regionu oko 1410 nm što se uočava kao snižavanje intenziteta u odnosu na rovne uzorke bez MP. Kaolinitiska glina, kaol.<sub>c</sub>, pokazuje znatno nižu zavisnost od orijentacije upadnog ugla svetlosti (slika 42, gore) u odnosu na montmorionitsku glinu, mon.<sub>B</sub> (slika 42, dole).



Slika 42. Bliski infracrveni deo spektra - OH region za uzorke kaol.c (gore) i mon.B (dole) u oba vibraciona pravca. Zasićenost KKI sa MP molekulima prikazano je u procentima i indicirano strelicama (Milošević *et al.*, 2016)

Kada se uporede ostali uzorci nakon zasićenja sa MP sa uzorcima koji su prethodno prikazani može se zapaziti određena sličnost. Na narednoj slici (slika 43) uočava se da su uzorci smec-ill.sc i smec-ill.sv po svom izgledu i trendu promena koje nastaju sa povećanjem zasićenosti slični sa uzorkom mon.B. Uzorci kaol-ill.k, ill-kaol.M1, M2 i M3 pokazuju sličan trend kao kaol.c. Na osnovu ovoga se uočava gruba podela uzoraka na one koje su više smektitske i one više kaolinitiske gline.



Slika 43. Bliski infracrveni deo spektra - OH region u oba vibraciona pravca za ispitivane uzorke nakon zasićenja sa MP. Zasićenost KKI sa MP molekulima prikazano je u procentima i indicirano strelicama

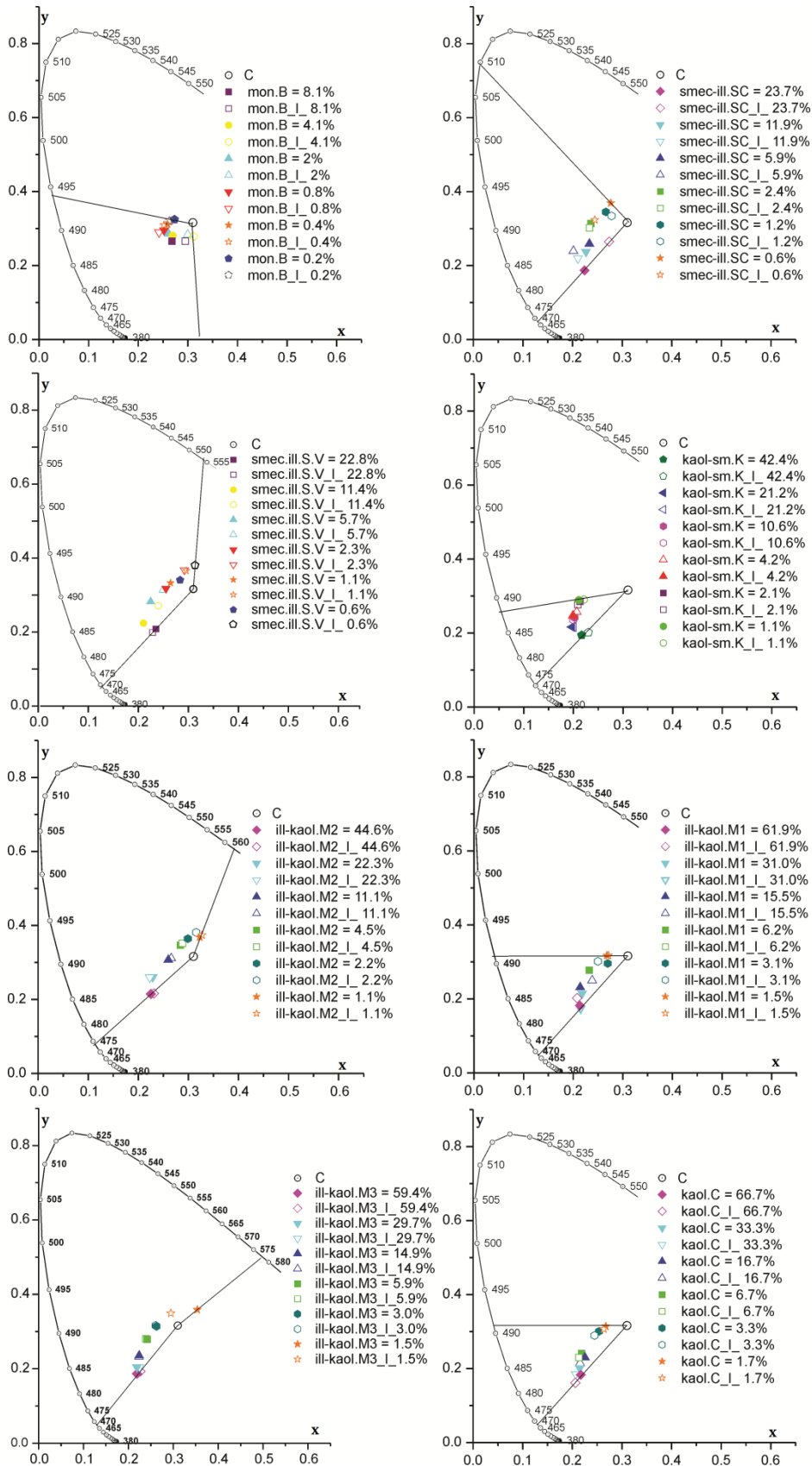
### 3.9.10. Spektrofotometrijsko ispitivanje boje uzoraka

Dominantna talasna dužina ( $D_c$ ) boje u dva vibraciona pravca na uzorcima nakon MP zasićenja prikazana je na takozvanim I. C. I. ( $x, y$ ) dijagramima (slika 44). Talasne dužine i zasićenost boje (pc) pojedinačnih uzoraka prikazani su u tabeli 12 radi bolje preglednosti.

Tabela 12. Talasna dužina (DC) i zasićenost boje (pc) ispitivanih uzoraka

uzorci	zasićenje %	DC (nm)		pc (%)		uzorci	zasićenje %	DC (nm)		pc(%)	
		E1	E2	E1	E2			E1	E2	E1	E2
mont.B	8.1	563.1	473.8	17.4	21.4	ill-kaol.M1	61.9	467.0	470.0	53.1	52.0
	4.1	549.2	479.6	9.7	18.8		31.0	475.3	475.5	50.6	45.4
	2.0	563.8	482.8	11.5	21.1		15.5	478.6	479.2	33.6	44.4
	0.8	486.0	486.4	27.6	23.4		6.2	484.7	484.7	32.3	32.5
	0.4	489.3	490.4	22.2	17.8		3.1	487.8	484.5	23.5	16.9
	0.2	491.7	493.5	17.2	13.2		1.5	491.2	491.2	14.3	15.5
smec-ill.SC	23.7	469.3	466.9	19.8	47.9	ill-kaol.M2	1.5	491.2	491.2	14.3	15.5
	11.9	477.7	478.0	47.1	39.2		44.6	472.4	473.8	40.9	43.0
	5.9	481.8	481.2	47.8	33.9		22.3	482.5	482.0	37.8	35.7
	2.4	490.7	488.6	35.1	30.3		11.1	489.6	488.6	16.8	19.4
	1.2	496.0	493.2	24.3	24.6		4.5	512.6	505.8	7.7	8.6
	0.6	493.7	509.6	17.2	11.6		2.2	555.1	537.1	19.1	10.6
smec-ill.SV	22.8	468.5	468.5	44.5	40.9	ill-kaol.M3	1.1	563.2	561.4	20.2	17.4
	11.4	482.7	478.5	30.5	46.7		59.4	467.5	469.1	46.2	49.5
	5.7	490.3	485.9	22.7	34.7		29.4	471.5	473.2	44.6	46.6
	2.3	527.6	491.1	10.2	20.4		14.9	477.8	478.2	41.0	40.4
	1.1	505.3	495.3	14.5	15.9		5.9	484.6	484.1	29.5	28.8
	0.6	554.0	502.5	18.1	8.7		3.0	491.0	490.5	18.4	17.7
kaol-sm.K	42.4	468.7	471.5	43.6	48.9	kaol.C	1.5	519.3	513.5	6.4	6.2
	21.2	478.7	479.2	51.2	52.4		66.7	467.2	468.7	57.7	50.8
	10.6	481.4	481.9	49.0	47.3		33.3	472.3	473.6	53.6	48.5
	4.2	483.5	482.8	43.9	47.8		16.7	476.1	476.8	46.2	40.7
	2.1	486.0	486.9	41.0	38.6		6.7	479.0	480.1	45.0	41.6
	1.1	487.2	487.4	35.3	39.2		3.3	485.7	487.4	26.6	22.2

Nakon zasićenja sa različitim koncentracijama MP rastvora boja uzoraka prelazi iz plavih ili zelenih nijansi ka svetlijim u zavisnosti od mineralnog sastava. Uzorci koji po svom mineralnom sastavu odgovaraju više smektitskim glinama prelaze iz zasićenih plavih nijansi u zelene dok se uzorci kaolinitskog sastava odlikuju plavim nijansama različite zasićenosti. Gline koje su po svom mineralnom sastavu mešavine sa većim sadržajem ilita prelaze iz tamno plavih nijansi ka svetlije plavim nijansama sa zelenom kao završnom nijansom. Na I. C. I. (x, y) dijagramima i pri tabelarnom prikazu zapaža se razlika u boji u zavisnosti od procentualne zapunjenosti KKI i od pravca upadnog ugla svetlosti (slika 44).



Slika 44. I. C. I.  $(x, y)$  dijagrami uzoraka nakon zasićenja sa MP

### 3.9.10.1. Određivanje boje primenom komercijalnih metoda

Upotrebom Adobe Color CC programa dobijene su vrednosti za pojedinačne uzorke nakon zasićenja sa MP rastvorima i prikazane su u obliku HEX (heksadecimalni prikaz) oznaka kao i njihovim uporednim RGB (R-crveno, G-zeleno, B-plavo) vrednostima (tabela 13).

Tabela 13. HEX i RGB vrednosti ispitivanih uzoraka

uzorci	zasićenje %	HEX	RGB			uzorci	zasićenje %	HEX	RGB		
			R	G	B				R	G	B
mont.B	8.1	042637	2	26	52	ill-kaol.M1	61.9	354B9E	53	75	158
	4.1	04212F	4	33	47		31.0	4269BA	66	105	186
	2.0	032636	3	38	54		15.5	5082C9	80	130	201
	0.8	073239	7	50	57		6.2	6DA2D4	109	162	212
	0.4	0F3B44	15	59	68		3.1	83B9DF	131	185	223
	0.2	16484B	22	72	75		1.5	A1CBE4	161	203	228
smec-ill.SC	23.7	303E6D	48	62	109	ill-kaol.M2	1.5	24396E	36	57	110
	11.9	254D7B	53	77	123		44.6	2F557C	47	85	124
	5.9	3A5F7C	58	95	124		22.3	2A6B7A	58	107	122
	2.4	3A6061	58	96	97		11.1	5D9087	93	144	135
	1.2	43645E	67	100	94		4.5	7DA082	125	160	130
	0.6	496153	73	97	83		2.2	91AC81	145	172	129
smec-ill.SV	22.8	303E6D	48	62	109	ill-kaol.M3	1.1	1D569D	29	86	157
	11.4	254D7B	53	77	123		59.4	1D5298	29	82	152
	5.7	3A5F7C	58	95	124		29.4	2783B3	39	131	179
	2.3	3A6061	58	96	97		14.9	47B5BC	71	181	188
	1.1	43645E	67	100	94		5.9	7FD0C7	127	208	199
	0.6	496153	73	97	83		3.0	B7DDC8	183	221	200
kaol-sm.K	42.4	002591	0	37	145	kaol.C	1.5	001D86	0	29	134
	21.2	01167F	1	22	127		66.7	0A379C	10	55	156
	10.6	002591	0	37	145		33.3	1E61B8	30	97	184
	4.2	0952B1	9	82	177		16.7	2B79C4	43	121	196
	2.1	2075C5	32	117	197		6.7	62A2D2	98	162	210
	1.1	2583C3	37	131	195		3.3	7EB3D3	126	179	211

Izmerene vrednosti za boju u dva smera kod uzoraka mon.B i kaol.C u odnosu na talasne dužine dobijene preračunom bliskih Manselovih (eng. Munsell) kartica prikazane su u tabeli 14. Pregledom podataka u ovoj tabeli jasno se uočavaju razlike. Ovakva neslaganja ukazuju na poteškoće prilikom preciznog određivanja Manselovih nijansi zbog odsustva istoimenih uslova.



Tabela 14. Talasne dužine dominantne boje (DC) pri difuznoj refleksiji i prema Manselovim (Munsell, 1915) karticama boje

uzorci	zasićenje %	izmereni podaci DC (nm)		Manselove kartice	
		E1	E2	DC (nm)	oznaka
mont.B	8.1	563.1	473.8	479	5BG3/4
	4.1	549.2	479.6	470	10BG2/4
	2.0	563.8	482.8	475	7.5BG2/4
	0.8	486	486.4	480	5B1/4
	0.4	489.3	490.4	480	7.5B1/2
	0.2	491.7	493.5	467	5B1/4
kaol.c	1.5	467.2	468.7	459	7.5PB2/14
	66.7	472.3	473.6	462	7.5PB3/12
	33.3	476.1	476.8	467	5PB4/12
	16.7	479	480.1	470	2.5PB5/10
	6.7	485.7	487.4	470	10B6/8
	3.3	488.2	490.3	472	7.5B7/6

### 3.9.11. Određivanje kapaciteta katjonske izmene (KKI)

Vrednosti za kapacitet katjonske izmene određene upotrebom amon acetatne metode (AA) i metode zasićenjem rastvorom metilen plavog zajedno sa specifičnom površinom (specific surface area - SSA) prikazane su u tabeli 15. Uzorci koji su pretežno smetkitskog sastava poseduju visoke KKI vrednosti dok oni koji su kaolinitskog sastava poseduju vrednosti koje su ispod 10 mmol/100g. Razlike koje se uočavaju kada se vrednosti uporede potiču od različite veličine katjona koji učestvuje u izmeni kao i od nepotpune razmene među njima.

Tabela 15. Vrednosti za KKI i SSA pojedinačnih uzoraka

uzorci	KKI		SSA
	(mmol/100g)		(m <sup>2</sup> *g <sup>-1</sup> )
	MP	AA	MP
mon. <sub>B</sub>	91.2	85.9	748
smec-ill. <sub>SC</sub>	12.7	29.5	104
smec-ill. <sub>SV</sub>	14.9	30.6	117
kaol-sm. <sub>K</sub>	16.7	9.3	131
Ill-kaol. <sub>M1</sub>	7.3	11.3	58
Ill-kaol. <sub>M2</sub>	7.3	15.7	59
Ill-kaol. <sub>M3</sub>	5.9	11.7	48
kaol. <sub>C</sub>	7.5	10.5	60

Vrednosti koje se dobijaju za SSA prilikom određivanja KKI upotrebom MP rastvora su u dobroj saglasnosti kada su u pitanju gline sa niskim KKI (kaolinitske) dok se najveća odstupanja zapažaju kod visoko naelektrisanih glina (smektitskih (smec-ill.<sub>SC</sub> i <sub>SV</sub>, kaol-sm.<sub>K</sub>) i montmorionitskih (mon.<sub>B</sub>)).

Prilikom poređenja dve prikazane metode (AA i MP) i njihove sposobnosti da uklone katjone iz izmenjivih pozicija uočava se određeni trend (tabela 16). Metoda upotrebom MP rastvora prikazana je u tri stadijuma (odmah nakon centrifugiranja, nakon 24 sati i nakon 48 sati) i pokazuje veći procenat izbačenih katjona u poređenju sa AA metodom. Već u prvom stadijumu, kod MP metode, elementi kao što su Na, K i Fe bivaju izmenjeni sa preko 40 %. Ostali elementi bivaju izmenjeni u manjem procentu i za njih je potrebna veća koncentracija MP rastvora i dodatno vreme reagovanja. Dok je AA metoda izuzetno osetljiva na sadržaj elementa kao što se Ca i Na i lako ih izbacuje iz pozicija za izmenjivanje.

Tabela 16. Standardne metode za određivanje KKI (AA i MP) i procentualni prikaz njihove efikasnosti

mon.B					
elementi	%	AA	MP I	MP 24h	MP 48h
Ba	0.0137	59	33	5	1
Ca	1.6995	79	35	6	4
Fe	3.2532	0	47	5	1
K	0.1624	26	54	16	9
Li	0.0034	1	37	6	1
Mg	2.0398	8	49	6	1
Mn	0.0359	8	42	6	2
Na	0.1829	79	100	0	0
Ni	0.0027	3	38	7	4
Ti	0.2965	0	10	4	2
ill-kaol.M1					
elementi	%	AA	MP I	MP 24h	MP 48h
Ba	0.0903	2	2	0	0
Ca	0.2070	76	24	46	20
Fe	1.7135	0	6	0	1
K	3.6966	0	2	1	1
Li	0.0162	0	7	1	1
Mg	0.6841	4	6	3	2
Mn	0.0072	7	14	11	8
Na	0.0897	49	100	0	0
Ni	0.0036	1	8	2	2
Ti	0.3984	0	2	0	0
kaol.C					
elementi	%	AA	MP I	MP 24h	MP 48h
Ba	0.0178	2	3	1	0
Ca	0.2505	74	31	11	14
Fe	0.5057	0	5	1	0
K	0.8249	1	3	2	2
Li	0.0158	0	3	1	0
Mg	0.1439	16	16	6	7
Mn	0.0065	15	8	5	4
Na	0.0004	100	100	0	0
Ni	0.0004	6	7	0	0
Ti	0.0711	0	4	1	0

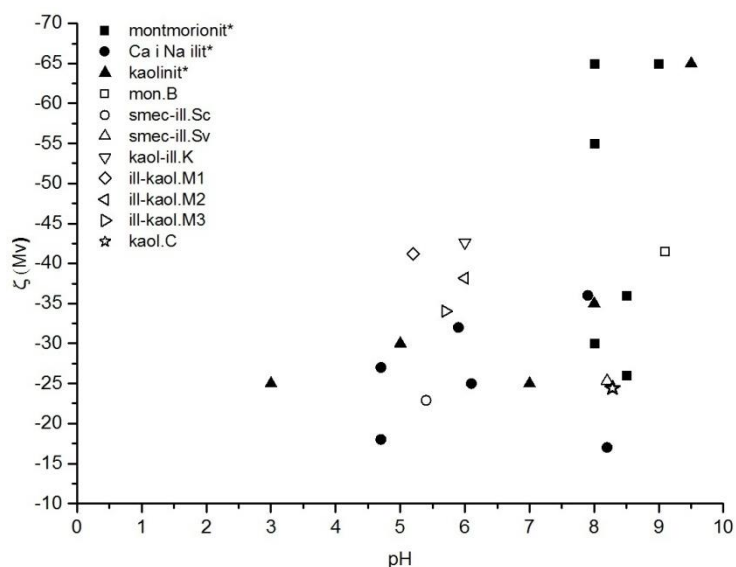
### 3.9.12. Određivanje zeta potencijala

Radi provere podataka dobijenih upotrebom U-cevi (bez fiksnog pH) vršeno je merenje na Zetametri pri fiksnom pH (pH = 7) za uzorke mon.B, ill-kaol.M1 i kao.c (tabela 17).

Tabela 17. Uporedni prikaz zeta potencijala meren na dva različita načina

uzorci	zeta potencijal (mV)	
	Zetametar	U-cev
mon.B	- 32,9±1,1	-41.50 (pH 9,1)
ill-kaol.M1	- 24,2±0,4	-41.20 (pH 5.2)
kaol.C	- 23,5±0,5	-24.22 (pH 8.3)

Literaturni podaci za kaolinit (Hotta et al., 1999, Stephan and Chase, 2001, Yukselen and Kaya, 2003), montmorionit (Delgado *et al.*, 1986; Fil *et al.*, 2014; Duman and Tunç, 2009) i Ca/Na ilit (Chorom and Rengasamy, 1995) uporedno sa podacima dobijenim upotrebom U-cevi prikazani su na slici 45. Zapaža se da su vrednosti za zeta potencijal negativne u čitavom rasponu pH vrednosti (pH 3-10). Najniže vrednosti izmerene su kod uzorka smec-ill.sc (-22,9 mV) dok su najviše izmerene kod uzorka kaol-ill.K (-42,6 mV).



Slika 45. Literaturni (crno zapunjene oznake) i izmereni podaci za zeta potencijal na određenim pH vrednostima

Merenje zeta potencijala u suspenziji sa rastvorom metilen plavog prikazano je na uzorcima mon.<sub>B</sub> (pretežno montmorionitska glina) i kaol.<sub>C</sub> (pretežno kaolinista glina) (tabela 18). Prvi stadijum - stadijum a, podrazumeva prvi dodatak MP rastvora dok stadijum a24h podrazumeva merenje na istoj suspenziji nakon 24 sata. Sledeća dva stadijuma su b, b24h, c i c24h.

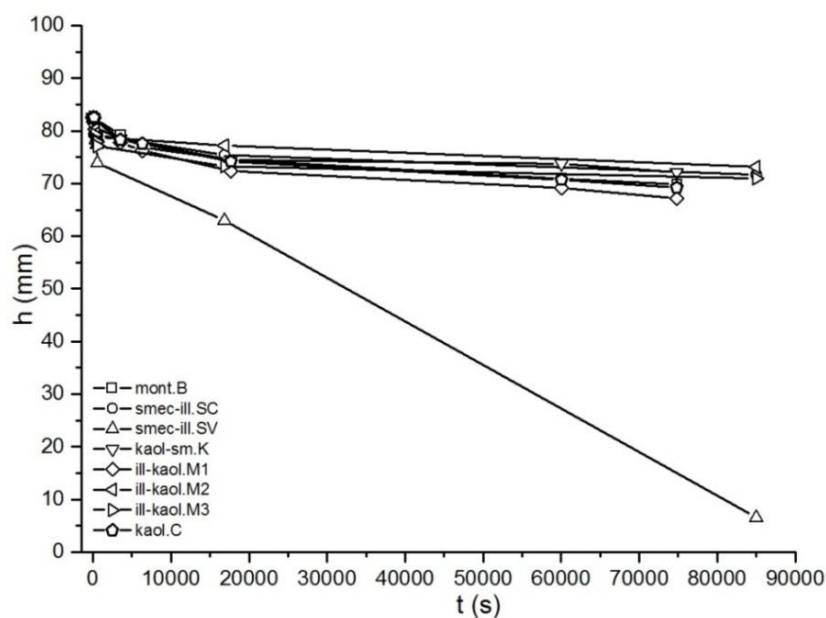
Tabela 18. Zeta potencijal suspenzija sa metilen plavim

mon.B			kaol.C		
stadijum	pH	ζ (mV)	stadijum	pH	ζ (mV)
a	9.3	-83.8	a	7.4	-73.4
a24h	8.3	-65.6	a24h	6.3	-68.9
b	6.2	-52.3	b	5.6	-52.5
b24h	5.9	-48.9	b24h	5.4	-56.0
c	5.8	-27.8	c	5.4	-41.0
c24h	5.8	-43.2	c24h	5.4	-40.1

Suspenzije uzorka mon.<sub>B</sub> sa MP rastvorom u prvom a i a24h stadijumu pokazuju ekstremno dobru i veoma dobru stabilnost suspenzije. U stadijumu b i b24h dolazi do značajnijih promena pH suspenzija što dovodi i do pada zeta potencijala sa -83.8 ka -65.6 mV. Suspenzije su i dalje u okvirima dobre stabilnosti. Stadijum c i c24h odlikuje stabilnost u pH ali i razlike u zeta potencijalu. Nakon trećeg dodatka MP rastvora (stadijum c) suspenzije naglo obaraju zeta potencijal na -27.8 mV i dolazi do početka peptizacije a nakon 24h zeta potencijal ponovo raste (-43.2 mV) i suspenzija postaje ponovo stabilna. Suspenzije uzorka kaol.<sub>C</sub> sa MP rastvorom u prvom stadijumu pokazuju ekstremno visoku stabilnost sa pH vrednostima od 7.4 i 6.3 (-73.4 i -68.9 mV). Uz dodatak MP rastvora u stadijumu b zeta potencijal neznatno varira između -52.5 i -56 mV pri čemu se pH neznatno menja u sledećim stadijumima. Stabilnost suspenzije opada bez drastičnijih promena i završava se sa dobrom stabilnošću i zeta potencijalom od -40.1 mV (pH = 5.4).

### 3.9.13. Određivanje brzine taloženja i flokulacije

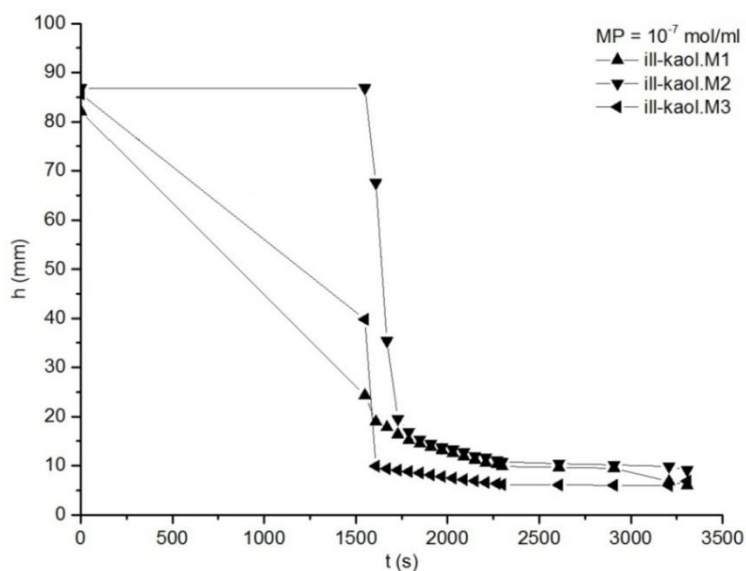
Proces taloženja u vodenoj suspenziji prikazan je na slici 48. Može se zapaziti da uglavnom svi uzorci, sem uzorka smec-ill.<sub>SV</sub>, ostaju u dispersnom stanju sa velikom debljinom difuznog sloja i veoma malim slojem bistrog supernatanta. Ovako taloženje ukazuje da je veličina čestica uniformno raspoređena po suspenziji i nema većih čestica na koje će uticati gravitaciono taloženje. Na taloženje uzorka smec-ill.<sub>SV</sub> utiče prisustvo nešto većih čestica u suspenziji koje dovode do povećanja debljine akumuliranog sloja.



Slika 46. Taloženje čestica u vodenoj suspenziji

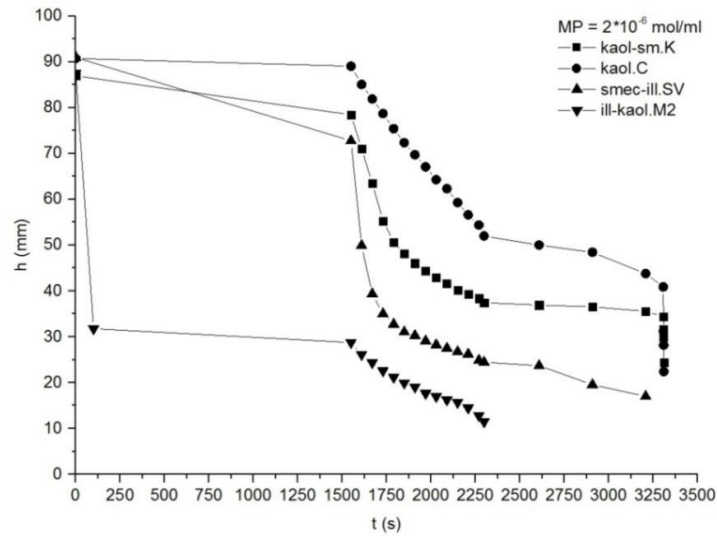
Tokom taloženja upotrebom različitih rastvora metilen plavog zapažaju se procesi flokulacije kod pojedinih uzoraka. Flokulacija se odigrava u nekoliko stadijuma. Tokom prvog stadijuma čestice se veoma malo pokreću ali se flokulacioni procesi odigravaju u čitavoj suspenziji. U drugom stadijumu čestice, koje su sada u obliku flokula, počinju da se talože stvarajući jasan sloj između taloga i bistrog sloja. U trećem stadijumu taloženje se naglo zaustavlja a flokule se zbijaju u jednu konsolidacionu zonu. Pri upotrebi rastvora MP koncentracije  $10^{-7}$

mol/ml zapaža se da se taloženje odvija samo kod tri uzorka: ill-kaol.M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> i M<sub>3</sub> (slika 47). Debljina flokulacionog taloga naglo postaje zbijenija (nakon 1500 s) a zatim se flokulacija odvija u sporijem tempu gde debljina ostaje skoro identična onoj nakon 1500 s. Kod ostalih uzoraka nema taloženja i oni ostaju disperzni u čitavom vremenskom razdoblju.



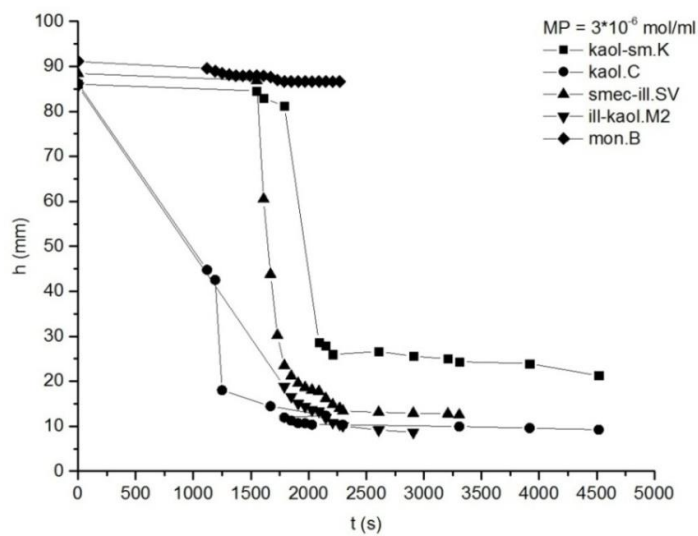
Slika 47. Flokulaciono taloženje pri upotrebi MP rastvora koncentracije  $10^{-7}$  mol/ml

Pri upotrebi rastvora koncentracije od  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/ml uočava se da se flokulacija odigrava samo kod uzoraka: kaol-sm.<sub>R</sub>, kaol.<sub>C</sub>, smec-ill.<sub>SV</sub> i ill-kaol.<sub>M2</sub>, dok ostali ostaju u disperznom stanju. Brzina taloženja kao i debljina akumuliranog sloja je različita u zavisnosti od uzorka. U početku se ne zapaža nikakvo taloženje a tek nakon 1500 s počinje naglo taloženje. Za uzorak ill-kaol.<sub>M2</sub> flokulacioni proces se zaustavlja nakon 2250 s sa konačnom debljinom sloja dok se kod ostalih zapaža dodatno sabijanje flokulacionog taloga. Na slici 48 može se uočiti da su flokulisali uzorci koji su uglavnom kaolinitskog sastava ako se izuzme uzorak smec-ill.<sub>SV</sub> koji je pokazivao taloženje i u vodenoj suspenziji.



Slika 48. Flokulaciono taloženje pri upotrebi MP rastvora koncentracije  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/ml

Pri upotrebi MP rastvora koncentracije  $3 \cdot 10^{-6}$  mol/ml zapaža se da se flokulacija u početku odigrava u nešto bržem režimu ali da se konačno vreme taloženja produžilo posebno kod uzoraka kaol-sm.K i kaol.C (slika 49). Konačna debljina taloga postiže se već na oko 2250 s a dodatno sabijanje taloga je neznatno. Pri upotrebi pomenute koncentracije ponovo se zapaža se su uzorci kaolinitskog sastava dobro flokulisali a uzorak mon.B, montmorionitska glina, pokazuje neznatno taloženje.



Slika 49. Flokulaciono taloženje pri upotrebi MP rastvora koncentracije  $3 \cdot 10^{-6}$  mol/ml



Razlika u konačnoj debljini flokulacionog taloga u zavisnosti od upotrebljenog MP rastvora prikazana je na tabeli 20 zajedno sa debljinom taloga u vodenoj suspenziji. Koncentracija MP rastvora preračunata je u mmol/100g kako bi izrazila katjonski kapacitet: rastvor  $10^{-7}$  mol/ml  $\rightarrow$  0,5 mmol-100g,  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/ml  $\rightarrow$  10 mmol/100g i rastvor  $3 \cdot 10^{-6}$  mol/ml  $\rightarrow$  14 mmol/100g.

Tabela 20. Debljina flokulacionog taloga (mm) pri upotrebi H<sub>2</sub>O i MP rastvora različitih koncentracija zajedno sa izmerenim pH vrednostima

uzorci	H <sub>2</sub> O susp.	MP rastvor (mmol/100g)					
		0.5	pH	10	pH	14	pH
mon. <sub>B</sub>	80.7	/	/	/	/	86.6	9.0
smec-ill. <sub>SC</sub>	73.2	/	/	/	/	/	/
smec-ill. <sub>SV</sub>	8.2	/	/	17.0	7.7	12.5	7.8
kaol-ill. <sub>K</sub>	82.8	/	/	24.3	6.4	21.2	6.5
ill-kaol. <sub>M1</sub>	78.0	6.0	5.8	/	/	/	/
ill-kaol. <sub>M2</sub>	74.6	9.1	6.4	11.5	6.1	8.6	6.2
ill-kaol. <sub>M3</sub>	72.4	6.8	6.5	/	/	/	/
kaol. <sub>C</sub>	79.9	/	/	22.4	7.8	9.2	8.1

Pregledom tabele se može se uočiti da se debljina taloga smanjuje sa povećanjem koncentracije MP rastvora. Kod uzorka smec-ill.<sub>sv</sub> zapaža se da je debljina taloga u vodenoj suspenziji dosta niža nego kod upotrebe MP rastvora koncentracije  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/ml (10 mmol/100g) što može ukazivati na pojavu flokulacije i u vodenoj suspenziji, ali i da su flokule dosta sitne i teško ih je zapaziti golim okom.

## 4. Diskusija

Uzorci glina korišćeni u radu potiču sa lokaliteta Miličinica (Valjevo) – Miličinica 1, 2 i 3; Slatina (Ub) – Slatina V i C, Košarno (Mladenovac), Bogovina (Boljevac), a referentni uzorak pribavljen je od strane preduzeća „Keramika“ Mladenovac i potiče iz regiona Karlovy Vary, Češka. Mineralni sastav uzoraka određen je primenom metoda rendgenske difrakcije praha, infracrvene spektroskopije, diferencijalno-termičke i hemijske analize. Granulometrijski sastav takođe je detaljno analiziran. Na osnovu rezultata dobijenih različitim metodama ustanovljeno je da je uzorak iz ležišta Bogovina pretežno montmorionitskog sastava (preko 75 %) i u skladu sa tim nosi skraćenicu mon.<sub>B</sub>. Uzorci iz ležišta Slatina - C i V su smektitsko-ilitskog sastava i nose oznake smec-ill.<sub>sc</sub> i smec-ill.<sub>sv</sub>. Uzorak iz ležišta Košarno je kaolinitiska glina sa većim sadržajem ilita i nosi oznaku kaol-ill.<sub>k</sub>. Uzorci iz ležišta Miličinica - 1, 2 i 3 su pretežno ilitskog sastava sa znatnim sadržajem kaolinita i nose oznake ill-kaol.<sub>M1</sub>, ill-kaol.<sub>M2</sub> i ill-kaol.<sub>M3</sub>. Referentni uzorak je kaolinitiska glina (sa preko 85 % kaolinita) i u daljem prikazivanju nosi oznaku kaol.<sub>c</sub>.

Prema prikazanim rezultatima adsorbovanje metilen plavog u mnogome zavisi od mineralnog sastava, veličine zrna, specifične površine, kapaciteta katjonske izmene i zeta potencijala upotrebljenog uzorka. Postoji pet reakcija koje su odgovorne za adsorpciju organiskih jedinjenja (Yariv, 2002): 1) oksido – redukcione reakcije u kojima uglavnom joni gvožđa iz sastava minerala dovode do oksidacije organskog jedinjenja; 2) obojeni  $\pi$  – kompleksi gde adsorbovani aromatični kompleksi doniraju  $\pi$  elektrone koji se izmenjuju sa metalnim katjonima u strukturi; 3) kiselinsko – bazne reakcije pri kojima se prirodne ili hemijski izmenjene gline ponašaju kao kiseline i adsorbuju molekule poznate kao kiselinsko-bazne indikatore; 4) obojeni d – kompleksi kod kojih aromatične ili alifatične vrste reaguju kao ligandi donirajući elektronske parove izmenljivim

metalnim katjonima; i 5) reakcije katjonske izmene pri kojima alkalni elementi bivaju zamenjeni organskim katjonima boje.

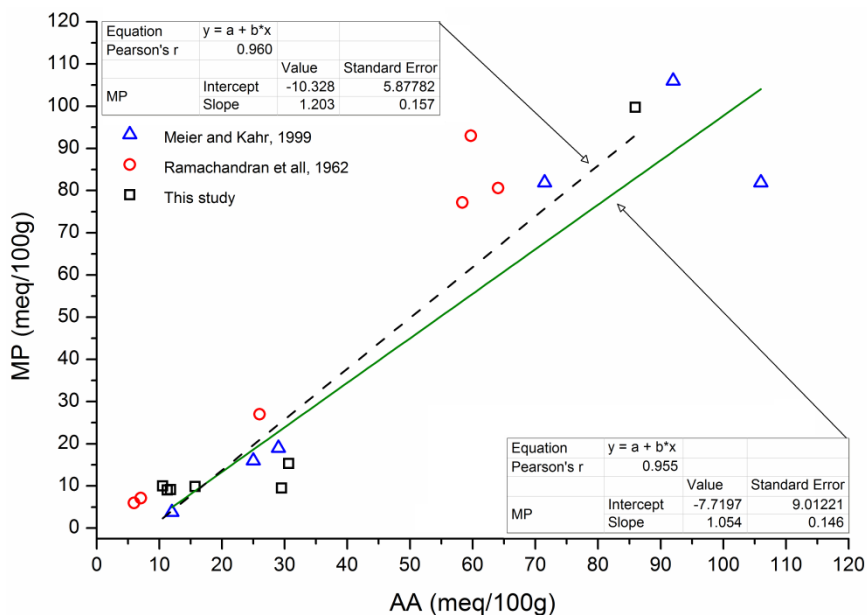
Kvantitativni mineralni sastav uzoraka predstavljen je u delu sa rezultatima u tabeli 8 gde se može uočiti da se uzorci razlikuju po svom mineralnom sastavu i da nijedan ne predstavlja u potpunosti jedinstvenu mineralnu vrstu već glinu koju čini nekoliko minerala. U većini uzoraka dominantan je kaolinit, sa većim ili manjim sadržajem ilita ili mešovito ilitsko-smektitske komponente. Samo je jedan uzorak praktično monomineralna glina - montmorionit (mon.B). Čestice različitih minerala glina elektrostatički se udružuju formirajući mineralne slojeve različitih dimenzija. Prema rezultatima (tabela 4) srednja veličina zrna se kreće od 1.2  $\mu\text{m}$  (kaol-ill.K) do 0.4  $\mu\text{m}$  (mon.B) što uzorak koji poseduje najveći procenat kaolinta ima srednju veličinu zrna od 1  $\mu\text{m}$ . Prema literaturnim podacima veličina mineralnih čestica zavisi i od mineralne vrste koje se nalazi u najvećem procentu pa se može kretati od 0.05 do 0.1  $\mu\text{m}$  kod ilita (Poinssot *et al.*, 1999), 0.05 do 1  $\mu\text{m}$  kod montmorionita (Zachara *et al.*, 1993) i ispod 0.2  $\mu\text{m}$  do 1  $\mu\text{m}$  kod kaolinita (Đeran-Maigre *et al.*, 1998; Tournassat *et al.*, 2015) u odnosu na bazalnu ravan. Heterogenost u sastavu mineralnih slojeva nema značajnijeg uticaja na specifičnu površinu (SSA), ali može uticati na površinsko naelektrisanje. Kod nebubrećih glina, tipa ilita, SSA može biti značajnije manja nego izmereno naelektrisanje na slojevima. Kada su mineralni slojevi zbijeni, čestice stvaraju agregate, a njihove spoljašnje površine predstavljaju jasne granice između sledećih agregata u međuagregatnom prostoru (Bergaya and Lagaly, 2013a). U tom međuprostoru mogu se nalaziti gusto zbijeni visoko naelektrisani katjoni. Čestice minerala gline su uglavnom negativno naelektrisane. Negativno naelektrisanje potiče od izomornih substitucija u mineralnih strukturama i izbalansirano je uglavnom katjonima koji se nalaze u međuslojnom prostoru (alkalni i zemljoalkalni metali ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ili  $\text{Mg}^{2+}$ )). Kod uzorka mon.B zapaža se da je srednja veličina zrna (SVZ) najmanja u poređenju sa ostalim uzorcima, ali su KKI (91.2 mmol/100g (MP) i 85.9 mmol/100g (amon acetat - AA)) i SSA dosta viših vrednosti (748  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (MP) i 594  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (tamno polje - TP)). Ovakva razlika je prisutna zbog različite morfologije i strukture mineralnih slojeva. Dobro iskristalisani montmorionit se

javlja u obliku pločica i ljuspica koje imaju sposobnost bubrenja dok kaoliniti imaju tendenciju da stvaraju heksagonalne i izdužene heksagonalne forme. Tako izdužene forme proizvode veću srednju veličinu zrna (SVZ) dok sa druge strane kaoliniti i illiti imaju niži kapacitet katjonske izmene (KKI) zbog svoje strukture koja ih smešta u nebubbleće slojevite minerale (tabela 21).

Tabela 21. Uporedni prikaz srednje veličine zrna (SVZ) sa kapacitetom katjonske izmene (KKI)

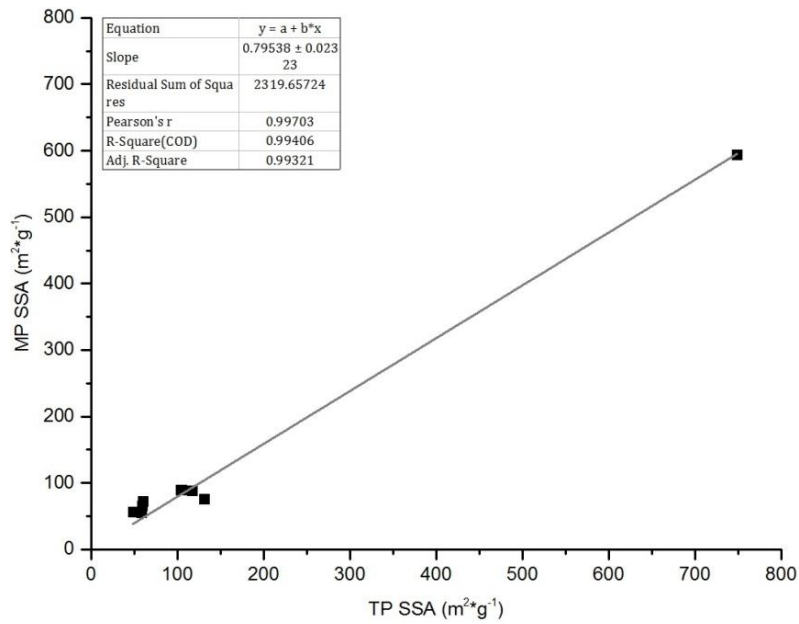
uzorci	SVZ ( $\mu\text{m}$ )	KKI (mmol/100g)	
		MP	AA
mon.B	0.42	91.2	85.9
smec-ill.SC	1.02	12.7	29.5
smec-ill.SV	0.71	14.9	30.6
kaol-sm.K	1.28	16.7	9.3
Ill-kaol.M1	0.63	7.3	11.3
Ill-kaol.M2	0.75	7.3	15.7
Ill-kaol.M3	0.68	5.9	11.7
kaol.C	0.96	7.5	10.5

Kada se uporede dve metode, MP i AA sa literaturnim podacima (Meier and Kahr, 1999; Ramachandran *et al.*, 1962) dobija se jasnija podela na nisko, srednje i visoko naelektrisane gline. Pri korelaciji podataka primenjen je linearni model ( $y = a + b \cdot x$ ) (OriginPro 8.5 program) a Pirsonovim (eng. Pearson's) koeficijentom prikazana je saglasnost između modela i podataka. Veoma dobra saglasnost se postiže kod nisko naelektrisanih glina, dok se kod visoko naelektrisanih ne zapaža poseban trend (slika 50) (Milošević *et al.* 2015). Iako je Pirsonov koeficijent korelacije,  $r$ , veoma blizak jedinici ukazujući na dobru saglasnost sa upotrebljenim linearnim modelom zapažaju se pomenuta odstupanja u delu gde su visoko naelektrisane gline.



Slika 50. Uporedni prikaz KKI prema literaturnim podacima (Milošević *et al.* 2015)

Dve metode, metoda sa upotrebom rastvora metilen plavog (MP) i metoda tamnim poljem (TP), pružaju dosta slične vrednosti za SSA. Treba imati u vidu da se nešto više vrednosti dobijaju kod MP metode. Kada se rezultati ove dve metode uporede dobija se visok stepen korelacije (Pirsonov koeficijent  $r = 0.99$ ) (slika 51) iako se TP metoda bazira s na merenju SVZ dok se MP metoda zasniva na odnosu između veličine MP molekula i površine koju on pokriva. Kod uzoraka sa niskim KKI razlike su u granicama dozvoljene greške dok se razlika povećava sa porastom naelektrisanja. Kod uzorka mon.B. zbog gusto zbijenog naelektrisanja na česticama (SVZ = 0.42  $\mu\text{m}$ ) dolazi do privlačenja većeg broja molekula metilen plavog. Kako bi se naelektrisanje kompenzovalo na površini se stvaraju MP slojevi zbog kojih dolazi do pojave većih vrednosti za SSA. Treba imati u vidu da MP molekul ima pravougaoni oblik dimenzija 1.7 nm \* 0.76 nm \* 0.33 nm. Prema literaturnim podacima površina MP molekula je oko 1.30 nm<sup>2</sup> ako molekul leži svojom najvećom površinom paralelno sa posmatranom površinom (Santamarina *et al.*, 2002; Hang and Brindley 1970), 0.66 nm<sup>2</sup> ako je molekul pod uglom od 65–70° u odnosu na posmatranu površinu (Hahner *et al.* 1996) ili 0.247 nm<sup>2</sup> po molekulu ako se svojom najvećom površinom nalazi upravno na posmatranu površinu (Borkovec *et al.* 1993).



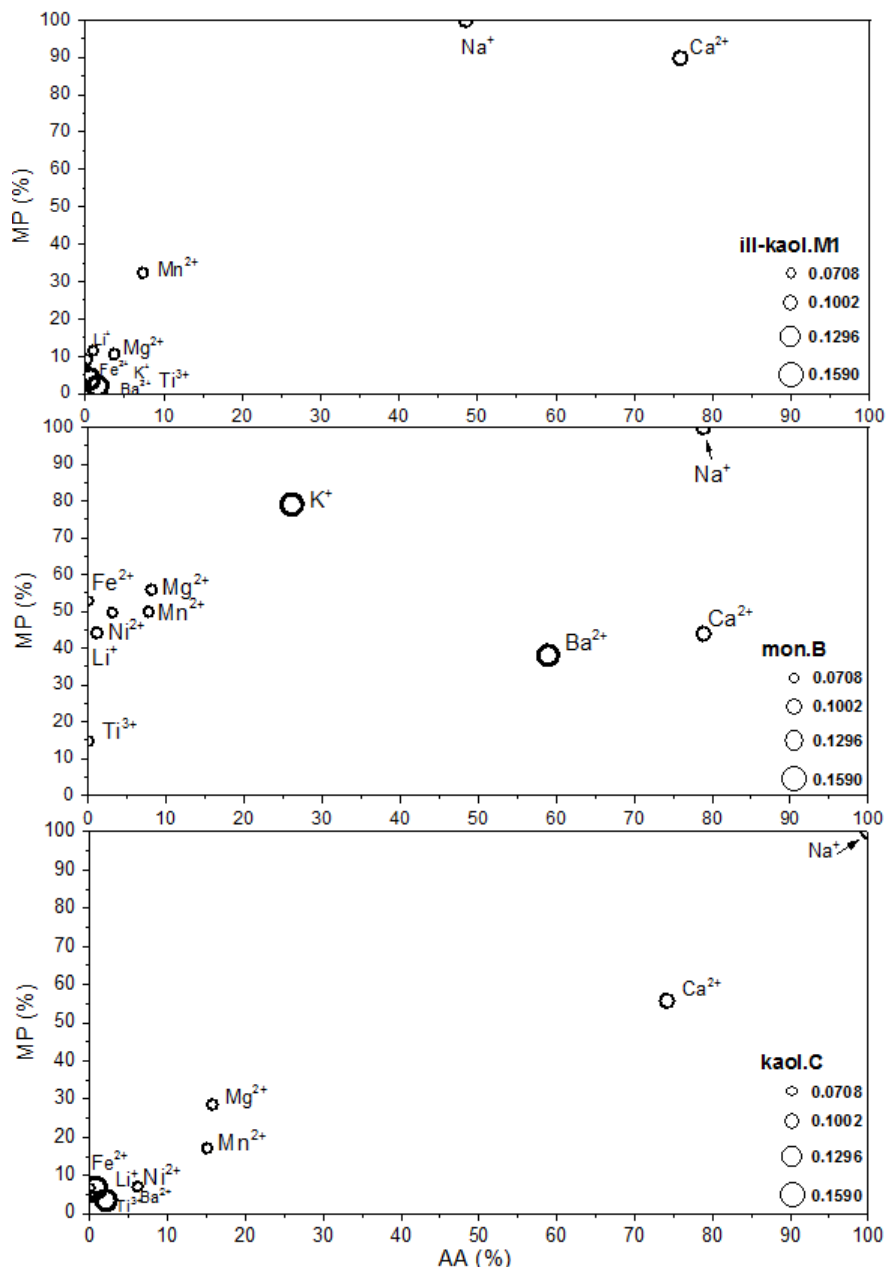
Slika 51. Korelacija podataka dobijenih MP i TP metodama

Ako se uzme u obzir da svi uzorci poseduju istu masu, najveća specifična površina biće kod onih koji imaju najmanju srednju veličinu zrna. Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 22, jasno se da zaključiti da je SSA kod kaolinita značajno niža nego kod montmorionita. Ovakva zapažanja su u saglasnosti sa literaturnim podacima (Yukselen and Kaya, 2008; Kahr and Madsen, 1995, Santamarina *et al.*, 2002).

Tabela 22. Odnos SSA i veličine zrna kod ispitivanih uzoraka

uzorci	SVZ ( $\mu\text{m}$ )	SSA ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	
		MP	TP
mon.B	0.42	748	594
smec-ill.SC	1.02	104	90
smec-ill.SV	0.71	117	89
kaol-sm.K	1.28	131	76
Ill-kaol.M1	0.63	58	56
Ill-kaol.M2	0.75	59	66
Ill-kaol.M3	0.68	48	57
kaol.C	0.96	60	73

Količina adsorpcije MP povećava se sa povećanjem SSA i gustine naelektrisanja na koje utiču pH sredine i jonska koncentracija. Šta više, adsorpcija na površini ili adsorpcija u međuslojnom prostoru zavisi od valence, veličine i relativne koncentracije jona u strukturi (Mitchell, 1993). Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa literaturnim podacima (Hang and Brindley, 1970; Chen *et al.*, 1999) i ukazuju da MP lakše izmeni Na<sup>+</sup> (jonski radijus = 0.110 nm (ko. 6) u odnosu na Fe<sup>2+</sup> (jonski radijus = 0.071 nm (ko. 4)) jone što vodi ka većoj vrednosti SSA kod Na-glina u odnosu na Fe-gline (slika 52), dobijenoj iz koncentracije adsorbovanog MP. Rezultati takođe ukazuju da je došlo do većeg oslobađanja Ca jona pri upotrebi obe metode. Primenom acetatne metode (AA) za određivanje KKI, karbonati koji se nalaze u uzorku razgrađuju se na CO<sub>2</sub> koji napušta sistem i na slobodne Ca jone koji se lako vezuju za MP molekul i acetatni jon. Velika količina početnog CaCO<sub>3</sub> može se razgraditi tokom MP adsorpcionih procesa (Aringhieri *et al.*, 1992). Sa druge strane, zanemarljivo mala količina Fe, Mg, Mn i drugih jona koji se nalaze u supernatantu nakon MP adsorpcije ukazuju da se hidroliza i delimična razgradnja nekih minerala glina ne dešava u kratkom vremenskom intervalu (Aringhieri *et al.*, 1992). Iz tabele 23 se može videti da sa povećanjem koncentracije MP rastvora, i vremena trajanja adsorpcionog procesa dolazi do oslobađanja većeg broja katjona. Na slici 52 prikazan je ukupni procentualni sadržaj pojedinačnog elementa u supernatantu.



Slika 52. Količina izbačenih katjona prema primeni MP i AA metode (%).dole desno: veličina jonskog radijusa u nm

U međusloju, pored katjona, može se nalaziti i određena količina vode koja može sadržati molekule soli ili jone. Budići da je voda dipolni molekul, prilikom kontakta sa površinom minerala aktivira se i elektrostatična privlačna sila. Kako se čestice pokreću, sa sobom nose sloj vode koja ih okružuje, a razlika u potencijalu između spoljašnje površine čestice i tečnosti predstavlja elektrokinetički potencijal – zeta potencijal (Salopek *et al.*, 1992). Prema literaturnim podacima (Salopek *et*



*al.*, 1992) suspenzije sa ekstremno dobrom stabilnošću su one sa zeta potencijalom od -81 mV do -100 mV, veoma dobrom od -61 mV do -80 mV, dobrom stabilnošću -40 mV do -60 mV i srednje stabilnom između -30 i -40 mV. Peptizacija počinje na vrednosti zeta potencijala između -16 i -30 mV. Ukoliko su vrednosti zeta potencijala ispod -15 mV smatra se da dolazi do procesa aglomerizacije u suspenziji (Salopek *et al.*, 1992). Prema izloženim literaturnim podacima moguće je podeliti ispitivane uzorke u tri glavne grupe prema zeta potencijalu: suspenzije sa veoma dobrom stabilnošću, srednje stabilne suspenzije i suspenzije kod kojih je započeo proces peptizacije (tabela 23).

Tabela 23. Podela uzoraka prema stabilnosti njihovih suspenzija u odnosu na zeta potencijal

	$\zeta$ (mV)	
kaol-ill. <sub>K</sub>	-42.6	veoma dobra stabilnost
mon. <sub>B</sub>	-41.5	
ill-kaol. <sub>M1</sub>	-41.2	
ill-kaol. <sub>M2</sub>	-38.2	srednje stabilni
ill-kaol. <sub>M3</sub>	-34.0	
smec-ill. <sub>SV</sub>	-25.3	proces peptizacije
kaol. <sub>C</sub>	-24.2	
smec-ill. <sub>SC</sub>	-22.9	

Čestice montmorionita poseduju dve vrste naelektrisanja: pH zavisno i strukturno naelektrisanje. Naelektrisanje koje je pH zavisno potiče od reakcija adsorpcije/desorpcije protona na površini vodoničnih grupa koje se nalaze na ivicama. Strukturno negativno naelektrisanje potiče od izomorfnihih substitucija na površini slojeva čestica. Monovalentni katjoni koji se nalaze u izmenjivim pozicijama u strukturi povećavaju negativno naelektrisanje pri čemu je  $Li > K > Na$ , a povećanje njihove koncentracije dovodi do otpuštanja  $Ca^{2+}$ . Povećanje slobodnog  $Ca^{2+}$  dovodi do smanjenja zeta potencijala (Celik *et al.*, 1996) zbog stvaranja Ca hidroksida i taloženja u obliku precipitata. Kod montmorionita zeta potencijal je uvek negativan. Zeta potencijal Na-montmorionita kreće se od -30 mV (pH 3) ka -40 mV (pH 11) ako se računaju samo bazalne površine kod kojih zeta potencijal

zavisi od izomorfnih substitucija, dok se na ivičnim površinama gde zeta potencijal zavisi od pH zavisnog naelektrisanja te vrednosti kreću od pozitivnih +20 mV (pH 3) ka -50 mV (pH 11) (Duran *et al.*, 2000).

Kaolinit je izgrađen od pH-nezavisnog (stalnog) i pH-zavisnog površinskog naelektrisanja. Naelektrisanje potiče od izomorfnih substitucija  $\text{Si}^{4+}$  sa  $\text{Al}^{3+}$  u tetraedarskom sloju (Brady *et al.*, 1996). Prema literaturnim podacima zeta potencijal kaolinita u vodenoj suspenziji raste sa povećanjem pH suspenzije tj. postaje negativniji. Tako su uočene promene od -25.4 mV (pH 3) ka -42.5 mV (pH 11) (Yukselen and Kaya, 2011) , zatim promene od -40 mV (pH 10) do 0 mV (pH 2.2) (Smith and Narimatsu, 1993) i promena od -32 mV pri pH 12 (West and Stewart, 2000) . Razlike koje se uočavaju u ovim podacima potiču od upotrebljene kiseline prilikom podešavanja pH na tačno određenu vrednost. Do promene u zeta potencijalu mogu dovesti i joni koji se nalaze u suspenziji u višku. Kada se u suspenziji nalazi veća količina  $\text{Na}^+$  jona, zeta potencijal postaje više negativan zbog činjenice da  $\text{Na}^+$  jon ima širok dvostruki difuzni sloj oko sebe (Celik *et al.*, 1996; Yukselen and Kaya, 2011). Prisustvo  $\text{K}^+$  jona dovodi do smanjenja negativnosti zeta potencijala. Ovakvo smanjenje se zapaža i kod dvovalentnih jona kao što je  $\text{Ca}^{2+}$ . U alkalnoj sredini, pri pH 11, zeta potencijal bi trebao da raste tj. da mu negativnost raste, ali zbog činjenice da  $\text{Ca}^{2+}$  joni pri takvom pH grade hidrokside ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) dolazi do smanjenja negativnosti zbog njihove precipitacije (Yukselen and Kaya, 2011). U tabeli 24 prikazani su podaci elektrokinetičkog ponašanja montmorionita (mon.<sub>B</sub>) i kaolinita (kaol.<sub>C</sub>) u suspenzijama različitih MP koncentracija u određenim vremenskim intervalima i zeta potencijal u vodenoj suspenziji.

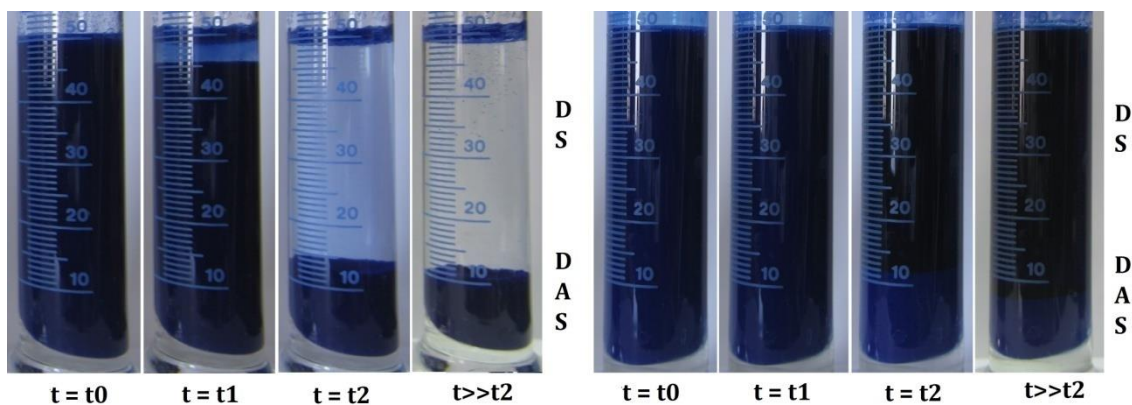
Tabela 24. Zeta potencijal u vodenoj suspenziji i nakon zasićenja sa MP rastvorom

	mon.B		kaol.C		
	pH	$\zeta$ (mV)	pH	$\zeta$ (mV)	
bez MP	9.0	-41.5	bez MP	8.0	-24.2
MP 1	9.3	-83.8	MP 1	7.4	-73.4
Mp 1a	8.3	-65.6	Mp 1a	6.3	-68.9
Mp 2	6.2	-52.3	Mp 2	5.6	-52.5
Mp 2a	5.9	-48.9	Mp 2a	5.4	-56.0
MP 3	5.8	-27.8	MP 3	5.4	-41.0
MP 3a	5.8	-43.2	MP 3a	5.4	-40.1

Kao posledica MP adsorpcije apsolutne vrednosti zeta potencijala montmorionita i kaolinita se izrazito menjaju. Iz tabele 24 može se zapaziti da pri prvom dodatku MP rastvora dolazi do znatnog povećanja negativnosti zeta potencijala. Ovakvo povećanje negativnosti ukazuje na oslobađanje velikog broja monovalentnih katjona iz izmenjivih pozicija. Na slici 52 se jasno vidi da su monovalentni katjoni kao što su  $K^+$  i  $Na^+$  u velikoj meri oslobođeni iz strukture. Sa povećanjem koncentracije MP rastvora pH se smanjuje ukazujući da nakon određenog vremena dolazi do postepenog oslobađanja vodonikovih jona, a njegova stagnacija između 5.5 i 6 ukazuje na prestanak njihovog oslobađanja. Zeta potencijal postaje manje negativan sa dodatkom veće količine MP rastvora što ukazuje na oslobađanje dvovalentnih katjona tipa  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Mn^{2+}$ . Ovakva tvrdnja je u saglasnosti sa količinom oslobođenih jona prilikom određivanja KKI kod uzoraka i sa literaturnim podacima koji ukazuju na precipitaciju oslobođenih elemenata koji utiču na smanjenje zeta potencijala (Yukselen and Kaya, 2011; Celik *et al.*, 1996). Elektrokinetički podaci pokazuju da je MP molekul u mogućnosti da blokira sva strukturna naelektrisanja na slojevima i da prevaziđe KKI minerala u toj meri da može da neutrališe svako naelektrisanje koje se javlja u procesima protonizacije-deprotonizacije reaktivnih grupa na ivicama čestica (Pecini and Avena, 2013). Smanjenje zeta potencijala kako koncentracija MP raste zabeleženo je u literaturi (Pecini and Avena, 2013). Ovi autori iznose da sa zasićenjem od  $0.89 \text{ meq/g}^{-1}$  (blizina KKI uzorka) zeta potencijal ostaje negativan pri svim pH

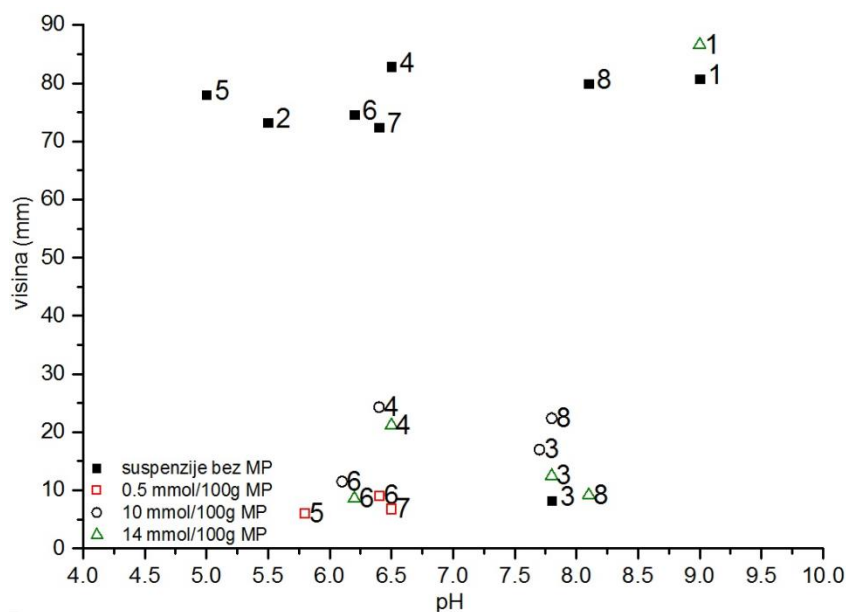
vrednostima, ali znatno nižih vrednosti nego što je to zabeleženo kod montmorionita u vodenoj suspenziji.

Zeta potencijal je od velikog značaja pri flotacijskim i flokulacijskim procesima. Ponašanje čestica glina u vodenoj suspenziji u mnogome zavisi od sila privlačenja i odbijanja. Koloidne čestice se kreću slobodno u suspenziji i tokom tog nasumičnog kretanja mogu doći u kontakt sa drugim česticama u okruženju. Ako čestice ostanu dovoljno razmaknute da sile odbijanja nadjačaju sile privlačenja tada će se one staložiti pojedinačno. U slučaju da su sile privlačenja (Van de Waals – ove sile prouzrokovane dipolnim karakterom minerala glina) jače od sila odbijanja dolazi do spajanja čestica u veće grupacije – flokule koje se zajedno talože na dno. Prema literaturnim podacima (Imai, 1980; Sridharan and Prakash, 1997; Kaya *et al.*, 2003) postoje tri stadijuma flokulacije. Tokom prvog stadijuma čestice se veoma malo pokreću, ali se flokulacioni procesi odigravaju u čitavoj suspenziji. Drugi stadijum je kada čestice koje su sada u obliku flokula počinju da se talože stvarajući jasan sloj između taloga i bistrog sloja. Taloženje se odvija pri konstantnom intervalu pa je kriva taloženja linearna (Imai, 1980). U trećem stadijumu taloženje se naglo zaustavlja, a flokule se zbijaju u jednu konsolidacionu zonu. Kada se pogleda sedimentacioni proces zapaža se da se iz dispersnog sloja (DDS – debljina dispersnog sloja) izdvajaju velike čestice i prve padaju na dno menzure stvarajući sloj određene debljine (DAS – debljina akumuliranog sloja). Zatim se talože sitnije čestice stvarajući jasan sloj između nataloženog sedimenta i suspenzije (DS-debljina suspenzije). Kada je vremenski interval  $t > t_2$ , rastvor iznad taloga je bistar (slika 53 levo) ili se process zaustavlja na drugom stadijumu bez bistrenja supernatanta (slika 53 desno). Vreme  $t=0$  predstavlja početak sedimentacije,  $t=1$  je moment kada se uočava flokulacija dok je sa  $t=2$  predstavljen završetak flokulacije.



Slika 53. Primer flokulacionog procesa (kaol-ill.<sub>K</sub> - levo i kaol.<sub>C</sub> - desno) u određenom vremenskom intervalu pri istim MP koncentracijama

Pošto čestice ostaju u dispersnom obliku to ukazuje da na njihovo taloženje utiče samo gravitaciona sila. Kada se debljina sedimenta povećava u određenom vremenskom periodu to ukazuje na disperzno stanje sistema (Kaya *et al.* 2003). Čestice kaolinita se u kiseljoj sredini (pH 3) talože u flokulisanom obliku bez obzira na jonsku koncentraciju, dok se u baznim sredinama talože u dispergovanom (niske jonske koncentracije) i u flokulisanom obliku (visoke jonske koncentracije) (Kaya *et al.* 2003). Taloženje u vodenoj suspenziji i flokulacija sa različitim koncentracijama MP rastvora (0.5, 10 i 14 mmol/100g) prikazano je na slici 54. Može se zapaziti da u vodenoj suspenziji uglavnom svi uzorci, sem uzorka smec-ill.<sub>sv</sub>, ostaju u dispergovanom stanju sa velikom debljinom dispersnog sloja (DDS) i veoma malim slojem bistrog supernatanta (DS) u odnosu na početni nivo suspenzije (približno 90 mm). Mala debljina akumuliranog sloja kod uzorka smec-ill.<sub>sv</sub> može biti posledica toga što većina čestica u suspenziji nema ispoljeni dipolni karakter, a ni površinsko naelektrisanje pa je između nataloženih čestica sloj vode vrlo tanak.



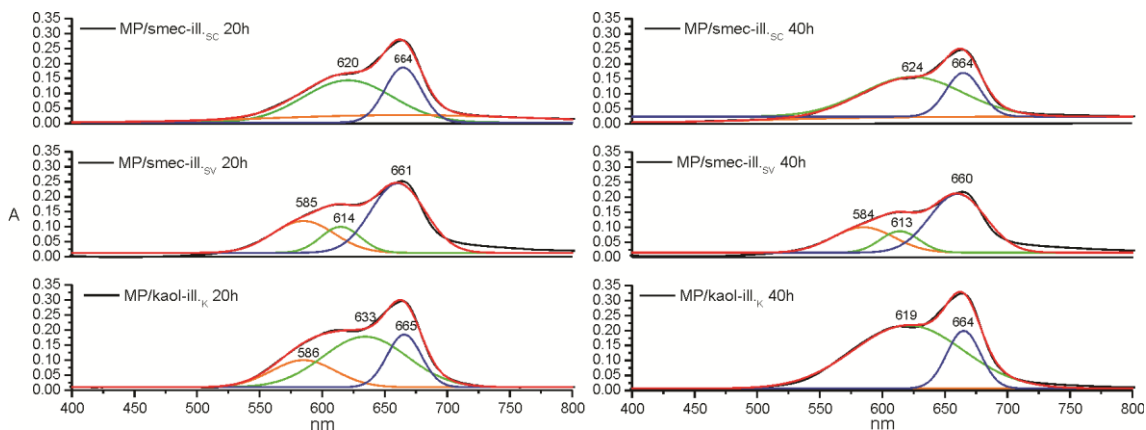
Slika 54. Visina disperzne faze u vodenoj suspenziji bez MP i istaložene faze sa MP rastvorima za isto vreme sedimentacije. Oznake na slici: 1- mon.B, 2- smec-ill.sc, 3- smec-ill.sv, 4-kaol-ill.k, 5-ill-kaol.M1, 6- ill-kaol.M2, 7- ill-kaol.M3, 8-kaol.c

Optimalna flokulacija upotrebom MP rastvora postiže se pri potpunom zasićenju KKI uzorka, a može varirati u zavisnosti da li je reč o smektitskim ili kaolinitским glinama. Kod uzoraka kod kojih je došlo do flokulacije usled dodatka 0.5 mmol/100g MP rastvora (5 - ill-kaol.M1, 6 - ill-kaol.M2, 7 - ill-kaol.M3) zapaža se da je DDS dosta mala pri čemu je i DAS ispod 10 mm. Dodatkom MP rastvora 10 mmol/100g DAS se blago povećava (3 - smec-ill.sv, 4 - kaol-ill.k, 6 - ill-kaol.M2, 8 - kaol.c), a dodatkom rastvora od 14 mmol/100g DAS se ponovo sabija (3 - smec-ill.sv, 4 - kaol-ill.k, 6 - ill-kaol.M2, 8 - kaol.c). Kod uzorka mon.B (1) zapaža se porast visine taloga sa rastvorom 14 mmol/100g u odnosu na DAS kod uzorka u vodenoj suspenziji. Ovaj uzorak ima visok KKI (91.2 mmol/100g) pa se ne zapaža taloženje usled flokulacije. Porast u DAS vrednosti može se pripisati razlici u početnoj visini taloga između uzorka u vodenoj suspenziji i suspenziji sa MP rastvorom. Kod uzorka smec-ill.sc ne dolazi do flokulacije pri primenjenim rastvorima iako je njegov KKI 12.7 mmol/100g. Ovakav rezultat može biti posledica manje veličine zrna tj. velike specifične površine koju date koncentracije MP rastvora ne mogu u potpunosti da prekriju i izazovu flokulaciju. Pri upotrebi rastvora niske koncentracije javljaju se samo monomerske strukture MP u rastvoru. Ovakve

strukture bivaju privučene na površine uzoraka sa niskim KKI (ispod 10 mmol/100g). Kaolinitske gline samim tim veoma lako flokulišu pošto se njihova površina brzo prekrije monomerima. Neznatne razlike se zapažaju kod uzoraka sa većom ili manjom količinom smektita i ilita. Kod ovih uzoraka dolazi do delaminacije slojeva što dovodi do dodatne adsorpcije molekula MP na novim površinama. Ovakva pojava povećanja SSA dovodi do povećanja ukupne DAS. Sa povećanjem koncentracije kod ovih uzoraka dolazi do stvaranja viših agregata MP, ali zbog malog KKI dolazi do kolapsa strukture i do sabijanja DAS. Na uzorcima sa dosta višim KKI (preko 90 mmol/100g) dolazi takođe do pojave viših agregata ali tek pri upotrebi visoko koncentrisanog rastvora (14 mmol/100g). Kako ovaj rastvor i dalje nije blizu optimalne koncentracije za flokulaciju neće doći do udruživanja čestica i one ostaju dispergovane u suspenziji i talože se samo usled gravitacije. Ovakva zapažanja su u skladu sa literaturnim podacima. Hang i Brindli (Hang and Brindley, 1970) su merili bazalno rastojanje kod Ca i Na montmorionita u vodenim sredinama sa MP rastvorima pri zasićenjima od 0 do 100 meq/100g i ustanovili da se optimalna flokulacija dešava tek pri zapunjenosti od 90 meq/100g kada je skoro čitava površina prekrivena MP molekulima.

Vidljivi spektar rastvora metilen plavog karakteriše dominantni apsorpcioni pik na 665 nm sa bregom na oko 600 nm. U rastvoru su prisutni samo monomerski oblici. Nakon mešanja rastvora metilen plavog i glina zapaženo je nastajanje novih apsorbcionih pikova na kraćim talasnim dužinama. Spektri koji su snimani 1 minuta nakon mešanja pokazuju izražene apsorpcioni maksimume na oko 570 nm do 590 nm sa širokim bregovima na dužim talasnim dužinama, dok se na spektrima 24 sata nakon mešanja intenziteti apsorbcionih pikova koji pripadaju H – agregatima neznatno snižavaju, a njihovi maksimumi su pomereni ka nešto kraćim talasnim dužinama. Ovakvo metahromatično ponašanje vezano je za agregaciju molekula usled interakcije između aromatičnih prstenova koji formiraju “lice na lice” (eng. face – to – face) agregate (Bergman and O'Konski, 1963; Cenens and Schoonheydt, 1988). Pad u intenzitetu je zapažen kod uzoraka smec-ill.<sub>sc</sub>, smec-

ill.<sub>sv</sub> i kaol-ill.<sub>k</sub>, a nakon dekonvolucije (slika 55) uočavaju se MP molekulske agregacije čije stvaranje diktira naelektrisanje na slojevima.



Slika 55. Dekonvolucija apsorpcionih spektara suspenzija glina sa metilen plavim 20 i 40 sati nakon mešanja sa MP rastvorima za uzorke smec-ill.<sub>sc</sub>, smec-ill.<sub>sv</sub> i kaol-ill.<sub>k</sub>

Pojava pika na  $\approx 585$  nm 20 sati nakon mešanja sa MP rastvorom ukazuje na stvaranje većih agregata. U suspenziji dolazi do privlačenja sve većeg broja MP molekula koji se udružuju sa drugim molekulima na površini gline i grade veće agregate – trimere. Pojava trimera ukazuje na gusto zbijeno naelektrisanje na površini čestica. Kod suspenzija koje su visoko naelektrisane tj. čiji su slojevi pokriveni sa onolikim slojem koliko to specifična površina i KKI dozvoljavaju trimerska agregacija ostaje stabilna i nakon 40 sati. Kod suspenzija koje su u prvi mah bile dovoljno jako naelektrisane da privuku veću količinu molekula, ali ne i dovoljno da ih zadrže na svojoj površini dolazi do razgradnje trimerskih agregata. Intenzitet i pomeranje apsorpcionog maksimuma ka kraćim talasnim dužinama ukazuje na količinu naelektrisanja na površini čestica pa samim tim intenzivniji pik na talasnim dužinama od oko 570 do 590 nm ukazuje na veće naelektrisanje. Pojava dimera odmah nakon mešanja suspenzije sa rastvorom metilen plavog ukazuje na vrlo visoko naelektrisanje na slojevima. Gline sa visokim naelektrisanjem na slojevima privlače veći broj MP molekula i podstiču njihovo udruživanje u veće agregate (Bujdak and Komadel, 1997). Kako iznose Bradli i Vulf (Bradley and Wolf, 1959) "molekuli boje nisu nasumično raspoređeni po



raspoloživim površinama već imaju tendenciju da zauzimaju položaje bliske jedni drugima”. Ovakva razmatranja su u saglasnosti sa drugim autorima (Czimerova *et al.*, 2006, Bergman and O'Konski, 1963) i mogu se primeniti prilikom kvalitativnog određivanja KKI izmene. Prema tome uzorci se mogu razvrstati u tri grupe u odnosu na KKI, odnosno visok, srednji i nizak KKI. Visok KKI poseduje uzorak mon.B, srednji: smec-ill.sc, smec-ill.sv i kaol-ill.k i nizak: ill-kaol.M1, ill-kaol.M2, ill-kaol.M3 i kaol.c (tabela 25). Czimerova *et al.* (2006) u svom radu iznose da se MP monomeri udružuju praveći dimere i više agregate u glinovitim suspenzijama, a da formiranje različitih vrsta agregata neznatno varira u odnosu na mineralni sastav. Molekulska agregacija biva podstaknuta na površinama koje imaju gusto zbijeno naelektrisanje i visok KKI. Naelektrisanje na slojevima predstavlja glavni parametar koji utiče na MP agregaciju (Czimerova *et al.*, 2006).

Tabela 25. Uporedni prikaz određenog i pretpostavljenog KKI upotrebom MP rastvora

uzorci	KKI (mmol/100g)	KKI (Aps)
	MP	MP
mon.B	91.2	visok
smec-ill.sc	12.7	srednji
smec-ill.sv	14.9	srednji
kaol-sm.k	16.7	srednji
Ill-kaol.M1	7.3	nizak
Ill-kaol.M2	7.3	nizak
Ill-kaol.M3	5.9	nizak
kaol.c	7.5	nizak

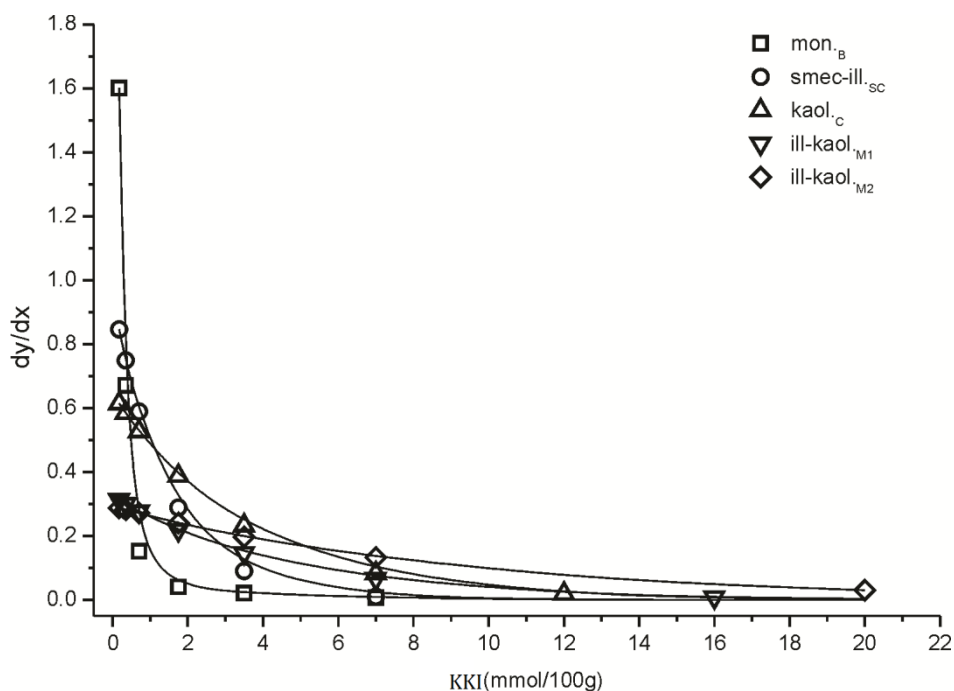
Slična zapažanja kada se posmatra dejstvo MP molekula na površini glina u određenom vremenskom periodu iznose i drugi autori (Gessner *et al.*, 1994). Oni su zaključili da se sa malim dodatkom glina u MP rastvor postiže trenutna adsorpcija na površini glina i da se pri tom stvaraju viši agregati. U zavisnosti od strukture, konkurentnih jona u izmenljivim pozicijama i količine naelektrisanja na površini dolazi do desorpcije koja ima tendenciju ugradnje molekula u međuslojeve. Pošto se sa povećanjem vremenskog intervala u međuprostoru mogu naći samo monomerske strukture, u adsorpcionim spektrima zapažaju se samo pikovi koji odgovaraju monomerima (Gessner *et al.*, 1994). Ovakva opažanja su

opšte prihvaćena u literaturi (Jacobs and Schoonheydt, 1999; Neumann *et al.*, 1996; Cione *et al.*, 1998).

Struktura i orijentacija adsorbovanog MP na površini čestica određena je iz spektara difuzne refleksije (DR-VIS i DR-NIR) na orijentisanim preparatima uz pobudu polarizovanim zračenjem.

DR-VIS spektri uzoraka zasićenih sa MP rastvorima različitih koncentracija odlikuju se apsorpcionim maksimumima koji se mogu pripisati H-agregatima ( $\approx 600$  nm), aglomeratima (500 nm), J-agregatima ( $\approx 760$  nm) i monomerima ( $\approx 665$  nm). Suspenzije sa najnižim procentom zasićenosti KKI pokazuju zavisnost od ugla vektora polarizivane (E) svetlosti u odnosu na površinu uzorka, odnosno na bazalnu ravan (001) čestica glina. Kod većine uzoraka pri orijentaciji E1 ( $E = 45^\circ$ ) intenzitet apsorpcije monomera je obrnuto proporcionalan zasićenosti zbog pojave dimera, dok je u položaju E2 (II) ta zavisnost slabo izražena osim kod uzorka smec-ill<sub>sc</sub> kod koga se zapaža obrnut trend (Milošević *et al.*, 2016). Dimerska struktura postaje dominantna pri upotrebi rastvora koncentracije od  $0.14 \cdot 10^{-6}$  mol/ml ogledajući se u povećanju intenziteta apsorpcionog maksimuma na  $\approx 580$  nm kod kaolinita i  $\approx 605$  nm kod montmorionita. Stvaranje dimerskih struktura procenjeno je na osnovu odnosa intenziteta apsorpcionih maksimuma na talasnim dužinama od 580 i 605 nm (dimer) i na 660 nm (monomer) nakon dekonvolucije spektra. Pomeranje  $\beta$  traka (dimer) se ne zapaža sve dok se ne postigne zapunjenost od 20 mmol/100g KKI u vodenim suspenzijama Na-montmorionita (Yariv, 2002). Ovakva zapunjenost KKI premašuje vrednosti upotrebljenih rastvora u ovom radu, ali se zapaža isti trend. Glavno zapažanje je da se razvoj dimerskih struktura u funkciji rasta katjonskih izmena na površini čestica mora prikazivati upotrebom zajedničkog matematičkog modela. Nekoliko različitih funkcija bi se moglo primeniti za modelovanje razvoja dimera, ali eksperimentalnim putem došlo se do optimalnih uslova upotrebom *ExpAssoc* funkcije  $y = y_0 + A1 \cdot (1 - e^{-x/t1}) + A2 \cdot (1 - e^{-x/t2})$  (Origin program). Odnos apsorpcije dimer/monomer (k/s) predstavljen je sa  $y$ ;  $x$  predstavlja koncentraciju MP (mmol/l);  $y_0$ ,  $A1$ ,  $A2$ ,  $t1$ ,  $t2$  su parametri funkcije. Funkcija je sastavljena iz većeg broja parametara koji nemaju fizički značaj, ali su potrebni za prilagođavanje modela eksperimentalnim podacima. Rezultati ukazuju

na dobru saglasnost između modela i rezultata ( $R^2 > 0.9$ ). Razvoj dimera se prati traženjem minimuma prvog izvoda *ExpAssoc* funkcije ( $y'=A1/t1*e^{-x/t1}+A2/t2*e^{-x/t2}$ ) u okolini eksperimentalnih podataka (slika 56). Kada se njegova vrednost približi nuli nastanak dimera je zaustavljen. Kako se razvoj dimera kod kaolinitskih glina ne dešava u datom eksperimentalnom rasponu (do 7 mmol/100g) bilo je neophodno ekstrapolirati model ka višim koncentracijama MP rastvora.



Slika 56. Smanjenje dimerske agregacije u funkciji popunjavanja KKI na odabranim uzorcima

Kako se može videti na slici 56, jasno je da se kod uzoraka mon<sub>B</sub> i ill-smec<sub>sc</sub> agregacija monomera u korist dimera odigrava veoma brzo, na niskim koncentracijama MP. Vrednosti se približavaju nuli ( $y' = 0$ ) već pri niskim zapunjenostima KKI. Prema tome viši nivoi agregacije postaju dominantni. Ovakva zapažanja su u saglasnosti sa Klika *et al.* (2007) koji su zapazili sličan trend kod montmorionita kada je reč o dimerskoj agregaciji. Prema njima, granična MP koncentracija kada monomor stvara dimerske agregacije je tačka između  $0.2 \cdot 10^{-3}$  i  $0.5 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Smektitske gline zasićene sa  $0.35 \cdot 10^{-3}$  mol/l imaju zapunjenost KKI

od 1.75 mmol/100g (2 % KKI). Kako je bazno rastojanje d (001) kod montmorionita povećano na 1.53 nm nameće se zaključak da se na površini i u međuprostoru MP agregacija odigrava istovremeno. Prema Jariv-u (Yariv, 2002) „U montmorionitu postoji brza adsorpcija na spoljašnjim površinama na samom početku koja je praćena sporijom katjonskom izmenom u međuprostoru”. Ovo zapažanje potvrđuje da se agregacija monomera u dimere odigrava prevashodno kao rezultat površinske adsorpcije (Bujdak and Komadel, 1997; Bujdak *et al.*, 1998) i da zavisi od gustine naelektrisanja na česticama (Bujdak, 2006). Kod kaolinitičkih glina smanjenje dimerske agregacije odvija se znatno sporije i približava se nuli tek pri potpunom zapunjenju KKI. Kod smektitičkih glina (primer smec-ill.sc) agregacija se zapaža sve do zapunjenosti od 12 % pri upotrebi rastvora od 3.5 mmol/100g. Kako se ne uočavaju promene u baznom rastojanju može se zaključiti da se agregacija odigrava na površini čestica. Prema tome, gustina naelektrisanja kod ovakvog tipa glina može se smestiti između montmorionitičkih i kaolinitičkih glina.

Porast dimerske agregacije vodi ka aglomerizaciji. Prema literaturnim podacima apsorpcioni maksimum na oko 500 nm potiče od aglomerizacije viših MP agregata na samoj površini čestica (Cenens and Schoonheydt, 1988; Bujdak and Komadel, 1997; Gessner *et al.*, 1994). Pri zasićenju KKI od  $\approx 8$  % kod kaolinitičkih i  $\approx 20$  % kod smektitičkih glina apsorpciona traka u spektrima koja se pripisuje aglomeratima je manje izražena ili ne postoji, dok se sa povećanjem zasićenosti njen apsorpcioni maksimum povećava (Milošević *et al.*, 2016). Ovakvi rezultati ukazuju na postepenu reorganizaciju MP molekula na površini čestica. Bujdak i Komadel (Bujdak and Komadel, 1997) smatraju da se viši agregati i aglomerati sa apsorpcionim maksimumima između 570 i 600 nm reorganizuju u određenom vremenskom intervalu i da se pri tom njihov intenzitet smanjuje. Aglomerizacija se javlja i kod nisko naelektrisanih uzoraka. Kod kaolinitičkih glina može doći do stvaranja viših agregata na površini, ali zbog niskog KKI i male gustine naelektrisanja dolazi do njihove razgradnje što se ogleda u smanjenju apsorpcionog maksimuma aglomerata u korist monomera. Kako je već zapaženo kod suspenzija sa MP rastvorima u međuprostoru se mogu naći samo monomerske

strukture, a sa povećanjem vremenskog intervala u spektrima zapažaju se samo pikovi koji odgovaraju monomerima.

Kako se kod uzoraka zapaža izrazit apsorpcioni maksimum na  $\approx 760$  nm bez obzira na strukturu ili naelektrisanje na slojevima razmatrana je mogućnost uticaja izmenljivih katjona koji se oslobađaju prilikom MP adsorpcije. Cimerova i drugi (Czimerova *et al.* 2004) iznose rezultate svog istraživanja uticaja izmenljivih katjona na spektralne osobine MP u suspenzijama. Prema njima suspenzije glina zasićene sa razblaženim rastvorima  $\text{Li}^+$  i  $\text{Na}^+$  poseduju površine koje su u potpunosti dostupne MP molekulima stvarajući H – agregate ( $\approx 567$  nm) dok se u rastvorima sa  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$  i  $\text{Cs}^+$  zapaža smanjenje H-agregata u korist monomera i J-agregata. Zapazili su da nema stvaranja makroskopskog bubrenja tj. da se oko ovih jona ne stvara širok dvostruki električni sloj što dovodi do stvaranja taktoida izgrađenih od pojedinačnih slojeva glinovitih čestica. Kako se SSA smanjuje stvaranjem taktoida formira se sve veći broj monomera i J-agregata. J-agregati izgrađuju „glava na rep“ (eng. head – to – tail) formacije i najpre će biti privučene na površinu koja je zasićena velikim katjonima ograničene mobilnosti. Građenje J-agregata pojačano je u prisustvu velikih katjona ( $\text{K}^+$ ) pošto dolazi do destabilizacije MP agregata i njihovog razlaganja koje se ogleda se u povećanju trake na  $\approx 760$  nm zajedno sa monomerskim trakama. Kod uzoraka kod kojih je upotrebom DTA i hemijske analize potvrđen povećani sadržaj gvožđevitih minerala zapaža se apsorpcioni maksimum na  $\approx 400$  nm. Prema literaturnim podacima (Banković *et al.*, 2012; Caudo *et al.*, 2007; Milošević *et al.*, 2016) povećanje intenziteta trake na  $\approx 400$  nm sa bregom na oko  $\approx 500$  nm pripisuje se oktaedarskom  $\text{Fe}^{3+}$  jonu iz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  minerala u uzorku. Kako se može videti iz rezultata njegov sadržaj nema uticaj na adsorpciju MP molekula pošto su ove trake primećene i kod uzoraka bez MP. S druge strane, veoma intenzivni, polarizaciono zavisni apsorpcioni maksimum koji se javlja u spektima kristala MP, potstiče ideju da on u molekulskim spektrima može biti posledica začetka polimerizacije (Milošević *et al.* 2013). Kada se uzmu u obzir i ostali manji katjoni (Ca, Mg i td.) ne uočava se značajniji uticaj na adsorpcione sposobnosti MP na površini čestica (Czimerova *et al.* 2004; Milošević *et al.*, 2016). Kako se može videti u tabeli 26 intenzitet apsorpcionog maksimuma

na 760 nm nije linerano zavisano od procentualnog sadržaja K<sub>2</sub>O ili minerala koji u svojem mineralnom sastavu imaju veći sadržaj K<sup>+</sup> jona, ali može ukazivati na agregacioni oblik J-agregata. Kod mon.<sub>B</sub> zapaža se visok intenzitet trake na 760 nm, a veoma nizak sadržaj K<sub>2</sub>O što ukazuje da se radi o protonisanoj (MPH<sup>2+</sup>) formi koja se nalazi u međuslojnom prostoru okružena H<sup>+</sup> jonima (Bujdak *et al.*, 2001). Kod uzoraka koji predstavljaju mešavinu smektita i ilita (smec-ill.<sub>SC</sub> i smec-ill.<sub>SV</sub>) kao i kod kaolinitско smektitskog uzorka (kaol-sm.<sub>K</sub>) zapaža se visok sadržaj K<sub>2</sub>O što je saglasno sa mineralnim sastavom. Dosta niži intenzitet trake na 760 nm u odnosu na mon.<sub>B</sub> ukazuje da J-agregati nisu u potpunosti zavisni od sadržaja K<sup>+</sup> jona na površinama čestica. Zbog specifične strukture smektita dolazi do pojave MPH<sup>2+</sup>, ali kako su iliti nebubreći minerali ugradnja u međuslojni prostor biva ograničena. Protonisane MP forme sa sobom nose plašt vode koja ih okružuje povećavajući njihov dvostruki električni sloj a samim tim njihova ugradnja u međuslojni prostor moguća je samo kod minerala koji poseduju sposobnost bubrenja.

Tabela 26. Uporedni prikaz intenziteta apsorpcionog maksimuma na 760 nm (*I*) u odnosu na procentualni sadržaj K<sub>2</sub>O i ilita u uzorku

	minerali (%)		oksid (%)	k/s intenzitet <i>I</i> (760 nm)	
	ilit	smektit-ilit	K <sub>2</sub> O	0.035*10 <sup>-6</sup> mol/ml	1.4*10 <sup>-6</sup> mol/ml
mon. <sub>B</sub>	/	/	0.20	3.38	7.21
smec-ill. <sub>SC</sub>	/	45	5.10	1.06	0.78
smec-ill. <sub>SV</sub>	/	43	5.01	1.28	1.50
kaol-sm. <sub>K</sub>	26	/	2.86	1.02	2.07
Ill-kaol. <sub>M1</sub>	48	/	4.45	0.34	0.70
Ill-kaol. <sub>M2</sub>	46	/	4.50	0.17	0.21
Ill-kaol. <sub>M3</sub>	46	/	4.18	0.40	0.53
kaol. <sub>C</sub>	8	/	0.92	0.11	0.21

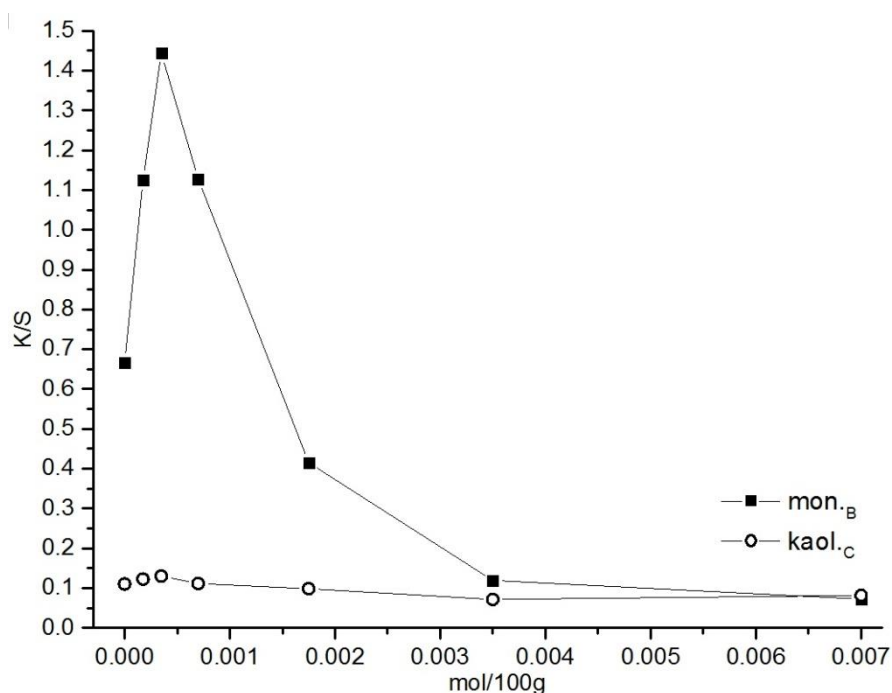
Ova tvrdnja uočljiva je kod kaolinitских glina koje u svom sastavu sadrže veći procenat K<sub>2</sub>O, tj. sadrže veću količinu ilitске komponente, gde se zapaža dosta niži intenzitet J-agregata. Kod ovih uzoraka (Ill-kaol.<sub>M1</sub>, Ill-kaol.<sub>M2</sub> i Ill-kaol.<sub>M3</sub>) J-agregati se uglavnom stvaraju na samoj površini reagujući sa K<sup>+</sup> jonima koji se

nalaze na ivicama zrna i pri tom proizvode određeni stepen delaminacije ilitske strukture. Najniži intenzitet apsorpcione trake na 760 nm javlja se kod kaolinitske gline kaol.<sub>c</sub> koja sadrži malu količinu K<sub>2</sub>O (0.92 %). Intenzitet odgovara sadržaju ilita u uzorku. Kada se uporede mon.<sub>B</sub> i kaol.<sub>c</sub> uzorci sa najnižim sadržajem ilitske komponente jasno se može napraviti razlika između J-agregata koji nastaju na površini zbog interakcije sa K<sup>+</sup> jonima i J-agregata koji nastaju usled protonizacije u vodenoj sredini.

Joni koji se nalaze u suspenziji u velikoj meri mogu povećavati polaritet okruženja što utiče na agregaciju MP molekula koja je pojačana u polarnijim okruženjima. Joni se u rastvoru nalaze u okruženju H<sub>2</sub>O molekula i mogu ih uneti sa sobom u međuslojni prostor. Kako je već rečeno, MP molekuli sa sobom u svojoj protonisanoj formi nose plašt H<sup>+</sup> jona i njihova ugrađnja u međuslojni prostor podstaknuta je kod smektitskih gline zbog specifične strukture. Ovakav zaključak dodatno je potvrđen upotrebom DR-NIR ispitivanjima na orijentisanim preparatima (Milošević *et al.*, 2016). Uzorci koji su pripremljeni u vodenoj sredini radi postizanja preferentne orijentacije na svojim površinama i u međuslojnom prostoru sadrže jone okružene H<sup>+</sup> jonima kao i H<sub>2</sub>O molekule. Količina molekula H<sub>2</sub>O koji ulaze u strukturu ograničena je količinom jona koji se nalaze u izmenljivim pozicijama kao i površinskim defektima. Kaolinitske gline ispoljavaju tri apsorpciona pika u NIR regionu: 1414, 1403 i 1393 nm (Crowley and Vergo, 1988; Frost and Johansson, 1998), dok montmorionitske gline odlikuju dva široka pika: 1410 nm sa bregom na oko 1460 nm (Sposito *et al.*, 1983; Cariatì *et al.*, 1983; Bishop *et al.*, 1994). Kako je zapaženo na DR-NIR spektrima uzoraka zasićenih sa MP rastvorima dolazi do povećanja intenziteta apsorpcionih maksimuma na 1410 i 1414 nm. Pozicije pikova ostaju nepromenjene. U prvoj fazi, kada je zapunjenost KKI najmanja molekuli ostaju hidratizirani, a njihov ulazak u međuslojni prostor proizvodi povećanje u intenzitetu apsorpcionih maksimuma. Prema literaturnim podacima, vodonične veze u kristalnoj strukturi MP poseduju fundamentalne vibracije na 3426 cm<sup>-1</sup> (2921 nm) (Marr and Stewart, 1973). Viši harmonik ovih vibracija je znatno nižeg intenziteta i nezavisan od zapunjenosti KKI pošto se

njihov intenzitet ne povećava pri povećanju zapunjenosti KKI kao što se može videti kod fundamentalnih vibracija (Li *et al.*, 2011). Prema tome, apsorpcija na 1410 i/ili 1414 nm predstavlja viši harmonik međuslojnih i strukturnih vodoničnih veza (Milošević *et al.*, 2016).

Kada se dostigne kritična vrednost zapunjenosti KKI vidljiva u DR-VIS spektrima kao momenat kada struktura postaje pretežno dimerska, tada intenziteti traka (1410 i 1414 nm) opadaju ukazujući na smanjenje vezane vode u sistemu (slika 57).

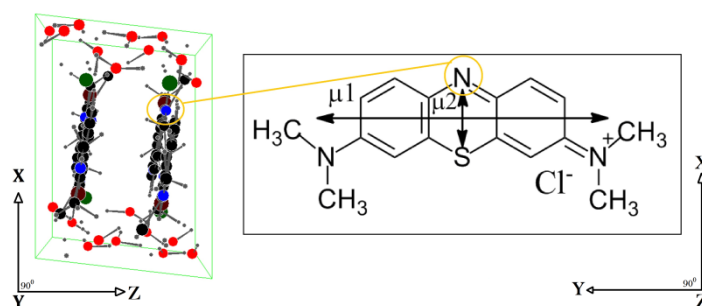


Slika 57. ApSORPCIONI maksimum trake na  $\approx 1410$  nm u odnosu na koncentraciju MP molekula. Nulta vrednost predstavlja uzorak bez MP

Kako MP agregacija iz monomera u dimere nastaje OH vezama (Bergman and O'Konski, 1963), trake koje odgovaraju vodoničnim vezama postaju manje izražene kako se agregacija povećava (Milošević *et al.*, 2016). Promena intenziteta zavisi od strukture slojeva kao i od njihovog naelektrisanja. Kod visoko naelektrisanih montmorionitskih glina (mon.<sub>B</sub>) zapaža se oštar pad u intenzitetu sa povećanjem zapunjenosti KKI, dok se kod kaolinitskih (kaol.<sub>C</sub>) ne uočava značajnija promena (slika 57).



Kada se posmatraju spektri pri DR-VIS i DR-NIR na ispitivanim uzorcima pored pomenutih karakterističnih promena koje nastaju sa zasićenjem izmenljivih pozicija, zapaža se promena pri intenzitetu apsorpcionih maksimuma svih vibracionih traka u odnosu na orijentaciju polarizovanog svetla. Vektor dipolnmomenta kod MP kristala paralelan je sa osom b koja stoji upravno na ravan molekula što znači da se ovaj vektor pruža u pravcu optičke ose. Prilikom ispitivanja MP kristala ustanovljeno je da ni u jednom od navedenih slučajeva vektor dipolnog momenta nije paralelan sa vibracionim smerom. Kada se posmatra molekulska struktura metilen plavog (slika 58) u odnosu na pružanje lamela uočava se da je atom azota orijentisan u smeru Y ose.



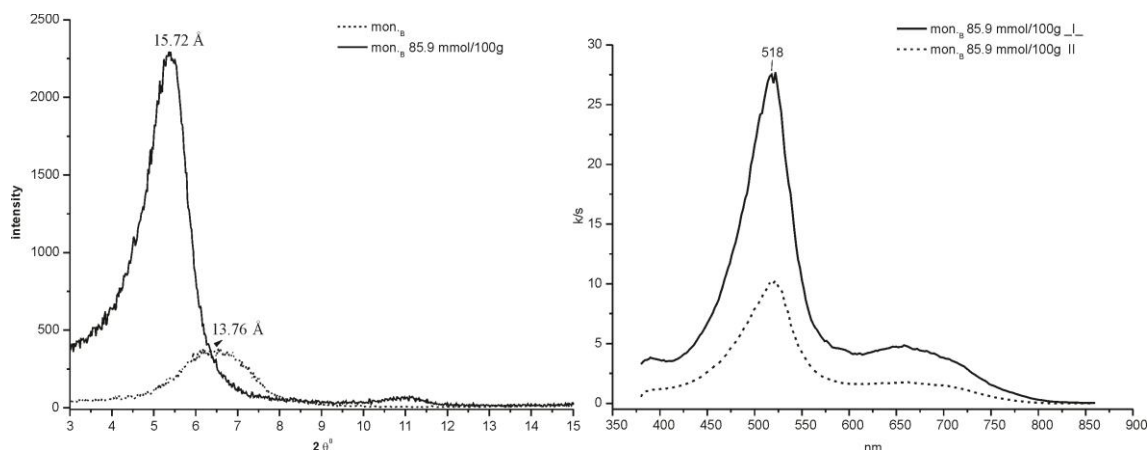
Slika 58. Struktura metilen plavog i položaj azota (N) u odnosu na kristalografske ose (X, Y i Z)

Optička osa mernog instrumena se poklapa sa Y osom MP molekula pa se glavni dipolni momenat ( $\mu_1$ ) orijentisan u pravcu [010] ne pobuđuje. Pobuda se vrši kod dipolnog momenta koji je orijentisan u pravcu [100] ili [001] u zavisnosti od podudaranja sa E. Kada se vektor E nalazi orijentisan prema [100] osi rezonanca je lokalizovana u centralnom prstenu gde je dipolni moment orijentisan u smeru  $\mu_2$  (slika 60). Dipolni momenat  $\mu_2$  je pretpostavljeni vektor od koga zavisi apsorpcija (Milošević *et al.* 2013). Poređenjem apsorpcionog koeficijenta ( $\epsilon$ ) sa literaturnim podacima (Kobayashi, 2001) uočava se da su vrednosti kod MP kristala dosta niže:  $\epsilon$  (604 nm) =  $4.9 \cdot 10^3$  m<sup>2</sup>/mol (Kobayashi, 2001) prema izmerenim  $0.1831 \cdot 10^3$  m<sup>2</sup>/mol (573 nm) i  $0.1550 \cdot 10^3$  m<sup>2</sup>/mol (646 nm) (Milošević *et al.* 2013). Kobayashi (2001) iznosi da glavni dipolni momenat ( $\mu_1$ ) stoji u smeru Y ose koja je u pravcu vektora polarizovanog svetla. Kako je:

$$\varepsilon \propto \mu^2 (\sin^2 \xi \cos^2 \varphi)$$

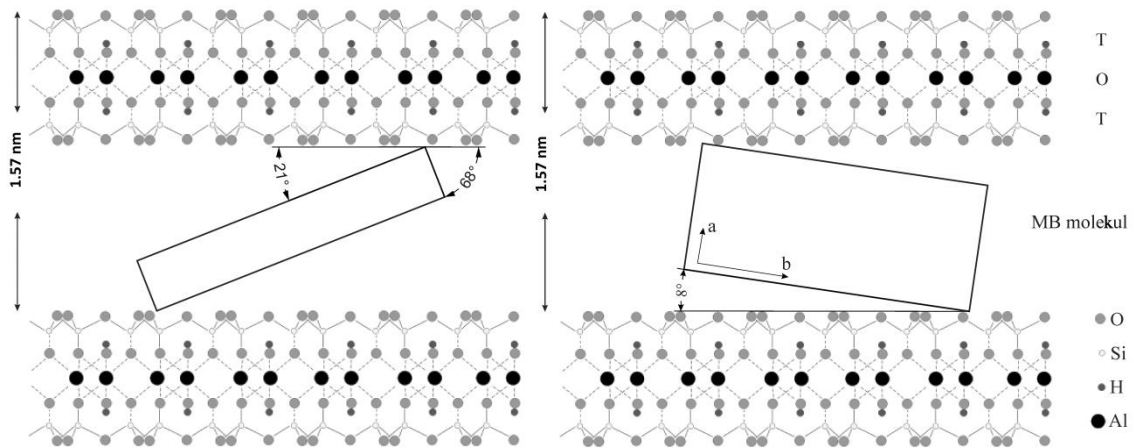
gde  $\xi$  predstavlja ugao nagiba dipolnog prelaza prema normali površine a  $\varphi$  azimutni ugao, apsorpcioni koeficijent postaje nula kada je  $\xi$  približno  $0^\circ$  ili/i kada je  $\varphi$  približno  $90^\circ$  (Milošević *et al.* 2013). Ovakva teorija se ne može u potpunosti primeniti na MP kristale pošto se i pri uglu  $\xi = 0^\circ$  postiže absorpcija. Apsorpcija je naročito izražena u smeru kada je E paralelno izduženju kristala (X osi) (Milošević *et al.* 2013). Mora se imati u vidu da u kristalu ne može postojati monomerska formacija, ali njegova rezonantna frekvencija je i dalje prisutna u spektrima. Kako dolazi do polimerizacije energija elektronskih prelaza se povećava sve više zbog toga što sam sistem postaje sve stabilniji i stabilniji. Viši agregati obezbeđuju veću stabilnost molekula. Kada bi bila računata beskonačna molekularna agregacija podrazumeva se da bi  $\lambda_{\max}$  bilo oko 540 nm na bazi Kasha teorije (McRae and Kasha, 1964) dok se na spektrima zapaža pik na 570 nm (Fujita *et al.*, 2005). Viši nivoi H-agregacije pokazuju plavi pomak glavne apsorpcione trake na više energije tj. ka kraćim talasnim dužinama što proizvodi pojavu dimerskih i trimerskih agregacija.

Ovakvi zaključci mogu se primeniti prilikom modelovanja najverovatnije orijentacije MP molekula na površini čestica gline. Intenziteti glavnih apsorpcionih pikova, što je naročito ispoljeno kod mont.<sub>B</sub>, veoma zavisi od orijentacije vektora polarizovanog zračenja (slika 59 desno). Kada je orijentisan paralelno površini, odnosno bazalnoj ravni gline, intenziteti pikova su znatno sniženi u odnosu kada je orijentacija vektora polarizovanog zračenja pod uglom od  $45^\circ$  prema površini (upravno). Iz toga sledi da viši agregati molekula MP zauzimaju dominantno položaj sa nagnutom (eng. tilted) orijentacijom prema ravni (001) gline (Bujdak, 2006; Milošević *et al.* 2016). Kako je poznato iz literaturnih podataka (Li *et al.*, 2010; Hahner *et al.*, 1996) MP molekul u proseku zauzima prostor od 16.9 Å u dužini (b-osa), 7.4 Å (c-osa) u širini i 3.8 Å kada se posmatra debljina molekula (a-osa). Za MP/mon.<sub>B</sub> kompleks međuslojono rastojanje izmereno na uzorcima nakon potpunog zasićenja primenom rendgenske metode iznosi 15.72 Å dok kod orijentisanog mon.<sub>B</sub> uzorka bez MP to rastojanje iznosi 13.76 Å (slika 59).



Slika 59. Rendgenski dijagrami orijentisanog mon.<sub>B</sub> uzorka bez MP i nakon MP zasićenja (maksimalna zapunjenost KKI) – levo. DR-VIS spektar sa polarizovanom pobudom u dva smeru, istog uzorka - desno (Milošević *et al.* 2016)

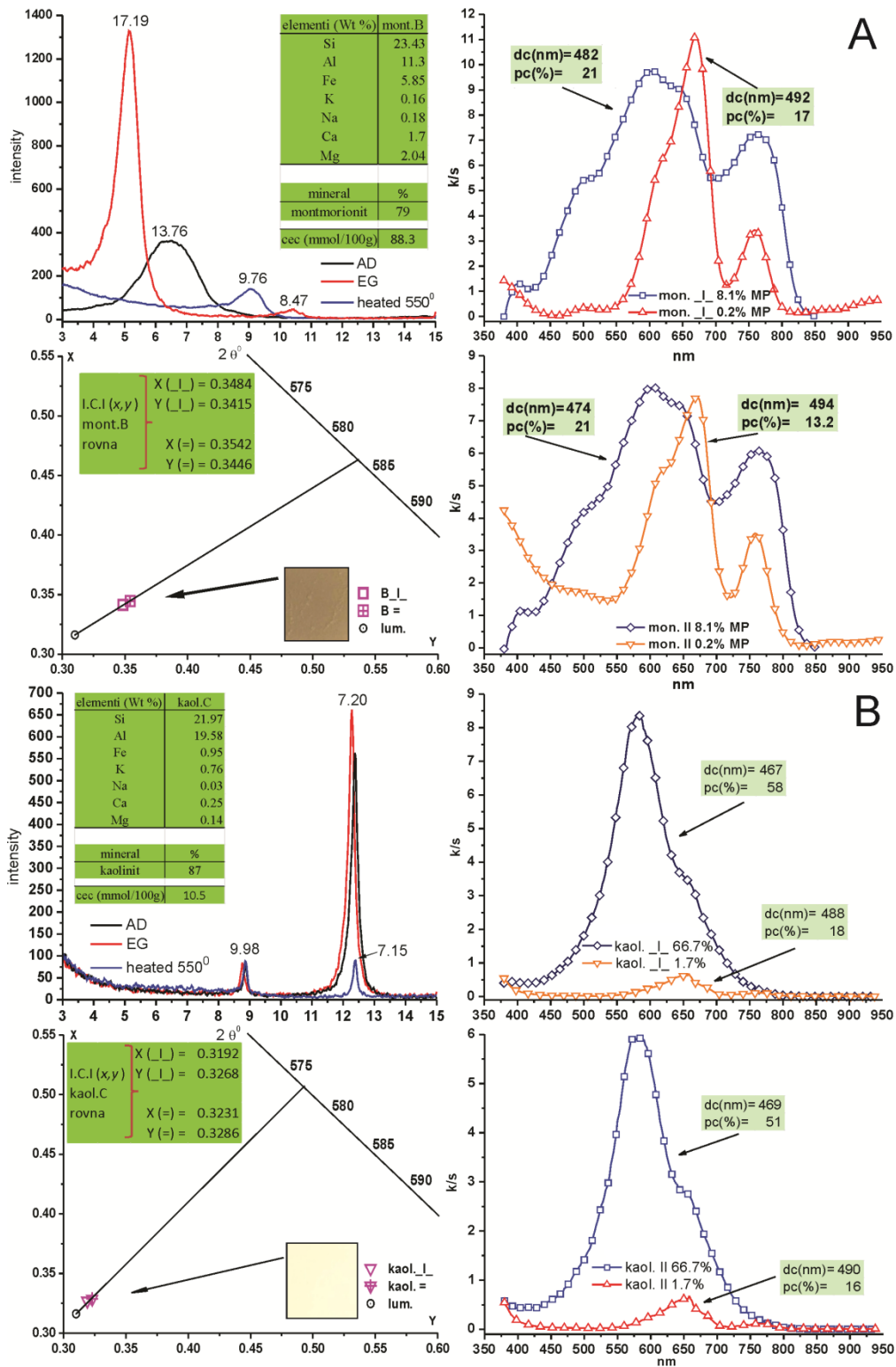
Imajući u vidu molekulske dimenzije i dimenzije međuslojnog rastojanja nakon potpunog popunjavanja KKI može se doći do zaključka da MP molekuli zauzimaju takozvanu „edge-on” orijentaciju. Kako bi se popunio prostor od 15.7 Å MP molekul mora da stoji pod određenim uglom. Taj ugao iznosi 21.5° kada se posmatra u odnosu na b-osu ili 68.5° kada se posmatra u odnosu na c-osu (slika 60 levo) (Milošević *et al.* 2016). Kako se može zapaziti na predpostavljenom modelu MP molekuli mogu zauzimati i drugačiju „plane” orijentaciju (slika 60 desno), ali je literaturno opšte prihvaćena „edge-on” orijentacija (Bujdak, 2006; Milošević *et al.* 2016; Li *et al.*, 2010; Hahner *et al.*, 1996). Ovakva orijentacija je prisutna kod svih uzoraka osim kod uzorka smec-ill.<sub>sc</sub>. Kod uzorka smec-ill.<sub>sc</sub> MP agregacija leži prevasodno pralelno sa bazalnim ravnima gline što se može videti po povećanom intenzitetu glavnih vibracionih traka kada je vektor polarizovanog zračenja orijentisan paralelno površini. Zbog specifičnog mineralnog sastava ovog uzorka gde su ilitske i smektitske komponente nasumično raspoređene postoji mogućnost da se MP molekuli delimično ugrađuju u međuslojni prostor stvarajući delaminaciju dok se ostali deo adsorbuje na površini uzorka.



Slika 60. Orijentacija MP molekula u međuslojnom prostoru mon.B uzorka. Opšte prihvaćena „edge-on” orijentacija –levo i moguća „plane”- orijentacija -desno (Milošević *et al.* 2016)

Kao posledica adsorpcije i agregacije MP molekula na površini čestica glina dolazi do metahromatičnih promena boje usled gustine naelektrisanja na samoj površini. Promena boje veoma je drastična i najuočljivija je kod visoko naelektrisanih glina iz grupe smektita. Faust (Faust, 1940) iznosi rezultate o promeni boje na površini prirodnih bentonita i kaolinita. On je zapazio da se pri upotrebi bojitelja (metilen plavo, kristal violet, malahit zeleno i drugi) stvara izrazito jak polihroizam kada se određene koncentracije boje primene na veće kristalne agregate. Organski bojitelji sadrže oksohrome i hromofore. Oksohrome su odgovorne za disocijaciju dok su hromofore odgovorne za promenu boje. Prilikom interakcije sa česticama dolazi do građenja većih molekula i pomeranja glavnih apsorpcionih maksimuma što proizvodi promenu boje. Faust (1940) je zapazio da se kod kaolinita boja menja u zavisnosti od vibracionog pravca pri kom se čestice posmatraju. Kada je vibracioni pravac paralelan sa cepljivošću boja je tamno plava dok kada se posmatra pravac upravan sa pravcima cepljivosti boja prelazi u svetlo plavo do potpuno bezbojne. Kod prirodnih bentonita boja pleohroizama znatnije izražena u odnosu na kaolinitne glinice i kreće se iz veoma zasićene tamno zeleno-plave ka svetlo zelenoj ili plavo-zelenoj nijansi (Faust, 1940). Oksido-redukcione reakcije koje nastaju između organskih molekula i slojeva čestica dovode do promene položaja i povećanja intenziteta kod

karakterističnih apsorpcionih maksimuma boje u vidljivom delu spektra. Mehanizmi koji dovode do formiranja različitih organskih-neorganskih kompleksa analogni su sa onim koji su uključeni u polimerizaciju adsorbovanih organskih molekula od strane glina. Rezltati dobijeni nakon zasićenja uzoraka različitim koncentracijama MP rastvora potvrđuju ove tvrdnje. Boja uzoraka pri istoj koncentraciji MP rastvora varira u zavisnosti od naelektrisanja površinskog sloja čestica, a sami tim i od mineralnog sastava. Na slici 61, A i B, prikazan je mineralni sastav, boja rovnih uzoraka bez MP rastvora određena na I.C.I dijagramu i DR-VIS spektri nakon najvećeg i najmanjeg zasićenja KKI zajedno sa izmerenom bojom kod uzoraka mon.<sub>B</sub> i kaol.<sub>C</sub>.



Slika 61. Uporedni prikaz mineralnog sastava (gore levo A i gore levo B), boje rovno uzorka i DR-VIS spektra pri najvećem i najmanjem KKI zasićenju kod uzorka mon.B - A i kaol.C - B. Na slikama su indicirne izmerene boje uzorka sa MP (Milošević *et al.*, 2016a)

Kada se uporede izloženi rezultati za mon.<sub>B</sub> i kaol.<sub>C</sub> jasno se uočava razlika u mineralnom sastavu, KKI i boji bez MP što nakon zasićenja sa različitim koncentracijama MP rastvora dovodi do karakterističnih promena u spektrima koja su već diskutovana. Promena boje se ogleda u promeni dominantne talasne dužine (DC) i u promeni čistoće boje ili zasićenja (pc). U zavisnosti od primenjene koncentracije boja se menja od zasićene plave (482 nm, pc=51 %) ka svetlo zelenoj nijansi (492 nm, pc=17 %) kod montmorionita (KKI = 91.2 mmol/100g) dok se kod kaolinita (KKI = 7.5 mmol/100g) promena odigrava iz zasićene plave (467 nm, pc=58 %) ka svetlo plavoj nijansi (488 nm, pc=18 %). Ovakvi rezultati nisu od presudnog značaja pri karakterizaciji mineralnih komponenti, ali se na osnovu njih jasno mogu razlikovati visokoelektrisane gline od niskoelektrisanih. Slične zaključke koji se odnose na primenu adsorpcije boje za semikvantitativno određivanje minerala glina iznosi i Dodd (1955). Prema ovom autoru ovakve metode bojenja mogu se uspešno koristiti pri semikvantitativnom određivanju mineralnih komponenti, ali se moraju imati u vidu sve poteškoće prilikom takvog određivanja. Upotrebom savremenih metoda fotografije i lako dostupnih kompjuterskih aplikacija metoda bojenja može biti od velike koristi van laboratorijskih uslova, a rezultati koji se dobijaju su u dobroj saglasnosti (slika 62).

	izmeren	HEX	Munsel
mon. <sub>B</sub>	81 % KKI — 482 nm	490 nm	481 nm
	0.2 % KKI — 492 nm	505 nm	493 nm
kaol. <sub>C</sub>	66.7 % KKI — 467 nm	481 nm	469 nm
	1.7 % KKI — 488 nm	492 nm	484 nm

Slika 62. Uporedni prikaz izmerenih, HEX i Munsel vrednosti izraženih u nm za različitu zapunjenost KKI kod mon.<sub>B</sub> i kaol.<sub>C</sub>

Iako precizno određivanje boje pri terenskim uslovima nije neophodno različiti prikazi boje koji se dobijaju savremenim metodama daju uporedive rezultate koji su u dobroj saglasnosti. Zbog kompleksnosti orijentacije MP molekula na površini minerala iz grupe glina nije moguće semikvadratno odrediti sadžaj minerala, ali je moguće napraviti razliku između smektitskih minerala i minerala iz grupe kaolinita.



## 5. Zaključak

Efikasnost adsorpcije uzoraka glina zavisi od prisutnih strukturnih tipova glinovitih minerala, kapaciteta katjonske izmene, veličine zrna, specifične površine, naelektrisanja na slojevima i zeta potencijala. Veličina međuslojnog prostora i nivo naelektrisanja su od presudnog značaja pa minerali iz grupe smektita predstavljaju daleko bolje adsorbente u odnosu na minerale iz grupe kaolinita. Adsorbovani molekuli metilen plavog grade agregate na površini čestica, a njihov nastanak prepoznatljiv je upotrebom spektroskopskih metoda. Kako je složenost agregacije saglasna sa gustinom naelektrisanja, a ono posledica strukture i hemijskog sastava minerala, moguće je razlikovati dva tipa glinovitih minerala - visoko naelektrisane i nisko naelektrisane.

Kristali metilen plavog na staklenoj pločici daju uvid u orijentaciju MP molekula na površini čestica. Prema izloženim rezultatima rast kristala odvija se u preferentnom smeru prema (100), dok je znatno ograničen u (010) smeru s tim što se dimenzije kristala kreću u redu  $X:Z:Y=1:10:100$ . Međutim, na površini minerala glina ne dolazi do formiranja MP kristala već sa razvojem agregacije molekuli zauzimaju orijentaciju tako da im je glavni dipolni prelaz postavljen vertikalno u odnosu na površinu što je analogno orijentaciji kod kristala. Imajući u vidu veličinu MP molekula i njegovu orijentaciju u kristalnom stanju dolazi se do zaključka da molekuli MP stoje pod uglom od  $21.5^\circ$  kada se posmatra b-osa ili  $68.5^\circ$  kada se posmatra c-osa u odnosu na površinu čestica (001). Kako je prikazano u rezultatima taj ugao predstavlja maksimalnu nagnutost MP molekula koju oni mogu imati kako bi zauzeli međuslojni prostor kod montmorionita. Kako se pretpostavlja, dimeri i monomeri na površini kristala zauzimaju isti položaj, pri čemu se smanjenje gustine naelektrisanja na površini ispoljava u smanjenju ugla pod kojim molekuli stoje u odnosu na površinu ka potpuno paralelnoj orijentaciji.

Proučavanja DR-VIS i DR-NIR spektara na orijentisanim preparatima mogu dati uvid u orijentaciju MP molekula kao i njihovu agregaciju što vodi na određivanju gustine naelektrisanja na česticama, a samim tim ka determinaciji glinovitog minerala. Prema rezultatima u spektrima se uočavaju karakteristični apsorpcioni maksimumi za monomere ( $\approx 660$  nm) i dimerske agregate ( $\approx 560$  nm). Viši agregati i aglomerati ( $\approx 500$  nm) javljaju se samo kod visoko naelektrisanih minerala. Kod svih uzoraka moguće je detektovati granicu kada se stvaraju dimerski agregati. Dimeri se stvaraju na površinama koje su visoko naelektrisane, a sa određivanjem granice njihovog stvaranja moguće je determinisati naelektrisanje na samoj površini čestica.

Kvantitativna analitička metoda za određivanje mineralnog sastava upotrebom metilen plavog još uvek nije razvijena, ali primena metilen plavog u tu svrhu ipak može dati rezultate od velikog značaja. Ako se testovi izvode sa određenom pažnjom zajedno sa drugim analitičkim procedurama mogu predstavljati značajan dodatak pri identifikaciji minerala iz grupe glina, a naročito montmorionita i kaolinita. Problemi koji se javljaju prilikom određivanja individualnih komponenti spektra, kod dekonvolucije pojedinačnih apsorpcionih maksimuma i kod preciznog određivanja MP agregata na površinama mogu biti prevaziđeni analizom većeg broja apsorpcionih spektara na uzorcima sa precizno kontrolisanim procentualnim sadržajem minerala glina.

Mogućnost zapažanja razlika između visoko naelektrisanih (montmorionit) i nisko naelektrisanih površina (kaolinit) bez upotrebe složene laboratorijske opreme od velike je koristi pri terenskom radu. Determinacija naelektrisanja moguća je prostim mešanjem uzorka sa MP rastvorima određene koncentracije i osmatranjem promene boje. Kako se veći agregati stvaraju na površinama koje su visoko naelektrisane tj. gde je naelektrisanje gusto zbijeno dolazi do promene boje iz plave u zelenu dok se kod nisko naelektrisanih površina zasićenost boje menja ali nijansa ostaje ista (iz plave u plavu).

Razvijanje efikasnog adsorbenta od velike je važnosti za industriju. Otpadne vode koje sadrže bojitelje su direktan rezultat proizvodnje boja a i posledica

njihove upotrebe u tekstilnim i drugim industrijama. Razmatrajući količinu i sastav tih voda, one se svrstavaju među najveće zagađivače u industrijskim zonama. Zbog svoje dostupnosti i rasprostranjenosti, minerali glina predstavljaju idealan materijal za upotrebu u ovim procesima i ne samo zbog toga nego i zbog svoje prirodne sposobnosti da adsorbuju katjone u velikoj meri. Adsorpciona moć glina je visoka, a sa povećanjem čistoće uzorka, koncentracije, pH, temperature i zeta potencijala ona se znatno uvećava. Podešavanjem sadržaja gline u suspenziji sa H<sub>2</sub>O mogu se formirati mešavine koje se lako upotrebljavaju u industriji pri procesima koji uključuju flokulaciju ili flotaciju otpadnih produkata. Zeta potencijal je od velike važnosti u pripremi takvih suspenzija. Kontrolisanjem zeta potencijala i podešavanjem pH suspenzije postiže se povoljna aktivacija površine kod čestica glina. Smektitske gline sa velikom specifičnom površinom i graničnim zeta potencijalom kao što mon.B, ill-smec.SC i SV pogodne su za adsorpciju/apsorpciju hemikalija ili pesticida koji se nalaze u većim količinama dok kaolinitske gline (kaol-sm.K, ill-kaol.M1, M2 i M3) pri graničnom zeta potencijalu predstavljaju brze i efikasne flokulante koji su pogodni za upotrebu pri filtracionim procesima u prečišćavanju otpadnih voda.

Prema prikazanim rezultatima mineralnih karakteristika rovnih glina kao i njihovim sposobnostima adsorpcije metilen plavog došlo se do zaključka da smektitske gline (mon.B, ill-smec.SC i SV) predstavljaju potencijalno efikasne adsorbense. Visok kapacitet katjonske izmene i specifična površina na kojoj je gusto raspoređeno naelektrisanje predstavljaju ključne faktore za povećanu adsorpciju većih koncentracija metilen plavog iz rastvora. Kod rovnih uzoraka glina uglavnom kaolinitskog tipa (kaol-sm.K, ill-kaol.M1, M2 i M3) zapažena je izrazito brza flokulacija pri određenim zeta potencijal/pH uslovima. Kako se do flokulacije dolazi prirodnim putem adsorpcijom metilen plavog na površini čestica, kaolinitske gline mogu predstavljati prirodne flokulante koji su efikasni za otklanjanje manjih koncentracija metilen plavog iz rastvora.

Iako je publikovan veći broj radova koji se odnose na adsorpciju organskih jedinjenja još uvek postoje pitanja na koje je potrebno dati odgovor. Radi efikasnije primene minerala glina pri rešavanju ovih problema potrebna su dodatna

ispitivanja radi boljeg razumevanja adsorpcionih mehanizama, naročito pri površinskim procesima kao i pod strogo kontrolisanim faktorima koji utiču na adsorpciju. Neki detalji iz interpretacije optičkih adsorpcionih spektara kristala metilen plavog kao i difuzne refleksije orijentisanih preparata ostaju da budu konačno razjašnjeni. Potrebno je razviti matematički ili teoretski model na osnovu koga se može predvideti efikasnost adsorpcije na površini glina.

Industrijske otpadne vode sadrže više od jedne vrste bojitelja. Oni se razlikuju po svojim osobinama i prolaze kroz kompleksne procese koji uključuju biološke i hemijske transformacije. Zbog kompleksnosti molekulske agregacije razvijanje modela za predviđanje efikasnosti adsorpcije uključuje eksperimentalni rad sa različitim koncentracijama bojitelja na određenim pH vrednostima, uticaj katjona na adsorpciju/desorpciju i zeta potencijal u zavisnosti od kontrolisanog pH, naelektrisanja i specifične površine čestica. Imajući to u vidu buduća istraživanja će uključivati ispitivanje uticaja katjonskog sastava u izmenljivim pozicijama na efikasnost rovnih glina Srbije za adsorpciju organskih kompleksa iz realnih industrijskih sistema.

## 6. Literatura

Abrahart E.N. 1977. **Dyes and their intermediates**. Chemical Publishing, New York, pp. 1 - 12

AFNOR. 1993. **Mesure de la quantité et de l'activité de la fraction argileuse (Norme Française NF P 94-068)**. Association française de Normalization (ANFOR), La Défense, Paris, France

Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J. and Ahmad M.N. 2003. **The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth**. Journal of Environmental Managment 69: 229 - 238

Almeida C.A.P., Debacher N.A., Downsc A.J., Cotteta L. and Mello, C.A.D. 2009. **Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay**. Journal of Colloid and Interface Science 332: 46 - 53

Anderson S.J. and Sposito G. 1991. **Cesium adsorption method for measuring accessible structural surface charge**. Soil Sci Soc Am J. 55: 1569 - 1576

Aringhieri R., Pardini G., Gispert M. and Solé, A. 1992. **Testing a simple methylene blue method for surface area estimation in soils**. Agrochimica 36(3): 224 - 232

ASTM. 1984. **Standard test method for methylene blue index of clay (C 837-99)**. In: 1984 Annual Book of ASTM Standards, sect. 15, vol. 15.02. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, Pa.

Banković P., Milutinović-Nikolić A., Mojović Z., Jović-Jovičić N., Žunić M., Dondur V. and Jovanović D. 2012. **Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions**. Applied Clay Science 58: 73 - 78

Bellir K., Bencheiken-Lehocine M. and Meniai A-H. 2010. **Removal of methylene blue from aqueous solutions using an acid activated Algerian bentonite: equilibrium and kinetic studies**. International Renewable Energy Congress. Tunisia 2010: 360 -367

Bergaya F. and Lagaly G. 2013a. **Chapter 1-General introduction: clays, clay minerals, and clay science**. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Part A. Fundamentals, Developments in Clay Science. Elsevier, pp. 1 - 19

Bergaya F., Lagaly G. and Vayer M. 2006. **Cation and Anion Exchange**. Chapter 12.10. Developments in Clay Science, Elsevier. 1 (1): 1224

Bergman K. and O'Konski C.T. 1963. **A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer and complexes with montmorillonite**. J. Phys. Chem 67: 2169 - 2177

Bernthsen A. 1885. **Studien in der Methylenblaugruppe**. Liebigs Ann. Chem 230: 73 - 136 and 137 - 211

Bishop J.L., Pieters C.M. and Edwards J.O. 1994. **Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite**. Clays & Clay Miner. 42 (6): 702 - 716

Bodman S.W., Kodama S.P., Pfeil P.C and Stevens R.E. 1967. **Solubility and properties of two crystalline phases of methylene blue**. Journal of chemical and engineering data 12: 4

Borkovec M., Wu Q., Degovics G., Laggner P. and Sticher H. 1993. **Surface area and size distributions of soil particles**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 73: 65 - 76

Bradley D.F. and Wolf M.K. 1959. **Aggregation of dyes bound to polyanions**. Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A. 45: 944 - 952

Brady P.V., Cygan R.T. and Nagy K.L. 1996. **Molecular controls on kaolinite surface charge**. Journal of Colloid and Interface Science 183 (2): 356 - 364

Brigatti M.F., Galan E. and Theng B.K.G. 2006. **Structures and mineralogy of clay minerals**. Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Elsevier Ltd. 1: 19 - 86

Brown G. (Eds). 1961. **The x-ray identification and crystal structures of clay minerals**, Miner. Soc. (Clay Miner. Group), London, pp. 544

- Bujdak J. 2006. **Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes.** A review. Applied Clay Science 34: 58 - 73
- Bujdak J. and Iyi N. 2002. **Visible spectroscopy of cationic dyes in dispersions with reduced - charge montmorillonites.** Clays Clay Miner. 50: 446 - 454
- Bujdak J. and Komadel P. 1997. **Interaction of Methylene Blue with Reduced Charge Montmorillonite.** J. Phys. Chem. B. 101: 9065 - 9068
- Bujdak J., Iyi N. and Fujita T. 2002. **The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions.** Clay Miner. 37: 121 - 133
- Bujdak J., Iyi N., Kaneko Y. and Sasai R. 2003. **Molecular orientation of methylene blue cations adsorbed on clay surfaces.** Clay Minerals 38 (4): 561 - 572
- Bujdak J., Janek M., Madejova J. and Komadel P. 1998. **Influence of layer charge density of smectites on the interaction with methylene blue.** J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94: 3487 - 3492
- Campbell D.J., Higgins D.A. & Corn R.M. 1990. **Molecular second harmonic generation studies of methylene blue chemisorbed onto a sulfur-modified polycrystalline platinum electrode.** Journal of Physical Chemistry 94: 3681 - 3689
- Capkova P., Pospisil M. and Lerf A. 2002. **Molecular simulations in structure analysis of tantalum sulfide intercalated with methylene blue.** Solid State Sciences 4: 671 - 676
- Cariati F., Erre L., Gessa C., Micera G. and Piu P. 1983. **Polarization of water molecules in phyllosilicates in relation to exchange cations as studied by near infrared spectroscopy.** Clays & Clay Miner. 31: 155 - 157
- Caudo S., Centi G., Genovese C. and Perathoner S. 2007. **Copper - and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production.** Applied Catalysis B: Environmental 70: 437 - 446

Celik M.S., Akin Y. and Hancer M. 1996. **Decompression of electrical double layer with monovalent cations**. Society of mining, metallurgy and exploration annual meeting, Phoenix, Arizona, 11–14 March

Cenens J. and Schoonheydt R.A. 1988. **Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B, and barasym in aqueous suspension**. Clays Clay Miner. 36: 214

Chen G., Pran J., Han B. and Yan H. 1999. **Adsorption of methylene blue on montmorillonite**. Journal of Dispersion Science and Technology 20 (4): 1179 - 1187

Chen G.M., Iyi N.B., Sasai R., Fujita T. and Kitamura K. 2002. **Intercalation of rhodamine 6G and oxazine 4 into oriented clay films and their alignment**. Journal of Materials Research 17: 1035 - 1040

Chen W.X., Xu Q.H., Jiang H. and Xu Z.D. 2000. **Study on adsorption states by Surface-enhanced Raman Spectroscopy**. Spectroscopy Letters 33: 69 - 81

Chorom M. and Rengasamy P. 1995. **Dispersion and zeta potential of pure clays as related to net particle charge under varying pH, electrolyte concentration and cation type**. European J. SoilSci. 46: 657 - 665

CIE (1932). Commission internationale de l'Eclairage proceedings, Cambridge: Cambridge University Press.

Cione A.P.P., Neumann M.G., and Gessner F. 1998. **Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic-dyes with clays - III - mixed dye aggregates on SWY-1 and laponite**. J. Colloid Interface Sci. 198: 106

Clay Minerals Society. 2016. **The Clay Minerals Society Glossary of Clay Science**. The Clay Minerals Society, Chantilly, VA.

Crowley J.K. and Vergo N. 1988. **Near infrared reflectance spectra of mixture of kaolin-group minerals: use in clay minerals studies**. Clays & Clay Miner. 36 (4): 310 - 316



Czimerova A., Bujdak J. and Dohrmann R. 2006. **Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites.** Applied Clay Science 34: 2 - 13

Czimerova A., Jankovic L. and Bujdak, J. 2004. **Effect of the exchangeable cations on the spectral properties of methylene blue in clay dispersions.** J. Colloid Interface Sci. 274: 126 - 132

Delgado A., Gonzalez-Caballero F. and Bruque J. M. 1986. **On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions.** J. Colloid. Interface Sci. 113: 203 - 211

Dimitrić-Marković J. 2008. **Praktični aspekti odabranih poglavlja molekulske spektrohemijske.** Fakultet za fizičku hemiju, Narodna biblioteka Srbije, Beograd, pp. 299

Dodd C.G. 1955. **Dye adsorption as a method of identifying clays.** Clays and clay technology, Calif. Div. Of Mines Bull. 169: 105 - 111

Duman O. and Tunç S. 2009. **Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions.** Microporous and Mesoporous Materials 117: 331 - 338

Duran J.D.G., Ramos-Tejada M.M., Arroyo F.J. and Gonzalez-Caballero F. 2000. **Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions.** Journal of Colloid and Interface Science 229: 107 - 117

Đaković Lj. i Dokić P. 2003. **Praktikum koloidne hemije.** Zavod za Udžbenike i Nastavna Sredstva, Beograd, Tehnološki Fakultet, Novi Sad, pp. 146

Đeran-Maigre I., Tessier D., Grunberger D., Velde B., Vasseur G. 1998. **Evolution of microstructures and of macroscopic properties of some clays during experimental compaction.** Mar. Pet. Geol. 15: 109 - 128

Farmer V.C. 1979. **Infrared spectroscopy.** pp. 285-337 In: van Olphen H. and Fripiat J.J. (Eds.), Data Handbook for Clay Materials and other Non-metallic Minerals. Pergamon Press, Oxford, UK.

Faust G. T., 1940, **Staining of clay minerals as a rapid means of identification in natural and beneficiated products**, U. S. Bur. Mines, Investigation Report. N0.3522

Fil B.A., Özmetin C. and Korkmaz M. 2014. **Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite**. Bulgarian Chemical Communications 46 (2): 258 - 263

Frost R.L. and Johansson U. 1998. **Combination bands in the infrared spectroscopy of kaolins – a drift spectroscopic study**. Clays & Clay Miner. 46 (4): 466 - 477

Fujita K., Taniguchi K. and Ohno H. 2005. **Dynamic analysis of aggregation of methylene blue with polarized optical waveguide spectroscopy**. Talanta. 65 (5): 1066 - 1070

Fujita T., Iyi N., Kosugi T., Ando A., Deguchi T. and Sota T. 1997. **Intercalation characteristics of rhodamine 6G in fluor-taeniolite: Orientation in the gallery**. Clays and Clay Minerals 45: 77 - 84

Gessner F., Schmitt C.C and Neumann M.G. 1994. **Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays. 1. Methylene blue and neutral red on montmorrillonite and hectorite**. Langmuir 10: 3749 - 3753

Grim R.E. 1953. **Clay Mineralogy**. Mc Graw – Hill Book Co, New York. pp. 384

Grim R.E. 1968. **Clay Mineralogy**, 2nd ed. Mc-Graw-Hill, New York, pp. 407-410

Guggenheim S. and Martin R. T. 1996. **Reply to the comment by D.M. Moore on "Definition of clay and clay mineral"**. Joint report of the AIPEA and CMS nomenclature committees. Clays and Clay Minerals 44: 713 - 715

Hahner G., Marti A., Spencer N.D. and Caseri W.R. 1996. **Orientation and electronic structure of methylene blue on mica: a near edge X-ray adsorption fine structure spectroscopy study**. Journal of Chemical Physics 104 (19): 7749 - 7757

Hang P.T. and Brindley G.W. 1970. **Methylene blue absorption by clay minerals: determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII)**. Clays and Clay Minerals. 18: 203 - 212

Higgins D.A., Byerly S.K., Abrams M.B. and Corn R.M. 1991. **Second harmonic generation studies of methylene blue orientation at silica surfaces**. Journal of Physical Chemistry 95: 6984 - 6990

Hotta Y., Banno T., Nomura Y., Sano S. and Oda K. 1999. **Factors affecting the plasticity of Georgia Kaolin Green Body**. J. Ceramic Soc. of Japan 107: 868 - 871

Imai G. 1980. **Settling behavior of Clay Suspension**. Soils and Foundations 20: 61 - 77

Imamura K., Ikeda E., Nagayasu T., Sakiyama T. and Nakanishi K. 2002. **Adsorption behavior of methylene blue and its congeners on a stainless steel surface**. Journal of Colloid and Interface Science 245: 50 - 57

Iyi N., Sasai R., Fujita T., Deguchi T., Sota T., Arbeloa F.L. and Kitamura K. 2002. **Orientation and aggregation of cationic laser dyes in a fluoromica: polarized spectrometry studies**. Applied Clay Science 22: 125 - 136

Jacobs K.Y. and Schoonheydt R.A. 1999. **Spectroscopy of Methylene Blue-Smectite Suspensions**. Journal of Colloid and Interface Science 220: 103 - 111

Jasmund K., and Lagaly G. 1993. **Tonminerale und Tone**. Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt, Springer, New York. pp 490

Kahr G. and Madsen F.T. 1995. **Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption**. Applied Clay Science 9: 327 - 336

Kaya A., Oren A.H. and Yukselen Y. 2003. **Settling behavior and zeta potential of kaolinite in aqueous media**. Proceedings of The Thirteenth (2003) International Offshore and Polar Engineering Conference, Honolulu, Hawaii, USA, May 25 - 3

Kayser R.H. and Young R.H. 1976. **The photoreduction of methylene blue by amines - I. A flash photolysis study of the reaction between triplet methylene blue and amines.** Photochem. Photobiol. 24: 395 - 401

Keene J.P., Land E.J. and Swallow A.J. 1965. **Pulse Radiolysis.** Acad. Press, New York, pp. 227

Klika Z., Čapková P., Horáková P., Valášková M., Maly P., Machan R. and Pospišil M. 2007. **Composition, structure and luminescence of montmorillonites saturated with different aggregates of methylene blue.** Journal of Colloid and Interface Science 311: 14 - 23

Kobayashi H., Takahashi M. and Kotani M. 2001. **Spontaneous formation of an ordered structure during dip-coating of methylene blue on fused quartz.** Chemical Physics Letters 349: 376 - 382

Kobayashi M., Tokunaga H., Okubo J., Hoshi T. and Tanizaki Y. 1988. **Measurements of the polarized ATR spectra for adsorbed dye layers by using a stack of thin glass plates.** Bulletin of the Chemical Society of Japan 61: 4171 - 4176.

Koch A. 1879. **Ueber die schwefelhaltigen Farbstoffe aus Dimethylphenylendiamin.** Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12: 592 - 595

Li Z., Chang P.H., Jiang W.T., Jean J.S. and Hong H. 2011. **Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays.** Chemical Engineering Journal 168: 1193 - 1200

Logar M. 1996. **Sistematika silikata.** Autorizovana skripta, Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet, pp. 141

Marr H. E., Stewart J. M. and Chiu M. F. 1973. **The crystal structure of methylene blue pentahydrate.** Acta Crystallogr. B 29: 847 - 853

McKay G. 1982. **Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and batch contact-time studies.** J. Chem. Technol. Biotechnol. 32: 759 - 772

McKay G., Otterburn M.S and Sweeney A.G. 1980. **The removal of colour from effluent using various adsorbents — III. Silica: Rate processes.** Water Res. 14: 15 - 20

McRae E.G. and Kasha M. 1964. **The molecular exciton model.** IN: Augenstein, Rosenberg and Mason (Eds.), Physical processes in radiation biology. Academic Press, New York. pp. 23 - 42

Meier L.P. and Kahr G. 1999. **Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper(II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine.** Clays and Clay Minerals 47 (3): 386 -388

Milošević M. 2011. **Spektrofotometrijsko određivanje naelektrisanja strukturnog sloja glina primenom metilen plavog.** Master rad, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Milošević M., Kaluđerović L. and Logar M. 2016a. **Color measurement of methylene blue dye/clay mixtures and its application using economical methods.** Geophysical Research Abstracts 18: EGU2016-4230

Milošević M., Logar M., Dojčinović B. and Erić S. 2015. **Suitability of the methylene blue test for determination of cation exchange capacity of clay minerals related to ammonium acetate method.** Geophysical Research Abstracts. 17: EGU2015-2174

Milošević M., Logar M., Poharc-Logar V. and Jakšić Lj. 2013. **Orientation and optical polarized spectra (380 - 900 nm) of methylene blue crystals on a glass surface.** International journal of spectroscopy 2013: 6

Milošević M., Logar M., Dojčinović B., Rosić A. and Erić S. 2016. **Diffuse reflectance spectra of methylene blue adsorbed on different types of clay samples.** Clay Minerals 51 (1): 81 - 96

Mitchell J.K. 1993. **Fundamentals of soil behavior.** 2nd ed. John Wiley & Sons, New York. pp 450

Munsell A. H. 1915. **Atlas of the Munsell Color System**. Wadsworth-Howland & Company, Malden, MA. pp. 42

Nakato T., Iwata Y., Kuroda K. and Kato C. 1992. **Preparation of an intercalation compound of layered titanate acid  $H_2Ti_4O_9$  with methylene blue**. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 13: 249 - 256

Neumann M.G., Schmitt C.C. and Gessner F. 1996. **Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic-dyes with clays. 2. Thionine on natural and synthetic montmorillonites and hectorites**. J. Colloid Interface Sci. 177: 495

Nikolić D., Poharc V., Janković Lj. 1979. **Bentoniti iz rudnika uglja Bogovina**. Geol. Vjesnik 32: 165 - 172

Pecini E.M. and Avena M.J. 2013. **Measuring the Isoelectric Point of the Edges of Clay Mineral Particles: The Case of Montmorillonite**. Langmuir 29 (48): 14926 - 14934

Poharc-Logar V. 1999. **Metode ispitivanja minerala**. Autorizovana skripta. Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet, pp. 127

Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M.H. 1999. **Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite**. Geochim. Cosmochim. Acta 63: 3217 - 3227

Pollard S.J.T., Fowler G.D., Sollars C.J. and Perry R. 1992. **Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review**, Sci. Total. Environ. 116: 31 - 32

Prahl S. 2014. Oregon Medical Laser Center, <http://omlc.org/spectra/mb/>

Rager T., Geoffroy A., Hilfiker R. and Storey J.M.D. 2012. **The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates**. Phys. Chem. 14: 7877 - 8240

Ramachandran V.S., Kacker K.P. and Parwardham N.K. 1962. **Adsorption of dyes by clay mineral**. Am. Mineral. 47: 165 - 159

- Raymahashay B.C. 1987. **A comparative study of clay minerals in pollution control.** J. Geol. Soc. India. 30: 408 - 413
- Reinhardt C. and Travis A.S. 2000. **Heinrich Caro and the Creation of Modern Chemical Industry.** Volume 19 of Chemists and Chemistry, Springer Science & Business Media, pp. 453
- Rytwo G., Nir S., Margulies L., Casal B., Merino J., Ruiz-Hitzky E. and Serratosa J.M. 1998. **Adsorption of monovalent organic cations on sepiolite: experimental results and model calculations.** Clays Clay Miner. 46: 340 - 348
- Sagara T., Nomaguchi H. and Nakashima N. 1996. **Surface anisotropic electroreflectance response at an edge-plane pyrolytic graphite electrode.** Journal of Physical Chemistry 100: 6393 - 6396
- Salopek B., Krasić D. and Filipović S. 1992. **Measurement and application of zeta-potential,** Rudarsko-geološko-naftni zbornik, Zagreb, 4: 147 - 151
- Santamarina J.C., Klein K.A., Wang Y.H. and Prencke E. 2002. **Specific surface: determination and relevance.** Canadian Geotechnical Journal 39: 233 - 241
- Schoonheydt R.A. 1981. **Ultraviolet and visible light spectroscopy.** In: Fripiat, J.J. (Eds.), Advanced Techniques for Clay Mineral Analysis, Elsevier, Amsterdam, pp. 163 - 189.
- Schulze D.G. 2000. **An Introduction to Soil Mineralogy.** Introductory Concepts, Purdue University, West Lafayette, pp. 15
- Sethuraman V.V. and Raymahashay B.C. 1975. **Color removal by clays: kinetic study of adsorption of cationic and anionic dyes.** Environ. Sci. Technol. 9: 1139 - 1140
- Shaw D.J. 1970. **Introduction to colloid and surface chemistry.** Butterworths, London, pp. 236

Skendžić D., Jugović S. and Todorović B. 2005. **Utilization of Sandy Clay "Kosarno" for other Raw Materials Production.** The 19th International Mining Congress and Fair of Turkey, 1MCET2005, Izmir, Turkey, June 09 - 12. 2015

Slomkowski S., Alemán J.V., Gilbert R.G., Hess M., Horie K., Jones R.G., Kubisa P., Meisel I., Mormann W., Penczek S., and Stepto R.F.T. 2011. **Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011).** Pure Appl. Chem. 83 (12): 2229 - 2259

Smith R.W. and Narimatsu Y. 1993. **Electrokinetic behavior of kaolinite in surfactant solutions as measured by both the microelectrophoresis and streaming potential methods.** Miner Eng . 6: 753 - 763

Sposito G., Prost R. and Gaultier J.R. 1983. **Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced charge Na/Li montmorillonites.** Clays and Clay Minerals 31: 9 - 16

Sridharan A. and Prakash K. 2001. **Settling Behavior and Clay Minerology.** Soils and Foundations 41: 105 - 109

Srodon J. and Eberl D.D. 1984. **Illite.** Review in Mineralogy and Geochemistry 13: 495 - 544.

Stephan E. A. and Chase G. G. 2001. **A preliminary examination of zeta potential and deep bed filtration activity.** Separat. Purific. Technol. 21: 219 - 226

The American Heritage Roget's Thesaurus. S.v. "**colorant.**" Retrieved June 21.2016. from: <http://www.thefreedictionary.com/colorant>

Theng B.K.G. 1971. **Mechanism of formation of colored clay-organic complexes - A review.** Clays Clay Miner. 19: 383 - 390

Tournassat C., Bourg I.C., Steefel C.I. and Bergaya F. 2015. **Chapter 1 – Surface Properties of Clay Minerals.** In: Tournassat, Steefel, Bourg and Bergaya (Eds.), Natural and Engineered Clay Barriers, Developments in Clay Science 6: 5 - 432



- Vaculikova L., Plevova E., Vallova S. and Koutnik, I. 2011. **Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis.** Acta Geodyn.Geomater. 8: 1 (161), 59 - 67
- Wendlandt W. and Hecht H. 1996. **Reflectance Spectroscopy.** J. Wiley & Sons, New York, pp. 298
- West L.J. and Stewart D.L. 2000. **Effect of zeta potential on soil electrokinesis.** Proceedings of Geoenvironment, ASCE, pp. 1535 - 1549
- Wilson I.R. and Jiranek J. 1995. **Kaolin deposits of the Czech Republic and some comparisons with south-west England.** Proceedings of the Ussher Society 8: 357 - 362
- Wilson M. T. 1907. **On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin.** The Rockefeller University Press 9 (6): 645 - 644
- Yamaoka K., Sasai R. and Takata N. 2000. **Electric linear dichroism. A powerful method for the ionic chromophore-colloid system as exemplified by dye and montmorillonite suspensions.** Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects 175: 23 - 39
- Yariv S. 2002. **Staining of clay minerals and visible absorption spectroscopy of dye-clay complex.** In: Yariv S. and Cross H. (Eds.), Organo-clay complexes and interactions. Marcel Dekker Inc. pp 688
- Yariv S. 2002a. **Visible spectra of Dye-clay Complexes,** In: Shmuel Y. and Harold C. (Eds.), Organo-clay complexes and interactions, Marcel Dekker Inc., pp. 688
- Yukselen Y. and Kaya A. 2003. **Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions.** Water Air Soil Pollut. 145(1): 155 - 168

Yukselen Y. and Kaya A. 2008. **Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils.** Engineering Geology 102: 38 - 45

Yukselen Y. and Kaya A. 2011. **A study of factors affecting on the zeta potential of kaolinite and quartz powder.** Environ Earth Sci. 62: 697 - 705

Zachara J.M., Smith S.C., McKinley J.P. and Resch, C.T. 1993. **Cadmium sorption on specimen and soil smectites in sodium and calcium electrolytes.** Soil Sci. Soc. Am. J. 57: 1491 - 1501

Zendehdel M., Barati A., Alikhani H. and Hekmat A. 2010. **Removal of methylene blue dye from wastewater by adsorption onto semi-impenetrating polymer network hydrogels composed of acrylamide and acrylic acid copolymer and polyvinyl alcohol.** Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. 7 (5): 423 - 428

Zhaohui L., Po-Hisang Ch., Wei-Teh J., Jiin-Shun J. and Hanlie H. 2011. **Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays.** Chemical Engineering Journal 168: 1193 - 1200

Zollinger H. 1987. **Color Chemistry**, VCH-Verlag, Weinheim, pp. 60 - 65

<http://ramaseshan.com/Images/phillosilicates.jpg>

<http://www.colorhexa.com/>

<http://www.kaolin.co.rs/>

<http://www.kopoviub.co.rs/baza.html>

## **Biografija**

Maja Milošević rođena je 14. septembra 1983. godine u Valjevu gde je završila osnovnu i srednju školu. Nakon završene srednje medicinske škole napravila je kraću pauzu i 2006. godine upisala osnovne akademske studije na Rudarsko – Geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Osnovne akademske studije završila je 2009. godine, sa prosečnom ocenom 8,45 (osam, 45/100). Akademske zvanje master geologije stiče 2011. godine na Departmanu za mineralogiju i kristalografiju Rudarsko – Geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, odbranom rada sa temom „Spektrofotometrijsko određivanje naelektrisanja strukturnog sloja glina primenom metilen plavog“ i prosečnom ocenom 9,15 (devet, 15/100). Iste godine upisala je doktorske studije na studijskom programu Geologija Rudarsko – Geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

U toku osnovnih studija učestvovala je u projektima razmene studeneta između Rudarsko – Geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i drugih Univerziteta unutar Evropske Unije koji su se odvijali u sklopu ERASMUS –a (European Union (EU) student exchange program). Tokom letnjih kurseva u inostranstvu položila je tri ispita na engleskom jeziku i pritom stekla određena znanja značajna za dalji nastavak školovanja.

Od oktobra 2011. godine zaposlena je kao istraživač – pripravnik, a od decembra 2012. godine kao istraživač - saradnik na Departmanu za mineralogiju, kristalografiju petrologiju i geochemiju Rudarsko - Geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na projektu osnovnih istraživanja Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije – OI 176010: „Minerali Srbije: sastav, struktura, geneza, primena i doprinos održanju životne sredine“. Od 2011. učestvuje u održavanju nastave na predmetu Osnovi geologije i mineralogije.

U oktobru 2012. provela je mesec dana na studijskom boravku u Bratislavi (Slovak Academy of Sciences, Institute of Inorganic chemistry, Department of Hydrosilicates), kod dr Adriane Čimerove (Adriana Czimerova). Za vreme osnovnih, master i doktorskih studija učestvovala je kao student pomagač na

velikim stručnim internacionalnim skupovima kao što je EGU, Beč, Austrija (2011-2014); IMA, Budimpešta, Mađarska (2010) i Goldschmidt, Firenca, Italija (2013).

Kandidatkinja je za vreme doktorskih studija položila sve ispite predviđene planom i programom doktorskih studija studijskog programa Geologija (ukupno 14 predmeta) sa prosečnom ocenom 9,7 i time ostvarila 160 ESPB poena.

Kandidatkinja je autor nekoliko naučnih radova od kojih su dva objavljena u međunarodnim časopisima, dok su ostali izloženi na međunarodnim konferencijama i štampani u izvodu.

Objavljeni naučni radovi

Radovi u međunarodnim časopisima:

1. **Milošević M.**, Logar M., Poharc-Logar V., Jakšić Lj. 2013. Orientation and optical polarized spectra (380 – 900 nm) of methylene blue crystals on a glass surface. International journal of spectroscopy. 2013: Article ID 923739, pp. 6
2. **Milošević M.**, Logar M., Dojčinović B., Rosić A. and Erić S. 2016. Diffuse reflectance spectra of methylene blue adsorbed on different types of clay samples. Clay Minerals 51 (1): 81 - 96

Saopštenja sa skupova međunarodnog značaja štampana u izvodu:

1. **Milošević M.** 2011. Spectrophotometric determination of layer charge of smectites using methylene blue. 2nd International Geosciences Student Conference, Krakow
2. Hargitai A., Tóth E., Vasković N., **Milošević M.** and Weiszburg T.G. 2012. Abandoned chrysotile asbestos mines in Serbia: An environmental mineralogical study. Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series, Szeged. 7 (53): 2012

3. **Milošević M.** and Logar M. 2013. Orientation and optical properties of methylene blue crystal for better understanding of interactions with clay mineral surface. Geophysical Research Abstracts. 15: EGU2013-1086-2
4. **Milošević M.** and Logar M. 2013. Primena bentonitskih glina Srbije za adsorpciju organskih zagađivača. 57. Međunarodni Sajam Tehnike, Beograd
5. **Milošević M.** and Logar M. 2014. Smectite clays of Serbia and their application in adsorption of organic dye. Geophysical Research Abstracts. 16: EGU2014-1882-1
6. **Milošević M.**, Logar M., Dojčinović B. and Erić S. 2015. Suitability of the methylene blue test for determination of cation exchange capacity of clay minerals related to ammonium acetate method. Geophysical Research Abstracts. 17: EGU2015-2174
7. **Milošević M.**, Kaluđerović L. and Logar M. 2016a. Color measurement of methylene blue dye/clay mixtures and its application using economical methods. Geophysical Research Abstracts 18: EGU2016-4230

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Маја Милошевић

Број индекса Г804/11

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Ефикасност различитих типова глина Србије за адсорпцију метилен плавог

---

---

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

Потпис аутора

У Београду, 01.09.2016



---

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Маја Милошевић

Број индекса Г804/11

Студијски програм Геологија

Наслов рада: "Ефикасност различитих типова глина Србије за адсорпцију метилен плавог"

Ментор др Сузана Ерић

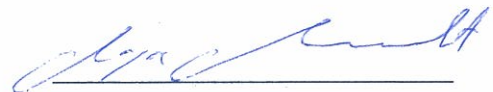
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, 01.09.2016



## Изјава о коришћењу

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

Ефикасност различитих типова глина Србије за адсорпцију метилен плавог

---

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 01.09 2016





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

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

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

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

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

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